

# 纯银溅射靶材的制备、微观结构及溅射成膜研究

宁哲达, 唐可, 施晨琦, 闻明\*

(昆明贵金属研究所 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)

**摘要:** 银薄膜作为高新技术领域极具潜力的新材料, 在现代工业中得到了广泛的应用。以银靶为源材料的磁控溅射已成为制备银薄膜的常用方法。本研究比较了冷轧状态和退火状态下 Ag 靶的溅射性能, 探讨了 Ag 靶与 Ag 薄膜之间的关系。结果表明: 冷轧变形量为 83.33% 后进行 600 °C 退火可以有效提高 Ag{110} 的织构密度。冷轧态和退火态 Ag 靶具有相似的沉积速率。两种 Ag 薄膜的电阻率均随溅射时间的延长而降低。在溅射时间相同的情况下, 退火态 Ag 靶溅射的 Ag 薄膜电阻率低于冷轧态 Ag 靶溅射的 Ag 薄膜。退火态 Ag 靶组织均匀, 溅射后溅射跑道较浅。

**关键词:** Ag 溅射靶材; 冷轧; 再结晶退火; Ag 薄膜; 微观结构

**中图分类号:** TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)02-0001-10

## Preparation, microstructure and film formation of pure silver sputtering target material

NING Zheda, TANG Ke, SHI Chenqi, WEN Ming\*

(Yunnan Precious Metal Laboratory Co. Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** As a promising new material, silver thin film has been widely used in modern industry. Magnetron sputtering with a silver target as the source has become a common method to produce silver film. In this research, the sputtering performance of Ag targets in cold rolling state and annealing state was compared and the relationship between the Ag targets and Ag thin films was explored. The results show that annealing at 600 °C after cold rolling to a deformation of 83.33% can effectively increase the texture density of {110} in Ag. Both in the cold rolling state and annealing state, Ag targets exhibited a similar deposition rate. The resistivity of both kinds of Ag thin films decreases with the sputtering time. Ag thin films formed by sputtering Ag targets of two states for the same sputtering time displayed different resistivity, with the annealing state being superior over the rolling state. Ag target in annealing state, owing its uniform microstructure, showed shallower depth of rack track after sputtering. Annealing treatment after cold rolling is an alternative method to improve the target microstructure.

**Key words:** Ag sputtering target; cold rolling; recrystallization annealing; Ag thin film; microstructure

贵金属银(Ag)具有良好的化学稳定性, 优良的电导率和导热性<sup>[1-2]</sup>。Ag 薄膜被广泛用作先进行业的关键材料, 如建筑玻璃<sup>[3]</sup>、太阳能电池<sup>[4]</sup>、生物医药<sup>[5-6]</sup>等。磁控溅射具有沉积速度快、温度低、损伤小、重复性好、稳定性好等优点, 已成为制备银薄膜的常用方法。对于磁控溅射沉积的薄膜, 可

以结合气压、电源功率、磁场等因素来调节薄膜的性能<sup>[7-8]</sup>。然而, 在薄膜的沉积过程中, 除了以上方面, 溅射靶材本身也起到了关键的作用。Wang 等<sup>[9]</sup>通过比较不同晶粒结构 Cu 靶的溅射性能, 发现晶粒尺寸较小的靶具有相对均匀致密的溅射蚀刻形貌。虽然对 Ag 薄膜的微观结构和性能进行了许

收稿日期: 2023-05-15

基金项目: 云南省国际合作计划项目(2014IA037); 云南省创新团队项目(2019HC024); 云南省科技厅科研院所技术开发研究专项(2018DC004)

第一作者: 宁哲达, 男, 硕士研究生; 研究方向: 金属电子材料; E-mail: nzd@ipm.com.cn

\*通信作者: 闻明, 男, 博士, 研究员; 研究方向: 金属电子材料; E-mail: wen@ipm.com.cn

多研究<sup>[10-14]</sup>,但关于 Ag 靶的微观结构与溅射得到的 Ag 薄膜之间关系的研究却很少。本研究旨在探究 Ag 靶结构对 Ag 薄膜结构性能的影响,以期 Ag 靶的生产和 Ag 薄膜性能调控提供理论指导。在本工作中,分别制备了冷轧态和退火态的两种银靶。采用相同的溅射参数对两种靶进行溅射,然后对比由此形成的 Ag 薄膜的微观结构和性能进行分析和讨论。

## 1 实验

### 1.1 Ag 靶样品的制备过程

将重量为 15 kg 的纯 Ag(质量分数: 99.99%) 在真空中熔炼,得到 250.0 mm×120.0 mm×55.0 mm 的 Ag 锭。经过厚度变形量为 45% 的热轧后,得到厚度约为 30.0 mm 的 Ag 板。随后对 Ag 板进行 12 道次冷轧,每道次变形量为 15%,最终得到厚度为 5.0 mm 的 Ag 板,冷轧总变形量为 83.33%。采用电火花加工(EDM)技术对 Ag 板分别切割成 10.0 mm×5.0 mm×5.0 mm 的样品和 φ50.8 mm 的 Ag 靶,以进行后续的试验。

根据前期研究结果,对于本实验中冷轧总变形量为 83.33% 的 Ag 板,600 °C 退火 1 h 是合适的再结晶条件<sup>[15]</sup>。因此,将冷轧后的试样在 600 °C 下保温 1 h 进行再结晶退火。通过对各组退火样品的金相及硬度分析,最终选取冷轧态(CR)和 600 °C 退火态(CA)样品进行溅射对比试验。

### 1.2 Ag 薄膜样品的制备过程

采用直流磁控溅射技术在室温下沉积 Ag 薄膜,基底为显微镜载玻片。溅射前,在超声浴中依次用浓硝酸和去离子水对载玻片进行预处理。溅射时,先将溅射腔体气压抽真空至  $2 \times 10^{-3}$  Pa 后,通入高纯氩气,并维持氩气工作压力 1 Pa,预溅射时间为 5 min,基板转速为 10 r/min。溅射功率为 50 W,沉积时间分别为 1、5、10、15、30 min。整体试验按 Ag 靶结构的不同分为 CR Ag 靶(①号组)、CA Ag 靶(②号)两组。两组试验采用 CR 和 CA 两种靶材进行溅射对比,探究在相同溅射功率下 Ag 薄膜的结构性能随溅射时间的变化规律,并比较两种结构的 Ag 靶对 Ag 薄膜结构性能的影响。

借助 FEI-Versa3D 型 FSEM 对 Ag 薄膜的二维表面形貌进行观察;采用日本理学 Smart Lab 型 X 射线衍射仪在电压为 40 kV、电流为 40 mA 的条件下分析 Ag 薄膜的相结构。扫描角度为 1°,扫描范

围为 0°~90°,步长为 0.02°。根据 Debye-Scherrer 公式<sup>[8]</sup>计算膜的晶粒尺寸:

$$D = K\gamma / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

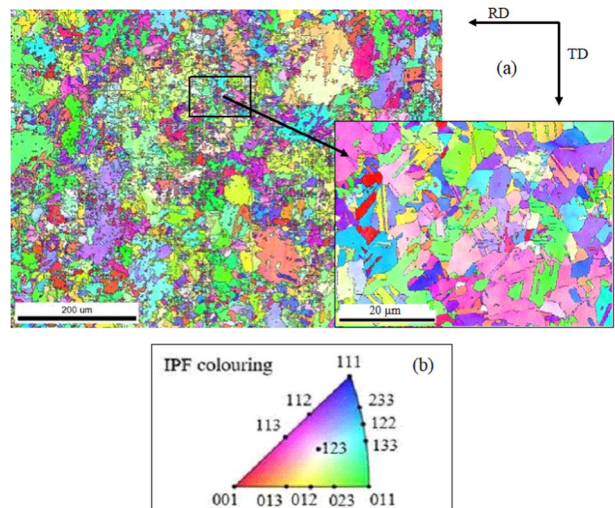
其中 K 为 Scherrer 常数,值为 1,  $\beta$  为样品衍射峰半高宽,  $\theta$  为衍射角,  $\gamma$  为 Cu 的 X 射线波长,本文中为 0.154056 nm。

使用帕克公司 XE7 型 AFM 对 Ag 薄膜的三维形貌、表面粗糙度以及膜厚进行表征;采用苏州同创 SZT2C 型四探针仪测试 Ag 薄膜的方块电阻,并根据膜厚计算其电阻率。

## 2 实验结果

### 2.1 大变形冷轧后 Ag 靶的微观结构

图 1(a) 为由反极图统计得到的 CR Ag 轧面的织构分布图,图 1(b) 为每种颜色均代表的取向。由图 1 可知,大部分晶粒取向随机分布,部分晶粒取向主要分布在 {100}、{110} 和 {311} 晶面附近(分别由红色、绿色、紫色区域组成)。其中, {110} 取向的晶粒数占总晶粒数的 33.5%, {100} 取向晶粒数占 8.5%, {311} 取向的晶粒数占总晶粒数的 12.4%。



(a). CR Ag; (b). Ag 晶体的取向(Orientations of Ag crystal)

图 1 CR Ag 晶体取向分布

Fig.1 Crystal orientation distribution of CR Ag

图 2 给出了 CR Ag 的 IPF 和 ODF 图。从 IPF 图中可以看出,CR Ag 织构主要由 {110} 和少量 {001} 组成。CR Ag 的 ODF 图显示了在欧拉角(90°, 45°, 0°) (强度等级 4) 处存在 {110} <001> Goss 织构。

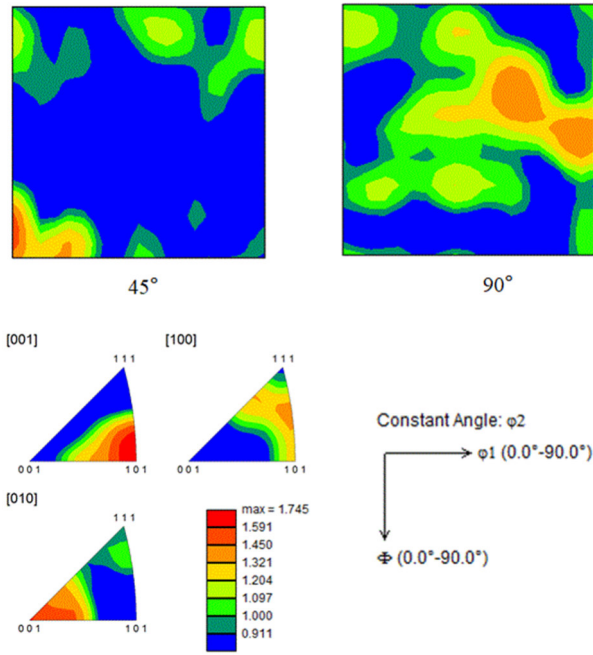


图 2 CR Ag ODF 与反极图  
Fig.2 IPF and ODF of CR Ag

2.2 退火后 Ag 靶的微观结构

图 3 为选取的 CR、CA 样品的 XRD 图。由图 3 可知，CR 和 CA Ag 均为纯 Ag 峰。与 CR 态相比，CA Ag 的衍射峰变得尖锐，衍射峰的半高宽变窄。这种现象可以归因于再结晶过程中的晶粒长大和内应力释放。为了进一步研究 Ag 的微观结构，采用 EBSD 技术分析 Ag 的晶体取向。

图 4 为由反极图统计得到 CA Ag 轧面的织构分布图。图中每种颜色均代表一种取向(见图 4(b))。CA Ag(图 4(a))晶粒尺寸较冷轧态更为均匀且晶粒取向更为一致，晶粒取向主要分布在{110}面附近。同时，在{110}取向的大尺寸晶粒中可以观察到分布着少量{311}和{100}取向的晶粒，因此可能是由于在再结晶过程中，{100}与{311}及与其取向差较小的小尺寸晶粒在长大的过程中逐渐向{110}面旋转。其中，{110}取向的晶粒数占总晶粒数的 61.6%，{100}取向的晶粒数占 2.5%，{311}取向的晶粒数占 10.7%。

图 5 给出了 CA Ag 的 IPF 和 ODF。从 IPF 可以看出，CR Ag 的织构主要由{110}和少量的{001}组成，此时{110}织构强度等级由 CR Ag 的 1.7 增至 5.6。CR Ag 的 ODF 显示了在欧拉角(90°, 45°, 0°)处存在{110}<001> Goss 织构(强度等级 4)。与 CR Ag 相比，CA Ag 中出现了更多的{110}取向晶粒，而{001}取向晶粒减少，IPF 表明 CA Ag 的整体织构

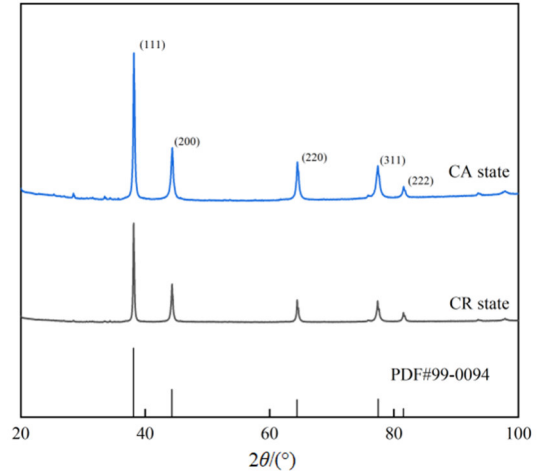
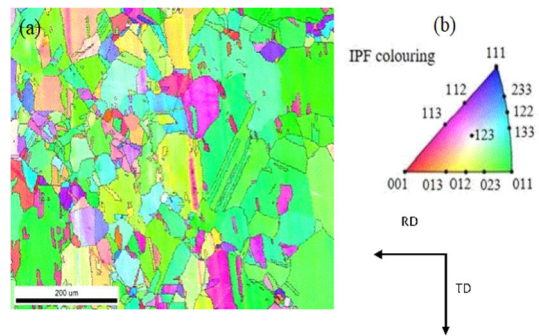


图 3 Ag 轧面 X 射线衍射图谱  
Fig.3 XRD patterns of Ag with the rolling plane



(a). CA Ag; (b). Ag 晶粒取向(Orientations of Ag crystals)  
图 4 CA Ag 的晶体取向分布

Fig.4 Crystal orientation distribution of Ag

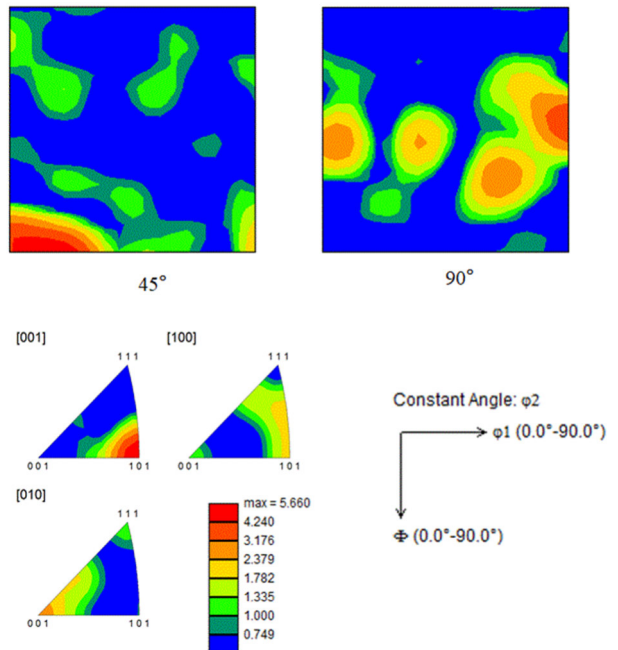


图 5 CA Ag ODF 与反极图  
Fig.5 IPF and ODF of CA Ag



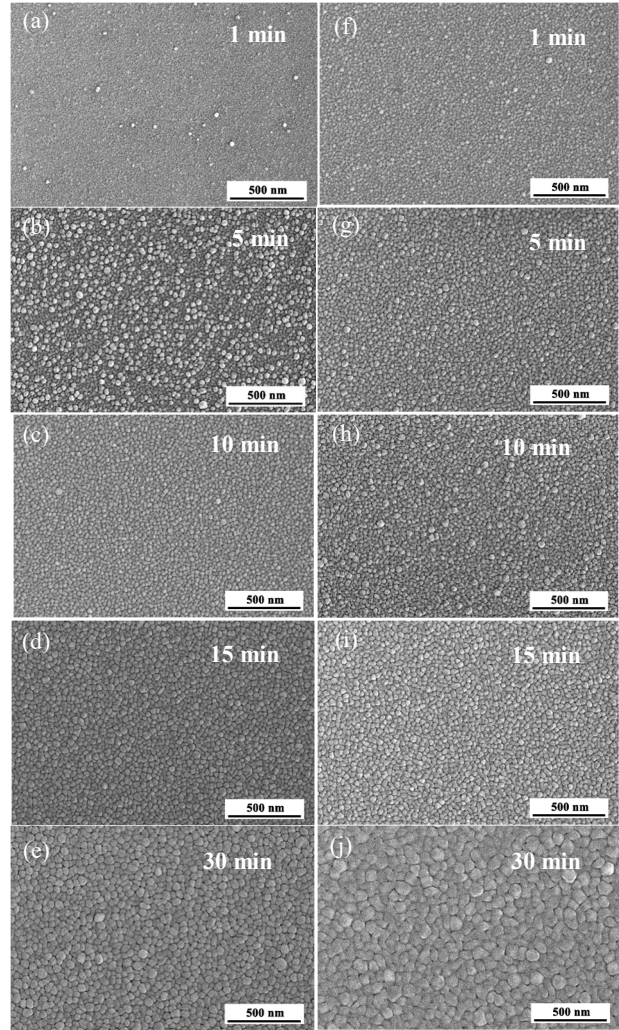
强度由 CR Ag 的 1.7 增加到 5.6。CA Ag 的 ODF 显示在  $(90^\circ, 45^\circ, 0^\circ)$ 、 $(0^\circ, 45^\circ, 0^\circ)$ 、 $(10^\circ, 90^\circ, 45^\circ)$  和  $(90^\circ, 90^\circ, 45^\circ)$  四组欧拉角下, CA Ag 呈现  $\{110\}$   $\langle 110 \rangle$  取向织构(强度等级 4),  $\{110\} \langle 001 \rangle$  Goss 织构(强度等级 6),  $\{110\} \langle 331 \rangle$  取向织构(强度等级 23.4) 和  $\{110\} \langle 001 \rangle$  Goss 织构(强度等级 4.7)。可以得出, CR 和 CA 态 Ag 垂直于  $[001]$  方向(平行于轧面)的织构一般分布在  $\{110\}$  平面附近, 退火后  $\{110\}$  织构强度水平变强。

### 2.3 Ag 薄膜的微观结构与性能

为了进一步研究 Ag 靶的微观结构与所得 Ag 薄膜的关系, 制备了 CR Ag 和 CA Ag 靶, 并采用相同的溅射参数进行了溅射。结合 FESEM 和 AFM 技术, 对 Ag 薄膜二维及三维形貌进行了表征。图 6 为 CR Ag 靶和 CA Ag 靶在 50 W 下溅射不同时间所得的 Ag 薄膜的 FSEM 图像。在两种靶溅射过程中, 薄膜的粒径均随溅射时间的延长而增大。CR 靶沉积 5 min 的 Ag 薄膜表面颗粒尺寸的均匀性不如其它沉积时间的 Ag 薄膜(图 6(b)), 这可能是由于其正处于沉积过程的“中间态”。与基板接触的那一层 Ag 颗粒刚形成连续的薄膜, 此时组成薄膜的 Ag 颗粒由于与玻璃基片热膨胀系数的显著差异而较为细小, 而随后溅射在该 Ag 层表面的 Ag 颗粒尺寸要更大, 因此会形成图 6(b) 中所示的形貌。而随着溅射过程的不断继续, Ag 薄膜的颗粒尺寸越来越大。对于 CR 靶沉积的 Ag 薄膜, 当沉积时间从 1 min 增加到 30 min 时, Ag 薄膜的粒径从 16.2 nm 逐渐增大到 46.9 nm; 而对于 CA 靶, 当沉积时间从 1 min 增加到 30 min 时, Ag 薄膜的粒径从 14.7 nm 逐渐增大到 82.6 nm。

图 7 为 CR Ag 靶和 CA Ag 靶在 50 W 下溅射不同时间所得的 Ag 薄膜的 AFM 图像。两种靶溅射过程中, 薄膜表面粗糙度均随溅射时间的延长而增大。对于 CR Ag 靶, 沉积 1、5、10、15、30 min 的 Ag 薄膜分别为 0.6、1.6、1.8、1.9、2.2 nm。对于 CA Ag 靶, 沉积 1、5、10、15、30 min 的 Ag 薄膜分别为 0.6、1.7、1.9、2.3、2.4 nm。

图 8 为 50 W 下不同溅射时间 Ag 薄膜的 XRD 图谱。由图 8 可知, 50 W 溅射的 Ag 薄膜均表现出 5 个典型的 FCC 衍射晶面, 分别为  $(111)$ 、 $(200)$ 、 $(220)$ 、 $(311)$  和  $(222)$ 。CR 和 CA 靶沉积的 Ag 薄膜具有相似的 XRD 图谱。50 W 溅射的 Ag 薄膜除 1 min 外同样表面出 5 个典型的 FCC 衍射晶面, 这是



(a)-(e). CR Ag; (f)-(j). CA Ag

图 6 50 W 不同溅射时间 Ag 薄膜的 SEM 图像

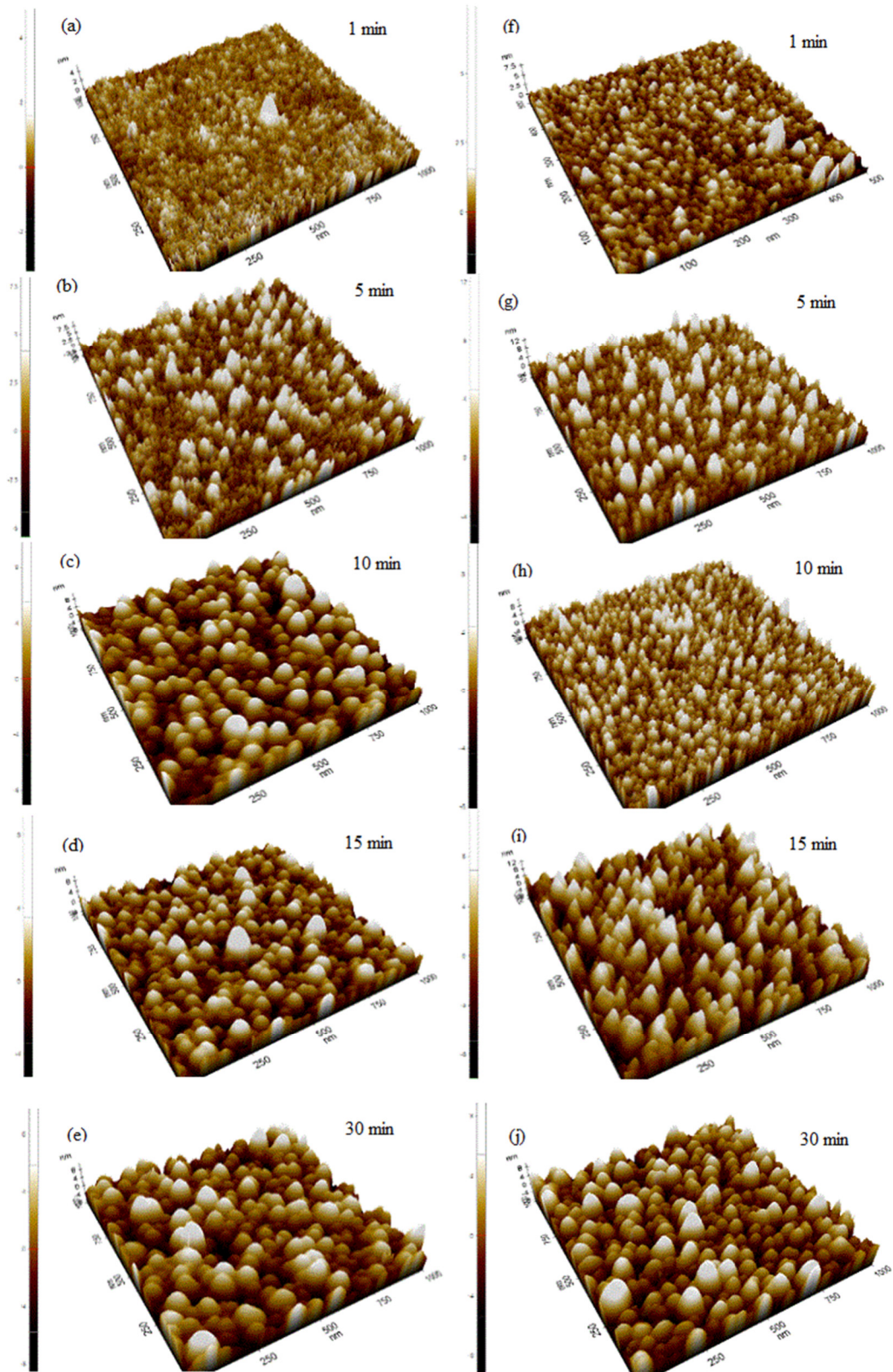
Fig. 6 SEM images of Ag film formed at 50 W for different sputtering duration

由于在低功率下溅射 1 min 得到的 Ag 薄膜太薄, 厚度仅为 10 nm 左右, 此时还未形成连续的薄膜, 因此结晶度较差, 仅存在  $(111)$  晶面。由此可见  $(111)$  晶面在以显微载玻片为基底的溅射过程中是 Ag 薄膜优先生长的晶面。

图 9 给出了 50 W CR Ag 和 CA Ag 靶制备的 Ag 薄膜的厚度、晶粒尺寸、电阻率和表面粗糙度随溅射时间的变化。图 9(a) 显示了 Ag 薄膜的厚度和晶粒尺寸与溅射时间的关系。Ag 薄膜的厚度 ( $T$ ) 可拟合为时间的函数:

$$T = 8.3t + 5.3 \quad (2)$$

式(2)中  $t$  为溅射时间, min。式(2)拟合直线如图 9(a) 红色直线所示。

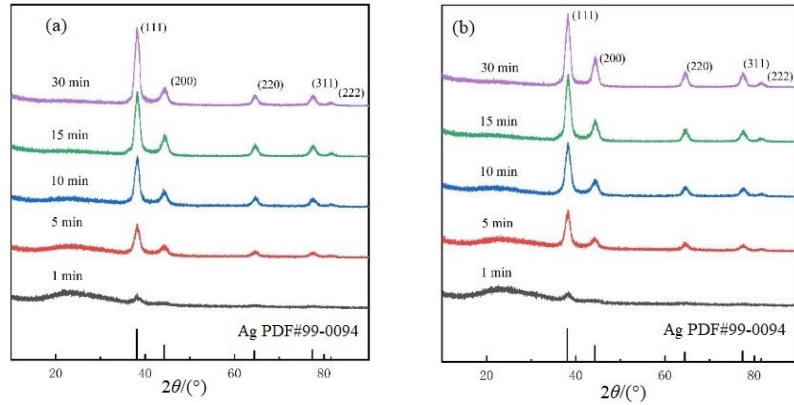


(a-e). CR Ag 靶溅射(Sputtered by CR Ag target); (f-j). CA Ag 靶溅射(Sputtered by CA Ag target)

图 7 50 W 不同溅射时间 Ag 薄膜的 AFM 图像

Fig.7 AFM images of Ag film formed at 50 W for different sputtering duration

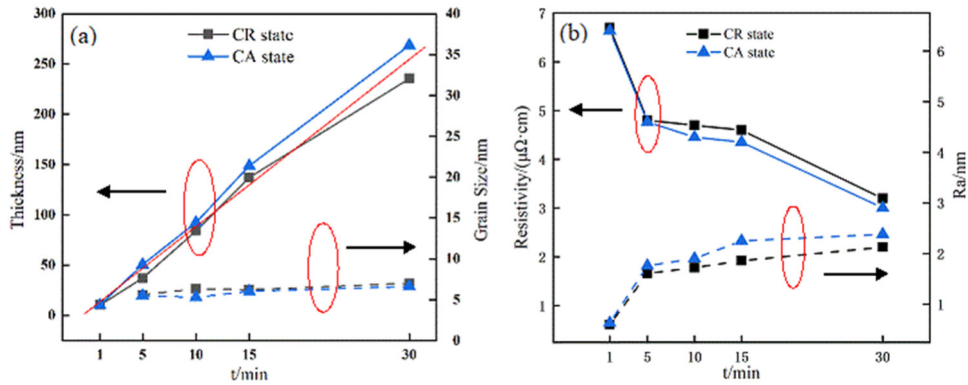




(a). CR Ag 靶溅射 (sputtered by CR Ag target); (b). CA Ag 靶溅射 (sputtered by CA Ag target)

图 8 50 W 下不同溅射时间 Ag 薄膜的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of Ag film formed at 50 W for different sputtering duration



(a). 厚度和晶粒尺寸 (Thickness and grain size); (b). 电阻率和表面粗糙度 (Resistivity and surface roughness)

图 9 50 W 不同溅射时间下 Ag 膜的厚度、晶粒尺寸、电阻率和表面粗糙度

Fig.9 The thickness, grain size, resistivity and surface roughness of Ag film formed at 50 W for different sputtering duration

在 1~30 min 内, 两种靶溅射 Ag 薄膜的沉积速率约为 8.3 nm/s。由图 9(a)可知 CA Ag 靶溅射速率要略大于 CR Ag 靶溅射速率, 二者晶粒大小基本一致。图 9(b)为 Ag 薄膜的电阻率和表面粗糙度随溅射时间的变化。可以看出, 粗糙度( $R_a$ )与电阻率之间呈现出非常明显的负相关关系, 两种样品的电阻率随时间的延长而减小, 而表面粗糙度随时间的延长而增大。其中, CA 态的 Ag 薄膜电阻率均低于 CR 态的 Ag 薄膜。

#### 2.4 溅射后 Ag 靶的微观结构

图 10 为 50 W 溅射前后 Ag 靶的表面微观结构, 其中(a~c)为 CR Ag 靶, (d~f)为 CA Ag 靶, (a/d)为溅射前表面形貌, (b/e)为溅射后反溅区域, (c/f)为溅射跑道区域。对于溅射前的 Ag 靶, 表面光滑, 插入的高倍放大显示出机加工痕迹(图 10(a)和图 10(d))。溅射后, 靶材表面根据表面特征可分为两个区域, 一个是反溅区域, 其中有净增重; 另一个是溅射跑道区域(溅射过程中该区域的 Ag 原子在

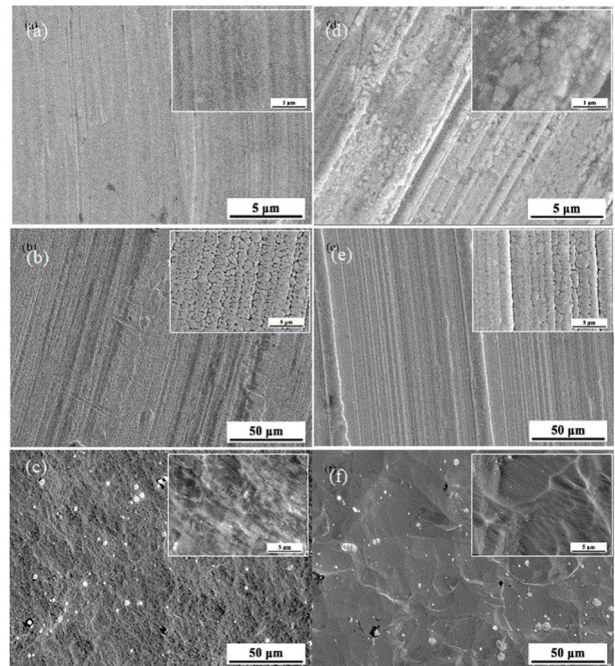


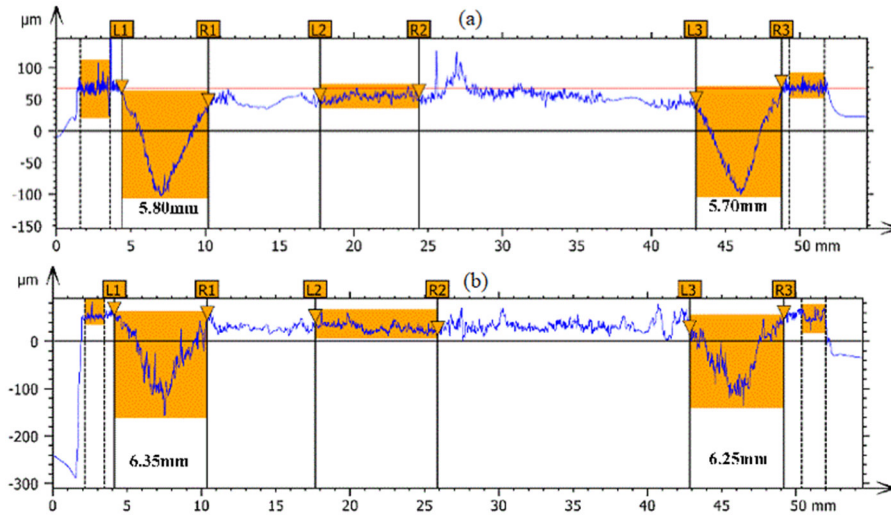
图 10 50 W 溅射前后 Ag 靶的表面形貌

Fig.10 Surface morphologies of Ag targets after sputtering at 50 W

$\text{Ar}^+$ 的撞击下脱离靶材表面，进而形成类似跑道的环状凹坑)，由于溅射主要发生在该区域，因此存在净减重。图 10(b)为 CR Ag 靶的反溅区域。从反溅区域可以看出，层状 Ag 沉积在靶材表面，高放大倍数下可以看到溅射过程中 Ag 原子的返回运动形成的大颗粒形态。图 10(e)为 CA Ag 靶的反溅区域。其微观结构与 CR Ag 靶相似。同时，在图

10(e)中插入的更高放大倍数下，与图 10(b)的 CR Ag 靶相比，CA Ag 靶区表面反溅层更为密集。图 10(c)为 CR Ag 靶溅射跑道区域的表面形貌。可以看出，CR Ag 靶表面与 CA Ag 靶表面相比明显更加平滑(图 10(f))。

采用共聚焦显微镜进一步表征了 50 W 溅射后 Ag 靶溅射跑道，结果如图 11 所示。



(a). CR Ag 靶(CR Ag target); (b). CA Ag 靶(CA Ag target)

图 11 50 W 溅射后 Ag 靶的溅射跑道区域

Fig.11 Race track area of Ag targets after sputtering

CR Ag 靶溅射凹槽的平均深度约为  $90 \mu\text{m}$ ，平均宽度约为  $5.75 \mu\text{m}$ 。CA 溅射凹槽的深度和宽度分别约为  $80 \mu\text{m}$  和  $6.3 \mu\text{m}$ 。由图 11 可以计算出 CR Ag 和 CA Ag 靶溅射后的体积损失分别为  $0.677 \text{ cm}^3$  和  $0.674 \text{ cm}^3$ 。在相同溅射时间下，CA Ag 靶的轨迹深度比 CR Ag 靶少 12.5%。由此推断，在相同的溅射参数下，溅射过程中 CA Ag 靶材的使用寿命应该更长。即 CA Ag 靶具有更高的利用率。

### 3 讨论

#### 3.1 形变与再结晶微观结构特征

通过计数  $\{110\}$  取向的晶粒数量可知，CR 状态样品中  $\{110\}$  取向的晶粒数占总晶粒数的 33.5%， $\{100\}$  取向的晶粒数占 8.5%， $\{311\}$  取向的晶粒数占总晶粒数的 12.4%。CA 状态样品中， $\{110\}$  取向的晶粒数占总晶粒数的 61.6%， $\{100\}$  取向的晶粒数减少至 2.5%， $\{311\}$  取向的晶粒数略有减少至 10.7%。退火过程中，随着晶粒的长大，晶界不断推移，相邻晶粒间的取向关系发生变化，其对应的

欧拉角均发生改变。因此，可以推断晶粒在退火过程中向  $\{110\}$  面旋转，最终使  $\{110\}$  织构的强度增加，这与图 3 的结果一致。进而能初步验证前文的推测，即 CR Ag 中  $\{110\}$ 、 $\{100\}$  取向的晶粒在退火过程中会朝着  $\{110\}$  晶面发生旋转。并最终使得  $\{110\}$  面织构数量增多。此外，由图 2 和图 5 的 IPF 图可知，CA Ag  $\{110\}$  面织构密度小于 CR Ag。有研究表明，晶粒旋转可在不引入任何新织构的情况下削弱原有织构<sup>[6]</sup>，这也进一步印证了上点推论。

图 12 显示了 Ag 的晶界分布，图 12 中绿色、黑色和红色线条分别由小角晶界、大角晶界和孪晶界组成。冷轧后，小角晶界、大角晶界和孪晶界分别占全部晶界的 2.5%、78.6%和 18.9%。经过  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  冷轧退火后，小角晶界、大角晶界和孪晶界分别占全部晶界的 10.3%、70.4%和 19.3%。CR Ag 的晶界长度为  $19 \text{ cm}$ ，而 CA Ag 在相同放大倍率(相同面积)下晶界长度为  $4.7 \text{ cm}$ 。通常，对于冷轧后的金属来说在冷轧过程中在其内部产生了大量位错，因此其晶界应该以小角度晶界为主。随着再结晶过程的进行，冷轧时晶粒内部的残余应力不断得



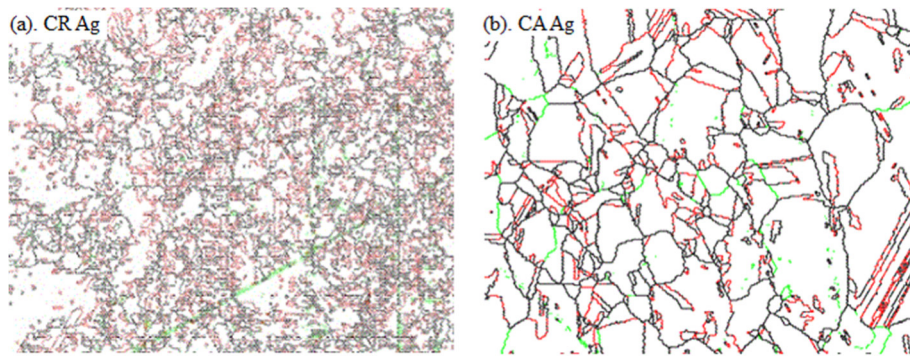


图 12 Ag 的晶界分布 Fig.12 Grain boundary distribution of Ag

到释放, 晶粒随机生长。因此, 当再结晶过程基本结束之后, 由于晶粒的随机生长, 其晶界类型应以大角度晶界为主。然而在本试验中, 如图 12 所示, 冷轧后, 小角晶界、大角晶界和孪晶晶界分别占全部晶界的 2.5%、78.6%和 18.9%。经过 600 °C 退火后, 小角晶界、大角晶界和孪晶晶界分别占全部晶界的 10.3%、70.4%和 19.3%。在 CR Ag 中存在大量的大角度晶界和部分孪晶界, 这可能是由于高纯 Ag 自身层错能(Stacking fault energy, SFE)极低, 在轧制过程中极易发生动态再结晶, 而动态再结晶也是通过形成新的大角度晶界及随后移动的方式进行的, 因此本试验中的冷轧态纯银并非像其它 FCC 金属一样由小角度晶界组成。

同样因为自身极低的 SFE 导致 Ag 内部的位错高度解离, 因此 Ag 的位错密度饱和值与其他纯 FCC 金属相比非常大。在 SPD 过程中, 较大的分裂距离阻碍了位错的湮灭, 从而导致了较高的饱和位错密度。位错在晶界处堆积而产生应力集中。在 SFE 很低的 FCC 金属中, 这些滑移障碍强烈地阻碍了晶格位错的运动, 因为位错的高度解离使其难以进行非常规运动。在这些障碍中, 如果局部应力超过孪晶形核所需的临界应力, 塑性变形以孪生的方式进行。随着应变的增加, 如在冷轧过程中, 位错密度进一步增加, 以及这些高应力集中的位置, 导致孪晶密度增加。然而这些孪晶阻碍了晶格位错的滑移, 从而阻碍了位错源的运作, 导致位错产生率的降低。

FCC 金属一般不发生孪生, 但在极低温度下或者受高速冲击载荷时, 也能通过孪生的方式进行变形, 尤其是低 SFE 金属, 且孪生能够改变晶体位向使滑移系转动到有利位置而继续变形, 这有利于 Brass 织构  $\{110\}\langle 112 \rangle$  的形成。这就解释了上述的异常现象。在本试验中, 具有低 SFE 的 Ag 板在冷轧过程中易形成较高占比的孪晶, 进而产生高密度

的  $\{110\}$  面织构。因此, 本试验中的样品内的部分再结晶织构会发生转动, 使得其总体取向较为分散, 难以准确判断, 仅分别在 CR Ag ( $90^\circ, 45^\circ, 0^\circ$ ) 和 CA Ag ODF 图中的 ( $90^\circ, 45^\circ, 0^\circ$ )、( $0^\circ, 45^\circ, 0^\circ$ ) 处观察到 Goss 和 Cube 两种典型 FCC 轧制织构。但各样品织构基本总体分布在  $\{110\}$  面附近, 且 CA Ag  $\{110\}$  织构密度明显大于冷轧态, 这便进一步支撑了纯 Ag 的再结晶过程会使得其它取向的晶粒逐渐向  $\{110\}$  面发生转动的观点。

### 3.2 不同结构 Ag 靶对 Ag 薄膜结构性能的影响

在本研究中, 除了个别溅射时间为 1 min 的超薄 Ag 膜外(图 8), 均表现出  $(111)$ 、 $(200)$ 、 $(220)$ 、 $(311)$  和  $(222)$  等 5 个典型的 FCC 衍射晶面, Ag 薄膜的结晶程度总体较好。溅射功率、压力和温度、衬底种类和溅射模式等因素对 Ag 薄膜择优取向均有影响。适当的溅射压力和较高的溅射功率可以获得较高的被吸附原子迁移率, 而较高的被吸附原子迁移率有利于某些特殊取向晶粒的生长。Cinali 等<sup>[8]</sup>通过射频磁控溅射在玻璃衬底上沉积 Ag 薄膜, 沉积功率在 25~100 W 之间, 工作压力 0.26 Pa, XRD 谱图表现为  $(111)$ 、 $(200)$ 、 $(220)$  和  $(311)$  峰。Oje 等<sup>[9]</sup>发现在射频(RF)磁控溅射 Ag 的过程中, 玻片上只出现了 Ag 薄膜的两个晶面  $(111)$  和  $(200)$ , 晶面  $(200)$  上的峰值强度最高。对于相同 Ag 靶的溅射薄膜, 随着溅射时间的延长, Ag 薄膜厚度逐渐增大,  $I(111)/I(200)$  相对强度比逐渐减小。FCC 材料中,  $(111)$  取向具有最低的界面能, 而  $(100)$  取向具有最低的双轴模量, 因此在给定的弹性应变下具有最低的应变能<sup>[17]</sup>。当厚度较薄时, Ag 薄膜形成  $(111)$  取向, 使界面能最小化。随着厚度的增加, Ag 薄膜向  $(100)$  方向转移, 使应变能最小。

在薄膜生长过程中, 由于薄膜材料、薄膜厚度和沉积方法之间的复杂相互作用, 产生了动力学诱导的内应力<sup>[18]</sup>。一般来说, 对于高迁移率金属如



Ag、Au 和 Pd，薄膜生长模型大体上符合 Volmer-Weber 模式<sup>[19-21]</sup>。在沉积开始时，金属原子在基底表面聚集成大量孤立的原子核，形成三维岛状结构。随着越来越多的金属原子沉积在基板表面，孤立的金属岛逐渐相互连接，最终形成连续的薄膜。由于连续金属膜的形成，其导电性也大大提高，从“绝缘体”到“导体”。根据 Matthiessen 规则，Ag 薄膜的总电阻率  $\rho_T$  可写成<sup>[2]</sup>：

$$\rho_T = \rho_b + \rho_s + \rho_g + \rho_i \quad (4)$$

其中  $\rho_b$  为包含声子散射的体积电阻率， $\rho_s$ 、 $\rho_g$ 、 $\rho_i$  分别为表面散射、晶界散射、杂质散射的电阻率分量。由于本研究使用的是相同的原料， $\rho_i$  是一个常数，并且对于 CA Ag 和 CR Ag 靶溅射的 Ag 薄膜是相同的。正如在图 9(a)分析中提到的，两种 Ag 靶溅射的两种薄膜的晶粒尺寸几乎相同，且几乎随溅射时间不变。因此，对于 CA 或 CR Ag 靶溅射的两种 Ag 薄膜， $\rho_g$  也是一个常数。因此，在本研究中， $\rho_g$  和  $\rho_i$  是恒定的，随着溅射时间的延长，它们保持不变。 $\rho_s$  与表面粗糙度有关，表面粗糙度的增大增加了表面电子散射，从而使  $\rho_s$  值增大。从图 9(b)可以看出，表面粗糙度随溅射时间的增加而增大，同一溅射时间下，CA Ag 靶溅射的 Ag 薄膜表面粗糙度更高。所以从表面粗糙度来看， $\rho_T$  应该随着溅射时间的增加而增加，并且在同一溅射时间下，CA Ag 靶溅射 Ag 薄膜的  $\rho_T$  要高于 CR Ag 的  $\rho_T$ 。但是图 9(b)显示了相反的结果。两种样品的电阻率均随溅射时间的延长而降低。在相同溅射时间下，CA Ag 靶沉积的 Ag 薄膜电阻率小于 CR Ag 靶沉积的 Ag 薄膜电阻率。结果表明， $\rho_b$  随溅射时间的延长而减小，抵消了  $\rho_s$  的影响，同一溅射时间下，CA Ag 靶沉积的 Ag 薄膜  $\rho_b$  小于 CR Ag 靶沉积的 Ag 薄膜  $\rho_b$ 。随着溅射时间的延长，Ag 薄膜厚度增加，孔隙率等缺陷减少，从而使  $\rho_b$  减小。由于 CA Ag 靶的微观结构更加均匀，沉积的薄膜内部缺陷较少，因此  $\rho_b$  比 CR Ag 靶的薄膜更小。

### 3.3 靶材与薄膜关联性

在本研究中，相同溅射功率下冷轧态和退火态的 Ag 靶均表现出相似的沉积速率，其溅射的得到的 Ag 薄膜的晶粒尺寸也较为接近(图 9)。由于相同的原料、相同的溅射参数和溅射表面的洁度，目前 Ag 靶的性能主要取决于 Ag 靶的冶金特征(如孔隙率和夹杂物等缺陷、晶体织构、晶粒尺寸/晶界)<sup>[22]</sup>。

金属 Ag 具有良好的延展性，可以认为经过大

塑性变形(变形量 83.33%)处理后的 CR Ag 和 CA Ag 具有相同的低孔隙率。对于晶粒较小的 Ag 靶，也意味着靶内晶界较多，CR Ag 的晶界长度约为 CA Ag 的 5 倍(图 12)。而相对于晶内原子，靶材晶界处的原子在受到离子轰击时结合力较弱<sup>[23]</sup>，因此会优先溅射出靶材表面。由此可知，靶晶粒尺寸越小，薄膜的沉积速率越快。对于成膜方面的织构效应，通常靶的晶面间距越大，薄膜的沉积速率越快。对于 Ag 来说，晶面按(311)、(220)、(200)、(111)面顺序排列，其晶面间距依次增大，其中(111)面为面心立方的原子密排面。CR Ag 的{100}取向晶粒数占 8.5%，{110}取向晶粒数占总晶粒数的 33.5%，{311}取向晶粒数占总晶粒数的 12.4%。CA Ag 中取向为{100}的晶粒数减少至 2.5%，取向为{110}的晶粒数增加至 61.6%，取向{311}略微降低至总晶粒的 10.7%。

因此，从晶界和织构两方面考虑，CR Ag 薄膜的沉积速度应比 CA Ag 薄膜更快。但 CA Ag 和 CR Ag 靶的实际沉积速率几乎相同。这是由于 CR Ag 在冷轧之后内部存在大量的残余应力，可能对 Ag 原子逸出靶材表面的过程造成阻碍并降低薄膜的沉积速率，最终使得 CA Ag 和 CR Ag 目标薄膜的沉积速率相近。同时，由于 CA Ag 靶材的微观结构较为均匀，经过溅射后其轨迹深度比 CR Ag 靶少 12.5%。因此，CA Ag 靶的溅射利用率更高，性能更为优异。

尽管 CR Ag 靶与 CA Ag 靶的晶粒尺寸差异较大，但二者溅射得到的 Ag 薄膜的晶粒尺寸却几乎无差异。在溅射时间相同的情况下，CA Ag 靶溅射的 Ag 薄膜比 CR Ag 靶溅射的 Ag 薄膜粗糙度更大，电阻率更低，电学性能更加优异。因此可以推断，具有均匀微观结构的靶材在溅射过程中具有更优异的溅射性能以及更高的溅射利用率。

## 4 结论

- 1) 83.33%冷轧变形后进行 600 °C退火可以有效提高 Ag{110}的织构密度。
- 2) 在溅射过程中，冷轧态和退火态 Ag 靶均表现出相似的沉积速率，两种 Ag 靶在溅射时间 1 ~ 30 min 内，Ag 薄膜的晶粒尺寸几乎保持不变。
- 3) 两种 Ag 薄膜的电阻率均随溅射时间的延长而降低。在溅射时间相同的情况下，退火态 Ag 靶溅射的 Ag 薄膜比冷轧态 Ag 靶溅射的 Ag 薄膜电阻

率低。

4) 由于退火态 Ag 靶组织均匀, 溅射后形成的刻蚀跑道深度较冷轧 Ag 靶浅。冷轧后退火处理是获得高品质 Ag 靶材的一种适合方法。

### 参考文献:

- [1] CUCE E, CUCE P M. Vacuum glazing for highly insulating windows: recent developments and future prospects[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 54: 1345-1357.
- [2] HO S M. A review on thin films on indium tin oxide coated glass substrate[J]. *Asian Journal of Chemistry: An International Quarterly Research Journal of Chemistry*, 2016, 28: 469-472.
- [3] HUANG S, LIU Y, ZHAO Y, et al. Flexible electronics: Stretchable electrodes and their future[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(6): 1805924.
- [4] TORRISI G, CRUPI I, MIRABELLA S, et al. Robustness and electrical reliability of AZO/Ag/AZO thin film after bending stress[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 2017, 165: 88-93.
- [5] BENETTI G, CAVALIERE E, CANTERI A, et al. Direct synthesis of antimicrobial coatings based on tailored bi-elemental nanoparticles[J]. *APL Materials*, 2017, 5(3): 036105.
- [6] ALIAS R, MAHMOODIAN R, GENASAN K, et al. Mechanical, antibacterial, and biocompatibility mechanism of PVD grown Ag-tantalum-oxide-based nanostructured thin film on stainless steel 316L for surgical applications[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2020, 107: 110304.
- [7] KLOPPEL A, MEYER B, TRUBE J. Influence of substrate temperature and sputtering atmosphere on electrical and optical properties of double silver layer systems[J]. *Thin Solid Films*, 2021, 392: 311.
- [8] CINALI M B, COSKUN O D. Optimization of physical properties of sputtered silver films by change of deposition power for low emissivity applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157073.
- [9] OJE A I, OGWU A A, MIRZAEIAN M, et al. Silver thin film electrodes for supercapacitor application[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 488: 142.
- [10] WANG S K, YANG W H, WANG Y P, et al. Effect of target grain size on target sputter etching morphology and performance[J]. *Vacuum*, 2022, 201: 11083.
- [11] MICHALUK C A. Correlating discrete orientation and grain size to the sputter deposition properties of tantalum[J]. *J. Electron. Mater.* 2022, 31: 2-9.
- [12] EKPE S D, DEW S K. Energy deposition at the substrate in a magnetron sputtering system[J]. Springer Berlin Heidelberg, 2008: 229-254.
- [13] MAHIEU S, DEPLA D. Reactive sputter deposition of TiN layers: Modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2009, 42(5): 053002.
- [14] THOMANN, CAILLARD A L, RAZA A, et al. Energy flux measurements during magnetron sputter deposition processes[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019: 377.
- [15] NING Z D, WANG Q S, ZHAO D, et al. Structural evolution of bulk silver during cold rolling and annealing[J]. *Metals*, 2022, 12(9): 1525.
- [16] SEITA M, PECNIK C M, FRANK S, et al. Direct evidence for stress-induced texture evolution and grain growth of silver thin films upon thermal treatment and self-ion bombardment[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(19): 6513-6525.
- [17] BAKER S P, HOFFMAN B, TIMIAN L, et al. Texture transformations in Ag thin films[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 7121.
- [18] HÉRAULT Q, GOZHYK I, BALESTRIERI M, et al. Kinetics and mechanisms of stress relaxation in sputtered silver thin films[J]. *Acta Materialia*, 2021, 221: 117385.
- [19] ABADIAS G, FILLON A, COLIN J J, et al. Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films: Influence of adatom mobility[J]. *Vacuum*, 2014, 100: 36.
- [20] CHASON E. A kinetic analysis of residual stress evolution in polycrystalline thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 526: 1.
- [21] TELLO J S, BOWER A F, CHASON E, et al. Kinetic model of stress evolution during coalescence and growth of polycrystalline thin films[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(21): 216104.
- [22] SARKAR J. Performance of sputtering targets and productivity[J]. *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*, 2014: 171-195.
- [23] WANG Y, TANG Q, CHEN D, et al. Microstructure and magnetron sputtering properties of tungsten target fabricated by low pressure plasma spraying[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2020: 8.