

脉冲偏压电弧离子低温沉积 TiN 硬质薄膜的力学性能*

黄美东^{1,2)} 孙超¹⁾ 林国强²⁾ 董闯²⁾ 闻立时¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 大连理工大学三束实验室, 大连 116024

摘要 利用直流和脉冲偏压电弧离子镀技术沉积 TiN 硬质薄膜, 研究了不同偏压下基体的沉积温度、薄膜的表面形貌及力学性能。结果表明, 与直流偏压相比, 脉冲偏压可以明显降低基体的沉积温度, 大大减少薄膜表面的大颗粒污染, 改善表面形貌, 而薄膜的综合力学性能仍保持良好, 说明利用脉冲偏压技术是实现电弧离子镀低温沉积的有效途径。

关键词 电弧离子镀, 低温沉积, 脉冲偏压, TiN 薄膜

中图分类号 TB43, TG115.22 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)05-0516-05

MECHANICAL PROPERTY OF LOW TEMPERATURE DEPOSITED TiN FILM BY PULSED BIASED ARC ION PLATING

HUANG Meidong^{1,2)}, SUN Chao¹⁾, LIN Guoqiang²⁾, DONG Chuang²⁾, WEN Lishi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: WEN Lishi, professor, Tel: (024)23971780, Fax: (024)23843436,

E-mail: lswen@imr.ac.cn

Manuscript received 2002-07-01, in revised form 2002-09-28

ABSTRACT TiN hard coatings were prepared by arc ion plating (AIP) with dc and pulsed biases, respectively. Systematic examinations and comparisons were executed on the temperature of substrates, the surface morphology and mechanical properties of the films. The results show that the temperatures of substrates decrease obviously when pulsed bias is used instead of dc bias, while the morphologies and properties of the obtained films are improved. Therefore it is a valid way to realize low temperature deposition of AIP by using pulsed biases.

KEY WORDS arc ion plating, low temperature deposition, pulsed bias, TiN film

电弧离子沉积薄膜过程中, 基体的沉积温度是影响薄膜质量和性能的重要工艺参数之一, 它不但决定了用于沉积薄膜的基体材料的范围, 而且还影响薄膜的内应力及膜/基结合强度^[1-3], 因此, 研究基体的沉积温度具有重要意义。基体温度的升高主要是由于离子的轰击引起的, 所以, 偏压的大小对基体的沉积温度应具有显著影响。简单地降低偏压, 虽然可以降低基体沉积温度, 但伴随的离子轰击作用也相应减小, 无法实现在镀膜过程中用离子轰击来改善薄膜的组织性能的目的。Gahlin 等^[4]曾用间歇沉积的方法来降低基体温度, 并沉积合成了 TiN 和 CrN 薄膜。这种间歇式的低温工艺得到的薄膜硬度高、晶粒细, 但内应力大、结合力不好, 在工业应用中还会影响生产效率, 这种方法最终没能得到广泛的应用。20 世

纪 90 年代初, Olbrich 等^[5,6]和 Fessmann 等^[7]将脉冲偏压技术引入电弧离子镀, 发现沉积温度得到降低的同时薄膜的质量仍保持较好, 这一结果引起了人们的兴趣, 该技术也迅速应用于工业生产中。然而, 相对于应用来说, 有关脉冲偏压作用的基础性研究工作显得不足, 对于基体温度的影响及温度降低后薄膜性能也缺乏系统的研究。本文以沉积目前广泛应用的 TiN 薄膜为例, 研究不同偏压下基体温度的变化及薄膜的力学性能, 明确了脉冲偏压的低温沉积效应。

1 实验方法

实验在 AIP-1 型电弧离子镀膜系统上进行。偏压电源系统由一台直流恒压偏压电源和一台直流脉冲偏压电源组成。直流偏压电源可提供 0—1200 V 的电压, 脉冲偏压电源的占空比 τ (duty cycle, 定义为每个脉冲周期中, 脉冲作用时间与一个脉冲周期时间的比值) 在 10%—40%

* 收到初稿日期: 2002-07-01, 收到修改稿日期: 2002-09-28

作者简介: 黄美东, 男, 1972 年生, 博士生

之间连续可调, 电压幅值为 0—1500 V. 采用热电偶直接接触法来测量 TiN 薄膜沉积过程中基体的温度. 基体是尺寸为 15 mm×10 mm×5 mm 的高速钢, 经金相砂纸研磨后抛光, 在丙酮中用超声波清洗 10 min, 用热风快速吹干后放置于真空沉积室中的试样台上, 与弧靶的距离为 240 mm. 薄膜沉积过程中, 两个弧靶 (99.99%Ti) 电弧电流均为 70 A, 真空室镀膜气压维持在 0.35—0.40 Pa, 试样随基体平台转动, 对基体施加不同的偏压. 薄膜厚度均在 3 μm 左右. 用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 NS3A 型原子力显微镜 (AFM) 观测 TiN 薄膜表面的形貌及表面的不平整度. 利用岛津 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的结构. 在 DF-PM 型动摩擦系数测试仪上测试了薄膜表面的摩擦系数. 划痕试验在日产 CSR-01 型划痕试验机上进行. 在 DMH-2LS 型自动显微硬度计上检测薄膜的努氏硬度, 实验结果是 4 或 5 次测量的平均值.

2 实验结果与分析

2.1 基体温度测试结果

镀膜过程中基体温度随时间逐渐升高, 最终达到某一平衡温度. 偏压对基体温度具有相当明显的影响, 随直流偏压增大, 温升速率加快, 最终稳定温度也升高. 直流偏压越高, 温升越快, 最终平衡温度越高, 达到平衡温度的时间越短. 脉冲偏压的大小对温度具有相似的影响, 在相同脉冲偏压下, 占空比越大, 基体的沉积温度越高. 不同偏压下测得的基体最终平衡温度结果对比如图 1 所示, 由图 1 看出, 脉冲偏压 U_p 下基体温度明显低于相同幅值时直流偏压 U_{dc} 下的温度, 这说明利用脉冲偏压可以有效降低镀膜过程中基体的温度.

2.2 薄膜的表面形貌

从不加偏压时或者直流偏压较小时获得的 TiN 薄膜

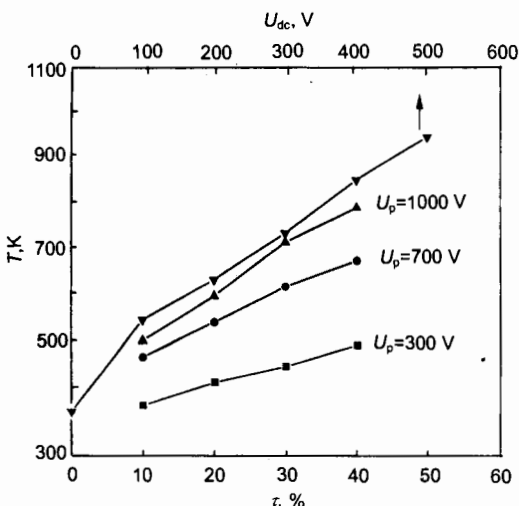


图 1 直流和脉冲偏压下的基体温度变化

Fig.1 Measured substrate temperatures vs dc bias U_{dc} and duty cycle τ at different pulsed biases

的 SEM 表面形貌 (见文献 [8] 中图 2) 中可以看到许多白亮色的大颗粒, 尺寸不均匀, 随直流负偏压增大, 薄膜表面的大颗粒尺寸和数量逐渐减小, 直流偏压越大, 表面形貌中大颗粒的尺寸和数量越小. 在较高的直流偏压 (如 500 V) 下, 膜表面的大颗粒已明显减少, 但同时又在表面出现一些微坑 (见文献 [8] 中图 2c). 如果直流偏压继续增高, 这些微坑更大, 从另一方面影响表面质量. 此外, 高偏压下强烈的离子轰击还会引起明显的溅射效应, 使沉积速率下降; 过高的直流偏压会使基体温度过高, 从而可能使基体回火甚至软化. 所以, 从实际应用来看, 直流偏压不宜加得太多, 用直流偏压来减少薄膜表面的大颗粒和改善薄膜质量的效果是有限的.

在相同占空比的情况下, 脉冲偏压幅值越大, 大颗粒越少, 表面形貌越好, 这与直流偏压的情况相似. 在相同幅值脉冲偏压下, 占空比越大, 颗粒尺寸越小, 数量越少, 表面形貌越均匀 (见文献 [8] 中图 3), 脉冲偏压下镀制的 TiN 薄膜表面大颗粒无论是尺寸还是数量都明显减小, 表面质量得到大大改善.

偏压对形貌的影响是基于负偏压基体对带负电的大颗粒的排斥作用 [9]. 脉冲偏压下等离子体中电子对大颗粒的充电作用增强, 使之负电量增多, 受到的排斥力增大, 沉积到表面的大颗粒减少. 所以利用脉冲偏压可以明显改善薄膜的形貌. 脉冲偏压下离子轰击是断续的, 较高的脉冲偏压不会导致过高的基体温度而使其保持较低的水平; 此外, 高脉冲偏压下较强的离子轰击有利于薄膜结构的调整和致密度的提高.

图 2 是对不同偏压下获得的 TiN 薄膜 AFM 观察结果, 扫描面积均为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. 300 V 直流负偏压时晶粒的最大不平整度为 70 nm, 平均不平整度为 40 nm, 但表面形貌的均匀性较差 (图 2a). 脉冲偏压下 ($U_p = 1000 \text{ V}$, $\tau = 20\%$) 晶粒的最大不平整度为 45 nm, 平均不平整度为 12 nm (图 2b), 薄膜表面显得平整、规则, 表面形貌的均匀性好. 结果表明, 与直流偏压相比, 脉冲偏压可以明显地改善薄膜的表面形态, 提高表面质量.

2.3 偏压对 TiN 薄膜择优取向的影响

分别对直流偏压和脉冲偏压 (具有不同的基体温度) 下镀制的 TiN 薄膜进行了 X 射线衍射分析, 结果表明, 两种偏压获得的 TiN 都具有面心立方 (fcc) 结构. 图 3 是在不同偏压于高速钢基体上镀制的 TiN 薄膜的 XRD 衍射图谱. 从图中可以看出, TiN 薄膜的三个主要晶面, 即 111, 200 和 220, 对应的衍射峰强随偏压的不同发生了较大的变化. 为了对比直流与脉冲偏压情况的差别, 本文考察了 111 与 220 两个衍射峰的择优取向情况, 200 晶面的分析与之类似. 首先引入择优取向因子 F 的定义 [9]

$$F = \frac{I_{111}/I_{220} - I_{111}^0/I_{220}^0}{I_{111}/I_{220} + I_{111}^0/I_{220}^0} \quad (1)$$

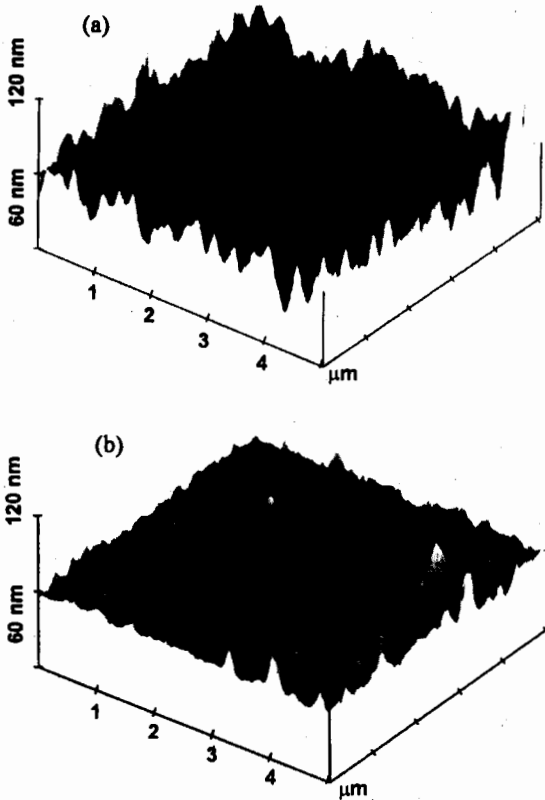


图2 不同偏压下的 TiN 薄膜的 AFM 形貌

Fig.2 AFM morphologies of TiN obtained at dc (a) and pulsed (b) biases

式中, I_{hkl} 为薄膜的 hkl 面的衍射强度, I_{hkl}^0 为粉末样即标准卡片的 hkl 面的衍射强度. 对于粉末样品, $I_{111}/I_{220} = I_{111}^0/I_{220}^0 = 75/55$, 择优取向因子 $F = 0$, 此时无择优取向; 当 $F > 0$, 即 $I_{111}/I_{220} > I_{111}^0/I_{220}^0$ 时 111 晶面择优; 当 $F < 0$, 即 $I_{111}/I_{220} < I_{111}^0/I_{220}^0$ 时, 220 晶面择优. 根据式 (1), 从图 3 的 XRD 谱线可以算出不同偏压与 F 的关系. 结果表明, 未加偏压获得的 TiN 薄膜 220 择优, 加上直流偏压后, 择优取向改为 111, 且随偏压增大, 111 择优取向更为明显. 当偏压为 300 和 400 V 时, 111 晶面相对于 220 晶面的择优取向因子几乎等于 1, 也就是说, 此时晶体几乎沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向择优生长. 当脉冲偏压幅值为 300 V 时, 薄膜基本呈 111 择优取向, 且随占空比增大, 111 晶面的择优程度更大; 而当脉冲偏压幅值为 1000 V 时, 择优取向转变为 220, 随占空比增大, 择优程度也逐渐增大. 这与直流偏压的情况有所不同. 电弧离子沉积法获得的薄膜一般都具有一定的择优取向, 人们对薄膜的择优取向曾做了一些研究^[10-12], 不过, 不同的作者获得的结果并不一致. 对于薄膜生长呈一定的择优取向的原因, 归纳起来, 主要与沉积速率、离子轰击作用以及偏压的大小和形式有关, 但迄今

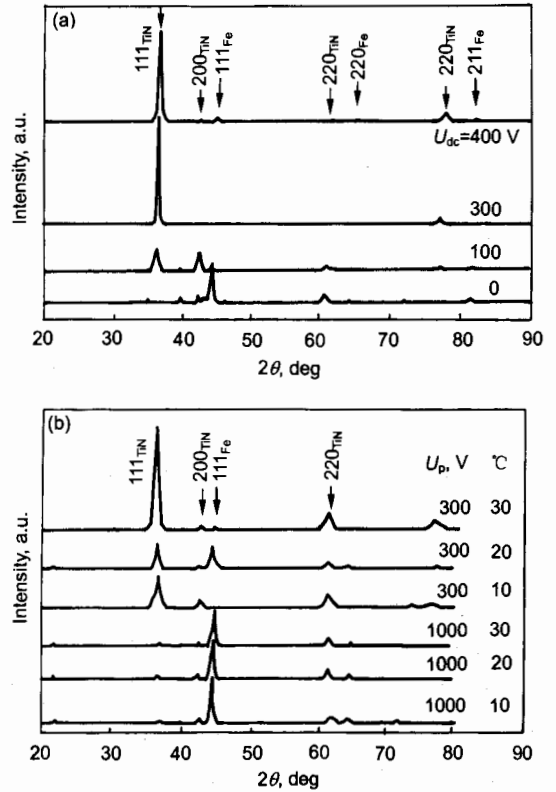


图3 不同偏压下镀 TiN 膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of TiN obtained at dc (a) and pulsed (b) biases

为止, 影响择优取向的决定性因素还不完全清楚.

从图 3 中的衍射谱还可以看出, 在不同偏压下各个晶面对应的峰位发生了偏离. 计算表明, 100 V 直流偏压下获得的 TiN 的晶格常数 $a = 0.4212$ nm, 1000 V 脉冲偏压、占空比为 30% 时获得 TiN 的晶格常数 $a = 0.4235$ nm, 均比标准晶格常数 $a = 0.4240$ nm 小, 这说明薄膜内存在的宏观残余应力为压应力, 且直流偏压情况下晶格常数与标准晶格常数相差较大, 说明薄膜的内应力较大, 而脉冲偏压下的晶格常数与标准值相差较小. 可见, 脉冲偏压可以在一定程度减小薄膜内的残余应力, 这与文献 [7] 的结果一致.

2.4 偏压对 TiN 薄膜力学性能的影响

直流和脉冲偏压下沉积的 TiN 膜的努氏显微硬度测试结果如图 4 所示. 在无偏压情况下镀制的 TiN 薄膜的硬度较低, 硬度约为 2000. 这是因为离子自由沉积到基体表面, 膜的组织结构比较疏松, 同时电弧蒸发出来的大颗粒也参与成膜, 导致膜结构不连续有关. 加直流偏压后, 离子有较强的轰击作用, 薄膜结构致密, 显微硬度增大. 当直流偏压在 100—500 V 之间变化时, 薄膜的显微硬度为 2100—2500. 改用脉冲偏压镀制的 TiN 薄膜的硬度在不同偏压和占空比时有所不同. 当脉冲偏压幅值为 300 V

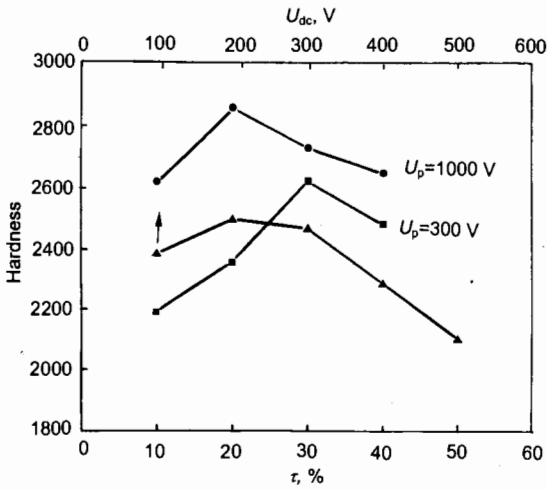


图 4 不同偏压下 TiN 膜的硬度

Fig.4 Hardness of TiN films at different biases

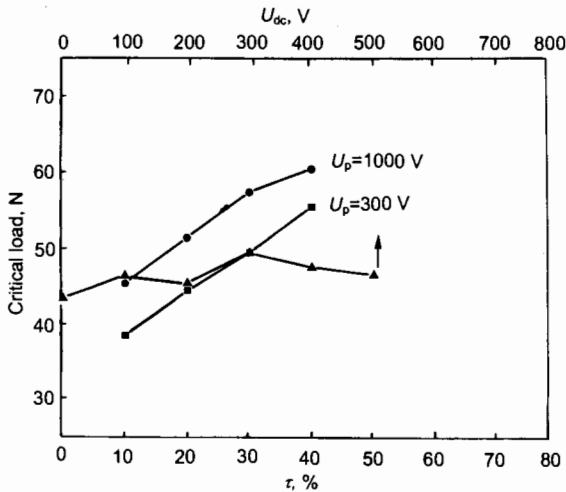


图 5 不同偏压下 TiN 膜与基体的结合强度

Fig.5 Adherent strength between TiN films and substrates at different dc biases and duty cycles

时, 获得的薄膜硬度为 2000—2500; 偏压幅值升到 1000 V 时, 薄膜硬度稍有提高. 膜的硬度受多种因素的影响, 比如晶粒尺度和致密度对硬度有一定影响. 在较高的偏压下, 由于强烈的离子轰击, 膜的致密度较大, 因而硬度更高. 但当离子轰击作用过强, 致使基体温度过高而回火软化时, 硬度值反而会下降. 此外, 薄膜的内应力对硬度值也有影响. 测试结果表明, 脉冲偏压下获得的 TiN 薄膜硬度不低于直流偏压下获得的硬度, 甚至在较高的脉冲偏压幅值下硬度较直流偏压的高.

通常认为, 膜 / 基结合力与基体温度有较大关系. 一般而言, 基体温度高, 有利于膜 / 基结合, 但过高的温度可能导致膜基界面应力增大, 反而对结合不利. 从温度测试

结果可知, 脉冲偏压下基体的沉积温度明显低于相应直流偏压时的温度. 为查明温度降低会不会影响膜与基体的结合, 用划痕法测试了 TiN 膜与高速钢基体的结合强度, 结果如图 5 所示. 不加偏压时的膜 / 基结合稍差, 加直流偏压后, 膜 / 基结合力有所提高, 基本在 45 N 左右. 测试结果表明, 在脉冲偏压下沉积的 TiN 膜在低幅值及低占空比情况下, 与基体的结合强度稍低于直流偏压时的膜基结合强度, 当幅值和占空比较大时, 尽管沉积温度仍低于相应直流偏压时的温度, 结合强度却并未降低, 甚至在较大的幅值和占空比条件下, 结合强度比直流偏压下镀的膜与基体的结合强度高, 这与 Fessmann 等 [7] 的实验结果一致. Griepentrog 等 [13] 测试了在 100 V 直流与不同参数脉冲偏压相叠加时, 用电弧离子镀获得的 TiN 薄膜的结合力, 其数值随脉冲参数不同, 大致在 20—45 N 之间. 本文只用脉冲偏压的情况下, 获得的结果与之相当甚至更高. 说明只用脉冲偏压就可以获得使用叠加偏压的效果; 脉冲偏压对提高膜与基体的结合强度有着重要作用. XRD 分析也表明, 脉冲偏压可以在一定程度减小薄膜的内应力, 从而有利于提高膜基结合力.

Messier 模型 [14] 表明薄膜组织与离子轰击能量 (偏压大小)、基体温度有关, 当离子轰击能量较高而基体温度较低的情况下可以获得均匀、致密的过渡区组织. 直流偏压下进行薄膜沉积时, 可能先形成较小的晶粒, 但由于后续离子的连续轰击, 致使基体温度升高, 部分晶粒长大, 所以薄膜组织不均匀. 利用幅值较高的脉冲偏压, “占”过程中离子的轰击效果增强, 易于形成细小的组织. 由于离子的轰击是周期性间歇过程, 基体温度较低, 晶粒长大速率慢, 所以薄膜组织细小均匀.

偏压对 TiN 薄膜摩擦系数的影响测试结果如表 1, 在 200 和 400 V 直流偏压下获得的 TiN 膜的摩擦系数约为 0.3, 用脉冲偏压沉积的 TiN 膜的摩擦系数明显降低约为 0.21—0.26. 表 1 还表明, 在较高的偏压幅值下, TiN 膜的摩擦系数较小. 这与表面形貌 SEM 和 AFM 测试中, 在较高偏压下获得的薄膜表面形貌良好, 表面具有较高平整度的结果相吻合.

表 1 不同偏压下获得的 TiN 膜的摩擦系数

Table 1 Friction coefficient f of TiN films obtained at different biases

U_{dc} , V	U_p , V	τ , %	f
200			0.31
400			0.30
	300	20	0.26
	300	40	0.24
	1000	20	0.22
	1000	40	0.21

3 结论

(1) 偏压对电弧离子镀膜过程中基体沉积温度具有重要影响, 利用脉冲偏压可以有效降低基体的沉积温度.

(2) 直流偏压可以在一定程度减少 TiN 薄膜表面大颗粒, 但高直流偏压会引起基体温度过高. 利用脉冲偏压可以明显减少 TiN 薄膜表面大颗粒的尺寸及数量, 从而大大改善电弧离子沉积 TiN 薄膜的表面形貌, 而沉积温度仍保持较低.

(3) 与直流偏压相比, 尽管脉冲偏压使沉积温度明显降低, 但 TiN 膜的结合强度、硬度等力学性能并不降低, 其综合性能甚至可以在一定程度上得到提高.

(4) 利用脉冲偏压技术是实现电弧离子镀低温沉积的有效途径.

中国科学院金属研究所材料表面工程研究室的蒋长荣实验师、宫骏副研究员、王铁钢同志等在薄膜制备及测温工作方面, 大连理工大学王德和、王存山老师等在测试分析方面提供了大力帮助, 在此表示衷心感谢.

参考文献

- [1] Perry A J. *Thin Solid Films*, 1981; 81: 357
 [2] Rudigier H, Bergmann E, Vogel J. *Surf Coat Technol*, 1988; 36: 675

- [3] Ljungcrantz H, Hultman L, Sundgren J E, Karisson L. *J Appl Phys*, 1995; 78: 832
 [4] Gahlin R, Bromark M, Hedenquist P, Hogmark S, Hakansson G. *Surf Coat Technol*, 1995; 76/77: 174
 [5] Olbrich W, Fessmann J, Kampschulte G, Ebberink J. *Surf Coat Technol*, 1991; 49: 258
 [6] Olbrich W, Kampschulte G. *Surf Coat Technol*, 1993; 59: 274
 [7] Fessmann J, Olbrich W, Kampschulte G, Ebberink J. *Mater Sci Eng*, 1991; A140: 830
 [8] Huang M D, Lin G Q, Dong C, Sun C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 516
 (黄美东, 林国强, 董 闯, 孙 超, 闻立时. 金属学报, 2003; 39: 516)
 [9] Huang M D. *PhD Thesis*, Dalian University of Technology, Dalian, 2002
 (黄美东. 大连理工大学博士学位论文, 大连, 2002)
 [10] Rudigier H, Bergmann E, Vogel J. *Surf Coat Technol*, 1988; 36: 675
 [11] Johnsen O A, Dontje J H, Zenner H R D. *Thin Solid Films*, 1987; 153: 75
 [12] Leoni M, Scardi P, Rossi S, Fedrizzi L, Massiani Y. *Thin Solid Films*, 1999; 345: 263
 [13] Griepentrog M, Mackrodt B, Mark G, Linz T. *Surf Coat Technol*, 1995; 74/75: 326
 [14] Messier R, Giri A P, Roy R A. *J Vac Sci Technol*, 1984; A2: 500