

77-80

(18) 79

脉冲电压幅值对等离子体化学气相沉积 TiN 薄膜膜基结合行为的影响*

马胜利 李雁淮 徐可为

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要 用工业型脉冲等离子体化学气相沉积 (PCVD) 设备, 在高速钢 (W18Cr4V) 和钴基硬质合金 SC30 基材表面沉积了 TiN 薄膜, 用扫描电镜 (SEM) 和连续加载压入仪研究了脉冲电压幅值对膜基结合行为的影响。结果表明: 随脉冲电压在 550—750 V 之间逐渐增大, TiN 晶粒增大, 膜层脆性增加, 沉积速率提高, 但膜层结合力下降, 在 650 V 以下膜基界面有一伪扩散层出现, 超过 650 V 后伪扩散层消失, 这是改善膜基结合行为的关键因素, 讨论了伪扩散层形成的可能机制。

关键词 PCVD TiN, 膜基结合力, 压入法

中图分类号 O484.1, TG174.44

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)01-0077-04

氧化钛 薄膜

0484
TG174.4

EFFECT OF PULSED VOLTAGE ON INTERFACIAL BONDING BEHAVIOR OF TiN COATINGS PREPARED BY PULSED DC PLASMA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

MA Shengli, LI Yanhuai, XU Kewei

State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Correspondent: XU Kewei, professor, Tel: (029)2668614, Fax: (029)3237910,

E-mail: kwxu@xjtu01.xjtu.edu.cn

Manuscript received 1999-06-07, in revised form 1999-09-27

ABSTRACT Using an industrial type set-up of pulsed DC plasma chemical vapor deposition the TiN coatings on high speed steel (W18Cr4V) and cemented carbide SC30 was performed. The effect of pulsed voltage on interfacial bonding behavior of TiN coatings was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and continual loading indentation test. The results show that when the pulsed voltage increased from 550 V to 750 V, the grain size, the coatings brittleness and deposition rate of TiN coatings increase, but the interfacial bonding strength decreases obviously when higher voltage (>650 V) was used. A pseudo-diffusion zone between the substrate and the coating was observed when the pulsed voltage below 650 V was used. This could be a critical effect on improving interfacial bonding strength of TiN coatings. The formation mechanism of pseudo-diffusion zone was discussed.

KEY WORDS PCVD TiN, interfacial bonding strength, indentation test

等离子体化学气相沉积 (PCVD) 技术可细分为射频 (RF)PCVD, 微波 PCVD, 直流 (DC)PCVD 及脉冲直流 (Pulsed DC)PCVD。其中脉冲直流 PCVD 方法具有灭弧功能强、热、电参数分离性好, 尤对盲孔、狭缝等特殊部位薄膜沉积均匀性好等优点。因而, 近年来脉冲直流 PCVD 技术在制备 TiN, TiC, Ti(CN) 和 (TiAl)N 等硬质膜上得

到广泛研究, 并已在各种工业用刀具、模具上初步使用, 并取得了一定效果^[1-3]。对脉冲直流 PCVD 沉积 TiN 亦进行了大量研究^[4-6]。如 Mogensen^[7] 较系统地研究了工艺参数对 TiN 组织结构及性能的影响规律, 发现脉冲电压升高 (420—650 V), 晶格常数增大, 晶体取向由 (200) 转变为 (111), 残余压应力逐渐减小, 而沉积速率稍有提高, 硬度则先升高后下降 (500 V 最大); Rie 等人^[4] 的工作表明脉冲电压升高 (400—650 V), TiN 膜层中残余氯含量 (原子分数) 可降至 5% 以下, 硬度呈抛物线变化, 并在 525 V 时取得最大值 HV₂₅=2750。但目前尚缺乏 TiN 膜基结合行为的研究, 而这对 PCVD TiN 技术最终能否应用于工业化生

* 国家 863 高技术项目 7150080060 和西安交通大学博士基金项目 DFXJU1999-7 资助

收到初稿日期: 1999-06-07, 收到修改稿日期: 1999-09-27

作者简介: 马胜利, 男, 1965 年生, 讲师, 博士生

产具有重要的理论和实践意义。为此，本工作采用本文作者最近研制开发的工业用脉冲直流等离子体化学气相沉积设备进行 PCVD TiN 实验，重点考察了脉冲电压对膜基结合行为的影响。

1 实验方法

本实验首先选用 15 mm × 15 mm × 5 mm 高速钢 (W18Cr4V) 试样，经常规热处理 (HRC 62) 后研磨、抛光至镜面状态；再用株洲硬质合金厂提供的钴基合金 SC30(18 mm × 18 mm × 3 mm) 商品样，两者均经洗洁精仔细除油、酒精脱水，在自制的内热式 PCVD 真空炉 (有效容积为直径 450 mm × 650 mm) 中进行 PCVD TiN 沉积，设备如图 1 所示。所用电源为新型幅度调制型脉冲直流电源，即把占空比可控的低频调制波脉冲调制到某个固定高频脉冲载波上，在低频脉冲高电平持续期间产生高压高频脉冲并实现稳流，以提高和恒定离子率；在低频脉冲低电平期间截止高频脉冲输出，以求热电参数分开。

图 2 为输出电压波形示意图。图中 T 为调制波电压的周期， t 为调制波电压的脉冲宽度， t/T 为调制波电压的占空比； P 为载波输出脉冲电压的周期； p 为载波输出脉冲电压高电平宽度，其频率可在 0—30 kHz 之间变化，占

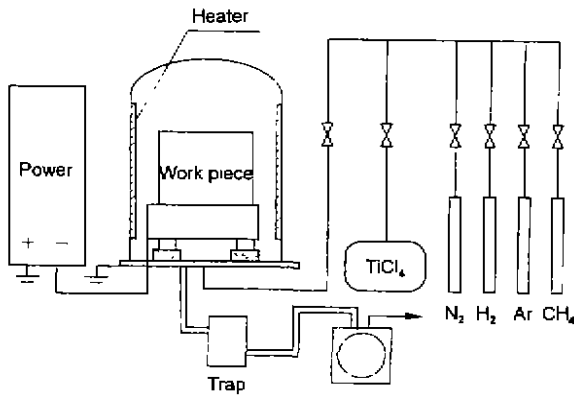


图 1 PCVD 设备示意图
Fig.1 Schematic drawing of PCVD system

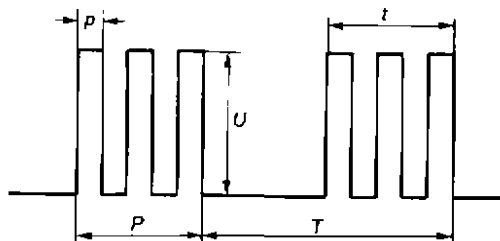


图 2 脉冲电源输出电压波形示意图
Fig.2 The output of pulsed voltage during PCVD process

空比为 50%； U 为高频输出脉冲电压，在 0—1200 V 之间可调。

TiN 沉积条件是在 550 °C 和 320—360 Pa 下，保持 H_2 (36—54 L/h)， N_2 (24 L/h)， Ar (2 L/h) 和 $TiCl_4$ (carrier H_2 , 6.6 L/h) 气体流量基本不变，在脉冲占空时间相同 (25—30 μs) 时主要改变脉冲电压大小 (550—750 V) 研究 TiN 的形成过程、微观组织形貌和力学性能的变化规律。为保证结果的可比性，沉积时间均为 2 h。TiN 薄膜组织形貌及膜厚测量在 AMRAY—1000B 扫描电镜 (SEM) 上完成，用日本理学 D/max-3C X 射线衍射仪测试薄膜晶体结构及取向，用自制的 TCY-A 型涂层压入仪测试 TiN 膜与基体的结合力，即在连续加载条件下，逐步确定使膜开裂或剥落时的临界载荷 P_c (膜厚 2—3 μm)，并用压入时膜的碎裂边数定性评估膜的脆性 [8]。

2 实验结果和讨论

2.1 脉冲电压对 TiN 薄膜组织结构的影响

脉冲电压幅值对 TiN 薄膜组织结构有明显影响，如图 3 所示。随脉冲电压升高，TiN 晶粒尺寸增大。图 4 给出了实测的 TiN 沉积速率与脉冲电压的关系曲线，可见沉积速率随脉冲电压升高而增加。一般认为，气相沉积成膜过程

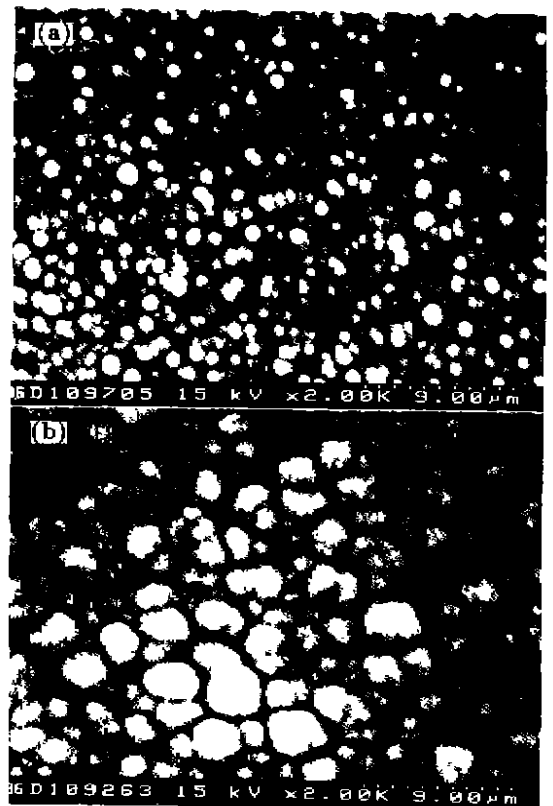


图 3 不同脉冲电压下沉积 TiN 膜的表面形貌
Fig.3 Surface morphologies of TiN coatings on W18Cr4V substrate at pulsed voltages of 600 V (a) and 750 V (b)

与熔体凝固过程相似，也遵循形核与晶体长大的结晶规律。Rie 等 [4] 用光辐射谱 (OES) 方法发现随脉冲电压升高，等离子体中 Ti^+ 和 N_2^+ 浓度增加，TiN 形核速率增大，这可能是沉积速率增加的主要原因。而 TiN 晶粒尺寸的增大应与 TiN 生长过程有关，在 PCVD 过程中，只有发生在气相-固相交界面的反应才可能在基材表面形成致密的固态薄膜；如果反应发生在气相中，生成的固态产物只能以疏松大颗粒态出现 [9]。OES 在线检测 [4] 表明低电压 (<650 V) 时，PCVD 过程中只有 Ti^+ 和 N_2^+ 离子，说明在基材表面生成 TiN；而高电压时，等离子体场中有 TiN 分子存在，可以认为 TiN 主要在气相中形成，然后以分子态沉积到基材表面，因而这种薄膜晶粒粗大且不致密。

2.2 脉冲电压与 TiN 膜基结合力的关系

图 5 是高速钢 (W18Cr4V) 和硬质合金 SC30 基体上 TiN 膜基结合力与脉冲电压的关系曲线。从实验结果看出，两种基材表面沉积 TiN 的膜基结合力均在 650 V 以下呈现较高的数值；超过 650 V 后，膜基结合力迅速下降，且 TiN 与硬质合金基体的结合状况更差。为弄清其内在本质，进行了 TiN 膜的 X 射线衍射分析 (如图 6)，结果显示不同脉冲电压下 TiN 膜的晶体结构均为典型的面心立方结构，并呈

(200) 择优取向，只是随脉冲电压增加，TiN 膜衍射峰值增大，这可能是由于膜厚稍有增加所致。X 射线衍射图表明，沉积膜中不存在 TiN 以外的第二相。

图 7 是 650 和 750 V 电压下膜基界面结合的 SEM 形貌。对比发现 650 V 下沉积 TiN 时，膜基界面有一明显的伪扩散层出现；而 750 V 时膜基界面截然分离，界面伪扩散

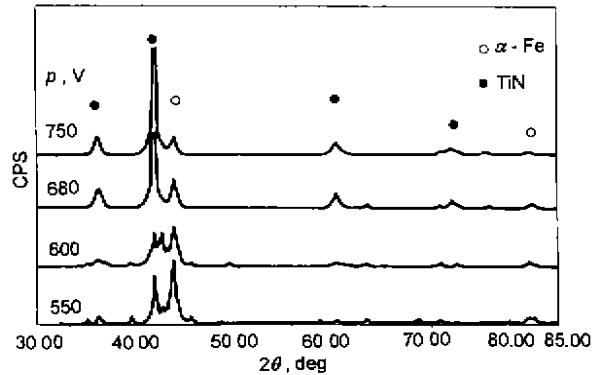


图 6 不同脉冲电压下 TiN 膜的 XRD 谱

Fig.6 X-ray diffraction patterns of TiN coatings deposited at pulsed voltages of 550, 600, 680 and 750 V

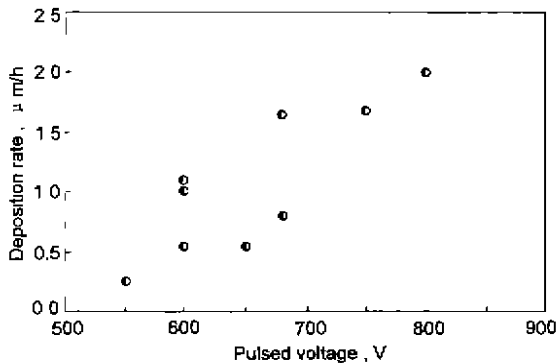


图 4 TiN 沉积速率与脉冲电压的关系曲线

Fig.4 Deposition rate of TiN coating vs pulsed voltage

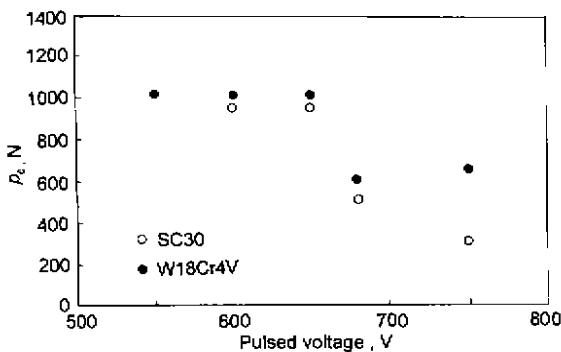


图 5 脉冲电压对 TiN 膜基结合力的影响

Fig.5 Effect of pulsed voltage on interfacial bonding strength of TiN coatings

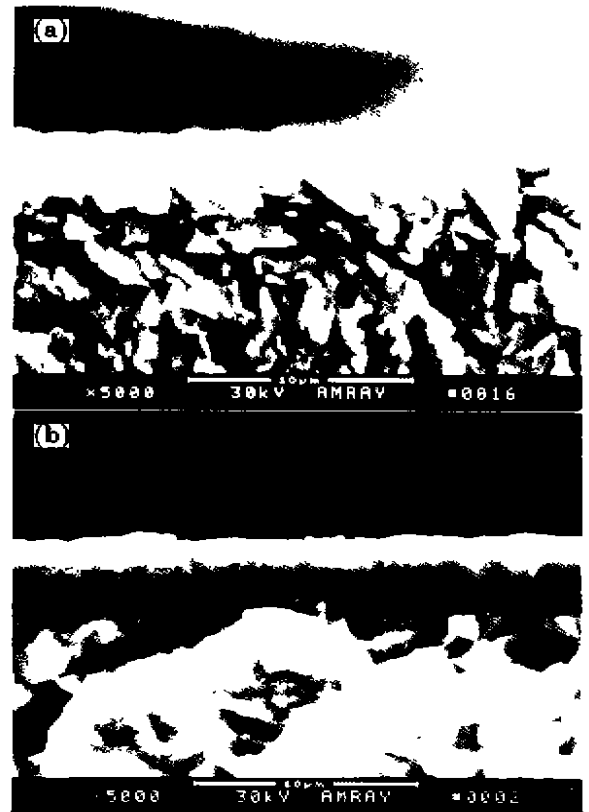


图 7 W18Cr4V 基体与 TiN 膜界面结合微观形貌 (SEM)

Fig.7 Cross-section micrographs of TiN coatings on W18Cr4V substrate at pulsed voltages of 650 V (a) and 750 V (b)

层可能是膜基结合力提高的关键原因。实验中还发现在膜厚(2—3 μm)和显微硬度(HV=2100—2200)相近时,750 V下形成的TiN膜脆性较大,而650 V下形成的TiN膜脆性较小,这显然与TiN晶粒的粗化有关。

图8为不同载荷压入时TiN膜的压痕形貌

2.3 讨论

膜基结合力是考核硬质膜使用性能的主要指标之一,影响因素众多,实验证实细化晶粒尺寸,可以减小膜层脆性,这有利于改善膜基界面结合强度,这种现象类似于块材料中的“细晶强化”效应,但膜基界面状态对结合力的影响更为重要。高脉冲电压下结合力迅速下降,其原因可能与界面处晶格失配有关。伪扩散层缓和了基材和TiN薄膜在晶体结构、力学性能上的差异,使其呈梯度延伸,故可改善膜基界

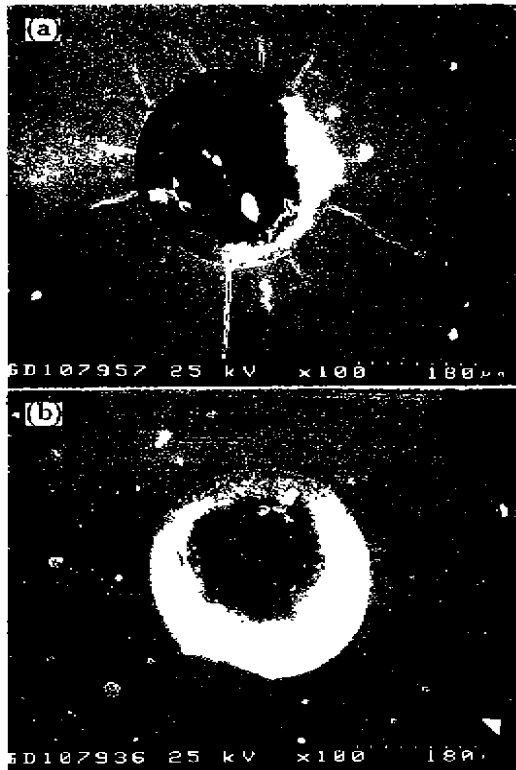


图8 脉冲电压幅值对TiN膜层脆性的影响

Fig.8 Effect of pulsed voltage values on brittleness of TiN coatings

(a) 750 V, 350 N, 3 μm (b) 650 V, 500 N, 2.3 μm

面结合力。伪扩散层的形成涉及复杂的物理化学过程,可能的机制是在较低电压(如小于650 V)时,如前所述在基材表面附近有大量 Ti^+ 和 N_2^+ 活性离子,在电场作用下这些离子和溅射原子的反冲注入将引起近表层的非扩散型混合,这种混合效果将有利于形成“伪扩散层”^[9]。超过某一脉冲电压(如650 V)后,由于TiN主要在气相中形成,然后降落到基材表面上沉积成膜,离子注入和溅射效应得以抑制,伪扩散层不易出现。

3 结论

(1) 随脉冲电压升高(550—750 V),TiN晶粒粗大,膜层的脆性增加,膜基结合力下降,但是沉积速率近似呈线性增加。

(2) 650 V以下沉积TiN时,膜基界面附近有伪扩散层出现,这对改善结合力有明显作用。

(3) 伪扩散层源于气氛中 Ti^+ 和 N_2^+ 活性离子的离子注入效应,超过650 V后,TiN主要在气相中形成,然后降落到基材表面沉积成膜,离子注入和溅射效应得以抑制。

参考文献

- [1] Leonhardt A L, Bartsch K, Endler I. *Surf Coat Technol*, 1995; 76-77: 225
- [2] Yan P X, Hui P, Zhun W G, Tan H S. *Surf Coat Technol*, 1998; 102: 175
- [3] Park J-R, Song Y K, Rie K T, Gebauer A. *Surf Coat Technol*, 1998; 98: 1329
- [4] Rie K T, Gebauer A, Woehle J. *Surf Coat Technol*, 1993; 60: 385
- [5] Mogensen K S, Mathiasen C, Eskildsen S S, Stori H, Bottiger J. *Surf Coat Technol*, 1998; 102: 35
- [6] Hiramatsu K, Ohnishi H, Takahama T, Yamanishi K. *J Vac Sci Technol*, 1996; A14: 1037
- [7] Mogensen K S, Thomsen N B, Eskildsen S S, Mathiasen C, Bottiger J. *Surf Coat Technol*, 1998; 99: 140
- [8] Xie F, Ma B T, He J W. *Chin J Heat Treat Met*, 1997; (1): 20
(谢飞, 马宝钊, 何家文. 金属热处理学报, 1997; (1): 20)
- [9] Xu B S, Zhu S H. *Theories and Technologies on Surface Engineering*. Beijing: National Defence Industry Press, 1999: 148, 222
(徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术. 北京: 国防工业出版社, 1999: 148, 222)