

电弧离子镀 TiN 薄膜中的缺陷及其形成原因*

史新伟¹, 邱万奇², 刘正义²

(1. 郑州大学 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052; 2. 华南理工大学 机械工程学院, 广东 广州 510641)

摘 要: 分析了电弧离子镀 (AIP) TiN 薄膜中的主要缺陷 - 熔滴、孔洞和疏松等。结果表明: 这些缺陷存在于晶内、晶界或者贯穿于整个薄膜; 缺陷的存在极大地影响了薄膜的性能; 缺陷密度与镀膜方法及具体的工艺参数有密切关系; 使用磁过滤器镀制薄膜可显著减少上述缺陷, 从而提高薄膜的各种性能。认为使用磁过滤器镀制 TiN 及其各种复合或多层薄膜是一种切实有效的方法, 是今后制备高性能 TiN 及其复合膜的发展方向, 另外, 缩短脉冲电弧在高值时的时间, 用人工来减少薄膜缺陷也是一种行之有效的方法。

关键词: 电弧离子镀; TiN 薄膜; 缺陷; 磁过滤器

中图分类号: TB43, TG115.21

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289-(2006)-01-0043-04

Defects in TiN Films Prepared by Arc Ion Plating and Their Formation Reasons

SHI Xin-wei¹, QIU Wan-qi², LIU Zheng-yi²

(1. Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, 2. College of Mechanical engineering, South Chian University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract: The defects of TiN films prepared by arc ion plating technique, like molten droplets, micropores, and porosity, are analyzed in this paper. The results show that these defects exist in crystal grains, on grain boundaries or throughout the whole film; These defects greatly affect the films' properties; The density of defects is related with the preparing technology and the specific deposition conditions. The application of magnetic filter can significantly reduce the above defects, so the properties of the films can be enhanced. Using the magnetic filter to deposit TiN films or multi-layered films is really a very good method, it can be considered a developing direction of preparing TiN films with good properties. In addition, shortening the time of pulsed arc at high value is another good way to reduce the defects of film.

Key words: arc ion plating; TiN thin film; defect ;magnetic filter

0 引 言

TiN涂层具有优异的物理、化学性能, 具有硬度高, 耐磨性好, 摩擦因数小(0.1~0.4)^[1~3]以及良好的化学相容性等优点, 是目前研究较多的薄膜材料之一^[4,5]。近十几年来, TiN作为最常见的表面改性机械功能膜, 已经广泛应用于刀具, 钻头, 模具等的表面改性, 使寿命提高^[6~8], 这一点已经在实践中得到验证。但是TiN薄膜中存在诸如熔滴(靶材液

滴沉积到基体上而形成) 孔洞、疏松以及缝隙等缺陷, 使其在工况较恶劣情况下的应用受到限制, 因而设法减少TiN膜中的缺陷, 提高其性能将具有重要的工业应用价值。Nitter及国内的黄美东^[9~12]等人详细研究了薄膜表面熔滴的形成, 并从理论进行了分析, 而对于薄膜中的其它缺陷则少有报道, 文中对AIP制备的TiN薄膜中的各种缺陷进行了较全面的回顾与总结, 这对于以后制备出高性能的TiN及其复合膜具有重要意义。同时还指出, 使用磁过滤器是减少薄膜中各种缺陷的一种切实有效的方法, 是今后制备高性能TiN及其复合膜的发展方向。

1 电弧离子镀 TiN 薄膜中缺陷的研究方法

收稿日期: 2005-12-21; 修回日期: 2006-01-20

基金项目: *广东省科技攻关计划项目资助(资助号 102 - B26650); 广东省自然科学基金重点项目资助(资助号 116 - B65130)

作者简介: 史新伟(1975-), 男(汉), 山东泰安人, 副教授, 博士。

目前研究薄膜中缺陷的方法通常是使用光学显微镜、扫描电镜以及透射电镜等。光学显微镜虽操作简单,但分辨率较低;透射电镜可以得到薄膜晶体内部缺陷较全面的信息,但制备样品相当繁琐;而扫描电镜制样简单,且分辨率可高达几万倍,因而目前研究薄膜中的缺陷最常用的方法是使用扫描电镜。

2 电弧离子镀 TiN 薄膜中的缺陷

2.1 熔滴

电弧离子镀的原理决定了其所制备的薄膜中必然存在熔滴,但电弧离子镀薄膜与使用磁过滤器制备的薄膜存在很大的差别,图 1 分别示出了电弧离子镀和使用磁过滤器镀 TiN 薄膜与 Ti 薄膜的表面形貌像。可见,电弧离子镀薄膜中,无论是 TiN 膜还是 Ti 膜,表面都存在较高密度的熔滴颗粒。

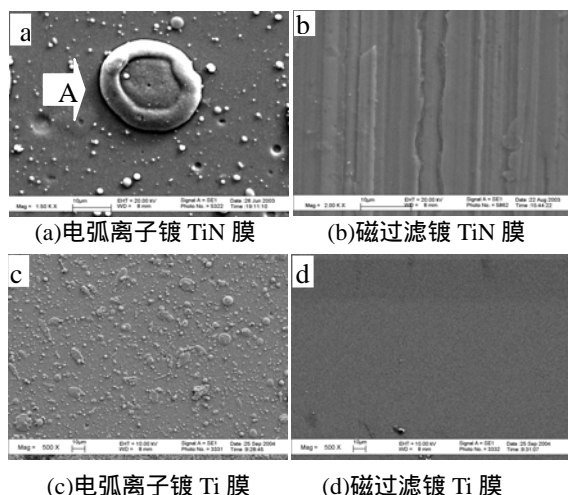


图 1 不同镀膜方式的 TiN 与 Ti 膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of TiN and Ti film prepared by different method

在电弧离子镀膜中,阴极弧源靶溅射出来的 Ti 液滴在从弧源靶飞行到基体(样品)的过程中,有些和其它粒子因发生碰撞而变小,有些仍然较大,这些 Ti 液滴到达基体表面凝固后形成熔滴颗粒。这些熔滴颗粒尺寸大小不一,包括 200 nm 以下的超细颗粒、200 ~ 1000 nm 的微纳米级颗粒和微米级颗粒(一般 1 μm 以上)。为了讨论方便,文中定义在 $\times 500$ 下观察薄膜表面,所能分辨出的点叫熔滴颗粒(Macroparticles),如果取人眼的分辨本领为 0.2 mm^[13],则最小熔滴颗粒的尺寸是 0.4 μm 。从图中 1(c)看出,熔滴颗粒尺寸大多在 0.4 ~ 5 μm 之间,而特大颗粒超过 10 μm (图中 1(a)中 A 箭头所示)。

使用磁过滤器制备的薄膜,其表面熔滴数量大大减少,表面光滑、干净。无论是在低倍(图 1(d))下,还是在较高倍数(图 1(b))下观察,薄膜表面熔滴颗粒都很少或几乎没有。

图 1 是 SEM 中电子束垂直于试样表面方向观察所拍照片。从特大颗粒来看,熔滴颗粒尺寸大于 10 μm ,如箭头“A”所指,SEM 立体感比较强,熔滴一般呈球状,中间有时会凹陷,这可能是由于液滴沉积到基体表面时,心部温度高,这些液滴的周边先冷却,心部在随后的冷却过程中发生收缩,形成图中所示的形状。放大观察薄膜表面的其它大熔滴颗粒,发现其形状也有一部分形状与其相似。

将样品台倾斜一个角度,从样品的断口观察 TiN 薄膜的表面形貌,如图 2 所示。可见薄膜表面布满的颗粒点多数是球形,也有一部分呈圆锥形。从能量角度看,呈球形的颗粒具有最低的能量,不易长大,也不会改变形状,处于稳定状态;而圆锥形的颗粒具有较高的能量,处于一种不稳定状态,在一定条件下会长大,并力求成为球形。

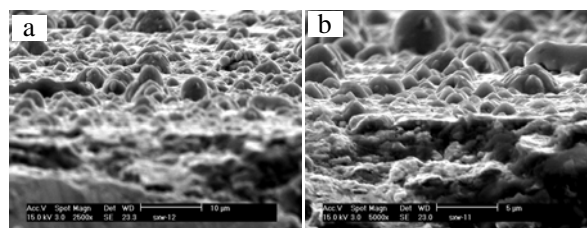


图 2 从断面观察薄膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of TiN film on cross section

从薄膜的横断面来观察薄膜中熔滴颗粒的形貌,如图 3 所示。

从图中可以看出电弧离子镀 TiN 薄膜的熔滴颗粒粗大,几个熔滴颗粒融合到一起,形成“一把香蕉”状的大熔滴颗粒(从正面看),而图 3(b)表面上的“山岭状”的熔滴颗粒就极有可能是这种“香蕉”状熔滴颗粒的顶部。这种大熔滴颗粒的形成,可能是由于电弧离子镀中 Ti 靶蒸发出的液滴数量较多,多个液滴在基体表面相遇,由于温度较高,互相之间融合成一个大的熔滴颗粒。相比而言,使用磁过滤器制备的薄膜中熔滴颗粒就较少(图 3(c)),而且没有出现几个液滴互相融合成一个大的熔滴颗粒的现象。从熔滴颗粒尺寸上看,使用磁过滤器后,熔滴颗粒尺寸也较小。这是由于使用磁过滤器后,大尺寸的 Ti 液滴被过滤到磁过滤器的弯管上,因而薄膜内熔滴颗粒少,由于磁过滤镀膜中, Ti 液滴从

阴极靶飞向基体的距离较长, Ti 液滴互相碰撞的几率增大, 碰撞过程中液滴尺寸会减小, 即使少数具有较高能量的 Ti 液滴到达基体, 在薄膜表面形成熔滴颗粒, 其尺寸也会大大减小。

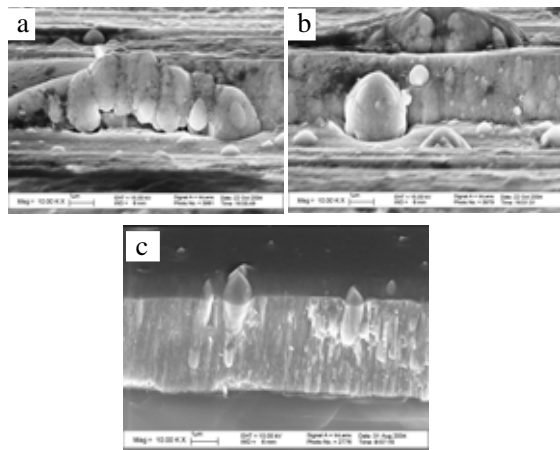


图 3 薄膜横断面上的熔滴颗粒形貌

Fig.3 Molten droplets morphologies of TiN film on cross section

2.2 孔洞

孔洞缺陷也是电弧离子镀薄膜中普遍存在的一种缺陷, 但是不同的镀膜方式和工艺条件所制备的薄膜, 其孔洞缺陷差别也很大。

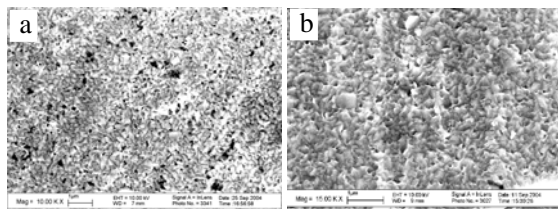


图 4 电弧离子镀 TiN 薄膜中的孔洞缺陷

Fig.4 Pore defects in TiN films deposited by arc ion plating

图 4(a)是电弧离子镀薄膜中的孔洞缺陷, 孔洞数量多, 且尺寸较大。几个孔洞结合在一起可能会形成大的孔洞—空洞。这些孔洞的形成主要是由于 TiN 薄膜柱状晶在生长的过程中存在竞争生长, 如果某个柱状晶停止生长, 在周围的发达的柱状晶包围之下, 而此处也不发生二次形核, 此处就有可能出现孔洞。

2.3 疏松和缝隙

图 5(a)中的箭头“ A ”和“ B ”分别示出了电弧离子镀 TiN 膜中的疏松和缝隙缺陷。

疏松缺陷的形成是由于某些柱状晶在生长过程中, 中止生长, 在其自由面上有二次形核, 生成细

小等轴晶, 由于周围发达的柱状晶遮挡, 等离子体的离子源供应不上, 在这种地方的结构不很致密, 形成疏松的缺陷; 而两柱状晶碰在一起, 局部地区形成缝隙, 在缝隙中没有二次形核, 形成长条形的缝隙。相比而言, 磁过滤镀 TiN 膜中的疏松和缝隙缺陷就少一些。

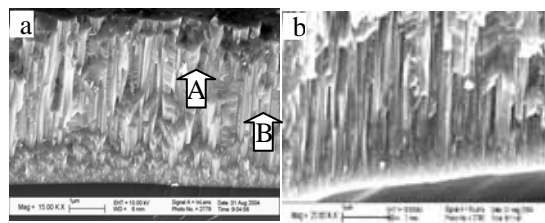


图 5 电弧离子镀 TiN 薄膜中的疏松与缝隙缺陷

Fig.5 Porosity and microcrack defects in TiN films by arc ion plating

3 讨论

由以上讨论分析可见, 无论是电弧离子镀还是使用磁过滤器, 所制备的薄膜中都存在熔滴颗粒、孔洞以及疏松和缝隙等缺陷。

薄膜表面的熔滴颗粒主要是 Ti 的液滴凝固后形成的, 造成在薄膜上出现硬度软点, 如果熔滴颗粒密度过大, 将导致薄膜的硬度下降、耐磨性降、摩擦因数增大。我们的研究中, 电弧离子镀 TiN 薄膜的硬度为 2 000 HV, 而使用磁过滤器镀制的 TiN 膜, 其硬度是 2 300 HV, 可见熔滴颗粒对硬度有一定的影响; 存在于薄膜内部的熔滴颗粒, 中断了薄膜生长的连续性, 使薄膜的内部缺陷增多, 在交变应力的复杂工作条件下, 这些颗粒边界往往过早开裂, 成为缺陷源, 使薄膜过早失效。

而薄膜中的孔洞、疏松和缝隙等缺陷, 不但降低了薄膜的硬度, 更重要的是当在腐蚀或氧化环境中使用时, 这些缺陷极易发生腐蚀, 成为腐蚀源, 使薄膜失效。

综合以上讨论可以看出, 磁过滤器在减少薄膜缺陷, 优化薄膜性能中具有重要作用。虽然磁过滤器的过滤效果还达不到 100 %, 但可通过调整工艺参数, 使磁过滤效果更佳。例如调整磁过滤器铜管电流、基体(样品)在磁过滤器弯管出口处的位置、阴极靶弧源电流、偏压以及沉积薄膜时基体(样品)的温度等工艺参数, 使制备的薄膜的缺陷数量最少, 甚至没有, 这样薄膜的总体性能才会提高, 因而使用磁过滤器是提高薄膜性能切实有效的一种方法, 是今后制备高性能 TiN 及其复合膜的发展方向。但由于磁过滤镀膜的沉

积速率较慢,因而在工业应用上受到一定的限制,如果能设法提高其生产效率,例如同时使用多个磁过滤靶,则其效率将会大大提高,从而使其在工业生产中能得到广泛的推广应用。另外,缩短脉冲电弧在高值时的时间,用人工来减少熔滴缺陷也是一种行之有效的方法,例如增大占空比也可以有效减少薄膜中的缺陷,尤其是对表面质量的改善,这一点国内的黄美东等人已经进行了研究^[14]。

4 结 语

对 AIP 薄膜中存在的各种缺陷进行回顾与总结,这对以后制备高性能的 TiN 及其复合薄膜具有重要意义。电弧离子镀薄膜中的缺陷主要是熔滴、孔洞、疏松及缝隙等,使用磁过滤器可显著减少这些缺陷,从而提高薄膜的综合性能,因而磁过滤器是今后制备高性能 TiN 及其复合膜的一种切实有效的方法,若能够提高磁过滤器的效率,将有可能在工业生产中得到推广应用。

参考文献:

- [1] 韩修训,阎鹏勋,阎逢元,等. 两种物理气相沉积氮化钛涂层的结构及摩擦性能研究 [J]. 摩擦学报, 2002, 22(3):175-179.
- [2] Shieu F S, Cheng L H, Sung YC, et al. Microstructure and coating properties of ion-plated TiN on type 304 stainless steel [J]. Thin Solid Films, 1998, 334:125.
- [3] Arnell R D, Colligon J S, Minnebaev K F, et al. The effect of nitrogen content on the structure and mechanical properties of TiN films produced by magnetron sputtering [J]. Vacuum, 1996, 47(5):425.
- [4] 杨巧勤,赵立华,赵南方,等. 硼含量对 Ti-B-N 纳米复合涂层显微结构与性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(5):278-281.
- [5] Pecz B, Frangis N, Logothetidis S, et al. Electron microscopy characterization of TiN films on Si, grown by d.c. reactive magnetron [J]. Thin Solid Film, 1995, 268: 57.
- [6] Tatsuya Matsue, Takao Hanabusa, Yasukazu Ikeuchi. The structure of TiN films deposited by arc ion plating [J]. Vacuum, 2002, 66:435.
- [7] Huang J H, Tsai Y P, Yu G P. Effect of processing parameters on the microstructure and mechanical properties of TiN films on stainless steel by HCD ion plating [J]. Thin solid films, 1999, 355-356:440.

- [8] 李恒德,肖纪美. 材料表面与界面 [M]. 北京:清华大学出版社, 1990: 103.
- [9] 黄美东,孙超,林国强,等. 偏压对电弧离子镀薄膜表面形貌的影响机理 [J]. 金属学报, 2003, 39(5):510-515.
- [10] Meidong Huang, Guoqiang Lin, Yanhui Zhao, et al. Macro-Particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (176):109-114.
- [11] Tore Nitter, Torsten K. Aslaksen, Frank Melands, et al. Levitation and dynamics of a collection of dust particles in a fully ionized plasma sheath [J]. IEEE trans plasm sci, 1994, 22(2):159-172.
- [12] Nitter T. Levitation of dust in rf and dc glow discharge [J]. Plasm sourc sci technol, 1996 (5):93-111.
- [13] 陈世朴,王永瑞. 金属电子显微分析 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1992:6.
- [14] 黄美东,孙超,董闯,等. 电弧离子镀中不同偏压模式对 TiN 薄膜表面形貌的影响 [J]. 真空(Vacuum), 2001, (3):36-38.

作者地址: 河南省郑州市大学北路 75 号 450052

郑州大学物理工程学院 E-mail: Shixw@zzu.edu.cn

Tel: 13526887125; (0371) 67767832

• 学术动态 •

第六届全国表面工程学术会议 今年 8 月将在兰州召开

第六届全国表面工程学术会议暨首届青年表面工程学术论坛将于 2006 年 8 月 11 日~14 日在兰州召开。会议主题: 节约型社会和循环经济中的表面工程。会议由中国机械工程学会表面工程分会主办, 中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室承办, 全国表面工程领域著名专家徐滨士院士和 薛群基院士为会议主席。会议将展示全国表面工程领域的最新研究成果, 并为相关领域学术交流提供重要的平台。征文范围: 表面工程对循环经济贡献研究、表面工程基础理论、表面工程新技术和新方法、涂层技术、电化学表面工程、物理气相沉积和化学气相沉积、三束表面改性、化学热处理、各种热喷涂技术、分子薄膜技术与微纳米制造、纳米表面工程、表面自修复技术、摩擦磨损和腐蚀防护、表面工程的典型工程应用、表面工程技术装备和检测技术等。联系方式: 会议组委会 <http://www.bmgc.licp.ac> Tel: (0931)4968018、(Fax)8277088; 学会秘书处(027) 83641631 征文投稿 E-mail: lihx@lzb.ac.cnT