

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.01.009

轴向磁场对电弧离子镀 TiN 薄膜组织结构及力学性能的影响^{*}

赵彦辉^a, 郭朝乾^b, 杨文进^b, 陈育秋^b, 肖金泉^b, 于宝海^a

(中国科学院金属研究所 a. 专用材料与器件研究部, b. 材料表面工程研究部, 沈阳 110016)

摘 要: 为了研究轴向磁场对薄膜结构及力学性能的影响规律, 采用电弧离子镀方法在高速钢基体上沉积了 TiN 薄膜, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、轮廓仪和纳米压痕仪考察了外加轴向磁场对薄膜化学成分、组织结构、硬度及弹性模量的影响。结果表明: 外加轴向磁场对 TiN 薄膜的组织结构及力学性能有明显影响。磁场强度越高, 薄膜表面颗粒及溅射坑越大, 薄膜表面粗糙度增大; 薄膜中 N 含量随着磁场强度增加而增大, 而 Ti 含量则显示出相反的趋势; 磁场对薄膜择优取向有明显影响, 随着磁场强度增加, 薄膜(111)取向增强, 而后逐渐转变为(220)择优; 薄膜硬度和弹性模量随着磁场强度增加先增加而后降低, 在磁场强度为 50 Gs 时分别达到最大值 28.4 GPa 与 415.4 GPa。

关键词: 电弧离子镀; 轴向磁场; TiN; 硬度

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)01-0056-06

Effects of Axial Magnetic Field on Microstructure and Mechanical Properties of TiN Films Deposited by Arc Ion Plating

ZHAO Yan-hui^a, GUO Chao-qian^b, YANG Wen-jin^b, CHEN Yu-qiu^b, XIAO Jin-quan^b, YU Bao-hai^a

(a. Specialized Materials and Devices Division, b. Surface Engineering of Materials Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract: In order to investigate the effects of an axial magnetic field on film structure and properties, TiN films were deposited on high-speed-steel (HSS) substrates by arc ion plating. The effects of the intensity of magnetic field on the chemical composition, microstructure, hardness and elastic modulus was investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), surface profiler and nanoindenter, respectively. The results show that: the axial magnetic field significantly affects the chemical composition, microstructure and mechanical properties of deposited TiN films. The higher the intensity of the magnetic field is, the bigger are the size of macroparticles, sputtering holes and surface roughness. The content of N in the TiN films increasing with the intensity of magnetic field and the content of Ti shows a reverse trend. The intensity of magnetic field puts much effects on the preferred orientation of the TiN films. With the increase of the intensity of magnetic field, the highly preferred orientation (111) is enhanced and then changes into preferred orientation (220). The hardness and elastic modulus of the films first increase and then decrease with the increase of the intensity of magnetic field. The maximum hardness is 28.4 GPa and the elastic modulus is 415.4 GPa, which obtained at the intensity of magnetic field is 50 Gs.

Keywords: arc ion plating; axial magnetic field; TiN; hardness

收稿日期: 2014-08-12; 修回日期: 2014-11-11; 基金项目: * 国家自然科学基金(51171197)

通讯作者: 赵彦辉(1973-), 男(汉), 副研究员, 博士; 研究方向: 金属材料表面改性及涂层; Tel: (024) 8397 8245; E-mail: yhzha@imr.ac.cn

网络出版日期: 2014-11-24 17:58; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20141126.1545.007.html>

引文格式: 赵彦辉, 郭朝乾, 杨文进, 等. 轴向磁场对电弧离子镀 TiN 薄膜组织结构及力学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 56-61. Zhao Y H, Guo C Q, Yang W J, et al. Effect of axial magnetic field on microstructure and mechanical properties of TiN films deposited by arc ion plating [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(1): 56-61.

0 引言

电弧离子镀是在真空环境下利用阴极靶材通过电弧放电产生金属等离子体,进而沉积到加载负偏压的工件上的薄膜技术。它具有离子能量高、沉积速度快、绕镀性好、膜与基体结合强度高,膜层致密性好等优点^[1],是离化率(约70%~80%)最高的离子镀形式,20世纪80年代就已得到了广泛的推广,已经在航空、航天、工具、装饰等领域获得了具体应用^[2]。但是在金属等离子体发射的同时,由于阴极弧斑具有很高的功率密度(10^{16} W/m²),一些金属大颗粒也伴随着等离子体一同喷射出来^[3-4],沉积到薄膜表面后形成了大颗粒污染。这些大颗粒不仅导致表面粗糙度增加而降低了薄膜的光泽,同时也严重恶化了薄膜的质量与性能^[5-6]。

为了消除大颗粒污染,人们发展了很多方法,其中最成功的是采用磁过滤技术^[6],尤其是弯管磁过滤技术^[7],该技术可以使薄膜表面大颗粒得到彻底去除,但是却使得沉积效率下降了很多,沉积效率大多仅在1%~20%范围内^[8]。与弯管磁过滤技术相比,直管磁过滤技术尽管对大颗粒的净化效果不如弯管磁过滤技术,但由于其结构相对简单且沉积效率有明显改善,仍引起了人们的广泛关注。

需要指出的是,在一般磁过滤技术中所采用的轴向磁场强度较低(多在300Gs以下),由于质量较大的离子在磁场中的拉莫尔回转半径可能会超过过滤管直径,造成离子过早沉积到管壁上而使得沉积效率下降^[9]。而采用较高磁场强度时,磁场与电弧等离子体交互作用可有效提高离子能量、离子电荷状态及密度,这会对所沉积薄膜的组织结构及性能产生较大影响。为此,文中采用电弧离子镀制备了TiN薄膜,着重考察了不同磁场强度(0~600Gs)对薄膜组织结构及力学性能的影响。

1 试验与方法

采用自行研制的直管磁过滤电弧离子镀设备,所用靶材为高纯钛靶。试验所用基体材料为W18Cr4V高速钢,样品经研磨、镜面抛光并在无水酒精中超声清洗,后经吹干后置于工件台上。靶材与基体之间的距离为300mm。高速钢样品装炉后,抽真空至背底真空度 5×10^{-3} Pa。在沉

积之前,将基体加热至200℃后通入氩气,气压为0.5Pa,基体脉冲负偏压-600V、占空比50%进行离子轰击清洗3min。后开启钛弧靶,弧流为75A,进行钛离子轰击清洗。调整脉冲负偏压为-300V,占空比为30%,保持钛电弧靶参数,进行钛打底层1min,随后通入氮气,气压为0.5Pa,开始制备TiN薄膜。在氮气通入的同时,给电磁线圈通电,调整样品处的磁场强度分别为0、50、100、150、300及600Gs。在沉积过程中,弧流保持在75A,脉冲负偏压为-300V,占空比为30%,沉积时间均为30min,沉积温度在300~330℃范围内。样品在炉内随着工件台的中心轴进行转动,从而提高镀膜均匀性。

利用ESCALAB250表面分析系统(XPS)测定薄膜成分,在分析前采用2kV氩离子进行溅射10min,以消除表面氧化层的影响;采用S-3400N扫描电子显微镜(SEM)测试薄膜表面形貌;采用Alpha-Step IQ接触式表面形貌分析仪测试薄膜表面粗糙度;采用日本岛津D/Max-2500PC型X射线衍射仪(采用Cu-K α 射线源)测试薄膜结构;采用Agilent公司G20纳米压痕仪测试薄膜硬度和弹性模量,压入最大载荷为20mN,压入深度不超过薄膜厚度的1/10。每个样品至少在10个不同位置进行测试,硬度取平均值。

2 结果及分析

2.1 薄膜形貌及化学成分

图1为不同磁场强度时TiN薄膜的表面形貌。图1(a)为无磁场时TiN薄膜的表面形貌,从图中可以看出,薄膜表面存在较多的颗粒与针状的孔洞,而且有少量棒状颗粒。随着磁场强度的增加,如图1(b)(c)(d)所示,薄膜表面颗粒数量有所减少,而孔洞尤其是较大尺寸的孔洞数量增加。从以上结果可以看出,直管磁过滤技术并不能完全去除薄膜表面大颗粒,而是随着磁场强度的增加,薄膜表面颗粒数量有所减少。

在薄膜沉积过程中,离子、电子及大颗粒会受到电场、磁场及重力场的共同作用,但是由于它们荷质比不同,在3种场中的行为也会不同。电子或离子在电场中会受到电场力的作用而发生在电场力方向上的加速或减速;大颗粒由于带弱负电而受到电场力的作用较小。电子和离子在磁场中会受到洛伦兹力的作用而发生螺旋运

动,这样会促进带电粒子与中性粒子或反应气体的碰撞而使得离化率增加;大颗粒由于带弱负电且质量较大,所受磁场的影响较小。由于离子和电子质量较小,且它们的运动方向多与重力场方向垂直,因此离子和电子所受重力场的影响较小;而尺寸越大的大颗粒则会受到重力场的影响越大,有可能从基体表面滑落,进而对薄膜表面

大颗粒净化有积极作用。

图2给出了磁场强度为0 Gs与600 Gs时的横截面形貌,从图可以看出薄膜较为致密,无明显缺陷。从图可以计算出薄膜的厚度,分别为 $2.43\ \mu\text{m}$ 与 $3.75\ \mu\text{m}$ 。其它参数所沉积薄膜的横截面形貌基本与该图类似,其薄膜厚度随着磁场强度增加而增加(50~300 Gs时薄膜厚度分别为

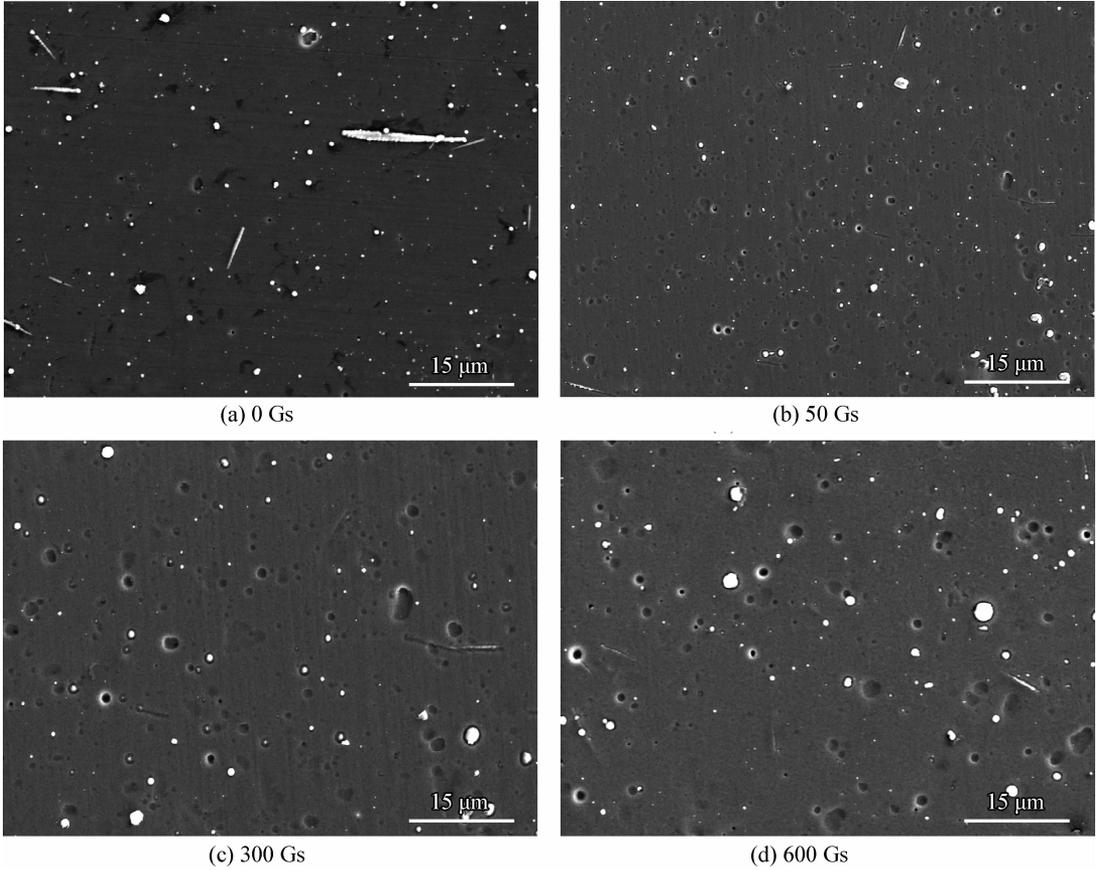


图1 不同磁场强度时 TiN 薄膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of the TiN films under different magnetic field intensities

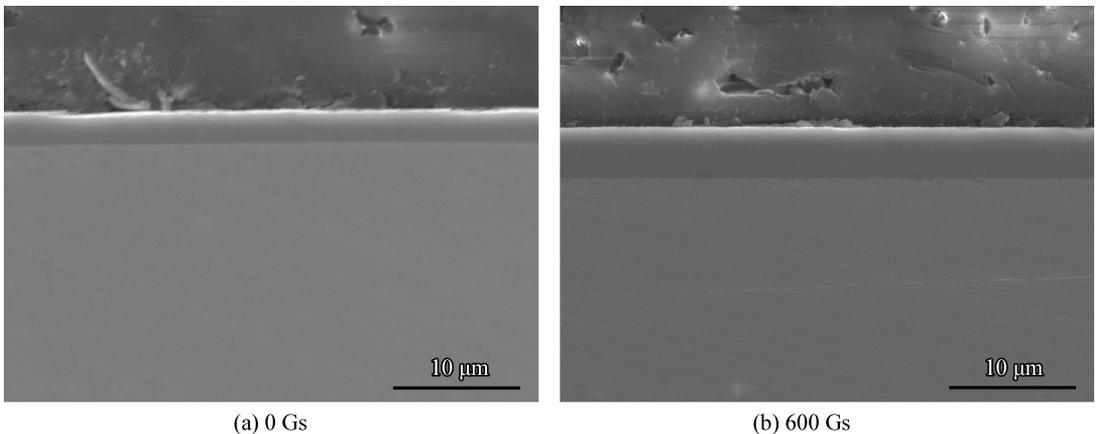


图2 不同磁场强度时 TiN 薄膜的横截面形貌

Fig.2 Cross section morphologies of the TiN films under different magnetic field intensities

3.37、3.45、3.53 及 3.62 μm)。这说明薄膜沉积速率随着磁场强度的增加而增大,这与磁场强度的增加使得等离子体被聚焦而使得离子密度增加有关。

薄膜表面的颗粒是由阴极表面电弧放电时随着等离子体一起喷射出来而后沉积到基体表面而形成的,但随着轴向磁场强度的增加,从阴极靶材表面发射出的等离子体及颗粒在磁场的作用下加速轰击薄膜表面,造成较小尺寸的颗粒比较容易被轰击溅射掉,较大尺寸的颗粒较难被轰击掉,因而薄膜表面最终出现较大的颗粒。而较大孔洞的形成原因则是由于在薄膜沉积过程中,大颗粒从薄膜表面脱落后留下的孔洞。表 1 给出了不同磁场强度时 TiN 薄膜的表面粗糙度,发现随着磁场强度的增加,薄膜的表面粗糙度增大,这与薄膜表面大颗粒及孔洞的增加有关。

表 1 不同磁场强度时 TiN 薄膜的化学成分和表面粗糙度
Table 1 Chemical composition and surface roughness of the TiN films under different magnetic field intensities

Magnetic field intensity/Gs	Ti/%	N/%	Ratio of N and Ti	Ra/ μm
0	47.90	52.10	1.088	0.07
50	45.94	54.06	1.177	0.12
100	45.89	54.11	1.179	0.13
150	45.81	54.19	1.183	0.13
300	45.72	54.27	1.187	0.14
600	45.64	54.36	1.191	0.17

表 1 还给出了不同磁场强度时 TiN 薄膜的化学成分(原子数分数)。可以看出随着磁场强度的增加,薄膜中 N 的原子数分数逐渐增大,而 Ti 的原子数分数逐渐减小,且不同磁场时薄膜中 N 含量均高于 Ti 含量。为了了解薄膜的化学剂量比,我们将 N/Ti 比值也列于表 1 中。可以看出 N/Ti 比值随着磁场强度的增加逐渐增大。对于等离子体沉积而言,薄膜的化学剂量比对其物理及力学性能有着重要影响^[8]。由于电弧离子镀具有较高的离化率和等离子体密度,当有外加磁场时,在磁场的作用下电子和离子回旋运动加剧,与氮气分子碰撞几率增加,导致氮气分子电离成为氮离子^[9-10],这与无磁场作用时等离子体中无氮气分子发生电离有着明显差异。而随着

磁场强度的增加,更多的氮气分子被离化成 N 离子,进一步促进了 N 在薄膜表面的吸附系数^[11],从而最终导致薄膜中 N 含量增加。

2.2 薄膜结构

图 3 为不同磁场强度时 TiN 薄膜的 XRD 图谱。XRD 图谱表明,薄膜中均为 B1-NaCl 类型的面心立方 TiN 相,但是随着磁场强度的变化,薄膜的择优取向发生了明显改变。在无磁场时薄膜出现明显的 TiN(111)择优取向,而随着磁场强度的增加,在磁场强度为 50 Gs 时 TiN(111)择优取向更加明显,这与 Yoon J S 和 Han J G^[9]得到的结果一致。他们在磁过滤电弧离子镀中采用一个轴向磁场来增强沉积 TiN 薄膜,在磁场强度为 60 Gs 与 150 Gs 时 TiN(111)择优取向明显增强。随着磁场强度进一步增加,(111)峰的强度逐渐降低,而(220)峰的强度逐渐增加。物理气相沉积时薄膜生长过程中择优取向的形成可由热力学和动力学效应来解释^[12-13]。热力学效应主要是表面能和应变能的最小化,对于面心立方结构的 TiN 而言,(200)面具有最低表面能,而(111)面具有最低应变能^[14]。在无磁场或低磁场强度(低于 100 Gs)时,电弧等离子体的离子能量随着磁场强度有所提高,这有助于应变能的增加^[15],系统的能量主要由应变能控制,因此出现(111)面择优取向。而在较高磁场强度(150~600 Gs)时,随着磁场强度的增加,离子能量和离子密度明显提高,离子对薄膜表面的轰击溅射效应(离子沟道效应)明显增强,动力学效应逐渐起作用。动力学效应主要与不同晶面的择优溅射

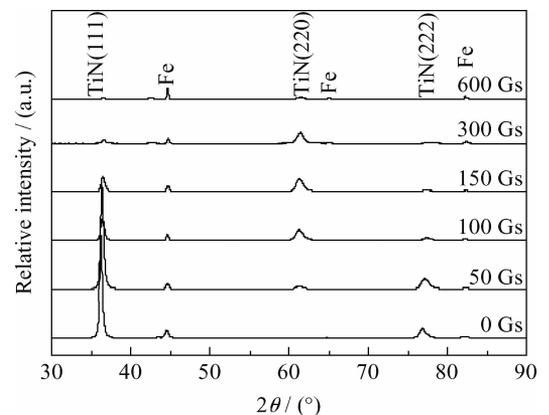


图 3 不同磁场强度时 TiN 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the TiN films under different magnetic field intensities

有关,不同的晶面具有不同的溅射率,其中(220)面具有最低的溅射率^[16],因此在较高磁场强度时,薄膜择优取向为(220)面。

从XRD图谱可以看出,无磁场时TiN薄膜(111)峰的衍射角为 36.14° ,而随着磁场强度的增加,在磁场强度为50Gs时对应的衍射角为 36.28° ,在磁场强度增加至150Gs时对应的衍射角为 36.32° ,进一步增加至600Gs时为 36.59° 。而TiN薄膜(220)峰的衍射角变化趋势与(111)基本相同,随着磁场强度的增加而逐渐向右偏移。而标准TiN相(No. 38-1420)(111)面的峰位为 36.663° ,根据布拉格衍射方程,衍射角向右偏移说明其对应的晶面间距逐渐减小,与标准的TiN相晶面间距之差逐渐减小。而薄膜晶面间距与标准TiN的晶面间距之差反应了薄膜的残余应力情况,二者之差越小,则薄膜残余应力应越小。这是因为随着磁场强度的增加,离子能量和离子密度增加,较强的离子轰击使得薄膜微区发生级联碰撞而使得残余应力得到一定程度的释放^[17],薄膜的残余应力降低。

从XRD图谱可以粗略估算薄膜的晶粒尺寸,可由谢乐公式进行估算^[18]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

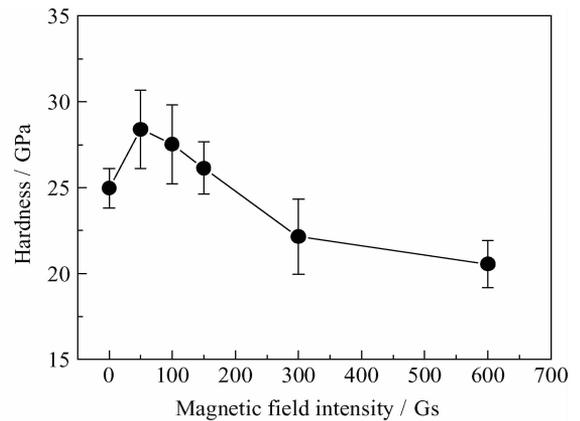
其中 D 是平均晶粒尺寸, λ 是X射线的波长, $\lambda=0.154156\text{ nm}$, θ 是布拉格衍射角, B 是薄膜衍射峰的半高宽(FWHM)。当磁场强度为0Gs时,TiN薄膜晶粒尺寸为20.84nm;随着磁场强度增加至50Gs时晶粒尺寸为18.09nm;而随着磁场强度从100Gs增加至600Gs时,晶粒尺寸分别为15.96、16.89、14.79及16.48nm。可以看出随着磁场强度的增加,薄膜的晶粒尺寸基本呈减少的趋势。这与离子轰击造成的形核有关,随着磁场强度的增加,轰击薄膜表面的离子能量和离子流量也随着增大,进一步促进了薄膜中的形核,从而促进了晶粒尺寸的降低。

2.3 薄膜硬度及弹性模量

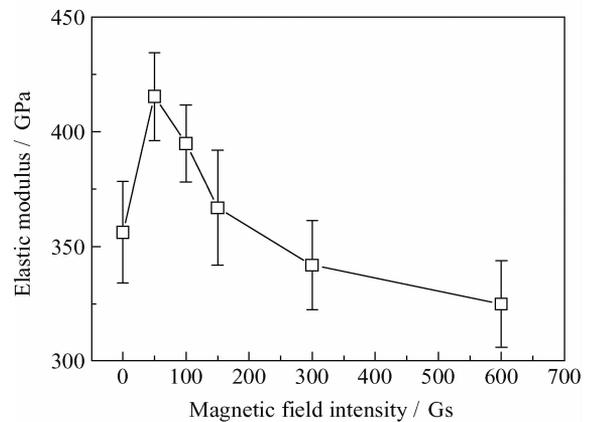
文中TiN薄膜的硬度和弹性模量采用Oliver和Pharr^[19]的方法进行测试。不同磁场强度时TiN薄膜的硬度变化曲线如图4(a)所示,硬度在磁场强度为0时达25GPa,随着磁场强度的增加硬度先增加,在磁场强度为50Gs时达到最大值28.4GPa,而后随着磁场强度的增加逐渐降

低。弹性模量的变化趋势与硬度基本一致,如图4(b)所示。

在磁场强度为50Gs时高的硬度可能与TiN(111)面强的择优取向有关,因为(111)具有最高的原子密度^[20]。这与Yoon JS和Han JG^[9]的结果类似,他们在磁过滤电弧离子镀中采用一个轴向磁场来增强沉积TiN薄膜,在磁场强度为150Gs时TiN薄膜硬度由20GPa提高到了25GPa,且薄膜具有明显的(111)择优取向。在更高的磁场强度时,硬度随着磁场强度增加而降低,这可能与较高磁场强度时高离子能量对薄膜表面的轰击效应有关,高能离子轰击可造成薄膜内部较多的辐照损伤^[21],而且还会发生塑性变形而使得应力得到一定程度的释放^[22],从而使得硬度降低。



(a) Hardness



(b) Elastic modulus

图4 TiN薄膜硬度和弹性模量随磁场强度的变化曲线
Fig. 4 Hardness and elastic modulus of the TiN films as a function of the magnetic field intensities

3 结论

(1) 采用轴向磁场增强电弧离子镀技术并通

过改变磁场强度在高速钢基体上制备了 TiN 薄膜,随着磁场强度的增加,薄膜表面颗粒及溅射坑尺寸变大,表面粗糙度增加。TiN 薄膜中 N 含量均高于 Ti 含量,且 N 含量及 N/Ti 比值随着磁场强度的增加而逐渐增大。

(2) 磁场强度为 50 Gs 时,薄膜呈现明显的(111)择优取向,随着磁场强度的增加,(111)衍射峰强度逐渐降低而(220)衍射峰强度增加。薄膜硬度和弹性模量随着磁场强度的增加先增加而后降低,在磁场强度为 50 Gs 时分别达到最大值 28.4 GPa 与 415.4 GPa,硬度最高值与(111)面强的择优取向有关。

参考文献

- [1] Vyskocil J, Musil J. Arc evaporation of hard coatings: process and film properties [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1990, 43-44(1): 299-311.
- [2] Boxman R L, Zhitomirsky V N. Vacuum arc deposition devices [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(2): 021101-021101-15.
- [3] Boxman R L, Goldsmith S. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: generation, transport and control [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1992, 52(1): 39-50.
- [4] Takikawa H, Tanoue H. Review of cathodic arc deposition for preparing droplet-free thin films [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2007, 35(4): 992-997.
- [5] Zhao Y H, Lin G Q, Xiao J Q, et al. Synthesis of titanium nitride thin films deposited by a new shielded arc ion plating [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(13): 5694-7.
- [6] Martin P J, Bendavid A. The filtered arc process and materials deposition [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 142-144: 7-10.
- [7] Aksenov I I, Belous V A, Padalka V G, et al. Transport of plasma streams in a curvilinear plasma-optics system [J]. *Journal of Plasma Physics*, 1978, 4: 425-428.
- [8] Sanders D M, Anders A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 133-134: 78-90.
- [9] Yoon J S, Han J G. The ion current density and spectroscopic study in a straight magnetic filtering arc deposition system [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1997, 94-95: 201-206.
- [10] Schneider J M, Anders A, Yushkov Yu G. Magnetic-field-dependent plasma composition of a pulsed aluminum arc in an oxygen ambient [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78: 150-152.
- [11] David M Sanders, André Anders. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 133-134: 78-90.
- [12] Thompson C V, Carel R. Texture development in polycrystalline thin films [J]. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 1995, 32: 211-219.
- [13] Petrov I, Barna P, Hultman L, et al. Microstructural evolution during film growth [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2003, 21: S117-S128.
- [14] Jiménez H, Restrepo E, Devia A. Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(3/4): 1594-1601.
- [15] Rodil S E, Olaya J J, Muhl S, et al. The influence of the magnetic field configuration on plasma parameters and microstructure of niobium nitride films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(13): 6117-21.
- [16] Zhao J P, Wang X, Shi T S, et al. Evolution of the texture of TiN films prepared by filtered arc deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(12): 9399-401.
- [17] Martin P J, Bendavid A, Kinder T J, et al. The deposition of TiN thin films by nitrogen ion assisted deposition of Ti from a filtered cathodic arc source [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1996, 86-87: 271-278.
- [18] Cullity B D, Stock S R. *Element of X-ray diffraction* [M]. New Jersey: Prentice Hall, 2001, 170.
- [19] Oliver W C, Pharr G M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564-80.
- [20] Biely A V, Kheyrandish H, Colligon J S. Comparison of TiN films produced by reactive d. c. sputtering and ion-assisted deposition [J]. *Thin Solid Films*, 1991, 200(2): 283-291.
- [21] Kim I, Jiao L, Khatkhatay F, et al. Size-dependent radiation tolerance in ion irradiated TiN/AlN nanolayer films [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 441(1/2/3): 47-53.
- [22] Martin P J, Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 394(1/2): 1-14.