负偏压对低温沉积 TiN 薄膜表面性能的影响

白秀琴^{1,2},李 健¹

(1. 武汉材料保护研究所,湖北 武汉 430030; 2. 武汉理工大学 可靠性工程研究所,湖北 武汉 430063)

摘 要:研究了在低温磁控溅射沉积 TiN 薄膜过程中,负偏压对基体温度、薄膜表面性能、薄膜与基体界面结合强度以及摩擦学性能的影响。研究结果表明,加负偏压条件下,明显提高基体温度,有益于晶粒细化,提高硬度,改善色泽,提高 TiN/基体的界面结合强度,但会引起表面轻微的粗糙化;摩擦学试验表明,负偏压对低温磁控溅射 TiN 薄膜及其摩擦副的摩擦磨损性能的影响较明显。

关键词:低温; 磁控溅射; 负偏压; TiN 薄膜

中图分类号:TB747 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2005)05-0020-04

Effect of Negative Bias Voltage on the Surface Properties of Low Temperature Deposition TiN Films

BAI Xiu-qin^{1.2}, LI Jian¹,

(1. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030; 2. Reliability Engineering Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China)

Abstract: A series of experiments were conducted to study the effects of negative bias voltage on substrate temperature, surface properties of the film, adhesive strength with the substrate, and tribological properties of the film during the preparation of TiN film using low-temperature magnetic sputtering technology. Experimental results showed that the negative bias voltage exhibits an important influence on the properties of TiN film. The addition of negative bias voltage resulted in a significant increase of substrate temperature, decrease of grain size , increase of hardness, improvement of luster, and increase of adhesive strength. In addition, the negative bias voltage resulted also in a negative influence, that is, the rougher film surface. Accordingly, it showed a great effect on the wear properties of the TiN film.

Key words: low temperature; magnetic sputtering; negative bias voltage; TiN film

0 引 言

磁控溅射具有可将等离子体约束于靶的附近, 对基体轰击作用小的特点,这对希望减少基体损 伤,降低沉积温度的应用场合来说是有利的。但在 某些场合下,又希望保持适度的离子对基体的轰击 效应,达到改善薄膜微观组织与性能的目的。实现 离子的轰击可以用外加离子源,此时轰击离子的种 类、能量、密度可以独立调节,然而,离子运动方 向大多不垂直于基体表面,使得离子轰击效应变差。 另一种实现离子轰击的方法是在基体上施加负偏 压,此法方便易行,不需另加设备,得到广泛应用。

文中以目前国内外机械加工行业广泛应用的 硬质 TiN 薄膜为例,分析磁控溅射过程中,负偏压

收稿日期:2005-07-05;修回日期:2005-09-05 作者简介:白秀琴(1976-),女(汉),江西临川人,讲师,博士生。

对低温沉积薄膜表面状态及其摩擦学性能的影响。

1 试验方法

TiN 薄膜的制取用德国LEYBOLD 公司的 Z400 射频磁控溅射设备。通过对衬底施加负偏压 吸引等离子体中的部分阳离子对衬底轰击,从而在 GCr15轴承钢(淬火+低温回火,硬度60 HRC)基体上 沉积TiN 薄膜。沉积薄膜之前,基体经240#金相砂 纸研磨并在平面磨床上按表面粗糙度Ra为0.32 μm 磨削后,将GCr15基体用乙醇超声波清洗10 min, 烘干后送入真空室。镀膜时,所用阴极靶为高纯Ti 靶(纯度为99.999 %),溅射工作气体为氩气,反 应气体为氮气,用质量流量计来控制其流量,真空 室本底真空度为10⁴ Pa,工作气压为10⁻¹ Pa。TiN 薄 膜的沉积工艺过程为:人工清洗、阳极刻蚀(-1 200 V, 10 min)、沉积Ti(氩气流量为2×10⁻⁶ kg/s, V_{DC}=180 V)、沉积TiN (氩气流量为2×10⁻⁶kg/s,氮 气流量为4×10⁻⁸kg/s,V_{DC}=180 V,U_{bias}=-30 V, 100~120 min),沉积过程中基体温度<140 ℃,沉 积时基体偏压选-30 V是因为基体偏压不足或过 大都不好,前者降低了膜层与基体的附着力,后者 使膜层表面粗糙度增高。

磁控溅射TiN 薄膜与基体的界面结合强度采 用压痕法进行测试,实验时,选用洛氏硬度计压头, 其尖端夹角为120°,尖端曲率半径为0.2 mm ,压 头前端是一扇形球体,在一定载荷下逐级加载使压 头在薄膜表面形成压痕,加载时间为30 s。在金相 显微镜下放大100倍观察压痕并在400倍下检查压 痕周围有无薄膜剥落或形成环状裂纹。随着载荷增 大,压痕由小变大,当载荷大于临界载荷后,在圆形 压痕周围出现放射状环形裂纹,而且环状裂纹直径 随载荷的继续增加而增大。在显微镜下读取压痕直 径和环形裂纹直径以及临界载荷值和其他有关参 数,计算涂层与基体的界面结合力^[1]。

用专门设计的镍铬镍硅型热电偶装置对基体 在沉积过程中的温度进行测定。热电偶经密封孔进 入真空室内,放置在基体上,热电势用HM8011数 字式毫伏计测量,精度0.01 mV。采用显微硬度计 测定TiN薄膜的维氏硬度。薄膜的表面形貌用JSM -820型扫描电子显微镜(SEM)来观察。

摩擦磨损性能在 SST-ST 销盘式摩擦磨损试 验机上测定,SST 型销盘试验机采用高精度涡流差 动式位移传感器测定摩擦副的磨损随试验时间的 变化规律。摩擦因数、线性磨损量、摩擦温升等数 据的动态采集和处理由武汉材料保护研究所研制 的"SST-ST 计算机数据处理系统"进行。对偶件分 别为 GCr15 轴承钢球 (\$\phi\$) 标准件及陶瓷球 (\$\phi\$), 试验条件为: 正压力 20 N,转速 100 r/min,测摩 擦副磨损性能试验时间为 30 min、测摩擦因数时试 验时间为 100 min,试验用润滑介质为普通机械油 N32,每次试验 100 ml,试验过程均在室温条件下 完成。

磨损量测量采用在线摩擦副线性磨损量测量 和球试样磨斑直径测量相结合的方法。

在线摩擦副线性磨损量 Wl 测量由位移传感器 和SST-ST数据处理系统自动完成,测量精度0.1 μm。 球试样的磨损体积:

$$Wv = \frac{1}{6}\pi h \left(3r^{2} + h^{2}\right) = \frac{1}{3}\pi \left\{R - \sqrt{\left(R^{2} - r^{2}\right)}\right\} \left\{r^{2} + R2 + R\sqrt{\left(R^{2} - r^{2}\right)}\right\}$$

球试样的磨损直径 r 可由显微镜读出,精度: ±1 μm。

2 结果与讨论

2.1 负偏压对基体温度的影响

由图1可见,正常溅射沉积TiN过程中,基体温 度随射频溅射时间增加而略有增加;加负偏压条件 下,基体温度有明显提高。这是因为当基体被施加 负偏压时,等离子体中的离子在工件负偏压的吸引 下高速到达基体表面。到达基体表面时,离子轰击基 体,并将从电场中获得的能量传递给基体,使基体 迅速升到高温。



Fig.1 The relationship between deposition time and substrate temperature

在本设备条件下溅射沉积 TiN 薄膜,有偏压时基体温度低于 140 ℃,无偏压时基体温度低于 100 ℃。

2.2 负偏压对薄膜表面性能的影响

在磁控溅射沉积过程中,负偏压在合成化合物 并改进镀层结构和性能上起着基本作用,这是已经 得到公认的^[2-9]。在低温磁控溅射沉积硬质耐磨层 工艺中,由于低温的特殊要求,负偏压的影响也有 些特殊性。

2.2.1 提高硬度、细化晶粒

在溅射沉积过程中对工件引入负偏压,实质是 在薄膜生长过程中,让膜层暴露在离子轰击之下, 从而使成膜过程受到一定影响。首先,晶粒尺寸会 随离子能量的增加而减小,这是由于高能量轰击在 基体表面产生更多的缺陷,优先成核部位数目增加,导致晶粒尺寸减少。另外,离子轰击会使迁移 率较高的那些吸附原子被优先溅射掉,这也是造成 晶粒尺寸较小的原因。

根据霍尔—佩齐公式,由于负偏压产生晶粒细 化,也会导致沉积层硬度提高。

由图 2 可见, 低温磁控溅射 TiN 层在有无负偏 压条件下的硬度值的影响, 对于符合化学计量的 TiN 层而言, 在有负偏压条件下具有较高的硬度。



图 2 氮气流量在有、无负偏压条件下对 TiN 镀层硬度的 影响

Fig.2 The influence of Nitrogen flux on the hardness of TiN film with/without negative bias voltage

2.2.2 影响色泽

负偏压引起离子对基体的轰击作用会提高基体温 度,为保证"低温沉积"过程的实现,本研究严格将 负偏压控制在-20~-50 V 以内,尽管如此,基体 温度还是有所上升,从而增加沉积过程中氮的解 吸,使 N/Ti 比下降。因此,在有负偏压条件下, 符合化学计量的 TiN 要求较高的氮气流量,即在较 高氮气分压下获得金黄色 TiN 层,而在无负偏压条 件下,当含氮量偏高时,TiN 层色泽开始偏红(见 图 3)。同时可见,在有负偏压条件下,由于能量 的缘故,TiN 层较为光亮,在无负偏压条件下,TiN





Fig.3 The effect of nitrogen flux and negative bias voltage on the color of TiN film

层较为灰暗,缺乏光泽。

2.2.3 影响表面形貌

负偏压导致的基体溅射效应使精加工的原始 表面发生一定程度的粗化。直接的感觉是手在被处 理件表面上摩擦不如无负偏压时光滑。表面形貌分 析显示,有负偏压情况下的沉积层表面上有许多小 颗粒(见图4),但比无偏压时致密性好。这主要 是带电粒子对薄膜表面的轰击提高了原子在薄膜 表面扩散和参与化学反应的能力,从而提高薄膜的 成膜能力和致密度。



图 4 有、无负偏压条件下沉积层表面形貌对比

Fig.4 The comparison of surface topography of TiN film with/without negative bias voltage

2.3 负偏压对结合强度的影响

薄膜与基体的界面结合强度是薄膜最重要的 性能之一,界面结合强度的好坏直接影响薄膜的实 际使用效果和被处理件的工作可靠性,表1为TiN 层和基体 GCr15 的结合强度值。可见有负偏压的界 面结合强度要优于无负偏压的界面结合强度。这是 因为,当对基体施加负偏压时,就增加了沉积粒子 的离子数量及能量,使基体表面轰击、搅拌和注入 作用增强,促进伪扩散型过渡区的形成与宽化,从 而使膜与基体结合力增加。

表1 负偏压对界面结合强度的影响

Table1 The effect of negative bias voltage on the adhesive strength of TiN film

序号	负偏 压/V	压痕 半径 /μm	环裂 半径 /μm	临界 载荷 /N	结合强 度 A*/ (N/mm ²)	结合强 度 B*/ (N/mm ²)
1	-30	60	72.5	62.5	1233.21	2475
2	0	55	65	52.6	1156.02	2005

注:*结合强度A基于赫兹接触,B基于文献[10]。

3 负偏压对 TiN 薄膜摩擦学性能的影响

磁控溅射过程中负偏压有助于提高附着强度, 改善沉积层组织,但由于负偏压对基体的溅射作 用,使得沉积层的化学组成和结构发生一些变化, 因而会影响沉积层的摩擦学性能。图 5 是两种低温 TiN 薄膜与陶瓷球组成摩擦副时的磨损性能,反应 出负偏压对 TiN 沉积层本身耐磨性的影响,由于 陶瓷球本身几乎无磨损,所以摩擦副的线性磨损量 WI 实质代表的是 TiN 沉积层的磨损量。由图 5 可 见,负偏压的作用,提高了 TiN 沉积层与陶瓷材 料组成摩擦副时 TiN 的耐磨性。图 6 是负偏压对 摩擦副摩擦学性能的影响,由图6可见,在负偏压 作用下生成的 TiN 沉积层与 GCr15 钢球组成摩擦 副时,摩擦因数和摩擦副的磨损都略有增大,分别 增大了6%和15%。由于在与GCr15钢球配副时, TiN 本身磨损极小,摩擦副的磨损量主要是配副件 GCr15 钢球磨损量的反映。由图 7 还可以看出摩擦 因数都随摩擦试验时间的增加而减小;有偏压的 TiN 沉积层的初始摩擦因数较高,但下降较快,并 趋于平稳。这说明,在主要要求 TiN 薄膜耐磨时, 可以利用负偏压溅射沉积;在主要要求摩擦副耐磨 时,要适当控制使用负偏压溅射沉积作用。



图 5 与陶瓷球配副时负偏压对磨损特性的影响 Fig.5 The influence of negative bias voltage on the wear property of TiN/Ceramic rubbing pair







图 7 与 GCr15 球配副时不同负偏压下耐磨涂层的摩擦 因数随时间的变化关系

Fig.7 The variation of friction coefficient of TiN film produced under different negative bias voltage with time

4 结 论

在低温磁控溅射沉积过程中,施加负偏压是改 善溅射沉积形成的薄膜组织及性能的最常用而且 也是最有效的手段之一。试验表明,负偏压会使基 体温度明显升高,对低温磁控溅射薄膜造成影响明 显,有利于提高 TiN/基体的界面结合强度。摩擦磨 损实验表明,负偏压对低温磁控溅射 TiN 薄膜及其 摩擦副的摩擦磨损性能有较明显影响。

参考文献:

- 韦习成,李健,袁成清.磁控溅射TiN界面结合强度 的压痕法测试 [J]. 摩擦学学报,2000,20(3):229-231.
- [2] Tanabe Hirotaka, Miyoshi Yoshio, Takamatsu Tohru, et al. Effects of bias voltage and discharge current on mechanical properties of TiN film deposited by dc magnetron sputtering [J]. Materials Science Research International, 2003, 9(2): 143-148.
- [3] Vaz F, Machado P, Rebouta L, et al. Mechanical characterization of reactively magnetron-sputtered TiN films [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174-175:375-382.
- [4] Guruvenket S, Mohan Rao G. Effect of ion bombardment and substrate orientation on structure and properties of titanium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering [J]. Vacuum Science and Technology, Part A: Vacuum, Surfaces and Films, 2002, 20(3):678-682.
- [5] Jiang Ning, Shen Yaogen, Zhang Hanjie, et al. (下转第 27 页)

(上接第页)

Influence of substrate bias on properties of TiN films with X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy studies [J]. Vacuum Science and Technology, 2004, 24(6):459-464.

- [6] Carrasco C, Segers L, Benavente B, et al. Titanium nitride coatings on copper alloy prepared by dc reactive magnetron sputtering [J]. Materials Processing Technology, 2004, 145(3):371-376.
- [7] Vaz F, Rebouta L, Goudeau Ph, et al. Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: The effect of bias voltage and temperature [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147:274-279.
- [8] Duyar Ozlem, Kocum Cengiz, Durusoy H Zafer. Preparation and Optimization of High Quality TiN Films [J]. Physics, 2003, 27(6):519-527.
- [9] Li T Q, Noda S, Okada F, et al. Effects of substrate heating and biasing on nanostructural evolution of nonepitaxially grown TiN nanofilms [J]. Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003, 21(6): 2512-2516.
- [10] 贾俊辉, 戚振中. 表面附着力的压痕法测定 [J]. 机 械工程材料, 1988,12(6):31-33.

 作者地址:武汉理工大学可靠性工程研究所
 430063

 Tel: (027) 86540357
 E-mail: xqbai@mail.whut.edu.cn