

## 阴极电弧制备 TiAlN 薄膜工艺参数的正交分析研究\*

陈锋光, 孙丽丽, 成 浩, 柯培玲, 汪爱英

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 表面工程事业部, 浙江 宁波 315201)

**摘 要:** 为深入理解不同工艺参数对阴极电弧制备 TiAlN 薄膜性质的影响重要性, 文中设计了 L9(3<sup>4</sup>) 正交试验表, 研究了基体负偏压、N<sub>2</sub> 流量、阴极弧流对 TiAlN 沉积速率、表面粗糙度的影响, 给出了工艺参数优化组合。结果表明: 负偏压对 TiAlN 薄膜的沉积速率影响最大, 其次是 N<sub>2</sub> 流量、弧流; 对表面粗糙度的影响次序则为 N<sub>2</sub> 流量、弧流、负偏压。薄膜沉积速率随 N<sub>2</sub> 流量的升高而增大, 随负偏压增加先增加后降低, 随弧流的增大变化不明显。薄膜表面粗糙度随 N<sub>2</sub> 流量的升高逐渐减小, 随负偏压的增加而增加, 随弧流的增大而增大。

**关键词:** 正交分析; TiAlN; 阴极电弧离子镀; 沉积速率; 表面粗糙度

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0041-05

### Orthogonal Analysis on Deposition Parameters of TiAlN Thin Films by Cathodic Vacuum Arc Technique

CHEN Feng-guang, SUN Li-li, Cheng Hao, KE Pei-ling, WANG Ai-ying

(Surface Engineering Division, Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo Zhejiang 315201)

**Abstract:** Orthogonal analysis method was used to notify the effect of deposition parameters including N<sub>2</sub> flow rate, substrate negative bias voltage and arc current on the deposition rate and surface roughness of TiAlN thin films, which were deposited by a cathodic vacuum arc technique. The results indicates that the bias voltage plays the key role on the deposition rate of films, which is followed by the N<sub>2</sub> flow rate and the arc current finally. However, the N<sub>2</sub> flow rate are considered as the dominated parameter which influences the surface roughness of deposited films, then the arc current was the superior parameter, which is followed by the substrate bias in order. The relationships between the various parameters and the deposition rate, surface roughness of the deposited TiAlN films were discussed in terms of the target poisoning, transportation of micro-droplets and plasma, and dynamic balance between film deposition and re-sputtering effect as well.

**Key words:** orthogonal analysis; TiAlN; cathodic vacuum arc; deposition rate; roughness

### 0 引 言

自 20 世纪 80 年代以来, TiN 硬质薄膜作为工业化的第一代刀具薄膜极大地提高了机械加工的效率和精度。然而, 随着多种难加工新材料的出现和高速、断续和干切削的发展趋势, 传统 TiN 薄膜因硬度低、热稳定性较差、摩擦因数大等不足, 已很难满足现代切削加工业的苛刻要求。通过在传统面心立方的 TiN 中掺杂 Al 元素, 形成的 TiAlN 固

溶体薄膜具有更高硬度、良好的热稳定性和更高的抗氧化温度等特性, 目前, 作为第二代高性能切削刀具复合涂层, 已被 Balzers、Cemecon、Platit 等开发出来, 广泛应用于不锈钢、钛合金、镍合金等材料的高速切削领域。目前, 制备 TiAlN 薄膜的方法除了 Knotek 等<sup>[1,2]</sup>首次采用的孪生靶直流磁控溅射技术外, 射频磁控溅射<sup>[3]</sup>、阴极真空电弧<sup>[4]</sup>、电弧复合非平衡磁控溅射技术(ABS)<sup>[5]</sup>等也相继得到了发展。其中, 阴极电弧沉积方法(俗称电弧离子镀)因具有沉积速率高、膜基结合力好等优点, 是目前制备 TiAlN 薄膜的主要方法之一。

通常在阴极电弧沉积技术中, 设备结构、真空

收稿日期: 2010-11-04; 修回日期: 2011-03-06

基金项目: \*宁波市自然科学基金项目资助(2009A610034); 浙江省重点科技攻关项目(2009C11123)

作者简介: 陈锋光(1986—), 男(汉), 重庆市人, 硕士研究生。

抽速、气体引入方式、电弧特性等设备特征参数的不同,薄膜沉积过程中的各工艺参数,如气体流量、配比、基体偏压、弧流等,对阴极靶材电弧弧斑运动速度、刻蚀率和制备的薄膜结构、性能等影响各不相同。因此,针对不同的阴极电弧 TiAlN 薄膜沉积技术,如何通过最合理、简单、快捷的设计试验,以获得高性能的 TiAlN 薄膜尤为重要。采用基于数理统计原理的正交分析方法,来对试验过程中的相关工艺参数进行关联分析,被认为解决此关键问题的理想途径之一。文中以电弧离子镀 TiAlN 薄膜技术为出发点,通过引入正交分析法缩小试验参数范围,重点研究了基体负偏压、N<sub>2</sub> 流量和电弧弧流等工艺参数对 TiAlN 薄膜沉积速率、表面粗糙度的影响规律,相关结果可为进一步工艺优化制备高质量 TiAlN 薄膜提供重要理论依据。

## 1 试验

采用长城钛金生产的 TG-14 型电弧离子镀膜机制备 TiAlN 薄膜。基体为 P-(100)单晶 Si 片。基体放入真空腔体之前,在丙酮溶液中超声清洗 15 min,烘干置于可公自转的基体转架上,靶基距为 20 mm。腔体的本底真空为  $1.8 \times 10^{-2}$  Pa。薄膜沉积前,为去除基体表面的杂质吸附层和氧化层,采用 Ar 离子辉光放电对基体清洗 10 min,基体直流脉冲负偏压为 -400 V (占空比 40%),Ar 气流量为 120 L/min。随后,调整 Ar 气流量为 40 L/min,阴极弧流为 70 A,在基体负偏压为 -100 V (占空比 65%) 条件下,沉积 Ti 过渡层;其次,通入与随后沉积 TiAlN 时相同流量的 N<sub>2</sub>,沉积 TiN 过渡层;最后,开启 TiAl (50/50,原子数分数 %) 合金电弧靶,在调控的弧流、偏压和 N<sub>2</sub> 流量范围内,沉积 TiAlN 薄膜,制备时间为 35 min。沉积 TiAlN 薄膜的相关正交试验参数见表 1。

采用 KLA-Tencor Alpha-Step IQ 型表面轮廓仪测量薄膜的表面粗糙度 ( $R_a$ ),采用 Hitachi

表 1 因素水平表  
Table 1 Factors and levels

因素	水平		
	1	2	3
A N <sub>2</sub> 流量/(L/min)	75	40	20
B 负偏压/V	-50	-100	-200
C 弧流/A	70	85	100

S-4800 型扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 附件对薄膜的形貌、本征厚度和成分进行表征。

## 2 正交分析

### 2.1 各因素对沉积速率和表面粗糙度的影响

表 2 和表 3 分别是不同工艺参数条件下,TiAlN 薄膜的沉积速率(本征层厚度/沉积时间)和表面粗糙度的正交分析结果。其中表内的极差值代表各工艺参数对 TiAlN 薄膜沉积速率和粗糙度的影响重要性。可见,基体负偏压对薄膜的沉积速率影响最为关键,其次为 N<sub>2</sub> 流量,最后为阴极电弧弧流。对于表面粗糙度而言,N<sub>2</sub> 流量则是最主要的影响参数,阴极弧流次之,负偏压的影响最小。由于第 4 列为空列,其极差值可作为对试验误差的估计。将表 2、表 3 各参数对应的极差值与同表的试验误差比较,发现各工艺参数对沉积速率的影响小于对表面粗糙度的影响。基于上述结论,文中分析 N<sub>2</sub> 流量、基体负偏压和弧流对等离子体和液滴的产生、传输的作用机理,初步解释了上述参数对沉积速率和表面粗糙度的作用规律。

表 2 薄膜沉积速率正交分析 (nm/min)

Table 2 The orthogonal analysis of film deposition rate (nm/min)

水平	N <sub>2</sub> 流量	负偏压	弧流	
1	44	38	39	33
2	41	47	36	35
3	29	29	38	45
极差	15	18	3	12

表 3 薄膜表面粗糙度正交分析结果 (nm)

Table 3 The orthogonal analysis of film surface roughness (nm)

水平	N <sub>2</sub> 流量	负偏压	弧流	
1	175.3	231.1	220.0	258.9
2	288.6	252.4	258.8	245.8
3	289.5	269.9	274.6	248.7
极差	114.2	38.8	54.6	(13.1)

### 2.2 N<sub>2</sub> 对沉积速率和表面粗糙度的影响

TiAlN 化合物沉积过程中,参与反应的 N<sub>2</sub> 吸收量可由式 (1)<sup>[7]</sup>得到(换算成气压)

$$P_a = P_{th} - P_e \quad (1)$$

$P_{th}$ ,  $P_e$  分别为同温度下镀膜前、镀膜过程中镀膜室气压,  $P_e$  由测量得到,  $P_{th}$  可通过 (2)<sup>[7]</sup> 求出

$$P_{th} = \alpha \cdot P_t \quad (2)$$

其中  $\alpha$  为气体膨胀系数,  $P_t$  为室温下镀膜室气压。实际测得 80 L/min 流量时 Ar 的膨胀系数  $\alpha$  为 1.245, 假设 Ar 和  $N_2$  都是理想气体, 则该膨胀系数可用于计算所有气体受热膨胀后的气压  $P_{th}$ 。在一定的真空泵抽速和气体流量范围内,  $P_t$  与气体流量  $f$  成线性关系<sup>[7]</sup>, 根据  $P_t$  与  $f$  的数据 (表 4), 拟合得到经验关系式 (3)。由前述关系反推可得到各  $N_2$  流量下参与反应的  $N_2$  量 (表 4)。

$$P_t = 0.01225(f - 40) + 0.12 \quad (3)$$

表 4 不同  $N_2$  流量下吸收的  $N_2$   
Table 4 The adsorbed  $N_2$  at various  $N_2$  flow rates

	无薄膜沉积		薄膜沉积			
	Ar	Ar+N <sub>2</sub>	Ar	Ar+N <sub>2</sub>	Ar+N <sub>2</sub>	Ar+N <sub>2</sub>
$f/(L/min)$	40	40+80	80	40+20	40+40	40+75
$P_t/Pa$	0.12	1.1	0.61	<b>0.37*</b>	<b>0.61*</b>	<b>1.04*</b>
$P_{th}/Pa$			0.76	<b>0.45*</b>	<b>0.76*</b>	<b>1.29*</b>
$P_e/Pa$				0.42	0.44	0.48
$P_a/Pa$				<b>0.03*</b>	<b>0.32*</b>	<b>0.81*</b>

\*粗体数字为理论计算值

图 1 是  $N_2$  流量、负偏压、弧流 3 种参数变化对沉积速率和表面粗糙度的影响。图 2 是两种不同  $N_2$  流量条件下, 制备的 TiAlN 薄膜的典型表面形貌和横截面图。薄膜形貌主要由本征膜层和大颗粒瘤状生长缺陷层组成, 瘤状生长缺陷层的厚度占据了薄膜表观整体厚度的 30%~50%, 导致薄膜表面粗糙度增加<sup>[6,8,9]</sup>。

图 1(a) 显示随着  $N_2$  流量升高, 沉积速率增大, 表面粗糙度减小。随着  $N_2$  由 3 水平升高到 2 水平, 气压升高, 沉积速率升高, 与等离子体散射自由程和能量减小, 减弱了对生长面的反溅射有关。 $N_2$  吸收量由 0.03 Pa 增加到 0.32 Pa (表 4), 但由液滴引起的表面粗糙度无明显变化 (图 2(a) (b)), 表明此阶段  $N_2$  与 TiAl 靶的中毒反应较弱, 对液滴无明显抑制作用。进一步将  $N_2$  流量升高到 1 水平,  $N_2$  吸收量增加至 0.81 Pa, 表面粗糙度显著下降, 表明靶表面吸附更多  $N_2$ , 生成的 (TiAl)N 等高熔点氮化物增加, 液滴和瘤状生长缺陷减少。此阶段中毒引起靶材烧蚀速率降低, 但散射引起的反溅射进一步

减弱, 导致沉积到薄膜生长面的有效离子流仍有增加, 沉积速率缓慢增加。J. Bujak 等也观察到  $N_2$  对沉积速率和表面粗糙度类似的作用规律<sup>[10]</sup>。

为了进一步研究靶中毒和散射效应对等离子体和液滴产生和传输的影响, 将  $N_2$  (2 水平的  $N_2$ 、负偏压、弧流试验组) 升高至 267 L/min, 相应气压由 0.45 Pa 升高到 5.9 Pa, 沉积速率和表面粗糙度

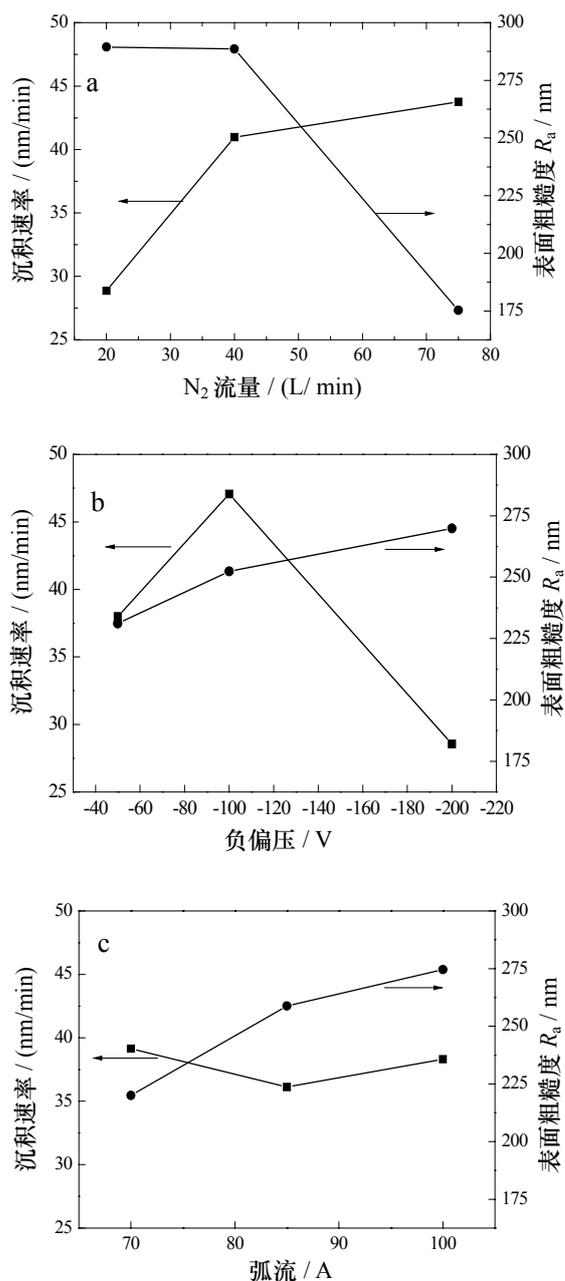


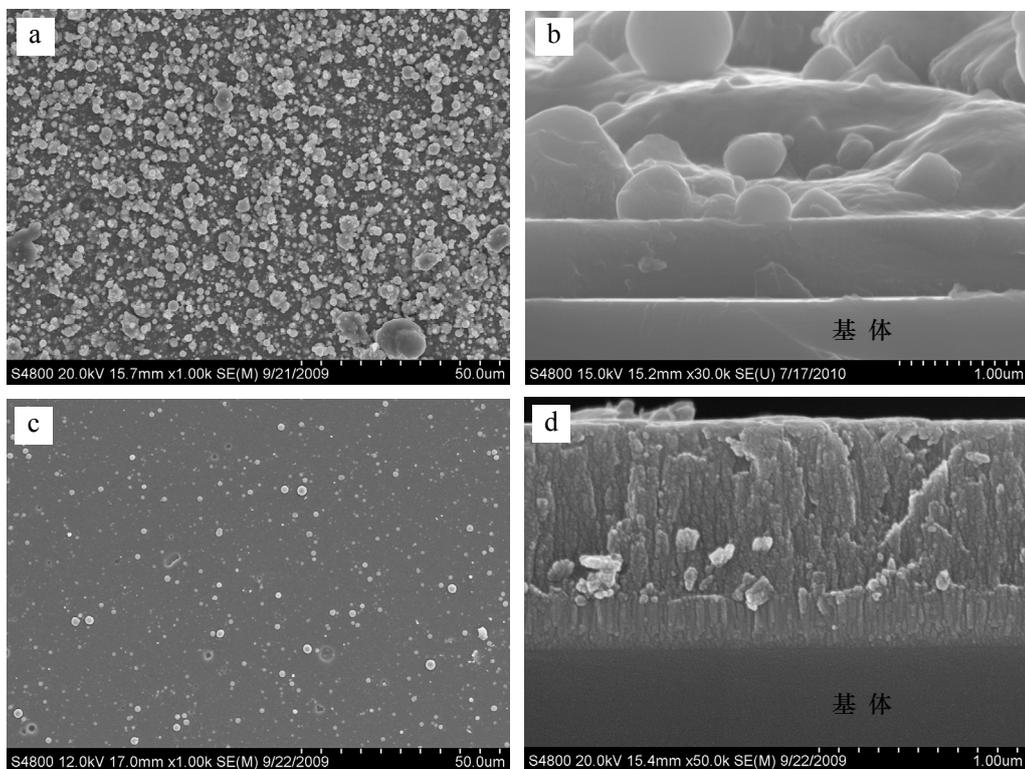
图 1  $N_2$  流量(a)、负偏压(b)、弧流(c)对沉积速率和表面粗糙度的影响

Fig.1 The effect of  $N_2$  flow rate (a) negative bias voltage (b) arc current (c) on the deposition rate and roughness

分别由 44.0 nm/min 和 305 nm 降到 24.2 nm/min 和 43 nm。前者显微组织模糊 (图 2(b)), 成分为  $Ti_{0.51}Al_{0.39}N_{0.10}$ , 微弱的靶中毒导致大量金属瘤状缺陷表明电弧主要以第二类型燃烧; 而 267 L/min  $N_2$  下弧光由蓝紫色变为暗红色, 表明电弧由第二类型转为中毒状态下的第一类型燃烧<sup>[11]</sup>, 该气体流量制备了清晰致密的柱状组织 (图 2(d)), 成分分析表明 N 含量 ( $Ti_{0.35}Al_{0.32}N_{0.33}$ ) 更接近  $Ti_{1-x}Al_xN$  理论模型中  $N/(Ti+Al)$  近似等于 1 的化学计量比。上述结果是因为: ① 高  $N_2$  流量下靶表面深度中毒形成较厚的高熔点氮化物绝缘层导致弧斑容易形成, 弧斑移动速率提高, 因此液滴显著减少 (图 2(c)), 粗糙

度降低; ② 靶材的烧蚀速率降低, 沉积速率降低, 但高压下沉积速率的降低更可能与一部分低能量的等离子体不能到达沉积表面有关; ③ N 以氮化物的形态通过弧斑处的电离离化比以分子  $N_2$  形态通过与等离子体碰撞离化的效率更高, 离化态的 N 更容易化学吸附形成化合物薄膜。Li M S 等也观察到上述现象, 并在总压 1 Pa,  $N_2$  分压 0.3 Pa 时制备了符合化学计量比的 TiAlN 薄膜<sup>[12]</sup>。

综上, 75 L/min 的  $N_2$  导致靶中毒对沉积速率和表面粗糙度的影响较显著, 但还没有导致靶完全中毒以利于满足化学计量比的化合物 TiAlN 生成, 即仍处于沉积速率和  $N_2$  流量迟滞回线拐点的左侧<sup>[11]</sup>。



(a) 40 L/min 表面 (b) 40 L/min 截面 (c) 267 L/min 表面 (d) 267 L/min 截面

图 2 不同  $N_2$  流量下制备的 TiAlN 薄膜表面形貌和截面形貌

Fig.2 Morphologies of the surface and cross-section of deposited TiAlN films with various  $N_2$  flow rates

### 2.3 负偏压对沉积速率和表面粗糙度的影响

图 1(b)显示在 -50~-200V 范围内, 随负偏压升高, 沉积速率先升高后降低, 表面粗糙度增大。基体负偏压产生的电场吸引等离子体向基体运动, 因此沉积离子流随着负偏压升高而增大; 当负偏压超过 -100 V 时, 等离子体对薄膜表面的

反溅射作用增强, 沉积速率下降 (图 1(b))<sup>[12]</sup>。表面粗糙度反应了大颗粒的粒径分布。表面粗糙度与负偏压正相关的现象可能与等离子体选择性的刻蚀掉疏松的较小的球形固化液滴, 而残留较大的瘤状生长缺陷有关。随着负偏压升高, 球状的固化液滴由于没有与生长面形成化学键而首先被溅射掉,

表现为粗糙度的增大,表明了-50~-200 V 偏压下大颗粒的减少机理。

#### 2.4 弧流对表面粗糙度的影响

图 1(c)显示,随着弧流增大,沉积速率变化不大,而表面粗糙度增大。阴极电弧离子源工作过程中,靶表面弧斑处高达  $0.7 \text{ k} \sim 1 \text{ kw/mm}^2$  的电流产生的高温蒸发并离化靶材原子<sup>[6]</sup>,并且阴极弧斑大小与电流成正比,因此弧流对等离子体蒸发速率和薄膜沉积速率有重要影响。图 1(c)显示了沉积速率随着弧流增大变化很小,表明靶中毒,靶材以第一类烧蚀时弧流对靶材烧蚀速率影响较小。Bernard F Coil 等人在研究 Ti 中毒时也发现  $\text{N}_2$  分压在 0.1 Pa 以上时,弧流对靶材的烧蚀速率影响变小<sup>[7]</sup>。然而,弧流增大造成液滴增大增多,表面粗糙度增大,表明在中毒情况下,弧斑处温度升高对等离子体的产生和离化的影响小于因热量迅速集中导致的大液滴的生成。

综上,考虑到表面粗糙度对 TiAlN 薄膜性质的重要影响,结合表 3 可得出,优化工艺参数组合为 1 水平的弧流 70 A、1 水平的  $\text{N}_2$  流量 75 L/min、1 水平的负偏压 50 V。

### 3 结 论

(1) 正交分析得出,在所述试验条件下,影响 TiAlN 沉积速率的参数重要性次序为:基体负偏压 >  $\text{N}_2$  流量 > 弧流;影响表面粗糙度的重要性依次为:  $\text{N}_2$  流量 > 弧流 > 基体负偏压。

(2) 沉积速率随  $\text{N}_2$  流量的升高而升高,表面粗糙度则随  $\text{N}_2$  流量的升高逐渐减小。

(3) 沉积速率随负偏压增加先增大后减小。

(4) 弧流对中毒的阴极靶的靶材烧蚀和沉积速率影响较小,靶中毒时弧流对沉积速率的影响小于对表面粗糙度的影响。

#### 参考文献:

- [1] Knotek O, Münz W D, Heimbach K J. A coating of a hard material on base articles: Germany, 3545636-A [P]. 1987-6-25.
- [2] Münz W D. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1986, 4: 2717.
- [3] Shew B Y, Huang J L, Lii D F. Effects of rf bias and nitrogen flow rates on the reactive sputtering of TiAlN films [J]. Thin Solid Films, 1997, 293: 212.
- [4] Vlasveld A C, Harris S G, Doyle E D, et al. Characterisation and performance of partially filtered arc TiAlN coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149: 217.
- [5] Münz W D, Schulze D, Hauzer F J M. A New method for hard coatings—ABS (arc bond sputtering) [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 50: 169..
- [6] Münz W D, Lewis D B, Creasey S, et al. Defects in TiN and TiAlN coatings grown by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technology [J]. Vacuum, 1995, 46: 323.
- [7] Coll B F, Chhowalla M. Modelization of reaction kinetics of nitrogen and titanium during TiN arc deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68-69: 131.
- [8] Münz W D, Smith I J, Lewis D B, Creasey S. Droplet formation on steel substrates during cathodic steered arc metal ion etching [J]. Vacuum, 1997, 48: 473.
- [9] Münz W D, Lewis D B, Creasey S, et al. Defects in TiN and TiAlN coatings grown by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technology [J]. Vacuum, 1995, 46: 323.
- [10] Bujak J, Walkowicz J, Kusinski J. Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180-181: 150.
- [11] Anders A. Cathodic arcs—from fractal spots to energetic condensation [M]. New York, Springer Sciencet + Business Media LLC, 2008.
- [12] Li M S, Zhu S L, Wang F H, et al. The effects of pulse bias voltage and  $\text{N}_2$  partial pressure on tialn films of arc ion plating (AIP) [J]. Acta Metallurgical Sinica, 2001, 14: 520.

作者地址:浙江省宁波市镇海区庄市大道 519 号 315201

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Tel: 150 5828 1521

E-mail: chenfg@nimte.ac.cn