

离子轰击对 HIPIMS 制备 TiN 薄膜 结构和性能的影响

王振玉^{1,2} 张 栋¹ 柯培玲^{1*} 刘新才² 汪爱英^{1*}

(1. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201; 2. 宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315201)

Effect of Ion Bombardment on TiN Films Deposited High-Power Impulse Magnetron Sputtering

Wang Zhenyu^{1,2}, Zhang Dong¹, Ke Peiling^{1*}, Liu Xincai², Wang Aiyang^{1*}

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315201, China)

Abstract The TiN films were deposited by high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) on substrates of silicon, glass, and high speed steel. The impacts of the deposition conditions, especially the rotation of the substrate, on the microstructures and mechanical properties were evaluated. The TiN films were characterized with scanning electron microscopy, scanning probe microscopy, X-ray diffraction, electrochemical workstation, and conventional mechanical probes. The results show that the rotation of the substrate inversely affects the microstructures and mechanical properties of the TiN films. For instance, synthesized on a stationary substrate, the smoother and more compact TiN film was found to have higher corrosion resistance and better mechanical properties than that deposited on the rotating substrate, possibly because of a continuous ion bombardment.

Keywords HIPIMS, TiN, Ion bombardment, Dense

摘要 采用高功率脉冲磁控溅射技术制备 TiN 薄膜, 通过基架自转与固定的调节方式, 研究了离子轰击对所制备 TiN 薄膜结构和性能的影响。采用台阶仪测量薄膜的厚度, 采用场发射扫描电镜、扫描探针显微镜、X 射线衍射仪测试薄膜的表面形貌特征以及组织结构, 采用纳米压痕仪测试薄膜的硬度以及弹性模量, 采用划痕仪测试膜基结合力, 采用电化学工作站测量薄膜的耐腐蚀性能。实验结果表明, 在基架固定时, 由于薄膜受到持续的离子轰击作用, 所制备的 TiN 薄膜具有更致密的结构, 更光滑的表面, 更好的结晶性, 更优异的机械性能和更良好的耐腐蚀性能。

关键词 高功率脉冲磁控溅射 TiN 离子轰击 致密

中图分类号: TG174.44 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2014.03.12

TiN 薄膜硬度高、抗磨损性能好、化学性质稳定, 作为重要的表面改性材料已应用于刀具、具、机械零部件等诸多工业领域^[1-2]。目前 TiN 薄膜的制备技术主要是传统磁控溅射和电弧离子镀, 但是传统磁控溅射的金属离子化率低(约 1%), 电弧离子镀虽然离子化率高, 但大颗粒的产生将极大降低沉积薄

膜的性能^[3-7]。近年来兴起的高功率脉冲磁控溅射 (High Power Impulse Magnetron Sputtering, HIPIMS) 技术具有离子化率高、无颗粒缺陷的优点, 为制备高性能 TiN 薄膜提供了新思路^[8-9]。

在 TiN 薄膜的制备过程中, 离子轰击强度被认为对薄膜的结构性能有很大影响, J. Paulitsch 等^[10]

收稿日期: 2013-03-29

基金项目: 宁波市创新团队资助(2011B81001)

*联系人: Tel: (0574) 8668517; E-mail: aywang@nimte.ac.cn

研究了增加离子轰击对TiN薄膜结构和性能的影响,研究发现,持续的低能离子轰击可以显著提高TiN薄膜的性能,有利于获得结构致密的TiN薄膜。P. H. Mayrhofer等^[3]研究了不同离化率条件下持续离子轰击对TiN涂层结构和性能的影响,研究结果表明高离化率下的持续离子轰击可以提高沉积原子在表面的迁移速度,增强溅射离子和原子与气体的反应活性进而获得结构致密性能优异的TiN涂层。本文采用HIPIMS技术制备TiN薄膜,通过调整基底旋转方式控制基体是否接受离子持续轰击,进而研究离子轰击对薄膜结构、表面形貌以及性能产生的影响。

1 实验

1.1 试样制备

采用HIPIMS沉积TiN薄膜,沉积系统见图1,采用的电源是直流和脉冲电源并联叠加的方式,这种供电模式能够在获得较高靶材离化率的同时保证薄膜沉积速率,靶材为纯度为99.99%的金属钛靶(400 mm×100 mm),分别选用硅片、玻璃和高速钢(W2Mo9Cr4VCo8)作为基底材料。镀膜前将基底放入酒精和丙酮中分别超声清洗15 min,烘干后固定于基架置于溅射靶前,基架可实现公转和自转,靶基距为16 cm,抽真空至腔体真空度小于 3×10^{-3} Pa开始实验。首先通入一定量的Ar气,腔体压力控制在1.3 Pa,向基底施加脉冲负偏压-350 V,通过Ar离子辉光放电对基底刻蚀30 min;然后开启HIPIMS电源沉积Ti过渡层5 min(210 nm±20 nm),Ar气流量50 mL/min(标准状态),工作气压0.27 Pa,脉冲电压600 V,脉宽200 μs,频率100 Hz,复合直流3.0 A,基底脉冲负偏压-300 V;最后沉积TiN,Ar气流量50 mL/min,N₂气流量10 mL/min,腔体压力为0.3 Pa,

分别采用固定基架以及基架自转两种方式沉积TiN薄膜,电源参数与Ti过渡层参数相同,通过控制沉积时间使两种工艺下的薄膜总厚度在 1000 ± 50 nm,以避免厚度对实结果的影响;整个沉积过程,基底脉冲电源的频率为350 kHz,占空比为61.4%。

1.2 性能测试

薄膜厚度测试采用美国辛耘科技工程有限公司Alpha Step IQ台阶仪;薄膜表面和截面的微观形貌通过日立公司S-4800场发射扫描电镜(FESEM)进行观察;薄膜表面的三形貌以及粗糙度采用美国Veeco公司Dimension3100V扫描探针显微镜(SPM)进行观察和测量;薄膜的相组成采用德国布鲁克公司D8 Advance X射线衍射(XRD)仪测试;薄膜的纳米硬度以及弹性模量采用美国MTS公司NANO G200纳米压痕仪测试,采用动态实时加载卸载模式,压入深度为500 nm,为了减小基底对测量结果的影响,取压入深度为薄膜1/10处的4个测点的平均值;薄膜的膜基结合力采用瑞士CSM Revetest划痕仪测试,测试过程中最大加载80 N,划痕长度3 mm;薄膜的极化曲线在AUTOLAB PGSTAT302型电化学工作站测试,采用三电极系统,其中待测试样为工作电极,Pt丝为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电解质溶液为3.5%NaCl(质量分数)溶液,测试面积约为0.25 cm²。

2 结果与讨论

图2为基架自转与固定时薄膜的表面以及截面微观形貌,由图中观察到,二者存在较大差异。由表面形貌观察到当基架自转时,TiN薄膜表面晶粒粗大,存在较多孔洞缺陷,当基架固定时,TiN薄膜表面呈细小的球状颗粒形貌,结构致密,无明显缺陷。由截面形貌观察到,两种制备方式下薄膜均为柱状结构,但基架自转时,薄膜结构疏松,基架固定时,薄膜结构紧密。分析形成上述差异的原因,当基架自转时,生长的薄膜受到离子轰击,在未加热条件下不能满足薄膜生长所需的能量要求,呈现疏松多孔的结构^[11]。当基架固定时,由于薄膜受到持续的离子轰击,提高了表面原子的迁移率,促使更多的表面原子填充孔洞等缺陷处,使薄膜更加致密。此外,基架固定时由于高能离子持续轰击在膜层表面产生更多的缺陷,优先成核部位数目增加,导致晶粒尺寸减小;另外,持续离子轰击会使未结合成键的吸附原子被优先溅射掉,这也是基架固定时晶粒尺寸细化的原因之一^[12]。

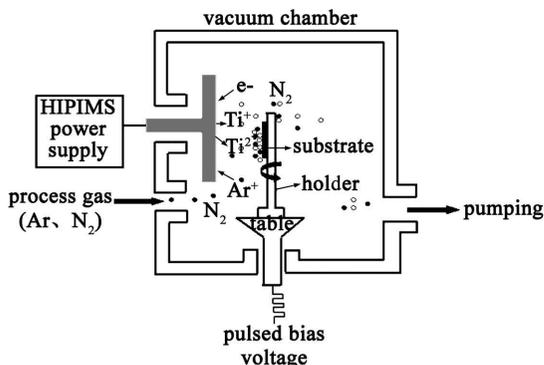
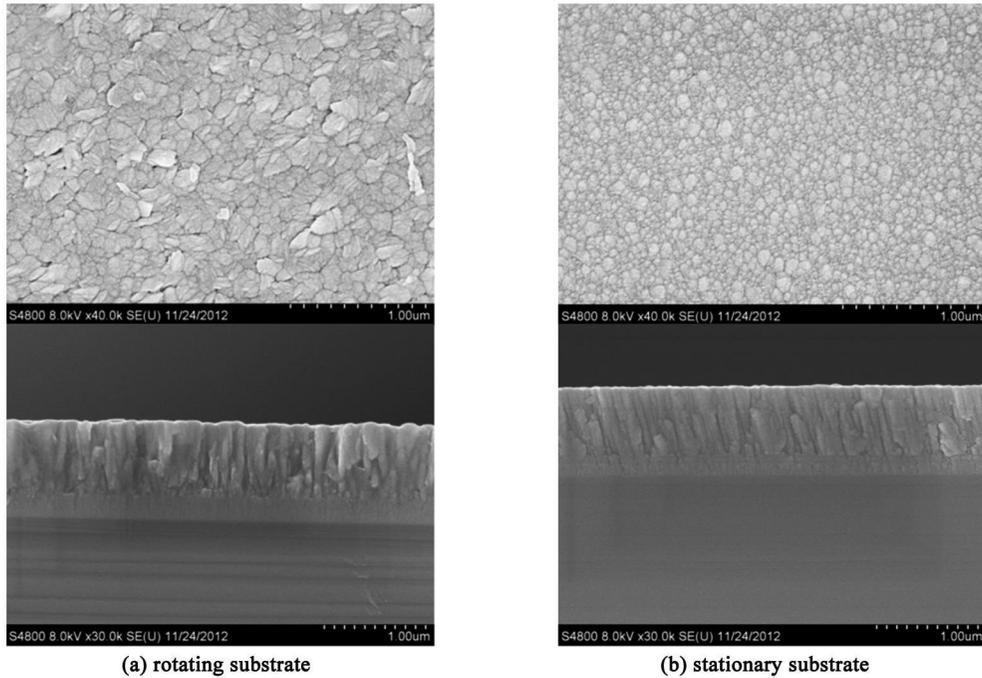


图1 沉积系统示意图



(a) rotating substrate

(b) stationary substrate

图2 基架自转与固定所制备TiN薄膜的SEM图片

Fig 2 SEM images of the TiN films deposited on the rotating and stationary substrates

图3为基架自转与固定时TiN薄膜的XRD图,由图中观察到,当基架自转时,TiN薄膜呈(111)和(200)混合晶面取向,当基架固定时,(111)晶面取向消失,呈(200)择优取向,并且衍射峰尖锐化,表明基架固定时TiN薄膜的结晶性更好。分析其原因,当基架固定时,因生长的薄膜受到持续离子轰击作用,提高了表面原子的活性,使更多的Ti离子和氮气反应,从而提高了薄膜的结晶性;同时持续离子轰击能够促进溅射原子在表面的迁移和扩散,使薄膜中的应力得到有效释放,导致畸变能降低,表面能相对较高,由于在面心立方结构TiN薄膜中,(200)面具

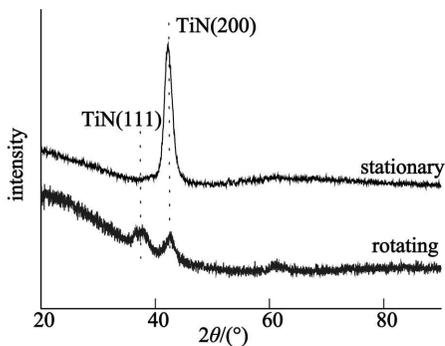


图3 基架自转与固定下TiN薄膜的XRD图

Fig 3 XRD patterns of the TiN films deposited on the rotating and stationary substrates

有最低的表面能,而(111)面具有最低的应变能^[13],薄膜总是朝降低总体系能量的方向生长,因此当膜层中内应力较低时形成了(200)择优取向以降低表面能,此外由于TiN(111)面为密排面,在离子持续轰击的过程中较易被反溅射^[14],因此薄膜倾向于以(200)择优取向生长^[15]。

图4为基架自转与固定时SPM观测到的薄膜表面三立体形貌以及表面粗糙度 R_a 数值,由图可知,两种沉积方式下TiN薄膜的表面颗粒形貌以及粗糙度存在较大差异。与前述SEM分析结果相一致,当基架自转时,薄膜表面颗粒粗大,高低起伏明显,粗糙度相对较大为 10.06 ± 0.58 nm;而当基架固定时,TiN薄膜颗粒细小,表面均匀致密且平整光滑,粗糙度为 4.85 ± 0.74 nm。形成上述结果的原因在于基架固定时,TiN薄膜在离子持续轰击作用下表面大颗粒以及结合不牢固的颗粒被反溅射掉,此外,离子轰击作用还促进表面原子的迁移和扩散,使表面变得更加光滑致密。

图5为基架自转与固定时TiN薄膜的硬度和弹性模量,由图中观察到,TiN薄膜的硬度由基架自转时的 17.43 ± 0.53 GPa提高到基架固定时的 24.82 ± 1.17 GPa,优于Wei等^[6]用电弧离子度制备的结果,弹性模量由 263.78 ± 13.73 GPa提高到 300.13 ± 15.44 GPa。上述性能变化的原因是由薄膜结构的

差异引起的,当基架固定时,TiN 薄膜受到离子持续轰击作用,一方面使得薄膜的结晶性提高,晶粒细化,根据霍尔-佩齐公式,起到了细晶强化的作

用^[12];另一方面,薄膜结构变得更加致密,孔洞缺陷减少且表面光滑,从而引起了 TiN 薄膜硬度的提高^[17]。

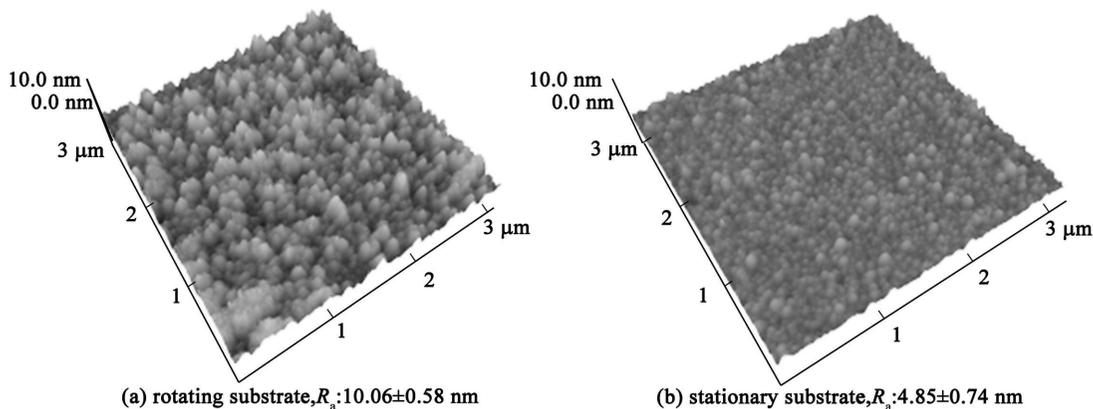


图 4 基架自转与固定下 TiN 薄膜的 AFM 图片

Fig. 4 SPM images of the TiN films deposited on the rotating and stationary substrates

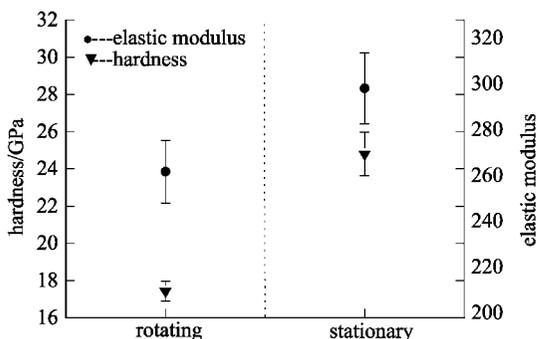


图 5 基架自转与固定时 TiN 薄膜的硬度和弹性模量

Fig. 5 The hardness and elastic modulus of the TiN films grown on the rotating and stationary substrates

图 6 为基架自转与固定时 TiN 薄膜在高速钢表面的膜基结合力测试结果,图中标示出了薄膜出现大面积剥落时的临界载荷(Lc3)。由图中观察到,基架固定时薄膜与基底的临界载荷 Lc3为 69 N,显著高于基架自转时的 Lc3值 53 N,并且高于文献[18-19]

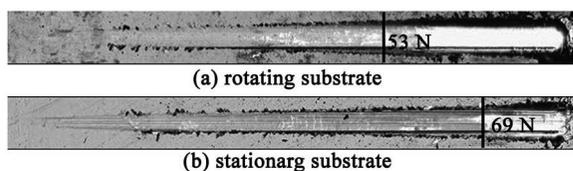


图 6 基架自转与固定时 TiN 薄膜的膜基结合力测试结果

Fig. 6 Critical load of the TiN films synthesized on the rotating and stationary substrates

中报道的结果。很多研究表明^[20-22],膜基结合力大小与薄膜硬度呈正相关,当薄膜的硬度较高时,薄膜可以承受更大的载荷,与研究结果相一致,基架固定时薄膜的硬度(24.782 ± 1.17 GPa)明显高于基架自转时的硬度(17.43 ± 0.53 GPa)。此外,也有研究发现,HIPIMS 制备薄膜的过程中,高结合力是由于高能离子注入基底形成扩散层引起的^[23-24]。

图 7 为两种膜基系统在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。由图中观察到,两者的腐蚀电位相差不大,基架固定时制备的 TiN 薄膜的腐蚀电流相对较小,说明基架固定时 TiN 薄膜的耐腐蚀性能更好,这与其致密的表面截面形貌密不可分。腐蚀的产生通常由缺陷引起,并逐渐扩展,最终导致薄膜失效,基架

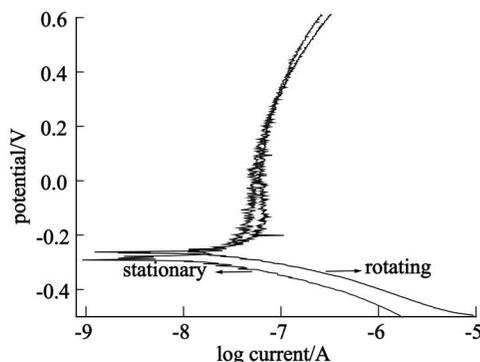


图 7 基架自转与固定时 TiN 薄膜的电化学腐蚀曲线

Fig. 7 Polarization curves of the TiN films deposited on the rotating and stationary substrates

固定时由于受到离子持续轰击,所制备的 TiN 薄膜表面缺陷减少,从而抑制了腐蚀的发生,使薄膜耐腐蚀性能提高;基架自转时所制备的薄膜由于表面相对疏松,存在的缺陷在腐蚀溶液中容易形成腐蚀源,并随时间的延长扩展,从而表现为耐腐蚀性能有所下降。此外,从图中进一步观察到,氮化钛薄膜可以与周围环境发生反应,从而在薄膜表面氧化形成耐腐蚀能力很强的氧化钛钝化层^[25]。

3 结论

采用 HIPIMS 技术制备 TiN 薄膜,通过改变镀膜过程中基架旋转方式研究了离子轰击对 TiN 薄膜结构和性能的影响。研究结果表明,在 HIPIMS 技术中离子持续轰击可以使薄膜的致密性增加,结晶性增强,表面缺陷减少,粗糙度明显降低,从而引起 TiN 薄膜的硬度由 17.43 ± 0.53 GPa 升高到 24.82 ± 1.17 GPa,弹性模量由 263.78 ± 13.73 GPa 增加到 300.13 ± 15.44 GPa,结合力由 53 N 提高到 69 N,同时耐腐蚀性能也有一定程度的改善。以上结果说明,在 HIPIMS 制备 TiN 薄膜过程中,离子轰击对 TiN 薄膜的结构和性能影响很大,在离子持续轰击作用下能够获得性能优异的 TiN 薄膜。

参 考 文 献

- [1] Ma L W, Cairney J M, Hoffman M J, et al. Surface and Coatings Technology[J], 2010, 204: 1764
- [2] Yazdani A, Soltanieh M, Aghajani H, et al. Vacuum[J], 2011, 86: 131
- [3] Mayrhofer P H, Kunc F, Musil J, et al. Thin Solid Films[J], 2002, 415: 151—159
- [4] Roquiny a Ph, Poulet A, Leys Y, et al. Thin Solid Films[J], 1999, 355—356: 357—362
- [5] Matsue T, Hanabusa T, Ikeuchi Y. Vacuum[J], 2004, 74: 647—651
- [6] Jing F J, Yin T L, Yukimura K, et al. Vacuum[J], 2012, 86: 2114—2119
- [7] Hua M, Ma H Y, J Li, et al. Surface and Coatings Technology [J], 2006, 200: 3612—3625
- [8] Ehasarian A P, Muoz W D, Hultman L. Surface and Coatings Technology[J], 2003, 163—164: 267—272
- [9] 王洪国,陈庆川,韩大凯,等.真空科学与技术学报[J], 2003, 33(2): 168—170
- [10] Paulitsch J, Mayrhofer PH, Münz W D, et al. Thin Solid Films[J], 2008, 517: 1239—1244
- [11] Lattemann M, Ehasarian A P, Bohlmark J et al. Surface and Coatings Technology[J], 2006, 200: 6495
- [12] 白秀琴,李健.中国表面工程[J], 2005, 18(5): 20—27
- [13] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S. Thin Solid Films[J], 1991, 197: 117—128
- [14] Petrov I, Hultman L, Sundgren J E, et al. J Vac Sci Technol[J], 1992, A10(2): 265
- [15] 张玉娟,吴国志,张伟伟,等.中国有色金属学报[J], 2004, 14(8): 1264—1268
- [16] Wei Yongqiang, Chen Xiaoxia, Tian Xiubo, et al. Vacuum [J], 2013, 89: 185—189
- [17] 徐建华,王昕,马胜利,等.材料研究学报[J], 2008, 22(2): 201—204
- [18] Stallard J, Poulats Teer D G. Tribology International[J], 2006, 39: 159—166
- [19] Debajyoti Bhaduri, Arnab Ghosh, Soumya Gangopadhyay, et al. Surface & Coatings Technology[J], 2010, 204: 3684—3697
- [20] Perry AJ. Thin Solid Films[J], 1983, 107: 167
- [21] Steinmann PA, Hintemann HE. J Vac Sci Technol[J], 1985, A3: 2394
- [22] Ichimura H, Rodrigo A. Surface and Coatings Technology [J], 2000, 126: 152
- [23] Zhongzhen W, Xiubo T, Zeming W. et al. Applied Surface Science[J], 2011, 258: 242—246
- [24] 吴忠振,田修波,王泽明,等.真空科学与技术学报 [J], 2011, 31(4): 459—464
- [25] Constantin R, Miremad B. Surface and Coatings Technology [J], 1999, 120—121: 728—733