

文章编号:1000-6281(2004)03-0252-05

电弧离子镀薄膜中的颗粒尺寸及其影响的扫描电镜观察

李成明¹,孙晓军²,张 勇³,李桂英³,曹尔妍³,唐伟忠¹,吕反修¹

(1 北京科技大学材料学院,北京 100083;2 中国科学院兰州化学物理研究所,甘肃 兰州 730000;
3 中国科学院力学研究所,北京 100080)

摘 要:用扫描电镜对比分析了电弧离子镀增加直线磁场过滤对沉积 TiN 和 TiAlN 薄膜中颗粒的密度和尺寸的影响。结果表明,TiN 薄膜中颗粒的最大直径,从 14 μm 减小到 3 μm ,颗粒密度从 $10^9/\text{cm}^2$ 降低到 $10^5/\text{cm}^2$ 。TiAlN 薄膜由于靶材中含有低熔点金属 Al,因而发射出更大的颗粒,有的颗粒集团达到 20 μm ,磁场过滤后颗粒尺寸减小,颗粒密度降低到 $10^6/\text{cm}^2$ 。分析了脉冲叠加直流偏压对 TiCrZn 复合薄膜相组成的影响。颗粒可使电弧离子镀 TiN/CrN 多层膜的结合力降低,并使针孔产生遗传。使用直线型磁场过滤及脉冲叠加直流偏压不仅使颗粒密度和尺寸显著降低和减小,而且多层化对小颗粒产生了包覆作用。

关键词:电弧离子镀;颗粒;磁场过滤;扫描电镜

中图分类号: O462.5;TB383;TG15.21+5.3 **文献标识码:** A

电弧离子镀技术中,蒸发材料的离化率高,一般可达 60%~80%。入射粒子的能量高,大约在几十电子伏特,如果加上偏压的作用,可达几百电子伏特。从阴极直接产生等离子体,不用熔池坩埚,阴极靶可以放置在真空室的任何位置,可进行多层与复合沉积。电弧离子镀的特点是高效、低成本和高离化率,因而被用于沉积金属、合金和化合物等^[1,2]。但由于沉积过程中存在“大颗粒”的阴极材料,被排斥于光学和电子学的应用范围,并限制了在精密加工和摩擦学等方面的应用。过滤阴极真空电弧技术运用等离子体电磁场过滤,可有效减少或消除大颗粒^[3~6]。Martin 对过滤电弧进行了较为全面的总结,并将弧线型过滤电弧应用于多种基材的涂层上^[7]。常见的弧源结构有三种,即弯管弧源、膝式弧源和穹顶式弧源。其共同特点是:(1)工件架在阴极靶的视野之外;(2)等离子体束由磁场引导至工件架。其中以弯管弧源的研究最多。这种过滤弧的方式最早由 Aksenov 等人^[8]使用,现已成功地用于沉积半导体、各种金属及合金、金属氧化物、氮化物、碳化物及类金刚石材质的涂层等^[7]。与传统的电弧离子镀涂层相比,弧线型过滤弧涂层无宏观粒子杂质、成分均匀、结构致密,能够满足光学、微电子学薄膜的要求。后两种结构由美国 Livermor 国家实验室开发,其中膝式结构已有商品设备供应^[9~11]。

上述过滤弧源存在的共同缺点是:(1)束流直径小,通常在 200 mm 以下,而且不易组成多弧源阵列,使得大面积和大批量的工业生产不能实现;(2)传输效率有待进一步提高,目前弯管结构最高的传输效率为 25%左右^[12],离子电流只是电弧电流的 2%~3%。

尽管弧线型过滤电弧能够较好地减少大颗粒,但生产效率却大大降低。直线型过滤电弧保持了一定的生产效率,并能过滤掉较大的颗粒,在工具的生产中获得了应用。此外,脉冲偏压的应用也是一个有效的方法^[13,14]。本文运用脉冲辅助短直线型过滤电弧技术,在高速钢衬底沉积氮化物单层、多层与复合膜,使用扫描电镜观察沉积薄膜中颗粒的形貌特点,讨论了颗粒的存在对沉积薄膜性质的影响。

1 实验方法

薄膜的制备是在自行设计的 MIP1000-10 多弧离子镀膜装置中进行的^[15]。在同一水平放置的四个靶,互成 90 度,每一个均有独立的磁过滤系统。试样架为六轴自转系统。靶材分别使用高纯 Ti、Cr、Zr 金属靶材,Ti 和 Al 的合金靶材为原子百分数 1:1。试样基材为 W₆Mo₅Cr₄V₂ 高速钢。高速钢试样经标准工艺锻造及热处理后,线切割成块,再磨削成试样尺寸,并对表面进行抛光处理。试样经严格清

收稿日期:2003-07-07;修订日期:2004-02-23

基金项目:中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室资助项目(No. 01-03)。

作者简介:李成明(1962-),男(汉族),山西省孝义市人,副教授。

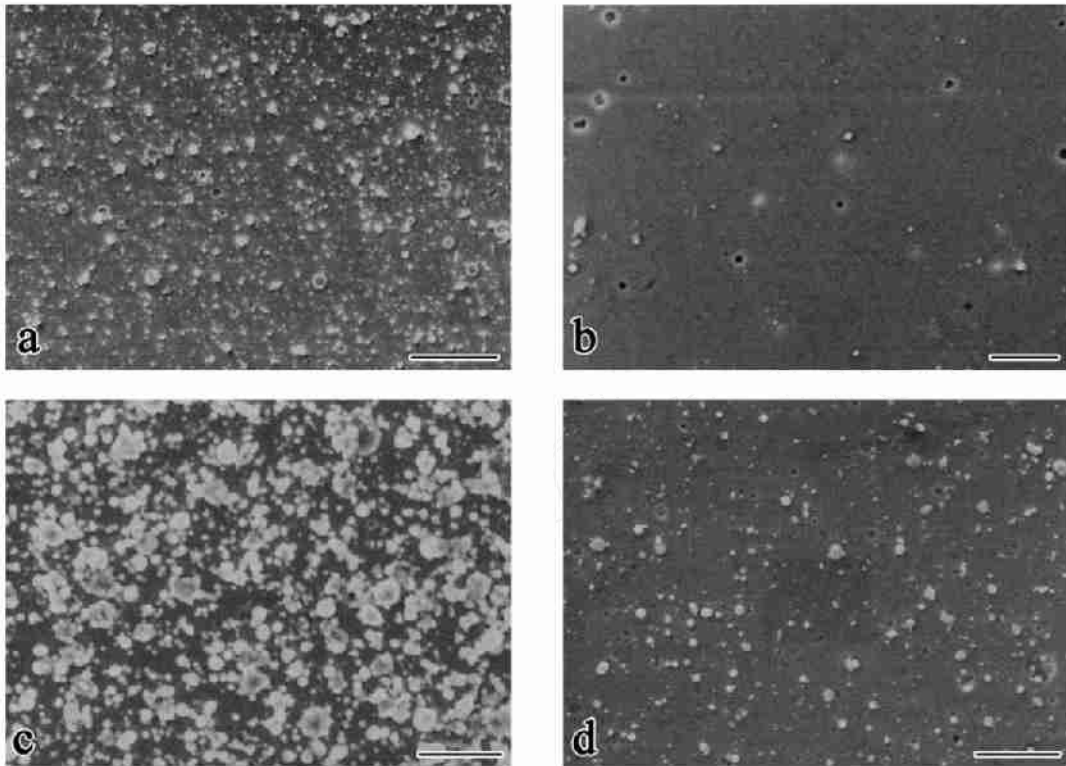


图1 沉积薄膜表面的颗粒分布。电弧离子镀沉积 a:TiN (Bar = 40 μ m) ,c:TiAlN 薄膜 (Bar = 20 μ m) ;过滤电弧叠加直流与脉冲偏压沉积 ,b:TiN (Bar = 10 μ m) ,d:TiAlN 薄膜 (Bar = 20 μ m)

Fig. 1 The particles distribution of films surface :TiN (a) and TiAlN (c) films of arc ion plating deposited ;TiN (b) and TiAlN (d) films of filtering arc deposited with direct current adding pulse bias. a :Bar = 40 μ m ;b :Bar = 10 μ m ;c :Bar = 20 μ m ;d :Bar = 20 μ m

洗后入炉,抽真空至极限真空度 2×10^{-3} Pa。偏压可采用直流或脉冲偏压,或二者的叠加。基本的工艺是,在 - 1 000V 的偏压下,用靶材金属离子轰击加热至 450 $^{\circ}$ C,用红外和热电偶测温,在 - 400V 下镀底层 2min,镀膜时的偏压视具体情况而定。反应气体为高纯 Ar 和 N₂ 气,气体流量 70 ~ 90ml/min。靶电流 60 ~ 80A,磁场电流根据磁场强度进行调节。用 LEO-1450 型和 S-250-MK3 型扫描电镜及 X 射线能谱仪观测试样表面形貌和测定表面成分,并用扫描电镜网格划分的区域进行颗粒密度计算,用 D_{max}-RB12 KW X 射线衍射仪进行相组成分析。

2 结果与讨论

2.1 脉冲辅助磁过滤对沉积膜中的颗粒尺度和密度的影响

图 1a,1c 分别是普通电弧离子镀沉积的 TiN 和 TiAlN 薄膜的表面颗粒分布,图 1b,1d 分别是过滤电

弧沉积的 TiN 和 TiAlN 薄膜的表面颗粒分布的扫描电镜二次电子像。薄膜沉积过程中,使用的是直流叠加脉冲偏压,直流偏压为 - 100V,脉冲偏压 - 150V,占空比为 0.35,过滤磁场电流为 5A。由图 1 可以看出,颗粒的尺寸明显减小,颗粒的密度显著降低。TiN 薄膜中颗粒的最大直径,从 14 μ m 减小到 3 μ m,颗粒密度从 $10^9/\text{cm}^2$ 降低到 $10^5/\text{cm}^2$ 。对于 TiAlN 薄膜由于靶材中含有低熔点的金属 Al,因而发射出更大的颗粒,图 1c 显示有的颗粒集团达到 20 μ m,增加过滤磁场后,不仅颗粒尺寸极度减少,且颗粒的密度也大大降低(图 1d),颗粒密度降低到 $10^6/\text{cm}^2$ 。其原因可归结为:第一,过滤电弧的磁场改变了离子的运动轨迹,由原来电场作用下的直线运动,转变为电磁场作用下的螺旋运动,使粒子间的碰撞几率大幅度增加;第二,由于靶前沿引入磁场,

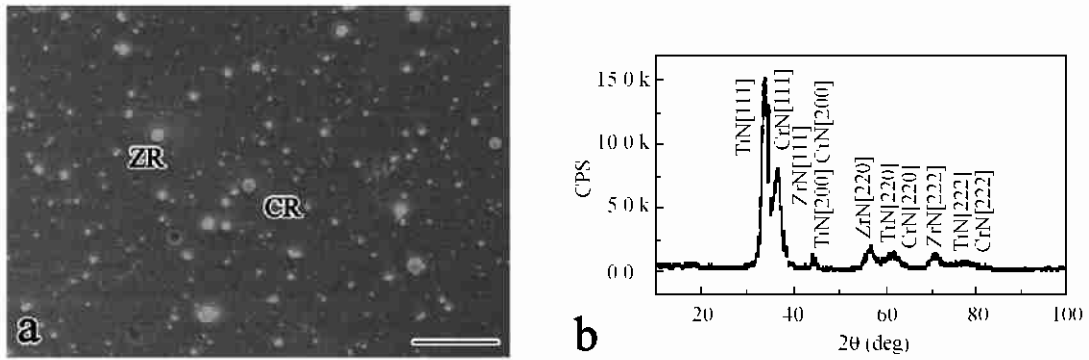


图 2 Ti_{0.3}Cr_{0.2}Zr_{0.5}N 薄膜的表面形貌 (a) 和 X 射线衍射谱 (b)。Bar = 20μm

Fig. 2 The surface micrographs (a) and XRD pattern of Ti_{0.3}Cr_{0.2}Zr_{0.5}N films (b). Bar = 20μm

使电弧弧斑发生分裂, 尽管靶的总电流不变, 弧斑的分裂使蚀坑减小, 从靶材发射出来的颗粒也大大减少; 第三, 脉冲与直流偏压的叠加作用, 使电弧发射出的粒子在运输空间的碰撞几率进一步增加。三方面的综合作用使沉积薄膜的颗粒尺寸减小, 密度降低。

2.2 颗粒对 TiCrZrN 复合膜结构的影响

一般情况下三元氮化物薄膜的硬度要高于 TiN、CrN 和 ZrN 二元化合物薄膜^[16]。理论上讲 Ti、Cr、Zr 形成的氮化物, 在整个比例成分范围内是完全互溶的。但由于颗粒的存在, 实际上形成的是 TiN、CrN、ZrN 的分离相, 即三种相的混合相。图 2a 是 TiCrZrN 复合膜的表面形貌, 图 2b 是其 X 射线衍射谱。沉积条件是, 未加磁场过滤, 采用叠加偏压 (直流偏压为 - 150V, 脉冲偏压为 - 400V, 占空比为 0.1), 获得的薄膜为 Ti_{0.3}Cr_{0.2}Zr_{0.5}N, 薄膜的结合力超过 60N, 薄膜的平均显微硬度为 2 590HV。对薄膜的表面颗粒进行成分分析, 存在 Ti、Cr、Zr 颗粒, 大部分颗粒为 Ti, 仅有少数 Cr、Zr 颗粒 (图 2a)。在 Ti_{0.3}Cr_{0.2}Zr_{0.5}N 薄膜的 X 射线衍射谱中出现 ZrN 的衍射峰, 而在 TiN 和 CrN 的衍射峰中, 有的峰位相近几乎重叠在一起, 因而 TiCrZrN 复合膜的结构是 TiN、CrN、ZrN 三种相的混合相。

2.3 颗粒对多层膜的影响

图 3 是 TiN/CrN/TiN 多层膜中的脱落现象。在沉积初期的离子轰击阶段, 不加过滤磁场, 并仅用直流偏压, 而在薄膜的沉积阶段使用过滤电弧和脉冲叠加偏压, 关闭 Ti 靶, 启动 Cr 靶形成 TiN/CrN/TiN 三层膜。由于沉积初期在表面形成较多的颗粒, 加上多层膜界面晶格常数的错配和离子轰击引起的应力, 使表面的某些部位产生了脱落。

图 4 是 TiN/CrN 的多层膜, 交替沉积 TiN 和

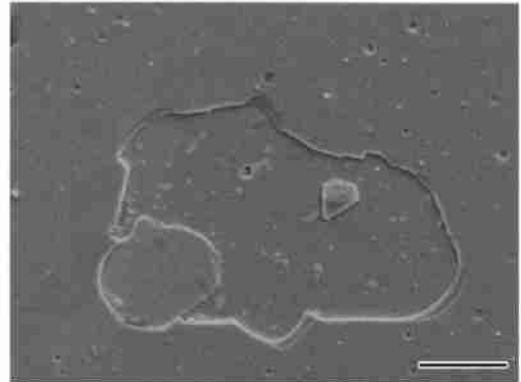


图 3 TiN/CrN/TiN 三层膜中的脱落现象。Bar = 20μm

Fig. 3 The peeling phenomenon of TiN/CrN/TiN three-layers films. Bar = 20μm

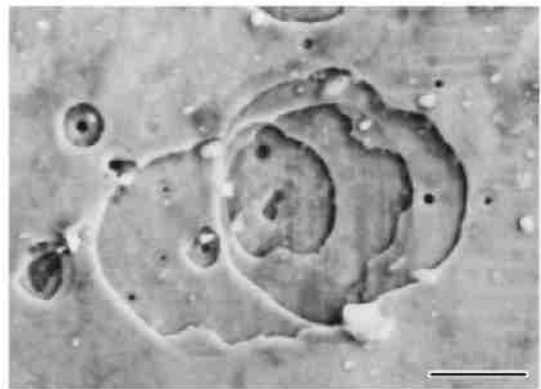


图 4 TiN/CrN 八层膜中的孔隙。Bar = 10μm

Fig. 4 The holes of TiN/CrN eight layers films. Bar = 10μm

CrN, 共 8 层, 每层厚度约为 250nm。图中没有全部从衬底脱落, 因此不能显示全部八层结构。由于颗粒的存在, 图 4 左上孔隙, 上下两层的孔几乎是同心

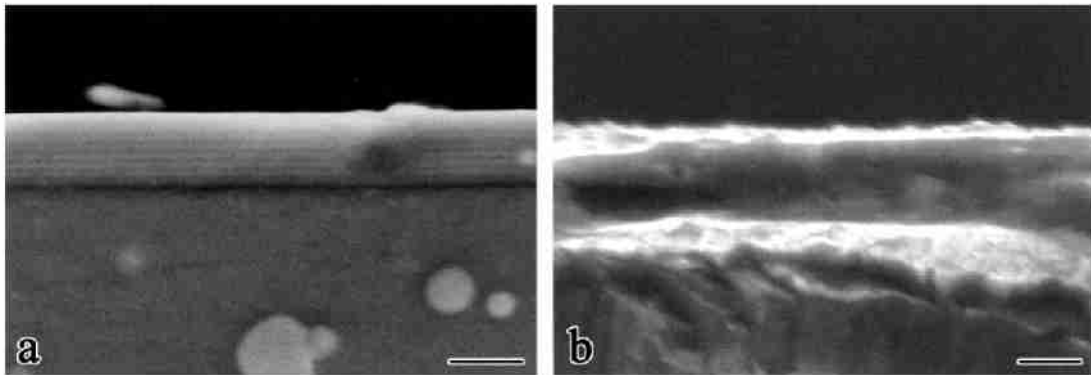


图 5 TiN/CrN 多层膜的颗粒包覆截面和多层膜的断口形貌。Bar = 2 μ m

Fig. 5 The cross-section micrographs of wrapped particles and fracture in TiN/CrN multilayer films. Bar = 2 μ m

的,产生了孔隙的遗传,并造成局部脱落。这对于多层膜的性能,尤其是耐腐蚀性能是不利的。

为了避免上述现象,在 TiN/CrN 的多层膜沉积初期就加入过滤磁场,在沉积中用脉冲叠加直流偏压,采用缩短每层的厚度,在单层之间形成界面的混合,即形成的实际上是 TiN/TiCrN/CrN/TiCrN 多层膜。图 5a 是沉积 27 层的 TiN/TiCrN/CrN/TiCrN 多层膜截面形貌,单层厚度约 80nm,清晰看到多层膜对颗粒起到包覆作用。图 5b 是相应的断口形貌,显示出明显的多层化特征。沉积的层数是由工艺确定的,TiN 和 TiCrN、TiCrN 和 CrN、CrN 和 TiCrN 各相邻层之间成分逐渐变化,制备成金相试样,经浸蚀剂腐蚀后所显示的衬度是 TiN 和 CrN 的,因而不能直接显示 27 层。

3 结论

1) 电弧离子镀增加直线型磁场过滤使沉积的 TiN 薄膜中颗粒的最大直径,从 14 μ m 减小到 3 μ m,颗粒密度从 $10^9/\text{cm}^2$ 降低到 $10^5/\text{cm}^2$;对于 TiAlN 薄膜,靶材中虽含有低熔点的金属 Al,也使颗粒尺寸显著减小,颗粒密度也降低到 $10^6/\text{cm}^2$ 。

2) 大“颗粒”可使电弧离子镀 TiN/CrN 多层膜的结合力降低,并使针孔产生遗传。使用直线型磁场过滤电弧及脉冲叠加直流偏压不仅使“颗粒”密度降低和尺寸显著减小,而且多层化对小“颗粒”产生了包覆作用。

参考文献:

[1] Sathrum P, Coll B F. Plasma and deposition enhancement by modified arc evaporation source [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 50: 103-109.

[2] Vetter J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application [J]. Surf Coat Technol, 1995, 76/77: 719-724.

[3] Anders A. Growth and decay of macroparticles: a feasible approach to clean vacuum arc plasma [J]. J Appl Phys 1997, 82(8): 3679-3688.

[4] Baouchi A W, Perry A J. A study of the macroparticle distribution in cathodic arc evaporated TiN films [J]. Surf Coat Technol, 1991, 49: 253-257.

[5] Ravi S, Silva P, Xu S, et al. Nanocrystallites in tetrahedral amorphous carbon films [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 491-496.

[6] Cheah L K, Shi X, Tay B K, et al. Modification of tetrahedral amorphous carbon film by concurrent Ar ion bombardment during deposition [J]. Surf Coatings Technol, 1998, 105: 91-96.

[7] Martin P J. Filtered arc evaporation [J]. Surface Engineering, 1993, 9(1): 53-58.

[8] Aksenov I I, Belous V A, Padalka V G. Transport of plasma streams in a curvilinear plasma optics system [J]. J Plasma Phys, 1978, 4: 425-428.

[9] Boxman R L, Zhitmirsky V, Alterkop B. Recent progress in filtered vacuum arc deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87: 243-253.

[10] Falabella S, Sanders D M. Comparison of two filtered cathodic arc sources [J]. J Vac Sci Technol, 1992, A10(2): 394.

[11] Boercker D B, Falabella S, Sanders D M. Plasma transport in a new cathodic arc ion source: theory and experiment [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 53: 239-242.

[12] Anders A, Anders S, Brown I. Effect of duct bias on transport of vacuum arc plasma through curved magnetic filters [J]. J Appl Phys, 1994, 75(10): 4900-4905.

[13] Coll B F, Sanders D M. Design of vacuum arc-based sources [J]. Surf Coat Technol, 1996, 81: 42-51.

- [14] 黄美东,孙超,董闯,黄荣芳,闻立时. 电弧离子镀中不同偏压模式对 TiN 薄膜形貌的影响[J]. 真空, 2001,3:36-38.
- [15] LI Cheng-ming(李成明),ZHANG Yong(张勇),CAO Er-yan(曹尔妍),et al. 磁过滤对多弧离子镀(TiAl)N 薄膜的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报),2001,11(Supp. 1):179-182.
- [16] Hasegawa H, Kimura A, Suzuki T. Microhardness and structural analysis of (Ti, Al)N, (TiCr)N, (Ti, Zr)N, and (Ti, V)N films[J]. J Vac Sci,2000,18:1038-1041.

SEM analysis of particles and its effects in arc ion plating

LI Cheng-ming¹, SUN Xiao-jun², ZHANG Yong³, LI Gui-ying³,
CAO Er-yan³, TANG Wei-zhong¹, L ÜFan-xiu¹

(1 University of Science and Technology Beijing, Department of Materials Science and Engineering, Beijing 100083, China;

2 Institute of Lanzhou Chemistry and Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou Gansu 730000, China;

3 Department of Technology Development, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract: The effects of line magnetic filtering on the particles density and size in TiN and TiAlN films deposited by using arc ion plating have been examined by SEM. It showed that the maximum diameter and density of particles in TiN film were decreased from 14 μ m to 3 μ m and from 10⁹/cm² to 10⁵/cm², respectively. The size of maximum particle of TiAlN film in arc ion plating was to up 20 μ m because metal Al with low melting point was vaporized from TiAl targets. Using line magnetic filtering and with direct adding pulse bias, the size of particles in TiAlN film was decreased remarkably. The particles density of TiAlN film were decreased to 10⁶/cm². The particles of TiN/CrN multilayer films in arc ion plating reduced the adhesion between film and substrate, and performed the transmissibility of pinholes. The density and maximum size of particles in the films were decreased observably when line magnetic filtering and with pulse and DC bias were applied at same time. Small particles were embedded in multilayer TiN/CrN films.

Keywords: arc ion plating; particles; magnetic filtering; SEM