

离子源预处理工艺对 WC 基底表面及 Ta 缓冲涂层的影响

魏俊俊¹, 朱小研¹, 陈良贤¹, 刘金龙¹, 黑立富¹, 李成明¹, 张勇²

(1. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 中国科学院力学研究所, 北京 100190)

摘要: 研究了阳极层离子源预处理工艺对 WC 硬质合金基底表面粗糙度 R_a 和表面最大峰谷值 P_v 的影响, 以及对后续镀制 Ta 缓冲涂层表面特征及膜基附着力的影响。结果表明, 硬质合金基片表面粗糙度和表面最大峰谷值的增加量随基片偏压升高呈指数增加; 而离子源电压对基片表面粗糙度和表面最大峰谷值影响较弱; 采用离子源电压 1350 V, 基片偏压 200 V 轰击硬质合金基片 15 min 后镀制 Ta 膜, 膜层表面晶粒细小均匀, 表面致密性显著增加; 此外, 基片表面经离子源处理后, 镀制的 Ta 缓冲层与基底的膜基结合力有较大改善, 这有利于提高后续贵金属保护涂层的附着力及抗元素扩散能力。

关键词: 离子源预处理; 结合力; 表面粗糙度; 表面最大峰谷值

中图分类号: TN305.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2015)06-0164-05

Influence of ion source pretreatment on WC substrate surface and Ta buffer coating

WEI Jun-jun¹, ZHU Xiao-yan¹, CHEN Liang-xian¹, LIU Jin-long¹, HEI Li-fu¹, LI Cheng-ming¹, ZHANG Yong²

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: The effect of parameters of ion source on roughness (R_a) and peak-valley (P_v) of tungsten carbide (WC) substrate were investigated. Ta coating surface characterization and the adhesion between substrate and coating were evaluated. The results show that added value of R_a and P_v of WC (Co-12 at%) substrate simultaneously increase exponentially with the increase of substrate bias. In contrast, the effect of ion source voltage on the R_a and P_v is not obvious. When the substrate is treated by ion source with the voltage of 1350 V and substrate bias voltage of 200 V for 15 min, the deposited Ta coating displayed a uniform and compact microstructure feature. Moreover, the adhesion between the buffer coating (Ta) and the substrate is improved significantly after the ion source pretreatment of the substrate, and will be beneficial to depositing the next protective coating, such as precious metal alloy films.

Key words: ion source pretreatment; adhesion; roughness; peak-valley

DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2015.06.032

随着光电信息行业的迅猛发展,非球面、球面、3D 自由曲面光学玻璃组件的需求日益增加。为满足低成本、大批量光学组件生产的要求,超精密模压成型技术(GMP)应运而生^[1]。目前,超精密模具寿命较短是阻碍模压技术进一步发展的主要瓶颈之一。常用的解决方案是在模具基底表面沉积一层贵金属膜,这样可提高模具表面在高温下抗玻璃化学粘附性能,从而提高模具整体使用寿命^[2]。但另一方面,热压过程中,模具也在不断经受物理压力冲击,从而使

得膜层与模仁间不断产生正向力与剪切力^[3],从而容易造成模具边缘膜层脱落,导致模具失效。膜层脱落的原因一方面是由于玻璃中一些活跃的网状修饰剂在高温下与模具表面膜层粘结造成;另一原因则是源于膜层与基底材料结合力不佳。

阳极层离子源在离子刻蚀、离子清洗和离子辅助沉积方面应用较广,且已在工业应用上取得了较大进展。从阳极层离子源引出的离子束轰击基体表面,进而对基材表面起到清洗、活化表面和消除表面静电的作用。真空镀膜中的离子源清洗技术是在基片镀膜前对基片进行的最后一道处理。它是在真空室里,基片在镀膜之前用一定参数的离子对基片预处理一定时间,从而在对样品清洗的同时改善膜与基体间的结合。虽然有采用离子源做基片预处理,但是主要集中在玻璃基片清洗的研究^[4-6],对于模具常用基材的硬质合金预处理尚未见报道。本文对不同离子源预处理参数对基片表面粗糙度和表面最大峰谷值的影响

收稿日期: 2014-08-26; 修订日期: 2015-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(51272024); 中央高校基本科研业务费(FRF-TP-14-094A2)

作者简介: 魏俊俊(1981—),男,讲师,从事硬质涂层及金刚石膜研究,发表论文20余篇, E-mail: weijj@ustb.edu.cn。

通讯作者: 李成明(1962—),男,教授,从事硬质涂层及金刚石膜研究,发表论文100余篇, E-mail: chengmli@ustb.edu.cn。

进行研究,并对离子源处理对后续镀制膜层的表面形貌和结合力的影响进行探讨,同时尝试揭示离子源预处理提高模具涂层附着力的机制。

1 实验材料和方法

实验选用硬质合金 YG12(Co 含量 12% ,其余为 WC) 作为基片。该基片先在帆布上分别用粒度为 NW200-230 和 NW5 两种金刚石微粉研磨,随后分别用 3.5、2.5、1.5 和 0.5 μm 金刚石抛光膏抛光,抛光后基片表面粗糙度低于 5 nm。随后基片经丙酮超声清洗 15 min,紧接着用无水乙醇清洗 15 min,然后快速烘干放入真空腔室。薄膜沉积前,打开偏压和离子源进行基片清洗,清洗时间 15 min。清洗完毕后,开始 Ta 膜的溅射,Ar 流量 $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$,功率 120 W,溅射时间 15 min,随后降温关机随炉冷却 12 h 后破真空取出样品。

表面轮廓仪(Dektak 150) 用于对样品表面粗糙度和表面最大峰谷值进行测试,扫描长度为 100 μm ,测试时间 30 s。场发射扫描电镜(ZEISS SUPRA 55) 及原子力显微镜(Veeco720) 观察试样表面形貌。划痕仪(WS-2005) 测试膜基结合强度,划痕压头采用维氏压头,锥尖半径 < 200 μm ,最大载荷 30 N,加载方式为动载荷,传感器选择摩擦力信号,划痕长度 3 mm,加载速率 30 N/min。

2 结果与讨论

2.1 离子源处理对基片表面状态的影响

首先,固定基片偏压为 200 V,选择不同离子源电压对抛光的 YG12 硬质合金进行轰击处理,时间为 15 min。离子源处理前后基片表面粗糙度(R_a) 和表面最大峰谷值(P_v 值) 变化量随不同离子源电压的变化趋势分别如图 1(a) 及 1(b) 所示。结果表明,离子源电压从 750 V 增加到 1350 V,表面粗糙度增加值(ΔR_a) 在 1 nm 以内,表明离子源电压对基片粗糙度影响较小;此外,基片表面最大峰谷值最大变化也没有超过 5 nm,基片表面没有明显损伤。

离子源与基片间距离较远可能是造成上述结果的主要原因。在本实验过程中,离子源与基片间的距离为 17 cm。经离子源初始离化后的氩气离子虽然能量很高,且初始能量受离子源电压影响较大,但这些氩离子从离子源端部引出后到达基片表面的过程中路程较长,由于分子间的碰撞,损失能量较多。因此不同离子源电压下产生的离化气体分子,到达基片

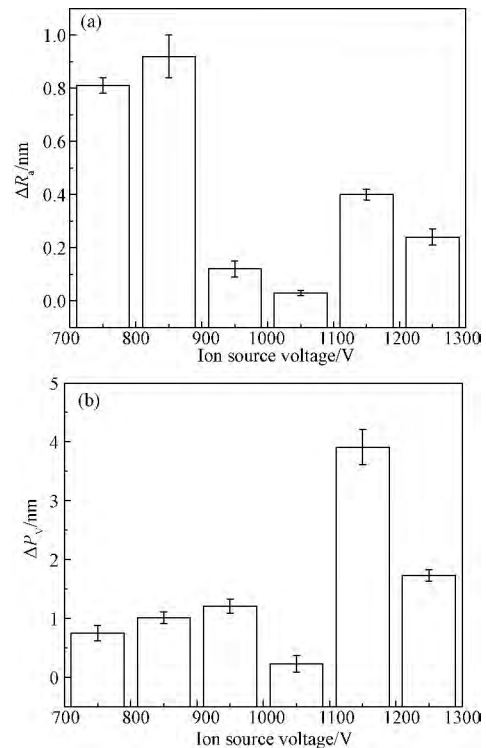


图1 不同离子源电压处理对基片表面粗糙度增加值 ΔR_a (a) 及最大峰谷值变化量 ΔP_v 值(b) 的影响

Fig.1 Influence of ion source voltage on substrate roughness (a) and peak-valley (b)

表面时能量差别不大,对基片轰击造成的损伤也就不明显。离子源激发电压在基片表面预处理中虽然不是主要影响因素,但是从离化 Ar 离子的总量上来说,较高电压(1350 V) 可能更有利于基片的清洗。

固定离子源电压为 1350 V,采用不同基片偏压对抛光的 YG12 硬质合金进行轰击处理,时间同样为 15 min。离子清洗后基片表面粗糙度及表面最大峰谷值变化量随不同偏压的变化曲线如图 2(a) 及 2(b) 所示。从图中可以看出基片偏压由 200 V 增加到 800 V,基片粗糙度增加值显著变大,且呈指数增加。基片偏压在 200 V 时,处理后粗糙度增加值不到 0.5 nm,说明该工艺参数下的离子源处理对基片损伤很小。离子源处理对于表面最大峰谷值的影响规律与对表面粗糙度的影响规律一致,同样呈明显的指数关系。基片偏压由 800 V 减小到 200 V,对基片表面的损伤越来越弱。偏压为 200 V 时,基片表面最大峰谷值增加值为 15 nm 左右。虽然此处研究结果表明,离子源偏压越低,对表面损伤越低。但是如果偏压过低,对离子源离化后到达基片表面离子的加速作用减弱,对基片的清洗及活化效果也会减弱,从而失去了

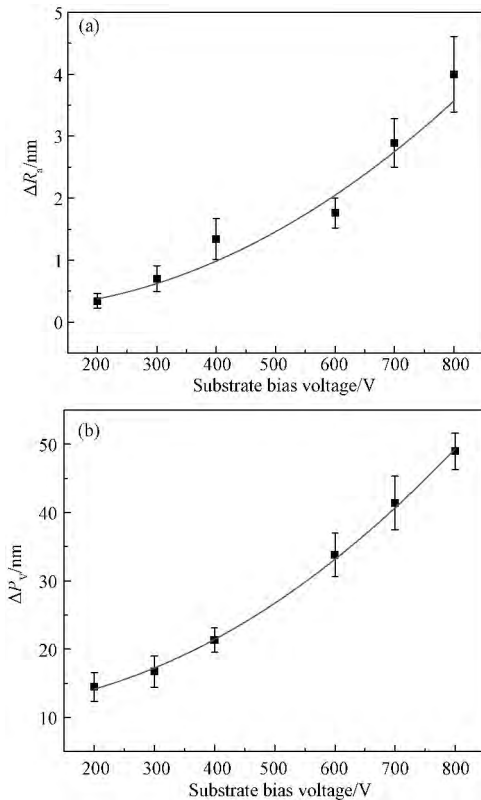


图2 不同基片偏压处理对基片表面粗糙度增加值 ΔR_a (a) 及最大峰谷值变化量 ΔP_v 值 (b) 的影响

Fig. 2 Influence of substrate bias voltage on substrate roughness (a) and peak-valley (b)

表1 实验镀膜工艺参数

Table 1 The coating deposition parameters

Pressure /Pa	Temperature /°C	Ar /(m^3/h)	Substrate rotation /(r/min)	Power /W	Negative bias /V	Target-substrate distance/mm	Base pressure /Pa	Time /min
0.36	400	1.8×10^{-3}	10	120	-100	55	8×10^{-4}	15

表2 不同预处理条件对镀膜前后粗糙度的影响

Table 2 Substrate roughness before and after coating deposition by different pretreatments

Substrate pretreatment parameters	Substrate R_a before coating deposition	Substrate R_a after coating deposition
	/nm	/nm
Without pretreatment	3.83	3.94
Ion source 750V, substrate bias 200 V	4.03	4.84
Ion source 1350V, substrate bias 200 V	4.02	5.74

200 V 离子源预处理工艺处理后,WC 基底的粗糙度略有增加,但是不是很明显,仅有 0.2 nm 的增加。不过,镀制 Ta 缓冲涂层后,表面粗糙度则有了较为显著的增加,达到 4.84 nm。而且,随着离子源电压增加到 1350 V 后,镀 Ta 膜后表面粗糙度继续增大。这可能是由于随着离子源电压增加,从离子源引出的 Ar

离子源清洗的意义。因此本研究中确定基片偏压为 200 V,离子源电压可适当加大,从而保证比较好的基片清洗和活化效果。

2.2 离子源处理对后续镀膜表面状态的影响

由于模仁材料与贵金属抗粘性膜层间结合力较差,且模具通常工作在高温环境中,模仁材料中活跃的元素可能会向保护膜层中扩散,从而使保护膜层抗粘连作用减弱。模具工作时玻璃与模具发生粘结。因此一般选择首先在模仁基底上镀一层扩散阻碍层,如 Ta 或 TaN 膜等^[7],一方面可阻止模具在高温工作状态下保护涂层与基底间活跃元素的相互扩散反应;另一方面由于 Ta 或 TaN 的热膨胀系数介于模仁基底与保护膜层之间,可有效缓和热应力及膨胀系数的失配,从而提高膜基附着力^[8]。本研究选择对比不同的离子源工艺预处理基片后,再在基片表面镀 Ta 缓冲涂层,其工艺参数如表 1 所示。表 2 为 YG12 硬质合金片未经离子源处理、离子源 750 V 加基片偏压 200 V、以及离子源 1350 V 加偏压 200 V 3 种不同工艺下镀制的 Ta 膜粗糙度变化。

表 2 结果显示,未经离子源活化处理的 WC 抛光基底,其表面粗糙度为 3.83 nm。在此基底上直接镀制 Ta 缓冲涂层后,其表面粗糙度略微增加至 3.94 nm,变化极小。当采用离子源电压 750 V,偏压

离子浓度增加,经偏压加速后到达基片的量也随之增加,其对基底表现出的总的轰击密度加大。虽然如前所述,到达基片表面的 Ar 离子单位能量可能主要受基片偏压的影响,从而使得即使离子源电压发生变化,对未镀膜的硬质合金表面状态的影响也几乎一致。然而,微观上讲,随着离子源电压的提高,离子源激发出的 Ar 离子在基片表面造成的活化点密度增加,从而导致后续镀膜的形核位置增多,这些点有利于后续 Ta 膜的形核及择优生长,从而使得镀膜后表面粗糙度随着离子源电压的提高而增加。但总的来说,即使选择离子源电压 1350 V,获得的 Ta 膜表面粗糙度也只有 5.74 nm,可以认为此时的镀膜仍然延续了基底的状态,保持了良好的光洁度及精密度。

图 3 为经上述 3 种不同预处理工艺后,镀制 Ta 膜的表面形貌。其中,图 3(a) 为未经离子源处理后

镀制 Ta 膜的表面形貌,从图中可以看出晶粒呈明显的细纤维状分布,这主要是由于物理气相沉积的薄膜结构与基体温度有关,很大程度上取决于基体温度 T 与靶材熔点 T_m 之比 (T/T_m)。根据基体温度不同, Thornton^[9] 提出了溅射沉积膜层的结构模型,该模型指出当 T/T_m 在一定范围内时,薄膜的晶体结构基本不会发生改变,如 $T/T_m < 0.3$ 时,温度较低,薄膜的临界晶核尺寸很小,并且不断形核,薄膜组织呈细纤维状形态。图 3 (b)、3 (c) 图分别为基片经离子源 750 V 处理和离子源 1350 V 处理后镀制的 Ta 膜的表面形貌。由图可以看出随着离子源电压的增加, Ta

膜晶粒更加细小。这是因为如前所述,离子源电压升高,激发的 Ar 离子密度增大,从而导致基片表面被活化的位置增多, Ta 膜沉积初始阶段形核密度增加,从而导致后续成膜的相对晶粒更加细小。但是,离子源的引入及电压的增加同时也使得局部形核生长更容易,使得某些区域出现了部分异常长大,从而导致整体的粗糙度略有增加,如图 3 (c) 所示。扫描电镜的结果与前面对粗糙度的测量结果基本一致,从而也验证了离子源电压增加会提高形核密度,但同时会产生更加容易异常长大的形核生长点,从而造成后续膜的粗糙度略有增加。

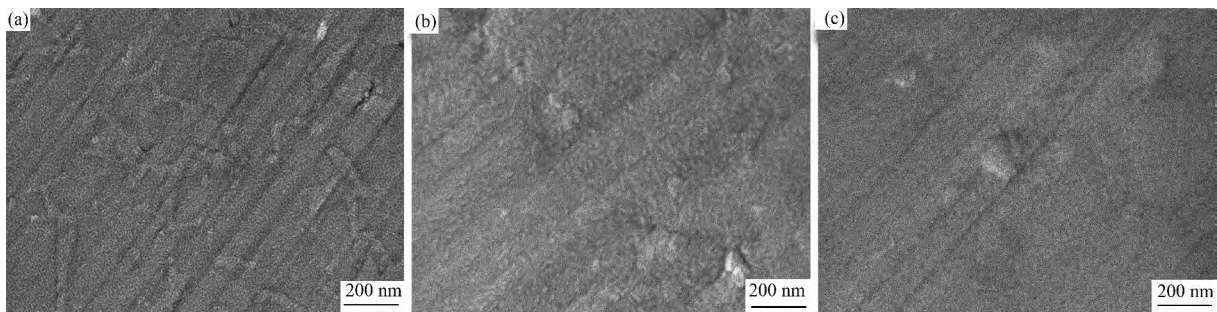


图 3 YG12 合金表面经不同预处理后镀制的 Ta 膜表面形貌

(a) 未经离子源处理; (b) 离子源 750 V, 基片偏压 200 V; (c) 离子源 1350 V, 基片偏压 200 V

Fig. 3 SEM micrographs of Ta coating on YG12 after different pretreatments

(a) without pretreatment; (b) ion source 750 V, substrate bias 200 V; (c) ion source 1350 V, substrate bias 200 V

提高膜基结合力是离子源处理的主要目的之一。采用划痕法可有效评价基片表面经上述不同工艺处理后,镀制的 Ta 膜与基底的附着力。本研究中,由于镀制的 Ta 膜缓冲涂层非常薄,厚度仅为数十纳米,因此对于划痕仪中采集到的声信号未能提供有价值的信息,因此本文中主要以摩擦力信号作为指示。图 4 为不同预处理基底镀膜后,膜基结合力测试的摩擦力-负载曲线(鉴于膜层较薄,此处主要以摩擦力曲线

中出现异常点作为附着力临界点)。结果显示,未经离子源处理,膜基结合力约为 7.5 N; 而经离子源 750 V 加基片偏压 200 V 处理后,镀制的 Ta 膜与基底结合力提高至 13 N, 增加幅度超过 70%; 继续增加离子源电压至 1350 V 后, Ta 膜与基底结合力达到 14.5 N, 增幅达到 93%。由此可见,随着离子源的引入,以及离子源电压的增加,镀膜后膜基结合力会有明显提高。这可能是由于经离子源处理后,基片表面

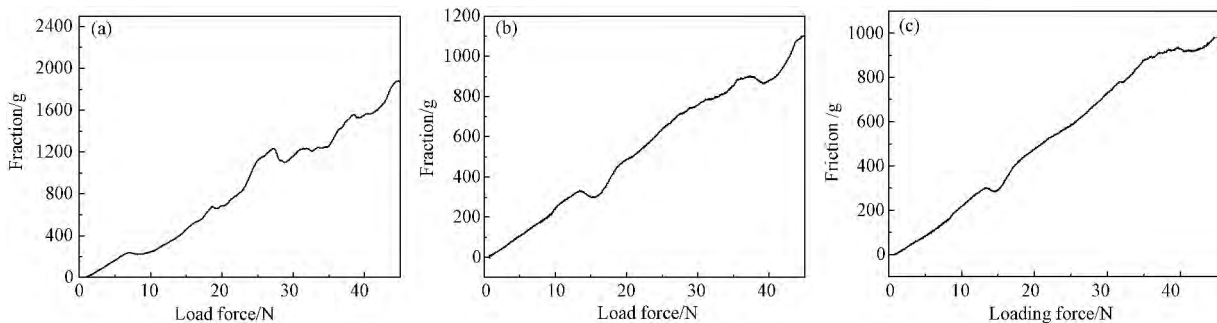


图 4 不同预处理硬质合金 YG12 镀 Ta 膜后划痕测试曲线

(a) 未经离子源处理; (b) 离子源 750 V, 基片偏压 200 V; (c) 离子源 1350 V, 基片偏压 200 V

Fig. 4 Scratch test curves of Ta coating after different pretreatment

(a) without pretreatment; (b) ion source 750 V, substrate bias 200 V; (c) ion source 1350 V, substrate bias 200 V

活化点增加, Ta膜镀制过程中, 经溅射出的 Ta靶材金属原子到达基片表面后具有更多的形核生长点, 从而在表面或界面上形成更多的键结^[10], 表面膜层致密性增加, 进而膜基结合增强。

图5为离子源处理前后硬质合金表面三维形貌对比图。可以看出未经处理的原始硬质合金表面非常平坦, 粗糙度较低。经1350 V离子源处理后, WC硬质合金表面微小空隙密度明显增加, 粗糙度和表面

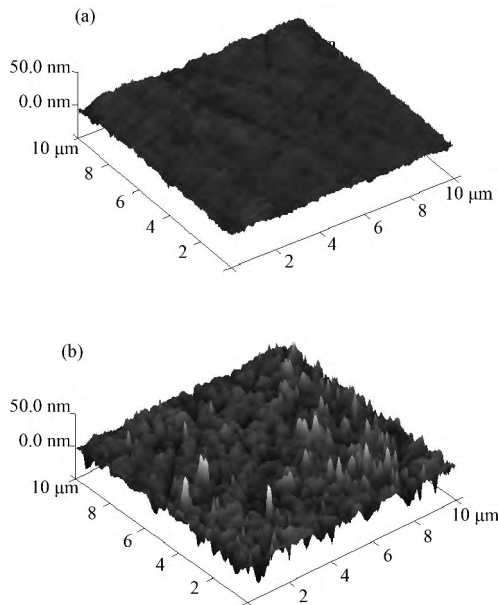


图5 离子源处理前后表面三维形貌图

(a) 未处理; (b) 离子源1350 V, 基片偏压200 V处理

Fig. 5 3D micrographs of substrate before and after ion source pretreatment (a) without pretreatment; (b) pretreatment with ion source 1350 V, substrate bias 200 V

最大峰谷值也随之增加。由于基体硬质合金中, WC晶粒倚靠Co做粘结相, Co位于WC晶界之间。当施加离子轰击时, 高能态Ar离子可能首先对这些晶界处的金属Co进行溅射, 从而导致表面凹坑的增加。成膜过程中趋向于向降低表面能的方向生长^[10], 因此Co粘结相被溅射后留下的空隙处将被率先堵塞, 沉积原子在基体温度足够扩散的情况下将在此处优先形核。此外由于空隙的存在, 基体表面可沉积原子的区域增加, 形核密度增加, 膜层致密性也随之增加, 最终成膜原子与基材结合力明显提高。虽然总体来说, 离子源处理会导致基底表面粗糙度及表面最大峰谷值都略微有所升高, 表面精度有所下降, 但总的来说精度仍保证在模具的精度控制范围内, 而膜基结合力则具有明显提升, 有利于模具寿命的显著提高。

3 结论

1) 离子源电压1350 V恒定, 随基片偏压增加, 基片表面粗糙度和表面最大峰谷值增加值呈指数增加; 基片偏压200 V恒定, 离子源电压对硬质合金基片表面粗糙度和表面最大峰谷值影响不大;

2) 随着对硬质合金基底处理的离子源电压增加, 后续镀制的Ta膜表面致密性增加, 晶粒尺寸呈减小趋势, 但表面粗糙度和最大峰谷值略有增加;

3) 离子源处理后对膜基结合力的提高效果明显, 推测其原因可能是硬质合金中的Co粘结相经离子源溅射在基片表面留下了空隙, 促进了薄膜形核密度增加和实现更强的膜基结合。

参 考 文 献

- [1] Chao C L, Huo C B, Chou W C, et al. Study on the design of precious metal based protective films for glass molding process[J]. Surface and Coatings Technology 2013, 231: 567-572.
- [2] Ma K J, Chien H H, Chuan W H, et al. Design of protective coatings for glass lens molding[J]. Key Engineering Materials 2008, 364: 655-661.
- [3] Moreau P, Montoya D, Lochegnies D, et al. Friction analysis at the glass/tool interface and the lubrication influence during hot forming cycles[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology 2013 (11): 1253-1260.
- [4] Ochs D, Schroeder J, Cord B, et al. Glass substrate cleaning using a low energy ion source[J]. Surface and Coatings Technology 2001, 142: 767-770.
- [5] 张大伟, 张东平, 范树海, 等. 定向离子清洗对基片表面性质的影响[J]. 中国激光 2005, 31(12): 1473-1477.
ZHANG Da-wei, ZHANG Dong-ping, FAN Shu-hai, et al. Study on the effect of directional ion cleaning on the characteristics of substrate surface[J]. Chinese Journal of Lasers 2005, 31(12): 1473-1477.
- [6] 赵杰, 唐德礼, 程昌明, 等. 低功率圆柱形阳极层离子源的性能研究[J]. 核聚变与等离子体物理 2009, 29(1): 92-96.
ZHAO Jie, TANG De-li, CHENG Chang-ming, et al. Characteristic of the low power cylindrical anode layer ion source[J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics 2009, 29(1): 92-96.
- [7] Chien H H, Ma K J, Kuo C H, et al. The effect of TaN interlayer on the performance of Pt-Ir protective coatings in glass molding process[J]. Defect and Diffusion Forum. 2010, 297-301: 869-874.
- [8] Ikeda H, Kasa H, Nishiyama H, et al. Evaluation of demolding force for glass-imprint process[J]. Journal of Non-Crystalline Solids 2014, 383: 66-70.
- [9] Liu Z J, Shen Y G. Temperature effect on surface roughening of thin films[J]. Surface Science 2005, 595(1): 20-29.
- [10] Stearns M B. Microcrystalline and interface structure of metallic multilayers from x-ray spectra[J]. Physical Review B, 1988, 38(12): 8109-8113.