

脉冲电压对 HPPMS 制备 CrN 薄膜的组织结构与力学性能的影响

夏飞^{1,2*} 张栋² 邹长伟¹ 柯培玲² 王启民¹ 汪爱英²

(1. 广东工业大学 机电工程学院 广州 510006; 2. 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)

Synthesis and Characterization of Magnetron Sputtered CrN Coatings

Xia Fei^{1,2*} Zhang Dong² Zou Changwei¹ Ke Peiling² Wang Qimin¹ Wang Aiyong²

(1. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Key Laboratory of Marine New Materials and Application Technology, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technologies and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract The CrN coatings were synthesized by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) on substrates of silicon wafer, high speed steel and glass. The impact of the deposition conditions, particularly the pulsed voltage, on the microstructures and mechanical properties was evaluated. The CrN coatings were characterized with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and conventional mechanical probes. The results show that the pulsed voltage strongly affects the deposition rate, microstructures and mechanical properties. For instance, as the pulsed voltage increased from 500 to 750 V, the key growth variables, such as the target current, ionization rate and ion energy, gradually increased; and the coatings became increasingly smoother and more compact with smaller grains and higher surface hardness and wear-resistance. Besides, when it comes to growth of CrN coating, HPPMS technique was found to outperform both magnetron sputtering and arc ion plating techniques.

Keywords HPPMS, Pulse voltage, CrN films, Texture structure, Hardness

摘要 采用复合高功率脉冲磁控溅射技术在单晶 Si 片、高速钢和玻璃上制备 CrN 薄膜。分别研究了脉冲电压在 500, 600, 700, 750 V 时对薄膜的组织结构和力学性能的影响。结果表明,随着脉冲电压的增加,靶材离子化率增加,靶电流以及溅射原子离子数量级能量均增大,使得沉积的薄膜组织结构更加致密,晶粒逐渐细化,表面更加光滑,硬度提高。高功率脉冲磁控溅射技术具备了磁控溅射技术制备的薄膜表面光滑优势,以及电弧离子镀高离子化率特点,获得了结构性能优异的 CrN 薄膜。

关键词 高功率脉冲磁控溅射, 脉冲电压, CrN 薄膜, 组织结构, 硬度

中图分类号: TB71-2 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjovst.2014.10.06

相对于应用广泛的 TiN 薄膜, CrN 薄膜除同样具有较高的硬度及热稳定性外,还具有更低的摩擦系数和残余应力,以及更优异的韧性和耐腐蚀性能,被广泛应用与各种抗磨损场合,如内燃机活塞环的耐磨、耐腐蚀镀层^[1-2]。目前 CrN 薄膜的制备方法主要是电弧离子镀和直流磁控溅射,电弧离子镀具有高离子化率、沉积速率快、附着力好等优点,但是弧源提供的金

属等离子体中存在大量液滴,导致被沉积薄膜表面存在大颗粒,严重影响薄膜表面粗糙度^[3];而磁控溅射靶材离子化率低,金属大多以原子状态存在,导致膜基结合力较差,涂层易剥落失效。磁控溅射和多弧离子镀技术都不可避免地存在一些缺点,为了研发更多实用的高质量涂层及其在工业的推广,探讨新型涂层制备技术已成为涂层领域的迫切需求^[4-5]。

收稿日期: 2014-01-02

基金项目: 广州市珠江科技新星专项项目(2011J2200036); 广东省教育厅“珠江学者”高层次人才项目

* 联系人: Te: (0574) 86685893; E-mail: 591820199@qq.com

高功率脉冲磁控溅射(High power pulse magnetron sputtering, HPPMS)是利用较高的脉冲峰值电压和较低的脉冲占空比来产生高溅射金属离子化率的一种磁控溅射技术,它具备了电弧离子镀高的离子化率和直流磁控溅射无大颗粒的优势,可以制备出表面光滑且结构致密的薄膜,对薄膜的性能改善具有重要意义^[6-9]。本文采用HPPMS技术制备CrN硬质薄膜,重点研究电源脉冲电压对CrN薄膜的结构和性能的影响。

1 实验方法

镀膜采用的设备为自主研制的磁过滤阴极真空电弧复合磁控溅射镀膜机,HPPMS系统如图1所示,其中高功率脉冲电源采用的是哈尔滨工业大学研制的直流复合脉冲电源。复合直流一方面针对靶材进行预离化,另一方面能够提高沉积速率。阴极靶采用的是纯度为99.99%的Cr靶,基体材料分别采用(100)单晶Si片、不锈钢片以及玻璃片。其中单晶硅片用来表征薄膜形貌,不锈钢片用来测试薄膜力学性能,玻璃片用来扫描X射线衍射(XRD)。先将基片在丙酮里超声清洗15 min,吹风机吹干后再在酒精里超声清洗15 min,然后将基片固定在真空腔室中的样品支架上,通过支架的公转系统将基片移动到正对磁控靶材的位置,待真空室气压达到 3.0×10^{-3} Pa以下时开始实验。首先向腔内通入纯度为99.99%的高纯Ar气,使气压达到1.33 Pa,向基体施加350 V负偏压利用辉光放电对基体刻蚀30 min。然后调整Ar流量为50 mL/min(标准状态),使腔内气压为0.2 Pa,开启高功率脉冲电源,调整直流电流为3 A,脉宽200 μ s,频率50 Hz,脉冲电压为700 V,基体偏压为-100 V,沉积Cr过渡层,时间为3 min。最后沉积CrN薄膜,Ar气流量为50 mL/min, N₂气流量为20 mL/min,脉冲偏压分别采用500, 600, 700, 750 V,电源其它参数及基体偏压与过渡层沉积工艺相同,镀膜时间为30 min。上述实验过程中基体正对靶材且不旋转。

采用Hitachi公司S-4800场发射扫描电镜(FESEM)观察薄膜表面和截面的微观形貌。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300 nm,为了减小基底对测量结果的影响,取压入深度为膜厚的1/

10处为测量值,每个样品均对4个测点取平均值。采用原子力显微镜(AFM)测量薄膜表面的粗糙度。采用美国center for tribology公司生产的UMT-3多功能摩擦磨损试验机测试摩擦磨损,用轮廓仪扫描划痕轮廓曲线计算薄膜的磨损率,用维氏硬度计压痕表征薄膜的韧性。

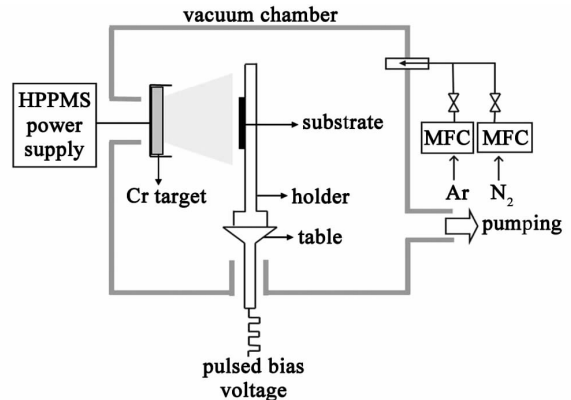


图1 HPPMS系统示意图

Fig. 1 Schematics of the HPPMS reactor

2 结果与讨论

靶电流是HPPMS放电特性重要参数之一,主要由阴极靶表面逸出电子和气体离子对靶面的碰撞两部分组成。高功率脉冲电压的施加,使电子从阴极表面的逸出能和数量成数量级的提高,和中性粒子之间的碰撞更加剧烈,提高了真空室中的等离子体密度,从而导致靶电流迅速升高,因此靶电流直接表现真空室中的带电粒子数目,也从侧面反应等离子体的密度大小^[10]。图2是在不同脉冲电源电压下Cr靶材的电流放电特性,从图中可以看出随着脉冲电压的增加靶电流逐渐增加且增速越来越快,上述现象反应了靶附近等离子体密度越来越大,说明HPPMS需要在高脉冲电压下才能得到高的等离子体密度,实现靶材的高离子化率。

图3为不同脉冲电压下CrN薄膜的XRD图谱,从图中可以看出在四种不同脉冲电压下,薄膜均由单相CrN构成,薄膜衍射峰主要包含CrN(111), CrN(200)和CrN(220)。当脉冲电压为750 V时薄膜衍射峰的半高宽明显增加,同时峰位向大角度偏移,说明750 V脉冲电压下薄膜晶粒尺寸明显减小。结合靶电流放电特性分析,在750 V脉冲电压下具有最高的靶电流,说明靶材离子化率最高,沉积薄膜的离子数量及能量最大,高能离子持续轰击在膜层表面产

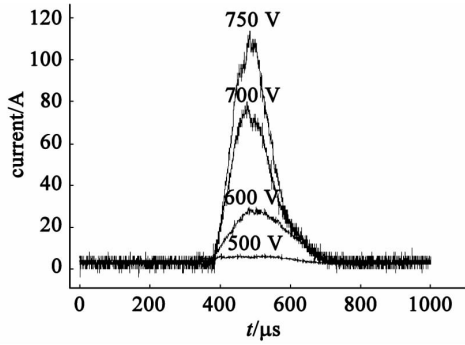


图 2 不同脉冲电压下靶电流放电特性

Fig. 2 Current characteristics of Cr target at different pulsed voltages

生更多缺陷, 优先成核部位数目增加, 导致晶粒尺寸减小。在脉冲电压为 600, 700, 750 V 时, CrN(200) 衍射峰的相对峰强比脉冲电压为 500 V 时有所降低, 该现象说明随脉冲电压增加, CrN(111) 相对含量增多。H. C. Huang 等^[11-12] 研究指出: 沉积涂层的择优取向是表面能和应变能竞争的结果, 即体系能量(应变能和表面能之和) 保证最小。随着脉冲电压的增加 Cr 靶的离化率提高且离子能量增强, 在薄膜沉积过程当中通过电场加速对基材的轰击作用增强, 导致薄膜内应力增加, 而 CrN(111) 是低应变能的择优取向, 在高能量轰击基体沉积 CrN 薄膜时为了降低体系的应变能, CrN(111) 取向含量增加。

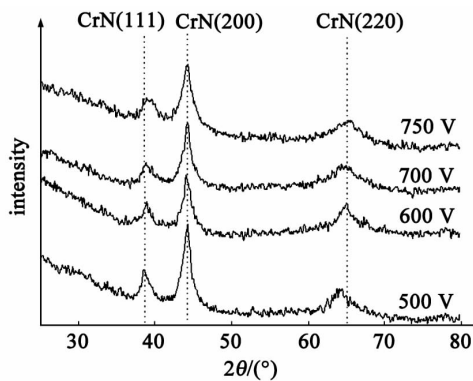


图 3 不同脉冲电压下薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the CrN coatings deposited at different pulse voltages

图 4 为不同脉冲电压下薄膜截面的 SEM 图, 从图中观察到不同脉冲电压下制备的 CrN 薄膜均为柱状晶结构, 在脉冲电压为 500 V 时薄膜结构疏松, 随脉冲电压增加, 柱状晶逐渐细化, 在脉冲电压为 750

V 时柱状晶达到最细。脉冲电压的增加, 靶材离化率增加, 等离子体浓度和能量都相应增加, 在基体偏压的加速下到达基体的轰击能量增加, 打断柱状晶的生长, 使得沉积的薄膜结构细化并致密^[13]。结合前文 XRD 衍射结果分析, 在 750 V 脉冲电压下薄膜具有最细小的晶粒且最致密的结构。

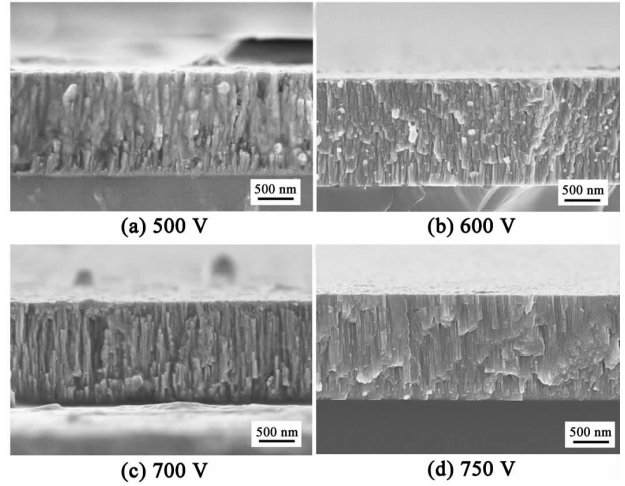


图 4 不同脉冲电压下薄膜截面的 SEM 图

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of the CrN coatings grown at different pulse voltages

图 5 为不同脉冲电压下 CrN 薄膜的 AFM 照片,

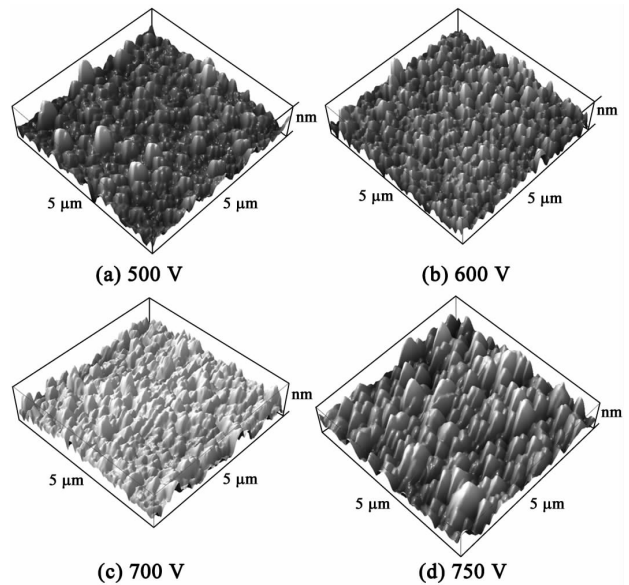


图 5 不同脉冲电压下薄膜的表面粗糙度

Fig. 5 AFM images of the CrN films synthesized at different pulse voltages

图6为不同脉冲电压下薄膜的粗糙度曲线图,由图中观察到脉冲偏压500,600,700,750 V所对应的薄膜表面粗糙度值分别为6.19,4.65,2.07,2.16 nm,随脉冲电压增加,薄膜粗糙度降低。其原因是随着

电源脉冲电压的增加,靶材溅射原子的离化率增加,离子能量增加,离子轰击作用促进表面原子和离子的迁移和扩散,使表面变得更加光滑致密。

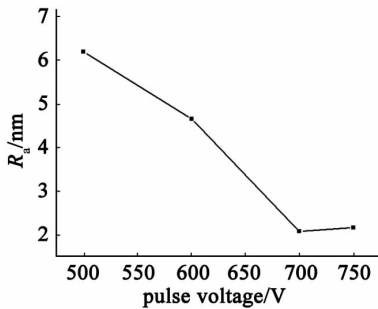


图6 不同脉冲电压下 CrN 薄膜的表面粗糙度曲线图

Fig. 6 The impact of the pulsed voltage on surface roughness of the CrN coatings

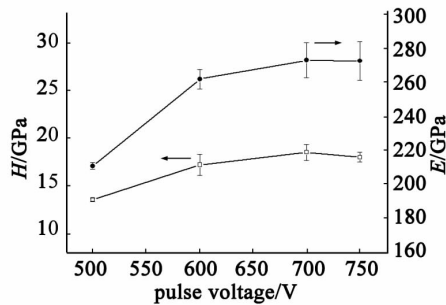


图7 不同脉冲电压下 CrN 薄膜的硬度和弹性模量

Fig. 7 Dependence of hardness and modulus of elasticity of the CrN coatings on pulsed voltages

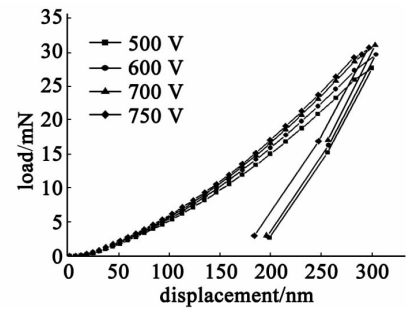


图8 不同脉冲电压下 CrN 薄膜的加载卸载曲线

Fig. 8 The influence of the pulsed voltage on loading/unloading curves of CrN films

图7为不同脉冲电压下 CrN 薄膜的硬度和弹性模量,从图中可以看出在电源脉冲电压从500~700 V时薄膜的硬度及模量逐渐增加,在700 V时达到最大值,之后随着脉冲电压的增加薄膜的性能变化不大。脉冲电压增加导致薄膜硬度及刚度增大的原因是由薄膜结构的致密化以及晶粒细化所引起的,与靶材的离化率增大、离子能量增加是密不可分的。图8为纳米压痕加载卸载曲线,从图中可以看出在同样的载荷条件下,压入的深度从小到大依次为:500 V,600 V,700 V,750 V,说明了薄膜的硬度随着脉冲电压的增加逐渐增强。这和图7的结果相吻合。图9为不同脉冲电压下 CrN 薄膜的 H^3/E^2 ,

Y. Leyland 等^[14]的研究表明 H^3/E^2 表明薄膜的抗塑性变形能力,其值越大薄膜的抗塑性变形能力越强。从图中可以看出电源电压为700 V时 H^3/E^2 值最大,表示薄膜的抗塑性变形能力最强,750 V时略有下降。

3 结论

本文采用 HPPMS 制备 CrN 薄膜,通过改变高功率脉冲电源中的脉冲电压参数,研究靶电流放电特性以及薄膜结构、力学性能的变化,得出以下结论:随着脉冲电压的增加,阴极靶材附近的电流大幅度上升,靶材表面等离子浓度增大;薄膜由 CrN(111)、CrN(200)、CrN(220) 相组成,脉冲电压改变不影响薄膜的相组成,随着脉冲电压的增加衍射峰变宽,峰位向大角度偏移,表明晶格常数变小、晶粒变细;在脉冲电压为750 V时薄膜的晶粒最细,结构最致密,且表面光滑;通过 HPPMS 技术获得了硬度为18.5 GPa的 CrN 薄膜,与直流磁控溅射相比,薄膜硬度大幅度提升。

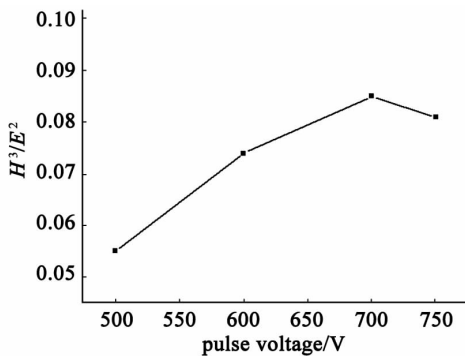


图9 不同脉冲电压下 CrN 薄膜的 H^3/E^2

Fig. 9 H^3/E^2 ratio of the CrN films deposited at different pulsed voltages

参 考 文 献

- [1] Jeong G C, Kim I H, Kwun S I. Influence of Process Parameters on the Adhesive Strength of CrN Coatings [J]. Eco-Materials Processing and Design VII, 2007, 544/545 (1): 367-370

- [2] Han Z H ,Tian J W ,Lai Q X. Effect of N_2 Partial Pressure on the Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered CrN Films [J]. Surf Coat Technol ,2003 , 162(2/3) : 189 – 193
- [3] Andre Anders. Surf Coat Technol [J] ,1997 ,93: 158 – 167
- [4] Conrad J R ,Radtke J L. Plasma Source Ion-Implementation Technique for Surface Modification of Materials [J]. J Appl Phys ,1987 ,62(11) : 4591 – 4596
- [5] Brown I G ,Godechot X ,Yu K M. Novel Metal Ion Surface Modification Technique [J]. Appl Phys Lett ,1991 ,58 (13) : 1392 – 1394
- [6] Kouznetsov V ,Maca K ,Schneider J M ,et. al. A Novel Pulsed Magnetron Sputter Technique Utilizing Very High Target Power Densities [J]. Surf Coat Technol ,1999 ,122: 290 – 293
- [7] Andersson J ,Ehliasarian A P ,Anders A. Observation of Ti^{4+} Ions in a High Power Impulse Magnetron Sputtering Plasma [J]. Appl Phys Lett ,2008 ,93: 071504
- [8] Helmersson U ,Lattemann M ,Alami J ,et al. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharges and Thin Film Growth: a Brief Review [J]. In: 48th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters Denver ,2005: 458 – 464
- [9] Helmersson U ,Lattemann M ,Bohlmark J ,et al. Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD) : a Review of Technology and Applications [J]. Thin Solid Films ,2006 ,513(1 – 2) : 1 – 24
- [10] 段伟赞. 高功率复合脉冲磁控溅射放电特性及氮化物薄膜制备 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 ,2010
- [11] Oh U C. Two Critical Thicknesses in the Preferred Orientation of TiN Thin Film [J]. Materials Research Society , 1998 ,13(5) : 1225 – 1229
- [12] Wei H L ,Huang H C ,Woo C H. Copper Thin Film of Alternating Texture [J]. Appl Phys Lett ,2002 ,80(24) : 4265 – 4267
- [13] Wang Q M ,Kim K H. Effect of Negative Bias Voltage on CrN Films [J]. J Vac Sci Technol. 2008 ,A26(5)
- [14] Kim Y J ,Lee H Y ,Byun T J. Microstructure Andmechanical Properties of TiZrAlN Nanocomposite Thin Films by CFUBMS [J]. Thin Solid Films ,2008 ,516(11) : 3651 – 3655