

气体放电伏安特性对 TiN 薄膜结构和性能的影响

杨 超¹, 蒋百灵², 郝 娟¹, 冯 林¹

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 南京工业大学, 江苏 南京 211816)

摘 要: 针对溅射离子镀离化率低及多弧离子镀易产生微米级熔滴喷溅这一长期制约离子镀技术发展的难题, 依据金属靶材内部电子在通过电阻值较大的组织缺陷处会导致该区域温度上升的焦耳热效应和金属表面高温下电子热发射等物理学现象, 建立以离子碰撞和靶材热发射为脱靶机制的新型微弧离子镀技术。通过氩离子的轰击动能和金属靶材内电流的焦耳热效应共同促使靶面缺陷处温度迅速上升, 增加了该区域内电子和原子的动能使其能够克服表面势垒从靶材表面大量逸出。等离子区内靶材原子和电子数量的增加提高了镀料粒子的碰撞离化率, 且靶面未出现明显电弧避免了靶材表面的熔融喷溅, 从而获得高离化率和高密度的镀料粒子。实验结果表明: 微弧离子镀技术制备的 TiN 薄膜具有致密的结构、良好的表面质量、较高的显微硬度、较强的膜基结合力和良好的抗腐蚀性能。

关键词: 伏安特性; TiN 薄膜; 热发射; 离化率

中图分类号: TG43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1419-06

随着社会经济与科学技术的迅速发展, 人们对各类产品抵御外界不良环境的能力和长期运行的可靠性、稳定性等提出了更高的要求。为了使现有产品或材料能够在高温、高压、高速、高度自动化和恶劣的工况条件下长期稳定的运转, 具有高硬度、高耐磨性和高化学稳定性等优点的表面改性薄膜成为了首选。其中, TiN 薄膜因具有高硬度、优异的耐磨及耐腐蚀性、较高的化学稳定性和良好的机械性能等优点被广泛应用在当今的工业领域中, 具有广阔的发展前景^[1,2]。因此制备结构致密和性能优异的 TiN 薄膜已成为国内外硬质涂层研究的热点。众所周知, 沉积粒子的离子能量与数量对薄膜结构和性能的影响至关重要。而 J. L. Lin^[3,4] 和 I. Petrov^[5] 等人的研究表明: 具有高离化率和较高离子能量 ($5\text{ eV} < E < 20\text{ eV}$) 的沉积粒子能够制备出结构致密、缺陷态少及性能优异的薄膜。

目前, 制备 TiN 薄膜的主流技术为多弧离子镀和磁控溅射离子镀。多弧离子镀技术因镀料粒子具有高离化、高能量的特点可快速沉积具有结构致密且高硬度的 TiN 薄膜, 被广泛应用于刀具和模具领域。但其制备过程中较高的沉积温度 ($300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$) 不仅会造成基体的二次回火和无法选取镁、铝等低熔点金属作为基体, 而且其电弧放电模式会造成靶材表面微区熔

融易产生微米级大颗粒喷溅降低薄膜表面质量^[6], 因此多弧离子镀技术的发展受到了严重制约。而具有低温沉积环境、易实现多组分共沉积及可沉积出表面光滑的高质量薄膜等优点的磁控溅射离子镀技术开始逐步应用到 TiN 薄膜的制备中^[7-9], 但普通磁控溅射离子镀的沉积粒子以低能中性原子为主^[10,11], 沉积到基片表面时具有较小的活性和表面扩散能难以沉积结构致密且结合力好的膜层, 这一缺憾严重制约了该技术在精密机械制造行业的应用。最终, 获得高离化率与较高能量的沉积粒子以期提高镀层致密性和膜基结合强度便成为磁控溅射离子镀技术发展的不懈追求^[12]。

实验通过调整阴极磁场和采用脉冲放电模式将气体放电引入到辉弧过渡区, 实现沉积粒子的脱靶机制具有辉光放电碰撞脱靶和弧光放电热发射脱靶 2 种特点。建立一种能够高速沉积且沉积粒子具有高离化率和较高能量, 还可避免弧光放电所产生的微米级熔融大液滴喷溅的新型离子镀技术——微弧离子镀, 为制备结构致密和性能优异的薄膜打下坚实基础。实验在保证相同平均功率电源输出下, 分别采用普通磁控溅射离子镀 (MSIP)、多弧离子镀 (EAIP) 和微弧离子镀 (MAIP) 技术制备 TiN 薄膜。并对薄膜的晶体结构、微观形貌、硬度、结合力和耐腐蚀性进行检测,

收稿日期: 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51271144)

作者简介: 杨 超, 男, 1987 年生, 博士, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312812, E-mail: yangchao0107@sina.com

揭示 3 种技术不同伏安特性放电区间的脱靶机制对沉积粒子离化的作用机理, 研究不同密度和离化率的沉积粒子对薄膜结构与性能的影响规律, 为国产高端离子镀设备研制和工艺开发提供理论与实验支撑。

1 实验

实验分别利用非平衡闭合场磁控溅射离子镀设备和多弧离子镀设备沉积 TiN 薄膜, 真空腔尺寸均为 $\Phi 450 \text{ mm} \times H 400 \text{ mm}$ 。磁控溅射离子镀和微弧离子镀技术使用尺寸为 $300 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的平面矩形 Ti 靶, 而多弧离子镀则使用直径 $\Phi 100 \text{ mm}$ 的圆形 Ti 靶。靶材实验后的放电面积分别为 180、180 和 78 cm^2 , 以此计算靶材放电区域内的电流密度。基片选取 P 型 (100) 单晶硅片和 304# 不锈钢片, 使用前分别通过丙酮和乙醇对基片各清洗 20 min, 后用纯氮气吹干放置于真空腔内距靶材 150 mm 和 250 mm 处。实验具体参数如表 1 所示。

采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪对薄膜相结构进行分析; 采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面及截面形貌; 采用 X 射线光电子能谱仪对薄膜中 N/Ti 原子比进行测定; 采用纳米压痕仪测量薄膜的硬度; 采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测试薄膜的临界载荷并用其表征薄膜的膜基结合强度; 采用 CS350 型电化学工作站测量薄膜在酸性介质下的耐腐蚀性能。

2 结果与分析

2.1 气体放电的伏安特性

普通磁控溅射离子镀的气体放电处于异常辉光放电区, 等离子体区内电子和离子的产生主要依靠电子与原子的碰撞电离, 而受阴阳两极间电势差影响的电子能量直接决定了碰撞离化率的大小, 所以异常辉光放电区的伏安特性表现为电流与电压的正比关系。并且靶材原子较低的溅射产额使等离子体内靶材原子数量远低于其他粒子, 因此受碰撞电离几率的限制镀料粒子的离化率处于较低水平 (<5%)。而多弧离子镀中电子与原子均由电弧在靶材表面微区产生高温处热发射出, 等离子体中靶材原子和电子数量的提高增加了碰撞离化的几率, 使得多弧离子镀的镀料粒子往往具

有较大数量和较高离化率。且沉积粒子的热发射机制并不需要阴阳极间的高电势差的维持, 因此弧光放电区的电压变化不明显且处于较低水平 (<30 V)。

由气体放电伏安特性曲线^[13]可知, 辉光放电区和弧光放电区之间存在一个强辉弱弧的过渡区间。实验通过调整阴极磁场排布和利用低占空比的脉冲放电模式将靶材表面放电区的电流密度提升至普通磁控溅射电流密度的十倍以上, 利用阴极靶材受正离子轰击产生的热量积累和靶材内部电子传输过程中欲电阻值较大的晶体缺陷处所引发的焦耳热效应, 实现靶材表面微区温度快速提升而诱发靶材表面电子和原子的热发射, 获得由碰撞脱靶向辉弧过渡区碰撞加热发射混合脱靶的转变。且沉积粒子的热发射脱靶机制增加了等离子体区内原子与电子的碰撞几率不仅获得高离化率的沉积粒子, 又可避免弧光放电所导致的靶材熔滴喷溅, 因此微弧过渡区内阴阳极间的电流与电压成反比关系。实验在直流电场环境、Ar 气流量为 80 mL/min 和真空腔内压力为 0.6 Pa 的条件下测定纯 Ti 靶材气体放电伏安特性曲线, 如图 1 所示。由图可知 Ti 靶气体放电伏安反比特性的辉弧过渡区的临界转变电流密度为 0.175 A cm^{-2} 。

2.2 薄膜的晶体结构分析

图 2 为不同制备技术所制备 TiN 薄膜的 XRD 图谱。与标准图谱 (f) 对比可知, 3 组衍射图谱均在衍射角 2θ 为 36.6° 、 42.6° 、 61.8° 和 74.1° 处出现面心立方结构 TiN 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 衍射峰, 可确定薄膜均为单相 TiN 结构。通过谢乐公式^[14,15]可计算由 MSIP、MAIP 和 EAIP 制备 TiN 薄膜的平均晶粒尺寸分别为 16.7、13.2 和 19.8 nm。另一方面, 不同工艺条件下所沉积 TiN 薄膜的择优生长取向也存在明显差异。采用 MSIP 技术沉积的 TiN 薄膜择优取向为 (111), MAIP 沉积的薄膜择优取向为 (200), 而 EAIP 制备的薄膜沿 (111) 和 (220) 晶面共同择优生长。

在薄膜沉积过程中, 薄膜的晶粒尺寸和择优取向主要受沉积粒子的能量和离化程度影响^[16-18]。当采用 MSIP 沉积时, 由于低能的沉积粒子具有较低的表面活性和扩散能力使其在基片表面难以进行扩散迁移, 在薄膜生长时应变能起主导作用且不利于晶粒长大, 因

表 1 TiN 薄膜制备工艺参数
Table 1 Deposition parameters of TiN films

Sample	I_t/A	$I_d/\text{A cm}^{-2}$	$I_{pd}/\text{A cm}^{-2}$	U_t/V	h/ms	f/Hz	U_s/V	$\text{N}_2 \text{ flow}/\text{mL min}^{-1}$	$\text{Ar flow}/\text{mL min}^{-1}$	P_v/Pa	P/W	Time/min
1# MSIP	7.88	0.044	0.044	379	-	-	-60	20	60	0.6	3000	120
2# MAIP	6.5	0.036	0.29	472	5	25	-60	20	60	0.6	3000	120
3# EAIP	120	1.54	1.54	25	-	-	-100	250	-	1	3000	120

Note: I_t -target current, I_d -target current density, I_{pd} -peak target current density, U_t -target voltage, h -pulse width, f -frequency, U_s -bias voltage, P_v -gas pressure, P -target power

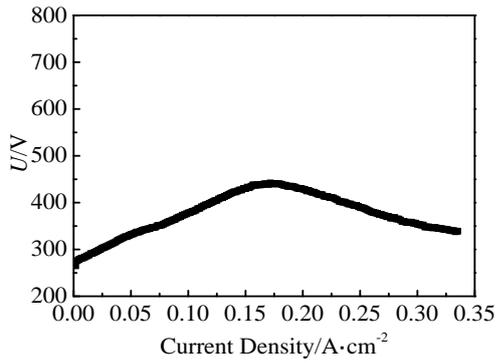


图 1 气体放电伏安特性曲线

Fig.1 Volt-ampere characteristics curve of gas discharge

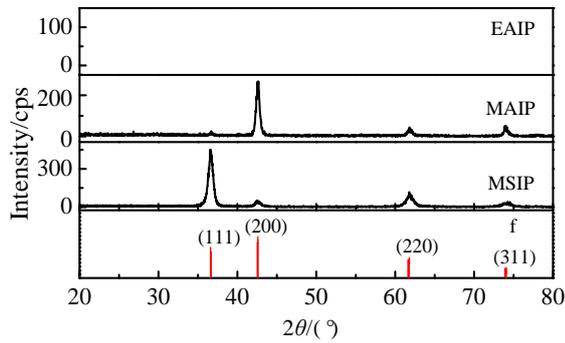


图 2 MSIP、MAIP 和 EAIP 所制备 TiN 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of TiN films deposited by MSIP, MAIP and EAIP

此薄膜晶粒尺寸较小并沿应变能最低的 (111) 面择优生长。当采用 MAIP 沉积时, 沉积粒子较高的活性和

扩散能使薄膜在生长过程中表面能起主导, 因此薄膜沿表面能最低的 (200) 晶面择优生长。而较低的沉积温度和较快的沉积速率都利于晶粒临界形核半径的降低, 因此晶粒尺寸最小。当采用 EAIP 沉积时, 较高的基体温度增加了晶粒的临界形核半径, 因此制备出的薄膜晶粒尺寸最大。而高的沉积速率和高能粒子的轰击抑制了沉积原子在基体表面的扩散使薄膜在生长过程中应变能起主导, 最终原子沿应变能最低的 (111) 和较低的 (220) 面共同择优生长。

2.3 薄膜的表面形貌分析

图 3 为不同制备条件下 TiN 薄膜的表面照片。MSIP 所制备的 TiN 薄膜表面没有明显缺陷, 而高倍下薄膜表面表现为三棱锥型结构, 晶粒之间界限清晰、棱角分明, 锥状组织之间存在许多微空洞。MAIP 制备的 TiN 薄膜的表面没有明显缺陷, 而晶粒呈现没有空隙的胞状结构, 证明了薄膜具有较高的致密性。根据田颖萍^[19]等人的相关研究, TiN 薄膜以 (111) 为择优取向时薄膜晶粒呈三角锥形, 而以 (200) 时则呈胞状形貌, 表面形貌与之前 XRD 的检测结果相一致。而 EAIP 制备的薄膜表面存在大量明显的液滴和凹坑, 在高倍放大照片下可观察到液滴和凹坑的尺寸均在 1 μm 以上, 导致薄膜具有较高的表面粗糙度和较差的表面质量。主要是由于辉弧过渡区的沉积粒子为高能原子或原子团, 易于制备出组织结构细小和致密性高的薄膜。而弧光放电区, 具有极大电流密度的电弧集中于尺寸很小的弧斑区使靶材表面瞬间产生高温, 造成阴极金属靶材表面熔融而产生微米尺度的液滴或大颗粒喷溅。这些

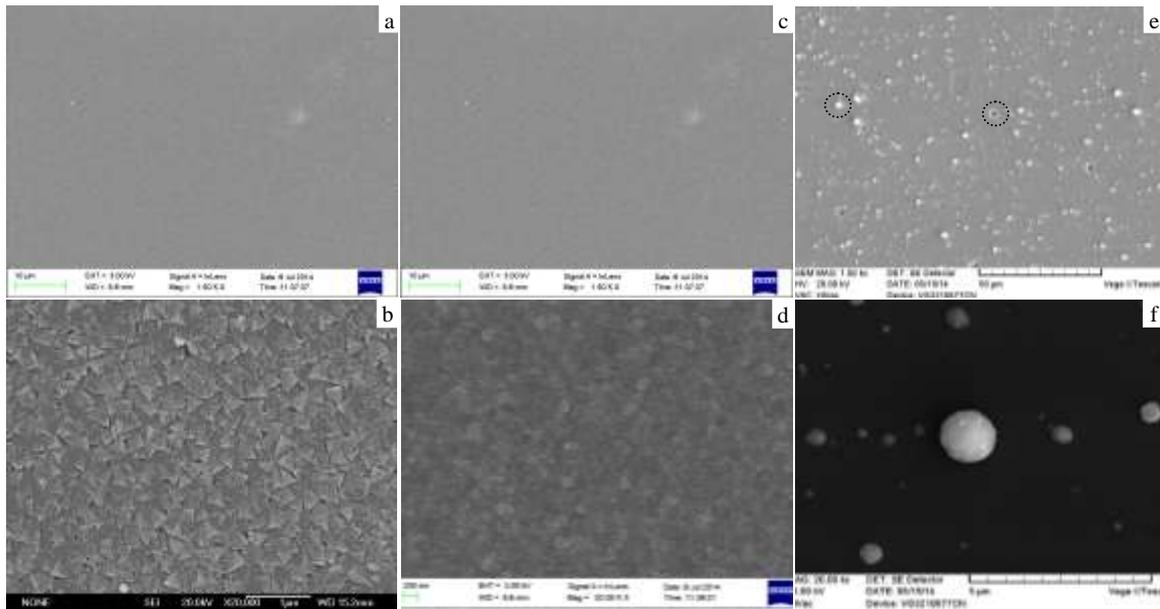


图 3 MSIP、MAIP 和 EAIP 所制备 TiN 薄膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of TiN films deposited by MSIP (a, b), MAIP (c, d), and EAIP (e, f)

液滴沉积到基体表面不仅降低了薄膜的表面质量，还会降低薄膜的综合性能。虽然采取了多种方法试图避免液滴的出现（如：增大靶基距、增加磁体过滤装置或减小靶材电流密度等），但受弧光放电模式物理特性的制约，薄膜表面微米尺度液滴的出现是不可避免的。

2.4 薄膜的截面形貌及沉积速率分析

图 4 为不同制备条件下 TiN 薄膜的截面形貌。MSIP 所制备的 TiN 薄膜截面呈柱状晶结构，在柱状晶之间存在少量微空洞。而 MAIP 所制备的薄膜截面呈细柱状晶结构，柱状晶的宽度小于 100 nm，柱状晶排列紧密之间没有明显缺陷，证明薄膜具有致密的结构。EAIP 制备的薄膜也呈现出柱状晶结构，柱状晶宽度接近 100 nm，柱状晶间未出现明显缺陷，薄膜的致密性较高。

分析可知：MSIP 的沉积粒子具有低离化率和低扩散能，在沉积过程中易受阴影效应^[20]影响易形成微空洞，降低薄膜致密性。阴影效应即由于中性低扩散能的沉积粒子在沿直线的沉积过程中易受到之前沉积粒子的遮挡而无法填补沉积基团之间的微空洞。但 MAIP 和 EAIP 的沉积粒子在沉积过程中均具有较高的离化率不易受阴影效应影响形成致密无孔的结构。而对相同靶基距 150 mm 处的薄膜厚度进行检测，检测出由 MSIP、MAIP 和 EAIP 所沉积的薄膜厚度分别为 2.84、1.51 和 13.41 μm，通过利用有效沉积时间计算出薄膜沉积速率分别为 23.71、100.93 和 111.75 nm/min。由此证明 MAIP 和 EAIP 技术具有较高的沉积速率。

2.5 薄膜的硬度分析

硬度是一个衡量材料软硬程度的力学性能指标。硬度能够敏感地反映出材料在化学成分、组织结构和处理工艺上的差异。图 5 为 TiN 薄膜的显微硬度和薄膜中的 N/Ti 原子比 ($\lambda_{N/Ti}$)。由图可知，MSIP、MAIP 和 EAIP 所沉积的 TiN 薄膜显微硬度分别为 17.3、24.73 和 25 GPa。而薄膜的 N/Ti 原子比分别为 1.42、1.05 和 0.98。由于 MSIP 沉积薄膜时受阴影效应影响薄膜中存在较多微空洞降低了薄膜的致密性，且空洞中存

在的大量氮气造成薄膜的 N/Ti 原子比远大于 1，因此非致密结构和微孔洞的出现降低了薄膜的显微硬度。在 TiN 薄膜中饱和 TiN 键具有较高的键能 (397.2 eV) 能够提升薄膜的硬度，因此 N/Ti 原子比越接近 1 时薄膜的硬度越大。MAIP 和 EAIP 制备的薄膜 N/Ti 原子比接近标准计量比 1，且由之前检测结果表明 MAIP 和 EAIP 两种技术制备的薄膜具有较高的致密性，因此硬度处于较大值。并且 2 种制备技术中高离化的沉积粒子在沉积过程中受偏压吸引加速沉积会使薄膜产生一定的压应力，而薄膜中的压应力也会提升薄膜的硬度。所以 2 组薄膜具有较高且相对接近的显微硬度。另一方面薄膜的晶粒尺寸也对显微硬度影响较大，但制备出的 3 组薄膜晶粒尺寸都处于 10~20 nm 范围内且变化幅度不大，因此忽略晶粒尺寸对薄膜显微硬度的影响。

2.6 薄膜的膜基结合力分析

图 6 为不同条件下制备 TiN 薄膜的划痕金相照片，实验用临界载荷 L_c 值表征薄膜的膜基结合强度，即薄膜首次发生剥落、破碎或断裂的载荷值。 L_c 值越大代表薄膜与基体间膜基结合强度越大。划痕实验的测试条件：加载速度 50 N/min，划痕长度 3 mm，终止载荷为 50 N。划痕实验测出 TiN 薄膜的临界载荷分别为 8.4、17.5 和 21.7 N。MSIP 所沉积的 TiN 薄膜在较小载荷下划痕两侧便开始出现大面积剥落和破裂。而 MAIP 沉积的薄膜在较大载荷下才出现薄膜划痕两侧的碎裂，并没有明显的大面积剥落。而 EAIP 所沉积的薄膜划痕形貌与 MAIP 相似，均在较大载荷下出现薄膜划痕两侧的碎裂，仅有少量剥落，而随着载荷进一步增加，划痕形貌并无明显差异。结合之前的分析可知 MSIP 所沉积的薄膜表现为棱角分明的锥状组织，在柱状晶之间存在大量空隙，加之沉积时沉积粒子的低扩散能使薄膜内部产生较大的残余应力，造成了薄膜在较小载荷下便出现脱落和断裂。但由于 MAIP 和 EAIP 的沉积粒子具有高的扩散能够沉积较为致密

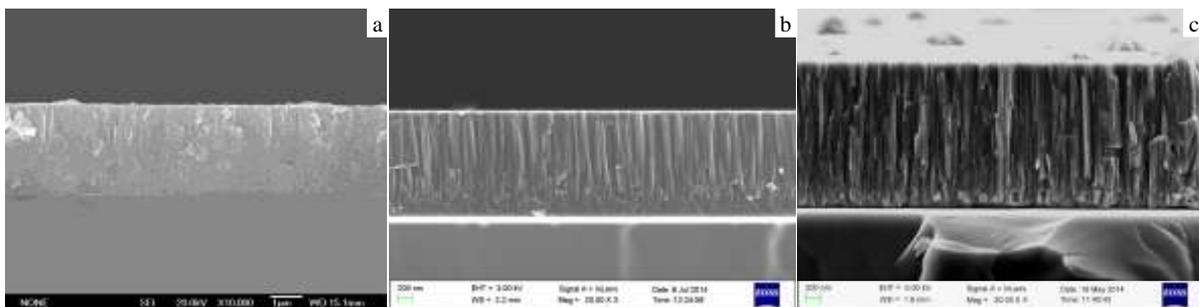


图 4 MSIP、MAIP 和 EAIP 所制备 TiN 薄膜的截面照片

Fig.4 SEM images of cross-sectional of TiN films deposited by MSIP (a), MAIP (b), and EAIP (c)

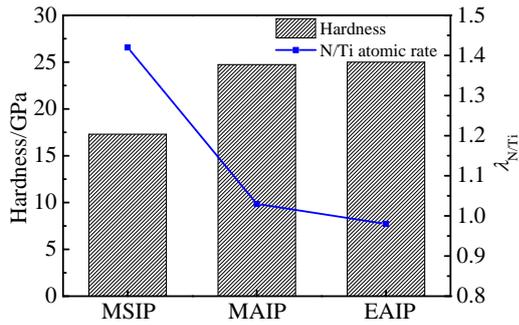


图 5 TiN 薄膜的硬度及 N/Ti 原子比

Fig.5 Hardness and N/Ti atomic ratio $\lambda_{N/Ti}$ of TiN films

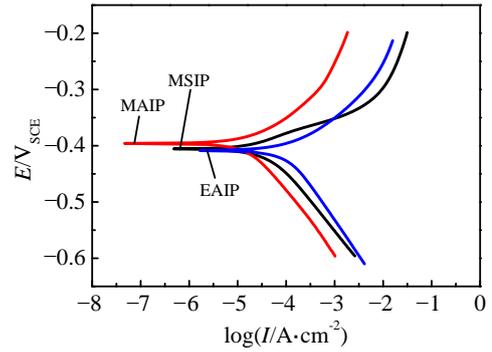


图 7 在 10% H_2SO_4 腐蚀介质中 TiN 薄膜的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of TiN films in 10% H_2SO_4 solution

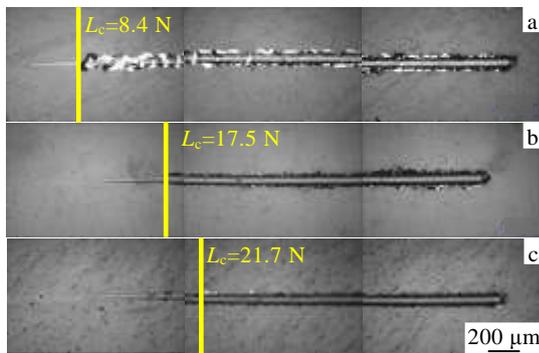


图 6 TiN 薄膜的划痕形貌

Fig.6 Scratch test results of TiN films: (a) MSIP, (b) MAIP, and (c) EAIP

表 2 在 10% H_2SO_4 腐蚀介质中电化学参数的拟合结果
Table 2 Electrochemical parameters obtained during the corrosion test in 10% H_2SO_4 solution

Sample	E_0/V	$I_{corr}/mA\ cm^{-2}$	$V_{corr}/mm\ a^{-1}$
MSIP	-0.39701	8.1984E-6	0.061754
MAIP	-0.39102	3.4778E-6	0.026196
EAIP	-0.40648	3.1571E-5	0.23781

结果表明：MAIP 所制备 TiN 薄膜的腐蚀电流密度和腐蚀速率均为最小，说明其在酸性环境中具有良好的耐蚀性。而 EAIP 制备的薄膜腐蚀电流密度和腐蚀速率均为最大值，腐蚀最为严重，且腐蚀电流密度和腐蚀速率接近 MAIP 的 10 倍。其原因是当薄膜材料成分一定时，致密且缺陷少的膜层可以有效抑制腐蚀溶液与其的腐蚀与扩散，耐腐蚀性自然得到提升^[21]。对薄膜结构的分析可知，所制备的 3 组薄膜的结构存在显著差异。MAIP 制备的薄膜具有光滑平整的表面、良好的致密性和较少的缺陷，因此耐腐蚀性最好。而 MSIP 受沉积粒子低活性和低扩散能影响导致薄膜中存在大量的微孔洞，而微孔洞会使腐蚀液体向薄膜内部扩散，增加腐蚀速率，因而降低了薄膜的耐蚀性。EAIP 虽然制备的薄膜也具有相对致密的结构，但其表面存在大量具有较低耐腐蚀能力的金属液滴和利于腐蚀溶液渗透到薄膜组织内部的凹坑往往成为腐蚀的出发点，因此薄膜的耐腐蚀性最差。

的薄膜且薄膜中仅产生少量的残余应力，使薄膜在划痕实验中仅发生碎裂而无脱落现象。薄膜在划痕两侧产生的碎裂是由于在划痕过程中滑动压头对划痕两侧的薄膜有较大的挤压作用，薄膜承载较大的剪切应力，随着载荷的增加，剪切应力达到某一临界值时，在划痕边缘处便会出现与压头滑动方向呈一定夹角的微裂纹，而薄膜在微裂纹处产生碎裂。最终说明 MAIP 和 EAIP 所沉积的薄膜均具有较好的膜基结合强度。

2.7 薄膜的耐蚀性分析

为了研究 TiN 薄膜在酸性环境下的耐腐蚀性能，测试的腐蚀介质选取 10% H_2SO_4 溶液，分别测试不同条件下制备 TiN 薄膜的极化曲线，如图 7 所示。评价薄膜耐腐蚀性的优劣一般采用腐蚀电位 E_0 、腐蚀电流密度 I_{corr} 和腐蚀速率 V_{corr} 3 个参数共同分析。其中物质本身物理属性对腐蚀电位的影响较大，实验中制备出的薄膜成分均为 TiN，因此 3 组薄膜的腐蚀电位并未出现较大变化。而腐蚀电流密度 I_{corr} 和腐蚀速率 V_{corr} 需通过 C-view 软件对极化曲线的电化学参数进行拟合得到，结果如表 2 所示。

3 结 论

- 1) 由 MSIP 制备的 TiN 薄膜晶粒呈现三角棱形结构且晶粒之间存在较多空隙，导致薄膜的结构致密程度较低，并且薄膜具有较低的硬度和较差的耐腐蚀性。
- 2) 由 EAIP 制备的 TiN 薄膜表面存在大量微米尺度的金属液滴，大幅度降低了薄膜的表面质量和耐腐蚀性能。

3) MAIP 过程可以改变沉积粒子脱靶方式以获得具有较高离化率和较高能量的沉积粒子, 制备的 TiN 薄膜具有表面光滑、结构致密、膜基结合好、硬度高和耐腐蚀性强等优点。

参考文献 References

- [1] Hu Min(胡敏), Liu Ying(刘莹), Lai Zhenquan(赖珍荃) *et al.* *Functional Materials(功能材料)*[J], 2009, 40(9): 1465
- [2] Yeh Tung-Sheng, Wu Jenn-Ming, Hu Long-Jang. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(21): 7294
- [3] Lin J L, Moore J J, Sproul W D *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204: 2230
- [4] Lin J L, Moore J J, Mishra B *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202: 1418
- [5] Petrov I, Barna P B, Hultman L *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology*[J], 2003, 21: 17
- [6] Chang Z K, Wan X S, Pei Z L *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 205: 4690
- [7] Christou C, Barber Z H, Va J. *Sci Tech*[J], 2000, A80: 2897
- [8] Ricard A, Nouvellon C, Konstantinidis S *et al.* *Sci Tech*[J], 2002, A20: 1488
- [9] Konstantinidis S, Ricard A, Ganciu M *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2004, 95: 2900
- [10] lin J, Mishra B, Moore J *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201: 6960
- [11] Konstantinidis S, Ricard A, Ganciu M *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2004, 95(5): 2900
- [12] Dai Dahuang(戴达煌), Zhou Kesong(周克菘). *Modern Material Surface Technology & Science(现代材料表面技术科学)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 474
- [13] Qiu JunLin(丘军林). *Gaseous Electronics(气体电子学)*[M]. Wuhan: Huazhong University of Science Press, 2004: 81
- [14] Cullity B D, Stock S R. *Elements of X-Ray Diffraction, 3rd. Ed*[M]. London: Prentice-Hall Inc., 2001: 167
- [15] Jenkin R, Snyder R L. *Introduction to X-Ray Diffractometry* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 1996: 89
- [16] Greene J E, Sundgren J E, Hultman L *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1995, 67: 2928
- [17] Goldfarb I, Pelleg J, Zevin L. *Thin Solid Films*[J], 1991, 200: 117
- [18] Zhao J P, Wang X, Chen Z Y *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1997, 30: 5
- [19] Tian Yingping(田颖萍), Fan Hongyuan(范洪远), Cheng Jingwen(成靖文). *Surface Technology(表面技术)*[J], 2012, 41(3): 19
- [20] Tang Weizhong(唐伟忠). *The Preparation Principle, Technology and Application, Second Edition(薄膜材料制备原理、技术及应用, 第2版)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 184
- [21] Supplit R, Koch T, Schubert U. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(7): 3015

Influence of Volt-Ampere Characteristics of Gas Discharge on Structure and Properties of TiN Films

Yang Chao¹, Jiang Bailing², Hao Juan¹, Feng Lin¹

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The low ionization rate of magnetron sputtering ion plating and the micron-size droplet splash of multi-arc ion plating restrict the development of ion plating technique for a long time. According to the Joule heating effect that the electrons going through a defect area with a relatively higher resistance value increase the temperature of the defect area, and the thermionic emission from the metal surface with a high temperature, a new type of micro-arc ion plating technology based on the target material escaping from the target by the ion collisions and thermal emission was established in the present paper. The temperature of target surface rose rapidly by the bombardment of Ar⁺ and Joule heating effect, and the kinetic energy of the target electrons and atoms increased to overcome surface work function to escape from the target surface. The increasing of atoms and electrons in the plasma improved the collision ionization rate of the target atoms, and obvious arc did not appear on the target surface which avoided the melt splashing of target material; therefore the target atoms of the micro-arc ion plating could obtain a high ionization rate and a high density. The results show that the TiN film deposited by micro-arc ion plating has dense microstructure, fine surface quality, high hardness, well film adhesion and strong corrosion resistance.

Key words: volt-ampere characteristics; TiN film; thermal emission; ionization rate