

双级高功率脉冲磁控溅射 N₂ 流量对 TiN 镀层结构及性能的影响

郝娟, 杨超, 丁郁航, 张静, 王旭, 杜玉洲, 马丽, 蒋百灵

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 研究提出一种新型的双级高功率脉冲磁控溅射技术, 通过合理调配双级脉冲电场参数在不同 N₂ 流量条件下制备了 TiN 镀层并对其微观结构及性能进行分析。结果表明, 随着 N₂ 流量由 10 mL/min 逐渐增加至 40 mL/min 时, TiN 镀层的择优取向由 (111) 晶面逐渐转变为 (220) 晶面、表面形貌由多方向棱角的锥状结构转变为紧密结合的圆胞状结构, 镀层均呈现柱状晶的生长方式且平均晶粒尺寸为纳米级, 当氮气流量为 20 mL/min 时镀层 N/Ti 原子比最接近标准值 1, 镀层组织结构最为致密且具有最优的力学性能和膜基结合性能; 同时, 利用新型的双级高功率脉冲磁控溅射技术可有效改善传统高功率脉冲磁控溅射平均沉积速率较低的技术缺憾, 当 N₂ 流量为 20 mL/min 时可达 46.35 nm/min。

关键词: 双级; 高功率脉冲磁控溅射; N₂ 流量; TiN 镀层

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4109-08

高功率脉冲磁控溅射(HPPMS)是利用较高的瞬时脉冲功率和较低的占空比来产生高金属离子化率的一种磁控溅射技术^[1,2], 峰值功率可以达到 MW 级别, 由于脉冲作用时间短, 其平均功率低, 可保护靶材不会因为温度过高而融化损伤^[3]。因此, HPPMS 综合了普通直流磁控溅射沉积温度低、镀层表面光滑和电弧离子镀离子化率高、镀层膜基结合强度好的技术优点^[4], 且离子束流不含大颗粒, 在保证镀层具有良好的微观结构的同时获得优异的膜基结合性能, 同时在提高镀层致密性与均匀性、改善镀层综合性能等方面具有显著优势^[5], 引起了硬质镀层和功能镀层等应用领域的广泛关注^[6]。尽管 HPPMS 的众多优点引人入胜, 但其自身平均沉积速率较低(仅为直流磁控溅射的 15%~50%), 极大限制了其在工业领域的广泛推广及应用, 而靶材离子的自溅射和极低的放电占空比(不足 5%)是引起 HPPMS 平均沉积速率较低的主要原因^[7,8]。

基于此, 实验自主研发新型的双级高功率脉冲电场^[9], 即一个脉冲周期内包含 2 个连续且可独立调控的脉冲阶段, 分别为弱离化阶段与强离化阶段。图 1 为不同电场环境靶电流变化波形图, 在直流电场环境下, 随着放电时间的延长靶电流保持恒流状态; 在单脉冲高功率电场环境下, 将瞬时靶电流快速提升至极高峰值后迅速关断输出, 电流强度达到峰值后并未进

入有效的稳态维持阶段便开始迅速下降, 且占空比往往低于 5%, 使得有效沉积时间大幅减小, 大大降低了沉积效率^[10]。研究提出增大占空比、降低峰值靶电流以期提高沉积效率的设计理念, 将电场模式设计为分段式或阶梯式双级高功率脉冲电场, 如图 1 蓝色波形部分所示, 占空比可达 10%~100%, 在第 1 脉冲阶段内施加较低功率使 Ar 气初步离化, 形成低密度的等离子体, 定义为弱离化阶段; 而在第 2 脉冲阶段内施加较大功率使原子进一步离化, 形成高密度等离子体, 定义为强离化阶段。一方面, 利用弱离化阶段产生的低密度等离子体可降低强离化阶段产生高密度等离子体的电压, 减少了镀料离子受电场作用返回靶面的可能^[11], 避免了镀料的损失; 同时, 弱电离阶段可产生一定程度的预电离, 对于消减残余应力、改善膜基结合状态具有很好的促进作用^[12]。更重要的是, 在强离化阶段, 通过电流控制模式迅速提升靶电流时, 将会大幅增加 Ar⁺轰击靶面的强度与频次, 可显著提高镀料的碰撞离子化率和镀层的沉积速率^[13]。同时, 高动能的镀料具有良好的扩散能, 可有效改善镀层的膜基结合力和组织的致密性。

多年来国内外众多领域学者研究了 N₂ 流量对磁控溅射制备 TiN 镀层的影响, 研究表明, 在镀层沉积过程中 N₂ 流量的变化直接影响真空腔内反应离子的

收稿日期: 2022-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(52001251)

作者简介: 郝娟, 女, 1990 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: haojuan19901207@163.com

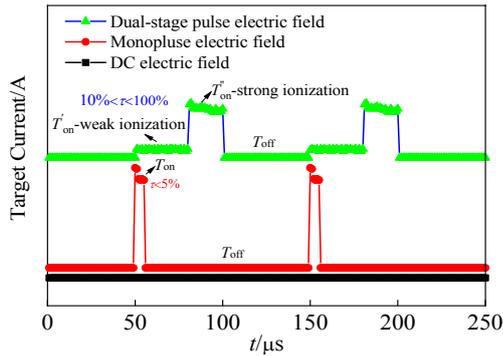


图 1 不同电场环境电流波形示意图

Fig.1 Target current waveform under different electric fields

结合程度及沉积粒子在膜层表面的扩散行为^[14], 从而使得 TiN 镀层的组织结构与性能存在显著差异, 是镀层沉积过程中的重要参数之一^[15]。因此, 本实验在自主研制的新型双级高功率脉冲磁控溅射工艺条件下探究 N₂ 流量对 TiN 镀层成分含量、晶体结构、组织形貌及性能的影响。

1 实验

实验采用自行研制的双级高功率脉冲电源系统和 MSIP-019 型非平衡闭合场磁控溅射主机沉积镀层, 真空腔尺寸为 $\Phi 450\text{ mm} \times H400\text{ mm}$, 双级高功率脉冲电源的最大功率为 12 kW、占空比可调范围为 10%~100%, 弱离化与强离化阶段脉冲导通宽度 T_{on} 与 T_{on}^{strong} 、脉冲关断宽度 T_{off} 可根据需要进行调配设置。实验分别选取 M2 高速钢和 P 型单晶硅(100) 2 种基体材料, 实验前对其进行预处理、表面清洗、纯氮气吹干, 然后放置于真空腔内距靶材 130 mm 处的可旋转工件架上(转速设定为 5 r/min), 通过固定气体总流量的同时改变 N₂ 流量的方式进行 TiN 镀层沉积, 具体沉积参数见表 1 所示。沉积镀层后 M2 高速钢基片试样主要用于测试镀层的显微硬度、膜基结合力等力学性能; 而

P 型单晶硅(100)基片试样则用于检测镀层的晶体结构、表面形貌、镀层厚度及沉积速率等。

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察 TiN 镀层的表面与截面形貌, 二次电子分辨率 1 nm, 最大放大倍数 650 000 倍, 背散射电子分辨率为 3 nm, 工作电流为 20 μA , 加速电压为 200 kV。采用 X 射线能谱分析镀层的成分及含量。采用 JEM-3010 型透射电子显微镜表征镀层的微结构, 最高加速电压为 300 kV, 点分辨率 0.17 nm。采用 XRD-7000X 型 X 射线衍射仪分析镀层的相结构, Cu 靶 K α 线, X 射线入射波长 $\lambda=0.1542\text{ nm}$, 工作管压 40 kV, 管流 40 mA, 掠射角 2°, 2 θ 扫描范围 20°~80°, 步长 0.02°, 扫描速度 8°/min。

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜对单晶 Si 基体上所沉积镀层的截面进行观察与检测的同时, 对其厚度进行标定, 然后取其平均值, 根据镀层厚度与沉积总时间或有效沉积时间的比值得出镀层的平均沉积速率和瞬时沉积速率。采用 Nano-Indenter G200 型纳米压痕仪测试镀层显微硬度, Berkovich 三棱锥金刚石压头, 载荷分辨率 50 nN, 位移分辨率 $\leq 0.01\text{ nm}$, 泊松比为 0.27, 测试温度为室温 23 °C, 相对湿度为 63%, 加载载荷为 60 N, 压入深度按照镀层厚度的 10% 选取, 每个样品均测量 5 次取平均值, 以保证测试结果的准确性和可靠性。采用 WS-2005 镀层附着力自动划痕仪通过临界载荷法来评价镀层与基体之间的结合性能, 划针为锥角 120°、顶端半径 0.2 mm 的金刚石圆锥, 划痕长度为 3 mm, 加载载荷 0~30 N, 然后利用 OLYMPUS GX71 型金相显微镜对镀层的单行程划痕形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 TiN 镀层的微观结构

图 2 与图 3 分别为双级 HPPMS 不同 N₂ 流量条件下 TiN 镀层的表面与截面形貌。可以看出, 当 N₂ 流量

表 1 不同 N₂ 流量条件下 TiN 镀层样品的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of TiN coatings samples at different N₂ flow rates

Sample	I_p/A	$I_d/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	$T_{on}^{weak}/T_{on}^{strong}, \text{ms}$	T_{off}/ms	f/Hz	U_t/V	U_s/V	P/Pa	N ₂ flow rate/ mL·min ⁻¹	Ar flow rate/mL·min ⁻¹	t/min
1 [#]	2.2/20	0.30	6/6	8	50	220/525	-60	0.8	10	65	40
2 [#]	2.2/20	0.30	6/6	8	50	220/520	-60	0.8	20	55	40
3 [#]	2.2/20	0.30	6/6	8	50	220/518	-60	0.8	30	45	40
4 [#]	2.2/20	0.30	6/6	8	50	220/512	-60	0.8	40	35	40

Note: I_p -target peak current in the weak and strong ionization stage, I_d -target current density at the strong ionization stage, T_{on}^{weak} -the pulse conduction width in the weak ionization phase, T_{on}^{strong} -the pulse conduction width in the strong ionization phase, T_{off} -pulse turn-off width, f -frequency, U_t -target voltage, U_s -bias voltage, P -vacuum chamber pressure, t -deposition time

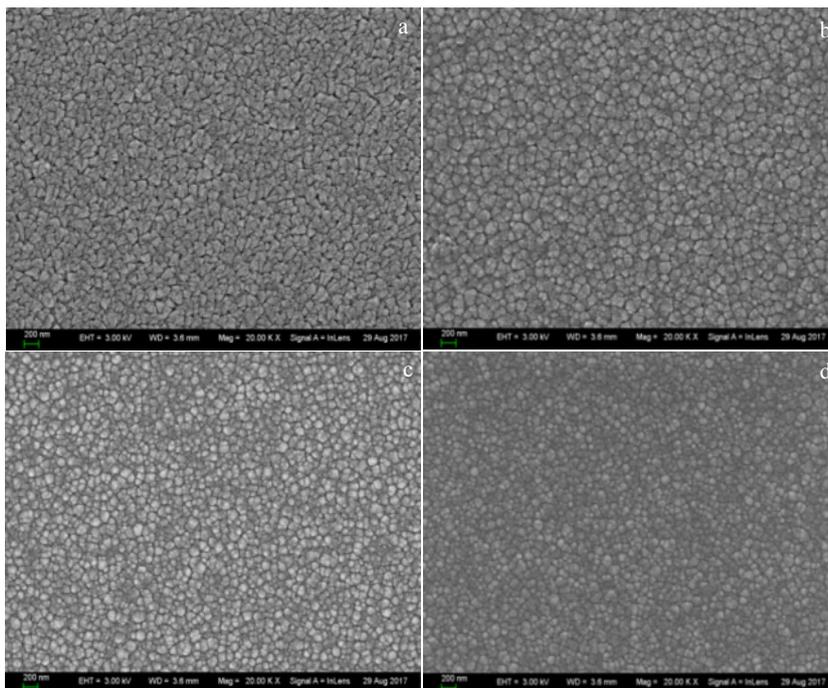


图 2 不同 N₂ 流量条件下所制备 TiN 镀层的表面形貌

Fig.2 SEM surface morphologies of TiN coatings deposited at different N₂ flow rates: (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, and (d) 40 mL/min

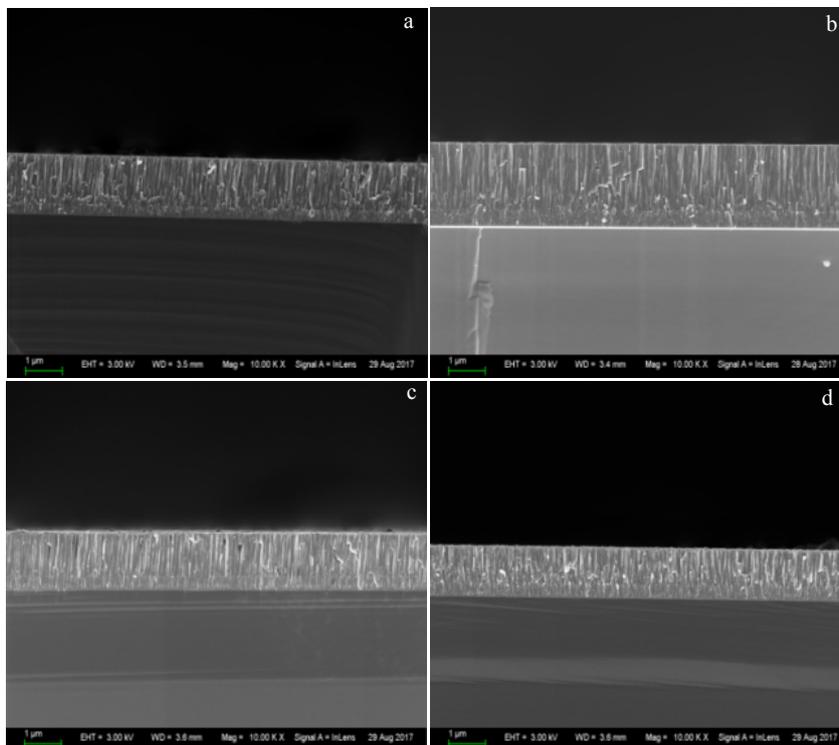


图 3 不同 N₂ 流量条件下所制备 TiN 镀层的截面形貌

Fig.3 SEM cross-section morphologies of TiN coatings deposited at different N₂ flow rates: (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, and (d) 40 mL/min

为 10 mL/min 时, 镀层表面颗粒呈多方向棱角的锥状结构, 颗粒之间较为疏松, 夹杂着许多孔洞和间隙, 从截面形貌可以看出镀层以柱状方式生长^[16], 且柱杆结构之间存在许多孔洞和架空; 当 N₂ 流量为 20 mL/min 时, 镀层表面颗粒为结合紧密的圆胞状结构, 致密性较好, 孔洞和间隙显著减少, 镀层以柱状方式生长, 且柱杆结构之间的孔洞和架空较少, 表现为致密的柱状晶结构; 当 N₂ 流量增大至 30 mL/min 时, 镀层表面颗粒尺寸有所减小, 仍为圆胞状结构, 镀层仍保持柱状生长方式, 柱杆结构之间存在少量的空洞和微孔; 当 N₂ 流量继续增大至 40 mL/min 时, 镀层表面的颗粒尺寸最为细小, 仍保持圆胞状的结构和柱状生长方式, 柱杆结构之间存在少量显著的微孔和空洞。

图 4 所示为双级 HPPMS 不同 N₂ 流量条件下所制备 TiN 镀层的 XRD 图谱。由图可知, 其衍射图谱在衍射角 2θ 为 36.7°、42.6°、61.8° 处均出现明显的衍射峰。与标准 PDF#38-1420 卡片对比, 均为 NaCl 型面心立方结构, 即 fcc 结构, 其衍射峰分别对应 fcc-TiN 结构的(111)、(200)、(220)晶面。衍射图谱中未出现 Ti 或 Ti₂N 的衍射峰, 说明镀层的成分为单相 TiN 结构。从图中还可以看出, 随着 N₂ 流量的增加, 各晶面衍射峰的强度发生了变化, 说明不同 N₂ 流量条件下制备的 4 组 TiN 镀层的晶体结构存在显著差异。为了进一步更加深入的分析, 实验利用 Scherrer 公式

$$L = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta}$$

$$\text{TC}_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{i(hkl)} / I_{0(i(hkl))}} \times 100\%$$

对 TiN 镀层的平均晶粒尺寸及各个晶面所对应的织构系数进行计算^[17,18], 结果如表 2 所示。

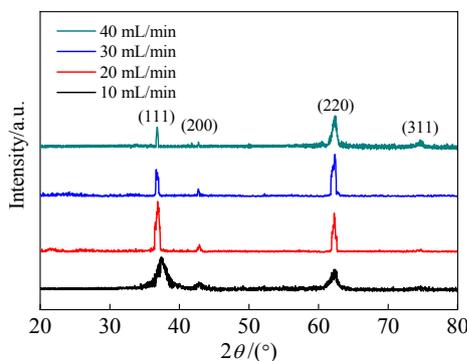


图 4 不同 N₂ 流量条件下所制备 TiN 镀层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of TiN coatings deposited at different N₂ flow rates

表 2 不同 N₂ 流量条件下 TiN 镀层的平均晶粒尺寸和各晶面的 TC 值

Table 2 Average grain size and TC values of each crystal plane for TiN coatings deposited at different N₂ flow rates

N ₂ flow rate/mL·min ⁻¹	Grain size/nm	TC _(hkl)		
		TC ₍₁₁₁₎	TC ₍₂₀₀₎	TC ₍₂₂₀₎
10	24	0.57	0.10	0.33
20	18	0.51	0.08	0.41
30	15	0.35	0.11	0.54
40	13	0.37	-	0.63

结合图表可知, 当 N₂ 流量为 10 mL/min 时, 镀层沿(111)晶面择优生长, 而(200)、(220)以及(311)衍射峰强度均很低, 说明在新型双级脉冲电场条件下, 镀料的体扩散能力较强, 在镀层生长过程中起到主导作用的是应力应变能, 使得镀层沿着自由能最低的(111)晶面择优生长; 当 N₂ 流量为 20 mL/min 时, 真空腔内 N 离子的数量有所增加, 使更多的氮离子和脱靶 Ti 粒子结合, 衍射峰的强度增强且宽度变窄, 说明结晶程度明显提高, 此时镀层沿(111)和(220)双晶面共同择优生长; 当 N₂ 流量至 30 mL/min 时, 镀层很明显沿(220)晶面择优生长, (111)晶面所对应的衍射峰强度均有所下降, 说明镀层的晶化程度有所降低, 这主要是由于随着 N₂ 流量的继续增加, 导致真空腔内氮气分压升高, 气体分子与沉积粒子之间不断地发生碰撞, 降低了沉积粒子的轰击能力, 降低了基片表面原子的活性^[19], 从而使得镀层的结晶度下降; 当 N₂ 流量继续增大至 40 mL/min 时, (111)晶面所对应的衍射峰强度显著降低, 镀层沿(220)晶面择优生长, 但其衍射峰强度整体上有降低, 这是由于随着 N₂ 流量的急剧增加会造成真空腔内的气压过高, 导致沉积粒子能量在碰撞过程中不断地发生损失, 轰击能力的下降使得基片表面原子的活性降低, 同时, 根据帕邢定律^[20], 若 N₂ 流量增加则会增大其溅射气压, 使得沉积粒子的表面扩散能增强, 有利于镀层沿密排面沉积, 在沉积过程中镀层会沿着利于总体系能量最低的方向择优生长, 而对于 fcc 结构的 TiN 镀层而言, (111)和(220)晶面通常具有相近的密排程度, 因此, 此时镀层以(220)晶面为择优生长取向, 从而降低系统总能量。

同时, 从表 2 还可以看出, 随着 N₂ 流量的增大, 镀层的平均晶粒尺寸在减小, 在 40 mL/min 时, 平均晶粒尺寸为 13 nm, 整体均为纳米晶级别。在双级高功率脉冲电场条件下, 镀料粒子具有较高的能量和密度, 其在偏压的作用下于基片表面进行形核和长大, 最终经过充分扩散从而形成一定晶粒尺寸的镀层。随着 N₂ 流量的逐渐增大, 真空腔内反应气

体的比例增大,腔内离化的沉积离子与气体分子会发生不断地碰撞,碰撞几率的增加必然会造成能量的损失,沉积粒子在镀层表面不断地形成新核,但却无法提供足够的能量促使其长大^[21]。因此,镀层的平均晶粒尺寸会随着 N_2 流量的增大而逐渐减小,

整体处于纳米级别。

为了进一步分析 N_2 流量对 TiN 镀层晶体结构的影响,对 N_2 流量为 20、30 mL/min 时所制备 TiN 镀层进行了高分辨透射电子显微(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)分析,结果如图 5 所示。

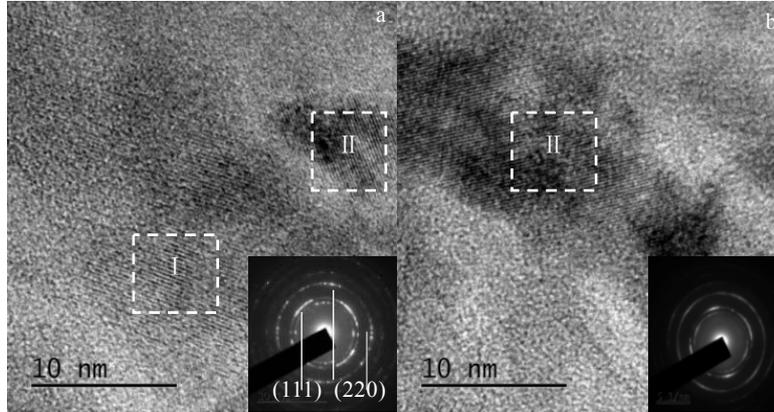


图 5 20 和 30 mL/min N_2 流量条件下所制备 TiN 镀层的 HRTEM 像和 SAED 花样

Fig.5 HRTEM images and SAED patterns of TiN coatings deposited at N_2 flow rate of 20 mL/min (a) and 30 mL/min (b)

由图可知,当 N_2 流量为 20 mL/min 时,高分辨 TEM 照片中存在完整且清晰的晶格条纹,镀层主要表现为纳米多晶结构,晶粒尺寸为 15~20 nm,通过 Digital Micrograph 软件分别对图 5a 中 I、II 区域的晶格间距进行了标定,结果为 $d_I=0.245$ nm、 $d_{II}=0.147$ nm,其对应 TiN(111)、TiN(220) 2 个晶面的晶格常数;同时由 SAED 花样可以看出,此时衍射斑点表现为明亮且连续的多层光点环,说明此时镀层的晶体生长呈典型的多晶态结构。当 N_2 流量增大至 30 mL/min 时,HRTEM 像中仅有部分区域存在完整且清晰的晶格条纹,镀层也表现为纳米多晶结构,晶粒尺寸为 12~15 nm,通过 Digital Micrograph 软件分别对图 5b 中 II 区域的晶格间距进行了标定,结果为 $d_{II}=0.147$ nm,其对应 TiN(220) 晶面的晶格常数;同时由 SAED 花样可以看出,此时衍射斑点表现为昏暗的多层光环,说明镀层的晶化程度显著降低。这与上文中 XRD 的物相检测结果一致。

2.2 TiN 镀层的沉积速率

由镀层的截面 SEM 形貌可知当 N_2 流量为 10、20、30、40 mL/min 时,膜厚分别为 1351、1854、1317、1172 nm,平均沉积速率与实际沉积速率的计算结果如图 6 所示。

可以看出,随着 N_2 流量的增加,实际沉积速率和平均沉积速率均呈现先增大后减小的变化趋势,当 N_2 流量为 20 mL/min 时曲线出现拐点,此时 TiN 镀层的

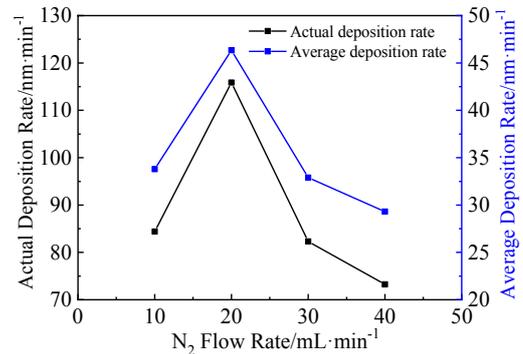


图 6 不同 N_2 流量条件下所沉积 TiN 镀层的平均和实际沉积速率

Fig.6 Average and actual deposition rates of the TiN coatings deposited at different N_2 flow rates

瞬时沉积速率(116 nm/min)和平均沉积速率(46.35 nm/min)均达到最高值,较传统高功率脉冲磁控溅射而言^[22],其平均沉积速率有了成倍的提升。通常情况下,镀层的沉积速率与其膜厚的变化息息相关,膜厚减小也就意味着沉积速率下降。当 N_2 流量为 10 mL/min 时,沉积系统真空腔内的氮离子相对较少,会很快被脱离靶面的钛离子所消耗,由于氮离子数量较少,反应结合生成氮化钛沉积至基体表面受到限制,因此沉积速率不高;当 N_2 流量为 20 mL/min 时,沉积系统真空腔内的氮离子逐渐增多,且氮离子对阴极靶面具有

很强的轰击效果，具有较高的溅射产额，提高了镀层的沉积速率。然而随着 N₂ 流量的继续增大，镀层的沉积速率呈下降趋势，原因主要为：一方面，N₂ 流量过大时会导致阴极靶面处于氮化状态，靶面中心位置周围会生成少量松散的沉积物，随着 N₂ 流量的持续增大，靶面沉积物区域的范围越来越大，便会出现靶中毒的现象，从而影响镀层的沉积速率；另一方面，在沉积过程中 N₂ 流量的增加必然会引起真空腔内工作气体氩气溅射分压的降低、反应气体氮气溅射分压的升高，脱离靶材表面的钛离子被散射的几率会有所提高，平均自由程减小，钛离子到达基体并和氮离子发生反应沉积的几率降低，从而使得 TiN 镀层的沉积速率也显著降低。

2.3 TiN 镀层的成分含量及力学性能

不同 N₂ 流量条件下所沉积 TiN 镀层的成分及含量进行检测进而计算得到 N/Ti 原子比 $\lambda_{N/Ti}$ ，结果见图 7。由图可知，随着 N₂ 流量的增加， $\lambda_{N/Ti}$ 呈逐渐递增的变化趋势，当 N₂ 流量为 20 mL/min 时，N/Ti 原子比最接近 TiN 的标准化学计量比，即 $\lambda_{N/Ti}=1$ 。图 8 为镀层的硬度与弹性模量结果曲线。可知随着 N₂ 流量的增加，镀层的硬度和弹性模量均呈先增大后减小的变化趋势，N₂ 流量为 20 mL/min 时达到最大值(28.6、360.8 GPa)。TiN 镀层的硬度主要取决于其化学组成与离子连接^[23]。TiN 镀层通常存在 3 种键型：金属 Ti-Ti 键、饱和 Ti-N 键和未饱和的 Ti-N 键，其中饱和 Ti-N 键的键能最大，可达 397.2 eV，未饱和的 Ti-N 键能次之，金属 Ti-Ti 键的键能最小，饱和 Ti-N 键含量的增大有利于镀层硬度的提高^[24,25]。当 N₂ 流量较低时，真空腔内氮含量偏少，反应结合生成 TiN 沉积至基体表面受到限制，因此饱和 Ti-N 键的含量偏低，不利于镀层硬度的提高；当 N₂ 流量为 20 mL/min 时，适宜的氮含量利于 Ti 原子与 N 原子的有效化学键结合，使得 N/Ti 原子比更接近 TiN 的标准化学计量比，并以饱和键方式连接，从而利于硬度及弹性模量的提高；当 N₂ 流量过高时，真空腔内氮含量过多，容易固溶于已经形成的 TiN 镀层中，使 N、Ti 元素含量之比不断提高，镀层沉积过程中形成过饱和的氮化层，最终导致镀层表现出相对较低的硬度和弹性模量。同时，结构致密、缺陷较少、膜厚较厚的镀层通常情况下对其硬度和弹性模量均具有促进的作用^[26]。综上，在相同的电场环境下对 N₂ 流量的合理调控有利于镀层硬度和弹性模量的提高。

2.4 TiN 镀层的膜基结合性能

实验通过划痕实验法测定了不同 N₂ 流量条件下所制备 TiN 镀层在变载载荷下划痕过程中镀层发生剥离的最小载荷(临界载荷) L_c ，结果如图 9 所示。同时

还利用金相显微镜对镀层的单行程划痕形貌进行观察，结果如图 10。

随着 N₂ 流量的增加，镀层的临界载荷 L_c 值先增大后减小，在 N₂ 流量 10、20、30、40 mL/min 时分别为 18.2、25.4、12.5、5.2 N。说明了在 N₂ 流量为 20 mL/min 条件下所制备镀层的膜基结合强度最优，相反，在 N₂

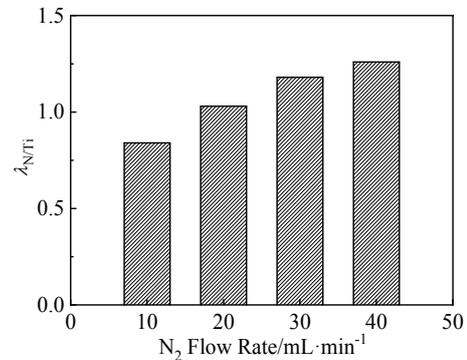


图 7 不同 N₂ 流量条件下制备 TiN 镀层的 N/Ti 原子比 $\lambda_{N/Ti}$
Fig.7 N/Ti atomic ratios $\lambda_{N/Ti}$ of TiN coatings deposited at different N₂ flow rates

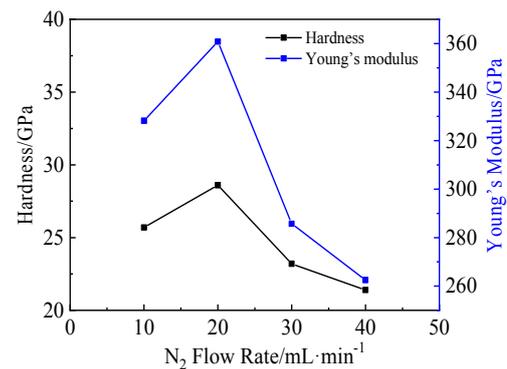


图 8 不同 N₂ 流量条件下制备 TiN 镀层的硬度与杨氏模量
Fig.8 Hardness and Young's modulus of TiN coatings deposited at different N₂ flow rates

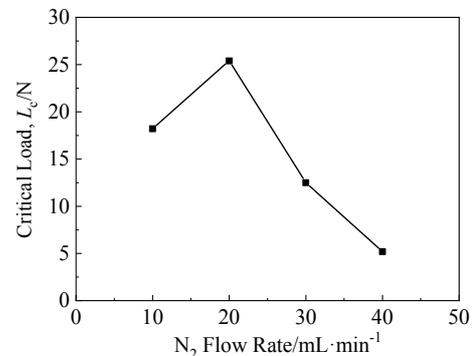


图 9 不同 N₂ 流量条件下所制备 TiN 镀层的临界载荷 L_c
Fig.9 Critical loads L_c of TiN coatings deposited at different N₂ flow rates

流量为 40 mL/min 条件下所制备镀层的膜基结合强度最差。从划痕形貌也可以看出, 当 N_2 流量较低时(≤ 20 mL/min), 在整个加载过程中, 镀层仅在载荷较大时划痕边缘有极少量的剥落, 并没有出现大面积的剥离和脱落, 其单行程划痕失效机理主要表现为周边剥落; 当 N_2 流量增加至 30 mL/min 时, 在较小载荷下镀层划痕沟槽内部和边缘处均很光滑, 说明此时仅发生了较小的塑性变形, 随着载荷继续增大, 镀层隆起变形继而断裂, 沟槽内存在明显的压缩剥落且剥落区域呈现

圆弧状, 其单行程划痕失效机理主要表现为压缩剥落; 当 N_2 流量继续增加至 40 mL/min 时, 镀层在较小载荷作用下发生了剥离, 其单行程划痕失效机理主要表现为压缩剥落与周边剥落共同作用。分析其原因, 本研究中影响镀层膜基结合强度的因素主要为镀层厚度和微观结构, 镀层的临界载荷随厚度的增加而增大, 同时, 结构致密、缺陷少的镀层可以显著增强镀层的韧性^[27], 可提高镀层发生剥落的临界载荷, 从而提高镀层的膜基结合性能。

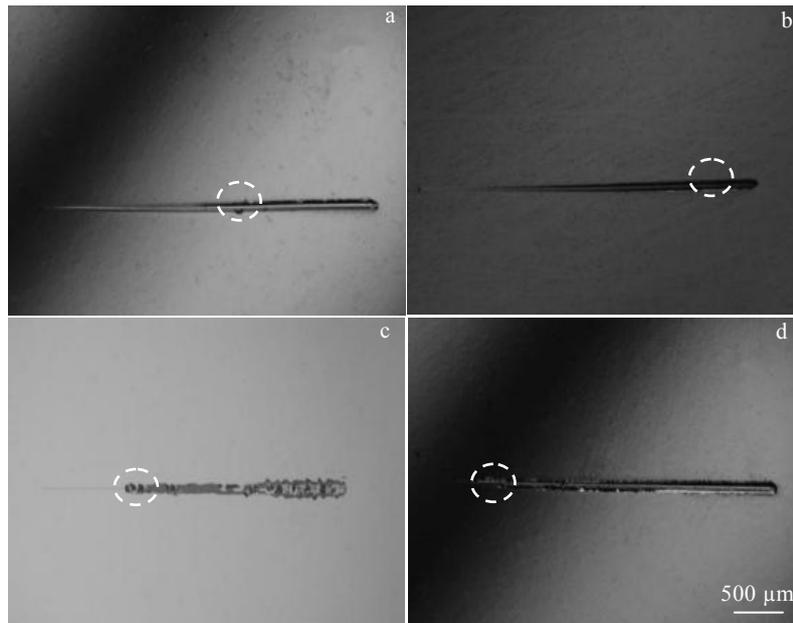


图 10 不同 N_2 流量条件下所制备 TiN 镀层的划痕形貌

Fig.10 Scratch morphologies of TiN coatings deposited at different N_2 flow rates: (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, and (d) 40 mL/min

3 结论

1) 随着 N_2 流量的增加, TiN 镀层的择优取向由 (111) 晶面转变为 (200) 晶面, 较小的 N_2 流量沉积条件有利于制备结构致密、表面光滑的镀层, N_2 流量为 20 mL/min 时, 镀层以致密的柱状晶方式生长, 晶粒细小且孔洞和间隙等缺陷较少。

2) 较传统高功率脉冲磁控溅射而言, 利用新型双级高功率脉冲电场可有效改善平均沉积速率较低的缺陷, TiN 镀层的平均沉积速率约可提高 2 倍(最高可达 46.35 nm/min)。

3) 随着 N_2 流量的增加, TiN 镀层的硬度、膜基结合力均呈先增大后减小的变化趋势, 当 N_2 流量为 20 mL/min 时镀层具有较高的硬度(28.6 GPa)与膜基结合力(25.4 N)。

参考文献 References

- [1] Anders A. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2010, 28A: 783
- [2] Wu Z Z, Tian X B, Gong C Z et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 229: 210
- [3] Bobzin K, Brögelmann T, Kruppe N C et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 358: 57
- [4] Bakoglidis K D, Schmidt S et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2015, 33(5): 05E112-1
- [5] Samuelsson M, Lundin D, Jensen J et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205: 591
- [6] Anders A. *Journal of Vacuum Science & Technology*[J], 2010, 28(4): 783
- [7] Sarakinos K, Alami J, Konstantinidis S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 204(11): 1661

- [8] Qiu L S, Zhu X D, Lu S *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 315: 303
- [9] Hao Juan, Jiang Bailing, Yang Chao *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(9): 2991
- [10] Huang J H, Yu K J, Sit P *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200: 4291
- [11] Bobzin K, Brogelmann T, Kruppe N C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 423: 127 625
- [12] Bobzin K, Brogelmann T, Maier H J *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 69: 340
- [13] Yang C, Jiang B L, Liu Z *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2016, 597: 117
- [14] Kohlscheen J, Stock H, Mayr P. *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 142-144: 992
- [15] Tang Weizhong(唐忠伟). *The Principle, Technology and Application of Film Material Preparation*(薄膜材料制备原理、技术及应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 184
- [16] Yang C, Jiang B L, Liu Z *et al.* *Thin Solid films*[J], 2016, 597: 117
- [17] Sumadiyasa M, Manuaba I B S. *Buletin Fisika*[J], 2018, 19(1): 28
- [18] Wang Huiqiang(王会强), Xing Yanqiu(邢艳秋), Sun Weilian(孙维连) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2014, 35(4): 193
- [19] Yang C, Jiang B L, Liu Z *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 304: 51
- [20] Hou Qingrun(侯清润), Mao Weihong(茅卫红), Chen Yibao(陈宜保). *Physical Experiment*(物理实验)[J], 2004, 24(1): 7
- [21] Fu X J, Cao L, Qi C X *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 15(46): 24 302
- [22] Greczynski G, Hultman L. *Vacuum*[J], 2016, 124: 1
- [23] Du Hao, Zhao Haibo, Xiong Ji *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 37: 60
- [24] Liu Changyu, Xu Peng, Zheng Deyi *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 831: 154 813
- [25] Lenis J A, Rico P, Ribelles J L *et al.* *Materials Science & Engineering C*[J], 2020, 116: 111 268
- [26] Bachani S K, Wang C J, Lou B S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 873, 159 605
- [27] Huang Liye, Lu Jian, Xu K W. *Thin Solid Films*[J], 2004, 466: 175

Effect of N₂ Flow Rate of Dual-Stage High Power Pulsed Magnetron Sputtering on the Microstructure and Properties of TiN Coatings

Hao Juan, Yang Chao, Ding Yuhang, Zhang Jing, Wang Xu, Du Yuzhou, Ma Li, Jiang Bailing
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: A new dual-stage high power pulsed magnetron sputtering technology was proposed. The TiN coating was prepared by reasonably adjusting the parameters of the two-stage pulsed electric field under different N₂ flow conditions, and its microstructure and performance were analyzed. The results show that as the N₂ flow rate gradually increases from 10 mL/min to 40 mL/min, the preferred orientation of the TiN coating gradually changes from (111) to (220) crystal plane. The surface morphology of the coating changes from a multi-directional angular cone structure to a tightly combined round-cell structure. The coatings all present the growth mode of columnar crystals and the average crystal grain size is nanometers. When the N₂ flow rate is 20 mL/min, the N/Ti atomic ratio of the coating is closest to the standard value of 1, and the coating structure is the densest and has the best mechanical properties and film-base bonding properties. At the same time, the use of new dual-stage high-power pulsed magnetron sputtering process can effectively improve the technical shortcomings of traditional high-power pulsed magnetron sputtering with a low average deposition rate. When the N₂ flow rate is 20 mL/min, it can reach 46.35 nm/min.

Key words: dual-stage; high power pulsed magnetron sputtering; N₂ flow rate; TiN coatings

Corresponding author: Yang Chao, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: yangch@xaut.edu.cn