

多弧离子镀工艺对 TiN/Ti 与 Cr/Cu 界面及微结构的影响*

林秀华 刘 新

(厦门大学物理系, 化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

(2000 年 5 月 11 日收到)

用多弧离子镀技术在铜基上电镀 Cr/Ni 层进行不同工艺条件下多弧离子沉积 TiN/Ti 实验. 借助 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 TiN/Ti 与 Cr/Cu 接触界面形成、微结构及其组分与形貌. XRD 分析显示, 薄膜表面组分包含 TiN, Ti₂N 多晶相外, 还包含一些 Cr-Ti 的金属间化合物等. 显然, TiN, Ti₂N 在表面上已形成. SEM 观察指出, 在 90℃ 制备的表面膜具有不平整的类枝状结晶结构. 随着温度升高至 170℃, 得到精细 TiN/Ti 覆盖层表面, XRD 峰强度增大.

关键词: 多弧离子镀, 氮化钛, 界面形成, 微结构

PACC: 6820, 6848, 6110F

1 引 言

许多固体物质经过不同工艺加工都可以制成覆盖单层或多层复合膜型材料, 形成特殊的表面, 可提高材料耐磨性、防腐蚀性, 增强机械强度; 该涂层薄膜能改变基底材料表面物理与化学性质, 在国防军事、航空航天等工业部门新材料研制、新产品开发、科学研究等许多领域具有重要的用途而倍受关注. 氮化钛 (TiN) 是一种容易晶化的硬质涂层材料, 具有高熔点、强抗蚀性、高稳定性的优点, 是目前被研究最多的薄膜材料之一^[1-3]. 在家用电器、半导体集成电路、冶金机械的高速钢刀刀具保护层、工艺品修饰方面都有广泛的应用. TiN/Ti 镀层主要采用真空磁控溅射、多弧离子镀膜完成的. 多弧离子镀膜是物理气相沉积 (PVD) 的一种技术, 它在真空条件下利用弧光放电将金属靶材熔融、气化、电离、沉积在外加负偏压的基底上. 在铜基镀铬 (Cr) 层上进行氮化钛多弧离子镀膜, 由于镀铬层存在网状裂纹使耐腐蚀性不佳, 且镀层硬度随温度变化而变化^[4]. 为此, 在铜镀铬后再经过多弧离子镀 TiN/Ti 不仅可提高硬度、抗腐蚀性, 同时保持镀件表面光亮、金黄色泽, 亦可发挥美观的装饰作用. 迄今对 TiN/Ti 的结构、性质已有不少报道^[5-7], 但关于工艺条件的研究并

不多见. 本文着重探讨施加不同偏压时间和真空室温度下, 多弧离子镀的工艺条件对 TiN/Ti 镀膜层与 Cr/Cu 接触界面的组分、微结构、表面形貌的影响, 以期获得覆盖牢固、稳定性好、机械性能佳的镀膜工艺技术.

2 实 验

2.1 样品制备

使用 1 cm × 2 cm 抛光的铜基衬底经表面化学腐蚀、清洗处理烘干后用化学电镀方法, 分别镀上镍层 5 μm, 铬层 0.5—0.8 μm. 镀铬层是在含 25 g/L CrO₃ 和 2.5 g/L H₂SO₄ 的溶液中于温度 55℃、电流密度 35—55 A/cm² 下进行电化学沉积; 电镀铬的样品经清洗剂浸泡 5 min, 清洗剂超声清洗 8 min, 即用清水漂洗冲净, 接着室温下经弱酸浸泡 1 min, 清水冲净后, 去离子水清洗 2 min, 置于烘箱内在 100℃ 烘烤 30 min, 即装入多弧离子镀膜机工作室. 靶材是 Ti-Zr 合金, 其中钛含量占 95wt%, 锆含量为 5wt%.

离子镀是在 CAP-4 型四弧多弧离子镀膜机上进行. 首先工作室抽真空至 1.2×10^{-2} Pa, 在样品上

*福建省自然科学基金 (批准号: F99031) 及厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室资助的课题.

外加偏压 600 V,并充入氩气 2.0 Pa 对样品进行氩离子轰击 10 min. 尔后抽真空至 7.0×10^{-3} Pa,再充入氩气 2.0×10^{-2} Pa,继而加负偏压 400 V 并点弧,对基材表面轰击 1 min,最后把负偏压降至 200—220 V,引入不同流量的氮气进行镀 TiN/Ti 各种条件试验.

2.2 测量分析

经 TiN/Ti 离子镀样品用日本理学 Rigaku D/max-RC 型 X 射线衍射(XRD)仪,使用铜靶 $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.15418$ nm),在加速电压 40 kV,电流 40 mA 固定入射角进行 2θ 扫描,测量不同工艺条件镀层表面微结构物相.用 HITACHI 的 S-520 扫描电子显微镜(SEM)作表面形貌观察.

3 结果与讨论

不同真空室温度(90,100,120 和 170℃)条件下 4 种样品的多弧离子镀工艺过程见表 1.不同工艺制备的 TiN/Ti 镀层经 XRD 仪进行结构分析,XRD 谱如图 1 所示.由图 1 可见,在不同温度下 XRD 显示 TiN/Ti 薄膜与 Cr/Cu 接触界面的物相,即 XRD 谱

表 1 TiN/Ti 薄膜离子镀不同条件

样 品	真空度/ 10^{-3} Pa	钛轰击		衬底外加偏压与时间		真空室温度/℃
		压力/ 10^{-2} Pa	电压/V	电压/V	时间/min	
1	7.0	2.2	400	220	5	90
2	7.0	2.2	400	220	6	100
3	7.0	2.2	400	220	10	120
4	7.0	2.2	400	220	12	170

根据 X 射线照射物体深度^[8]

$$W = 3.45 \sin \theta / \alpha, \quad (1)$$

其中 θ 为入射角, α 为物体吸收系数.当 X 射线入射角 $\theta = 10^\circ - 40^\circ$, W 估计有几微米深度.一般而言,离子镀钛层及经通 N_2 氮化后 TiN 仅在表面浅层 $1 \mu\text{m}$ 左右.由于钛的密度为 4.54 g/cm^3 ,比铬密度(7.2 g/cm^3)小^[9],而 X 射线不仅可穿透 TiN/Ti 表层,而且还可以深入 Cr/Ni 镀层的亚表面,所以 XRD 谱反映了表层到亚表层物相的信息. TiN/Ti 是在铜基电镀 Cr/Ni 层上进行离子镀的,XRD 仪测量的数据包含表面 TiN/Ti 层、亚表面电镀 Cr/Ni 层.所以在 XRD 谱上除了包含表层 TiN 与 Ti_2N 物相成分外,还有亚表层 Cr-Ti,Ni-Ti-Zr 金属间化合物成分.离子镀的条件直接影响金属膜表面形成与

主要几条衍射峰(2θ)位置完全相同,只不过随着真空室温度升高而峰值强度有所增强.当真空室温度为 90℃ 时,制得薄膜表面 XRD 衍射峰(图 1(a))在 2θ 为 $36.90^\circ, 43.50^\circ, 71.98^\circ$ 处附近出现衍射,分别显示 TiN(111)(200)(311)晶面;而位于 $51.20^\circ, 51.94^\circ, 71.99^\circ$ 是属于 Ti_2N 的(211)(220)(202)晶面衍射.这表明薄膜表面具有多晶复相结构.由于 TiN/Ti 离子镀是在铜基上电镀 Cr/Ni 层进行的,除了上述物相之外,还有 Cr-Ti 金属间化合物 Cr_2Ti (311)(222)(400)(333)与(511)晶面衍射峰,它们分别出现在 $43.62^\circ, 44.94^\circ, 52.10^\circ, 71.98^\circ$ 处.随着外加偏压、时间的增加,温度从 90℃ 升高至 170℃(图 1(c)),TiN(200)(311)晶面及 Cr_2Ti (400),(333)与(511)XRD 峰不仅强度明显增强,还新出现含 Ni-Ti-Zr 的物相.这是因为温度对 TiN/Ti 与 Cr/Cu 接触界面形成、原子间扩散有很大影响, Cr_2Ti 衍射峰随着温度升高而增强,这说明 Cr-Ti 金属间互扩散使界面形成. TiN XRD 峰强度大,即该物相成分多.为了获得优质薄膜,控制好温度是重要的一环.事实上,多弧离子镀 TiN/Ti 表面物相与真空室温度、外加偏压与时间及衬底基材有直接的关系.

生长界面形态的演化与选择,最终决定了微观结构及其组分.金属物理固体相变理论指出^[10],固态相变包含相结构的变化、成分的变化和有序程度的变化.其实离子镀 TiN/Ti 过程在 Ti-Cr 接触界面之间形成不同结构转变只有相结构变化,并发生原子间的扩散运动.镀膜中施加外偏压的作用是使金属钛变成钛离子轰击基材,并被吸附在表面.温度的作用促使沉积在表面钛原子向亚表面铬层内扩散,同时亚表面铬原子也向表面外扩散,从而钛与铬接触层形成半共格界面.若衬底外加偏压时间较长,真空室温度较高,则使接触边界模糊.两相邻晶面上符合好的区域生成面就显得平整,且有助于增强薄膜附着力.否则,符合差的相邻晶面区域原子排列不规则,出现位错.溶质原子总是趋向在晶界处偏析,形成不

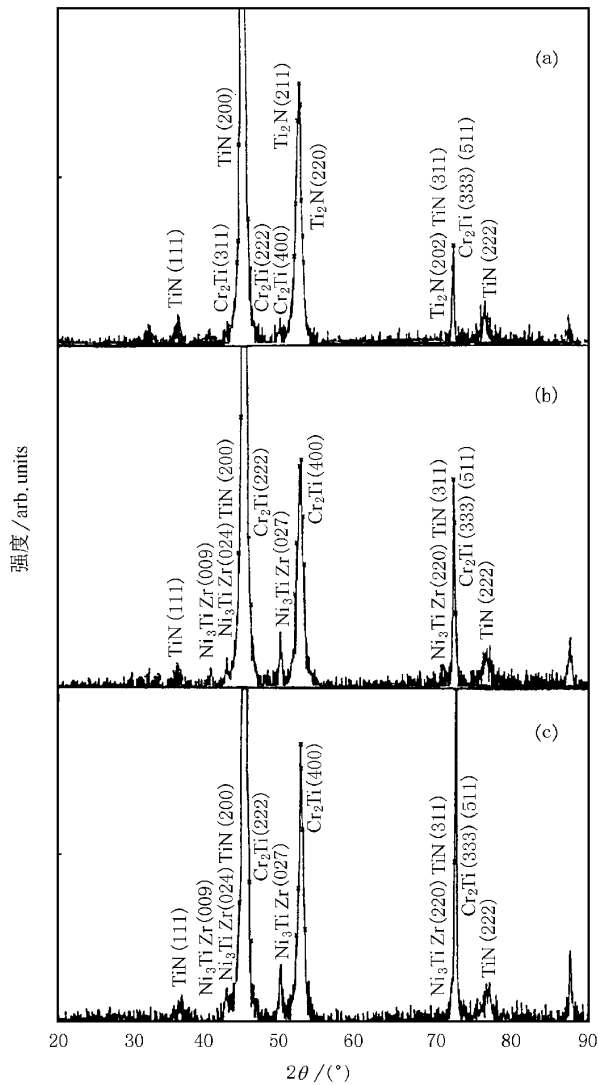


图1 不同镀膜条件 XRD 谱 (a)为 90℃ ,(b)为 120℃ (c)为 170℃

均匀分布并导致 TiN/Ti 表面出现白色类枝状生长线(如图 2(a)).这是新相微晶在位错线上成核,铬原子在位错线上偏聚,形成两个分位错与中间层错所组成的扩散位错,它是新相的晶核.图 2(b)样品外加偏压时间为 6 min,SEM 形貌相中可见类枝状晶体生长线分布紧相邻且较密,在其周围隐约可见新相长大的晶核.一旦外加偏压时间增加到 12 min,温度进一步提高,在 500 倍 SEM 观察到 TiN/Ti 表面类枝状生长线消失,形成较平整的表面金属结晶生长膜.这是由于 TiN 属面心立方点阵,其中金属钛原子半径为 147 pm 原子密堆积结构,而非金属氮共价半径 70 pm^[9]原子填充其空隙中成为间隙填充结构.离子镀过程实际上是使金属靶材在一定偏压、大电流下进行弧光放电.用多弧离子镀 TiN/Ti 要

把金属钛点弧气化变成 Ti^{3+} 离子, Ti^{3+} 气体热激活获得很高动能与基体表面碰撞而被其吸附、成核生长膜最后覆盖在 Cr/Cu 的表面上.即使在铬电镀层上沉积很小的钛新相小胚,随离子镀时间推移,沉积新相钛原子数目递增,小胚由小变大,从而在铬表面均匀生成新相钛晶核,新相长膜是相界面移动的结果.其生核成膜的成核速率在均匀生核情况下可表为^[11]

$$I \propto N \cdot \nu \exp(-\Delta G^*/kT) \exp(-U/kT) \quad (2)$$

其中 I 为成核速率, N 为单位体积中原子数, ν 为原子振动频率, ΔG^* 为临界晶核的形成功, U 为钛原子迁移激活能, k 为波耳兹曼常数, T 为绝对温度(K).由(2)式可见,新相成核速率与单位体积内临界晶核数有关,与单位时间内热激活钛原子跳到临界晶核上的原子数 dn/dt 有关.当离子镀时间较长时,真空室内生成 Ti^{3+} 离子数多, dn/dt 增大,在基底表面上被吸附并成为钛新相核心的晶核也增多.当真空室温度较高,从(2)式可见,表面成核速率加快,XRD 测量衍射峰强度都有不同程度的增强(图 1(c)).另外,如图 2(b)所示类枝状结晶线变密、数量多.图 2(c)和(d)为在同样 220 V 偏压下,10 min,120℃,12 min,170℃在衬底上离子镀 TiN/Ti 的表面形貌相.显然其相对(a)(b)样品生成膜均匀平整.这表明适当提高工作室温度,有利表面钛金属沉积的新相小晶核成长,密堆成致密平整的金属膜.图 3 为在 SEM 5000 倍下观察的离子镀 TiN/Ti 与 Cr/Ni/Cu 接触界面的剖面图.由图 3 可见(a)和(b)样品 TiN/Ti 剖面有一狭的亮带,钛与铬的接触界面清晰可辨(c)样品由于镀膜时间比(a)(b)样品长一倍,部分界面有些模糊(d)样品镀膜时间 12 min,且炉温升至 170℃,TiN/Ti 与 Cr/Ni/Cu 接触界面的边界分辨不清.显然这是钛与铬金属之间原子互扩散的结果,即母相铬原子跨越相界面扩散到钛新相上,形成 Cr-Ti 复相化合物导致相界模糊不清.显然,这模糊界面对提高 TiN/Ti 膜层与基体材料的附着力是有益的.

4 结 语

使用多弧离子镀 TiN/Ti 复合膜注意控制外加偏压时间及真空室温度可获得均匀、平整坚固的涂层保护膜.SEM 观察发现,90℃生长的表面膜有类枝状生长线,而 170℃下 TiN/Ti 薄膜表面细致、结

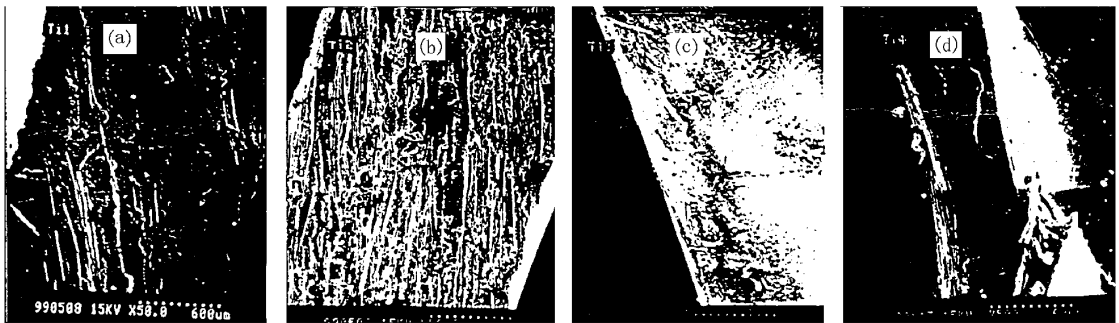


图2 不同条件的离子镀 TiN/Ti 表面形貌图 (a)为 5 min ,90℃ (b)为 6 min ,100℃ (c)为 10 min ,120℃ (d)为 12 min ,170℃

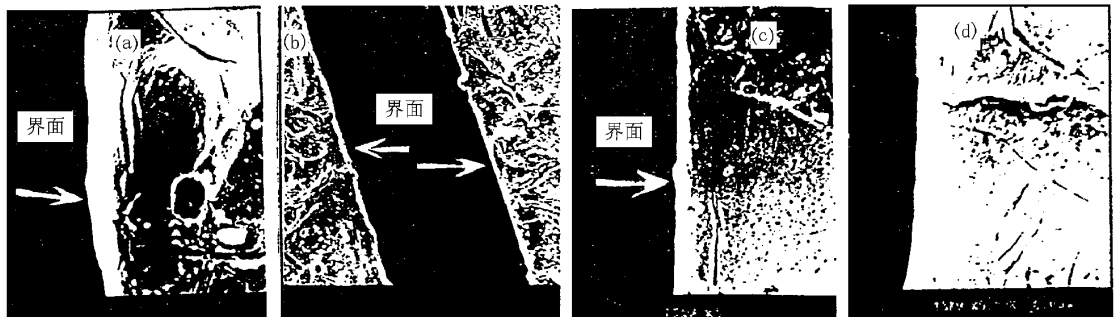


图3 在 Cr/Cu 接触界面的离子镀 TiN/Ti 的剖面图 (a)为偏压 200 V ,5 min (b)为偏压 220 V ,5 min (c)为偏压 220 V ,10 min ,100℃ (d)为偏压 220 V ,12 min ,170℃

晶均匀。XRD 分析指出, TiN/Ti 表面层除了有 TiN, Ti₂N 多晶相外, 在亚表面层还有 Cr-Ti, Ni-Ti-Zr 的金属间化合物, 具有不同结构成分 Cr₂Ti, Ni₃TiZr 物相, 它随温度提高 XRD 峰强度增强, 生成物增多。这有利于提高 TiN/Ti 膜层与基体材料的附着力。

感谢厦门大学电子显微镜室、化学系 X 射线衍射实验室在测试分析方面的大力支持。

- [1] B. Pez, N. Frangis, S. Logothetidis *et al.*, *Thin Solid Films*, **268**(1-2) (1995) 57.
- [2] R. Kuzel, Jr., R. Cerny *et al.*, *Thin Solid Films*, **268**(1-2) (1995) 72.
- [3] J. F. Marco, A. C. Agudelo, J. R. Gancedo, D. Hanzel, *Surf. Interface Anal.*, **26**(1998) 667.
- [4] R. P. M. Procter, *Corrosion Sci.*, **17**(1997) 947.

- [5] J. F. Marco, A. C. Agudelo, J. R. Gancedo, D. Hanzel, *Surf. Interface Anal.*, **27**(1999) 71.
- [6] R. F. Yue, Y. Wang, Y. X. Wang, C. H. Chen, *Surf. Interface Anal.*, **27**(1999) 98.
- [7] R. Buhl, H. K. Pulker, E. Moll, *Thin Solid Films*, **80**(1981), 265.
- [8] J. P. Ge, *Surf. Technol.*, **23**(6) (1994) 260 (in Chinese) [葛继平, 表面技术, **23**(6) (1994) 260].
- [9] N. Carl, O. Jonny, *Physics Handbook* (Henan Science and Technology Press, Zhengzhou, 1986), p. 22 (in Chinese) [卡尔·诺林·容尼·奥斯特曼, 物理学手册(河南科学技术出版社, 郑州, 1986), 第 22 页].
- [10] F. X. Wang, *Metallic Physics* (Mechine Industry Press, Beijing, 1981), p. 173 (in Chinese) [汪复兴, 金属物理(机械工业出版社, 北京, 1981), 第 173 页].
- [11] Japan Chemistry Society, *Inorganic State Reaction* (Science Press, Beijing, 1985), p. 68 (in Chinese) [日本化学会, 无机固态反应(科学出版社, 北京, 1985), 第 68 页].

INFLUENCE OF MULTI-ARC ION PLATING TECHNIQUE ON THE INTERFACE AND MICROSTRUCTURE OF TiN/Ti AND Cr/Cu CONTACT SYSTEM*

LIN XIU-HUA LIU XIN

(*Department of Physics ,State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface ,*

Department of Chemistry ,Xiamen University ,Xiamen 361005 , China)

(Received 11 May 2000)

ABSTRACT

TiN/Ti film was fabricated by deposition on the chromium layer electrodeposited on the copper substrate by means of multi-arc ion plating technique under different conditions. The interface formation ,microstructure and constituents ,and morphology for TiN/Ti and Cr/Cu contact system are investigated using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) techniques. The XRD measurements showed that in addition to the TiN ,Ti₂N multi-crystallized phases ,there was a lot of Cr-Ti ,intermetallic compounds on the surface of TiN/Ti film. It is evident that the Ti₂N phase was formed. The SEM observation indicated that the surface film prepared at 90°C ,had a structure similar to the form of branches and an inhomogeneous crystallization had occurred. As the temperature was increased to 170°C ,the XRD peak intensity became stronger and a fine TiN/Ti surface was obtained.

Keywords : multi-arc ion plating , TiN , interface formation , microstructure

PACC : 6820 , 6848 , 6110F

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province ,China (Grant No. F99031) and by the State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface ,Department of Chemistry ,Xiamen University ,China.