

# 辉弧放电过渡区间靶电流密度对 TiN 薄膜结构及性能的影响

郝娟, 蒋百灵, 杨超, 吴祥, 张静, 丁郁航

(西安理工大学 微弧电子学实验室, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 通过可调脉冲电源控制模式将气体放电伏安特性引至辉弧放电过渡区间, 并在不同的电流密度条件下制备了 TiN 薄膜, 采用 XRD, SEM, TEM, 纳米压痕仪与涂层附着力自动划痕仪等表征方法对比研究了辉弧放电过渡区间靶电流密度对薄膜组织结构、硬度及膜基结合强度的影响。结果表明, 随着电流密度增大, 镀料粒子由溅射环境的碰撞脱靶逐渐转变为碰撞增强热发射脱靶, 具有更高密度、高离化、高能量的沉积粒子; 薄膜由非晶态逐渐转变为晶态, 具有更为良好的表面质量和致密程度, 且薄膜的硬度、膜基结合力分别由 13.4 GPa、2.4 N 提高至 24.7 GPa、21.6 N。

**关键词:** 辉弧放电过渡区间; 脱靶机制; 电流密度; TiN 薄膜

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1275-06

近年来, 伴随着对材料表面力学、摩擦磨损、抗高温氧化及耐腐蚀性能的新要求, 硬质薄膜得到了飞速的发展, 并被广泛应用于机械、冶金、汽车、电子、航空航天等不同领域<sup>[1-3]</sup>。

当前, 磁控溅射离子镀因具有低温沉积、易实现多元素共溅射或梯度沉积及可制备得到表面光滑的高质量薄膜等优点, 一直以来得到硬质薄膜制备领域的广泛关注<sup>[4,5]</sup>。但由于磁控溅射过程中气体放电电流密度处于低能的辉光放电区, 加之受碰撞离化率低和能量传递系数小的影响, 沉积粒子具有较低的能量和离化率<sup>[6,7]</sup>, 因此中性粒子在沉积过程中并不能受基体偏压影响加速沉积到薄膜表面, 沉积粒子只能将较低能量传递至吸附原子。而具有较低活性和表面扩散能的吸附原子使薄膜生长时常以岛状形貌生长, 因此制备的薄膜较难具有致密的微观结构与良好的综合性能。

由于粒子状态主要受气体放电形式影响, 不同的粒子状态可调控薄膜的形核过程<sup>[8,9]</sup>, 从而影响薄膜的微观结构及性能。因此, 基于靶电流之本质是真空腔内电子由阴极(靶材)向阳极迁移通量的理解<sup>[10]</sup>, 以辉弧放电过渡区其时腔内电子迁移通量将数十倍于磁控溅射离子镀这一非稳态伏安特性为依据。本实验通过采用可调脉冲电源控制模式并适当控制脉冲宽度<sup>[1,11]</sup>, 依靠宽脉冲、强电离电场将气体放电伏安特性引至辉弧放电过渡区间, 使镀料粒子的脱靶机制由当前磁控

溅射离子镀的“级联碰撞”脱靶过渡为“碰撞加热电子发射”混合脱靶机制, 从而通过增加电子与原子的碰撞几率实现靶材原子离化率成倍的提高。并选取处于不同放电状态区间的三组电流密度进行 TiN 薄膜沉积, 研究辉弧放电过渡区间电流密度对薄膜结构及性能的影响。

## 1 实验

实验采用 MSIP-019 型闭合场非平衡磁控溅射离子镀系统 (真空腔容积为  $\Phi 450 \text{ mm} \times H 400 \text{ mm}$ ) 进行薄膜制备, 平面矩形磁控阴极选取纯度 99.9% 的 Ti 靶 (300 mm  $\times$  100 mm), 工作气体为 99.9% 纯度的氮气。基体选取 M2 高速钢 (W6Mo5Cr4V2) 和 P 型 (100) 单晶硅片, 放置在与靶材呈 90° 且靶基距为 150 mm 处。实验采用频率为 40 Hz 的宽脉冲电源恒流控制模式, 分别在气体放电伏安特性处于辉弧放电过渡区间的 3 组靶电流密度条件下沉积 TiN 薄膜 (即普通磁控溅射离子镀通常的靶电流密度 0.02 A·cm<sup>-2</sup>、伏安特性由欧姆向反欧姆过度的拐点处靶电流密度 0.23 A·cm<sup>-2</sup>、辉弧过渡区间接近弧光放电时的靶电流密度 0.38 A·cm<sup>-2</sup>), 如图 1 所示。沉积过程中, 首先用 Ar<sup>+</sup> 轰击清洗试样表面 10 min, 再预沉积 Ti 过渡层 5 min, 最后沉积 TiN 薄膜 35 min, 具体实验参数如表 1 所示。该沉积过程属于反应溅射沉积, 其反应过程如下<sup>[12]</sup>:

收稿日期: 2017-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51271144)

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: 029-82312315, E-mail: haojuan19901207@163.com

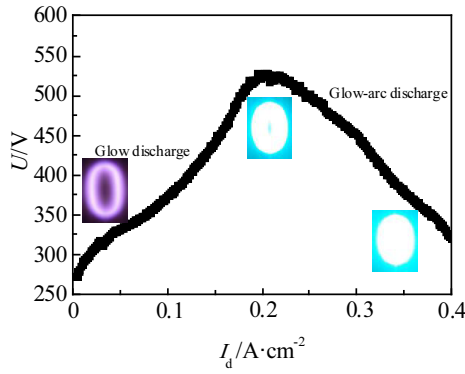


图 1 脉冲电场环境下靶材与真空腔壁之间的伏安特性实测图及靶面放电形貌

Fig.1 Measured drawing and discharge morphology of volta-mpere characteristic between the target and the vacuum chamber in the plus electric field environment

表 1 TiN 薄膜的沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters of TiN films

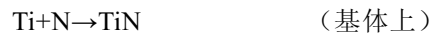
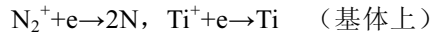
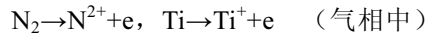
Sample	$I_{pd}/A\cdot cm^{-2}$	$U_t/V$	$w/\mu s$	$f/Hz$	$U_s/V$	$P/Pa$	Ar flow/ $cm^3\cdot min^{-1}$	$N_2$ flow/ $cm^3\cdot min^{-1}$	Time/min
1 <sup>#</sup>	0.02	430							
2 <sup>#</sup>	0.23	500	24.5	25	-60	1	60	20	35
3 <sup>#</sup>	0.38	454							

Note:  $I_{pd}$ -target peak current density;  $U_t$ -target voltage;  $w$ -pulse width;  $f$ -frequency;  $U_s$ -bias voltage;  $P$ -chamber pressure

冲电场环境下, 测量靶材与真空腔壁之间的伏安特性关系(即随着靶电流密度的增加其所对应的靶电压的变化规律), 并利用高速相机拍摄临界电流密度下靶面的放电形貌, 结果如图 1 所示。可知, 随着靶电流密度的增大靶电压出现了先上升后下降的现象, 在靶电流密度为  $0.23 A\cdot cm^{-2}$  时达到峰值电压, 即随靶电流密度的增大, 气体放电伏安特性由正欧姆区间向反欧姆区间过渡。同时, 由 3 组靶电流密度所对应的靶面放电形貌可以看出, 当伏安特性处于正欧姆区间(即电压与电流的变化成正比例关系)时, 随着靶电流密度的增大, 放电颜色由阴极区辉光放电的紫红色逐渐转变呈现出耀眼白光, 靶面放电环域明显展宽, 放电光强显著增强; 当伏安特性处于反欧姆区间(即电压与电流的变化成反比例关系)时, 随着靶电流密度的增大, 放电环域逐渐扩展至整个靶面, 放电光强增强, 但放电颜色始终呈白色。综上, 说明通过提高  $I_d$  的方式可以将气体放电伏安特性引至辉弧放电过渡区间, 从而实现由仅依靠  $Ar^+$  原子碰撞电离的辉光放电转变为辉弧放电过渡区间碰撞电离加阴极热电子发射(如图 2 所示)两种脱靶机制共同作用。

2.2 靶电流密度对薄膜微观结构的影响

图 3 为不同靶电流密度条件下沉积 TiN 薄膜的 X



采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪对薄膜相结构进行分析 ( $Cu K\alpha, 10^\circ \sim 90^\circ, 8^\circ/min$ ); 采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察薄膜表面形貌; 采用 JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜分析薄膜的微观结构; 采用 Aligent Technologies Nano Indentor G200 纳米压痕仪测定薄膜硬度; 采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测试薄膜的临界载荷并表征其与基体的结合力, 利用 LEXT OLS4000 型激光共聚焦扫描显微镜观察划痕的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 气体放电伏安特性关系

在脉冲频率为 40 kHz、脉冲宽度为  $24.5 \mu s$  的宽脉

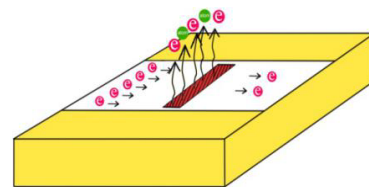


图 2 热电子发射示意图

Fig.2 Diagram of thermionic emission

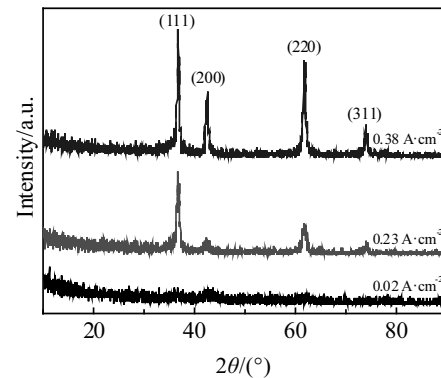


图 3 不同靶电流密度条件下沉积 TiN 薄膜的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of TiN films deposited at different target current densities

射线衍射图谱。可见,当靶电流密度为  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,谱线中未出现明显的衍射峰,说明此时薄膜结构为非晶的无定型态;而当靶电流密度增大至  $0.23$ 、 $0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,在  $2\theta$  分别为  $36.1^\circ$ 、 $42.5^\circ$ 、 $61.8^\circ$  和  $74.1^\circ$  出现明显的衍射峰,分别对应面心立方结构 TiN 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面,可确定薄膜均为单相 TiN 结构,未出现 Ti、 $\text{Ti}_2\text{N}$  的衍射峰;其中(111)衍射峰最强,(220)次之,且随着靶电流密度的增大衍射峰强度增强且尖锐化,说明薄膜的晶化程度显著提高。

分析其原因,在薄膜沉积过程中,薄膜的晶体结构主要受 2 个方面因素的影响,即沉积粒子的数量和能量<sup>[13,14]</sup>。当气体放电伏安特性处于靶电流密度较小的辉光区时,脱靶的沉积粒子具有较小的能量和密度,降低了到达基片沉积粒子的扩散和表面活性,因而薄膜易形成无定形态非晶或纳米晶结构;而当气体放电伏安特性处于辉弧放电过渡区时,受碰撞电离加热发射脱靶共同作用,沉积粒子的密度和能量得到大幅度提升,在薄膜沉积过程中沉积粒子具有高密度、高离化、高能量特性,利于到达基片沉积粒子的扩散和表面活性增大,从而晶化程度显著提高。

同时,实验还采用高分辨透射电子显微镜及选区电子衍射(SAED)对薄膜的微观结构进行了进一步验证,结果如图 4 所示。由图可知,其与 XRD 结果是一致的。当靶电流密度为  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,其高分辨像多表现为非晶态特征,同时 SAED 图显示为漫散射圆环,晕状特征较为明显,说明薄膜中含有较多的非晶相存在;当靶电流密度增至正反欧姆拐点  $I_d$  为  $0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,晶界的无序结构基本消失,且 SAED 图由光晕环转变为多层衍射光点,说明薄膜由非晶态已转变为多晶结构;随着靶电流密度继续增大至  $0.38$

$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 衍射光点强度增大,晶化效果更为明显。此实验结果说明,当伏安特性处于辉弧过渡区间时,随着靶电流密度的增大,利于提高薄膜的结晶效果。

### 2.3 靶电流密度对薄膜表面形貌的影响

图 5 为在不同靶电流密度条件下所沉积薄膜的表面形貌。可以看出,当靶电流密度为  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,在低倍率下其表面存在明显的空隙和凸起缺陷,较为不平整,右图为在高倍率下 ( $20000\times$ ) 薄膜表面的形貌图,薄膜表面并无明显的规则型颗粒存在;当靶电流密度增至  $0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,薄膜表面光滑致密,从高能率下薄膜表面的形貌图可以看出薄膜表面为三棱锥型结构,晶粒之间界线清晰、棱角分明,锥状组织之间夹杂着许多空洞,具有典型的(111)择优生长取向;当靶电流密度继续增大至  $0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,薄膜更加光滑,高能率下薄膜表面呈“弧状过渡”特征,即“锥状”棱角逐渐向“弧状”过渡,颗粒棱角很不明显且颗粒间排列紧密,无明显缺陷。综上说明在辉弧放电过渡期间,随着靶电流密度的提高,薄膜具有更致密和光滑平整的表面质量。

### 2.4 薄膜的显微硬度分析

采用纳米压痕仪测得薄膜的硬度结果如图 6 所示。可知,随着靶电流密度的增大,薄膜的硬度值由  $I_d$  为  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时的  $13.4 \text{ GPa}$  提升至  $I_d$  为  $0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时的  $24.7 \text{ GPa}$ 。其原因是:在相同的  $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$  流量以及基底偏压下,当靶电流密度较小时, $\text{Ar}^+$  轰击靶材强度较弱,溅射出的 Ti 原子具有较小的活性和数量,当其沉积到基片时受活性和扩散能力的限制无法完全与 N 原子形成 TiN,薄膜中含有大量 Ti 和 N 的分离结构,氮含量偏高降低了薄膜的硬度。随着靶电流密度增大至反欧姆区,受  $\text{Ar}^+$  轰击和电流热效应的共同作用使靶面微区迅速升温并达到热电子发射温度,使得靶材

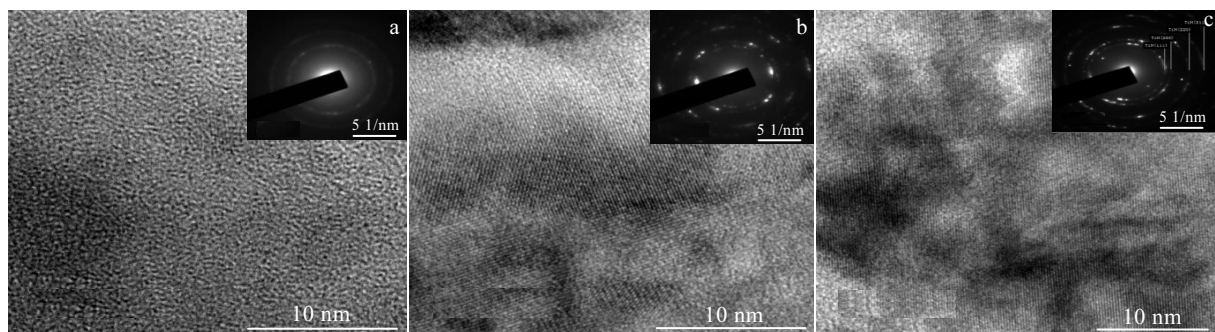


图 4 不同靶电流密度条件下沉积 TiN 薄膜高分辨像和选区电子衍射花样图

Fig.4 HRTEM images and SAED patterns of TiN films deposited at different target current densities:

(a)  $I_d=0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $I_d=0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and (c)  $I_d=0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

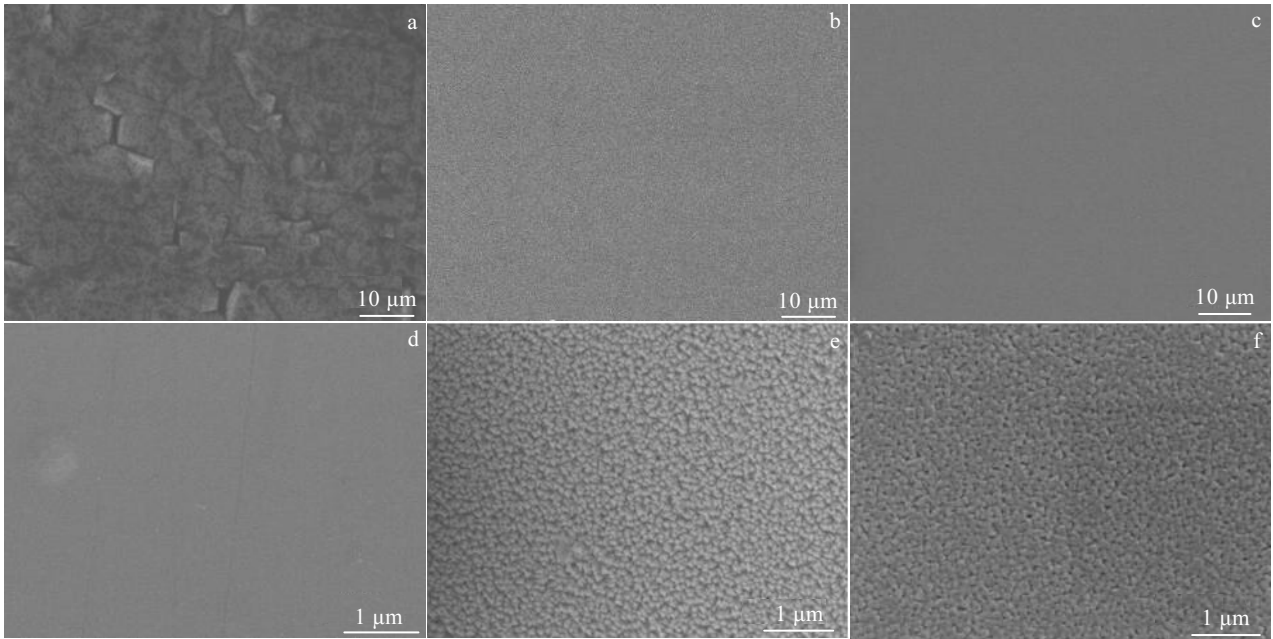


图 5 不同靶电流密度下沉积 TiN 薄膜的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of TiN films deposited at different target current densities: (a, d)  $I_d=0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b, e)  $I_d=0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and (c)  $I_d=0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

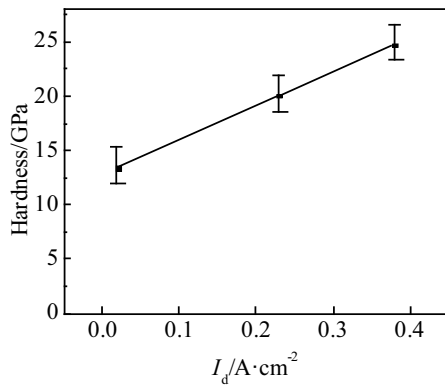


图 6 不同靶电流密度下沉积 TiN 薄膜硬度

Fig.6 Hardness of TiN films deposited at different target current densities

原子离化率成倍提高,受基体负偏压加速沉积到基体表面的 Ti 原子具有较高的活性和扩散能,利于 Ti 原子与 N 原子的化学键结合,使得 N/Ti 原子比更接近 TiN 的标准化学计量比,即 N/Ti=1,并以饱和键的方式连接。由于 TiN 薄膜的硬度主要由其化学组成与离子连结决定<sup>[6]</sup>,TiN 薄膜中通常存在 3 种键型:金属的 Ti-Ti 键、饱和 Ti-N 键以及未饱和的 Ti-N 键,这 3

种键型中饱和 Ti-N 键的键能最大,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薄膜硬度的提高。因此,薄膜中饱和 Ti-N 键的增多利于薄膜硬度的提高。与此同时,随着靶电流密度的增大,薄膜的致密度有所提高,从而薄膜硬度得到大幅提升。

### 2.5 薄膜膜基结合强度分析

薄膜与基体的结合力可以理解为使覆盖层从基体上连续剥离所需的最小载荷。实验采用划痕实验法研究不同靶电流密度下所制备 TiN 薄膜在变载载荷(0~30 N)下薄膜的单行程划痕行为,划痕形貌如图 7 所示。可以看出,当  $I_d$  为  $0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,刚开始加载划痕处于光滑平整的状态,薄膜发生了较小的塑性变形,当载荷逐渐增至 2.4 N 时,划痕两侧开始出现大面积的剥落现象,主要表现为压缩剥落,此后随着载荷的继续不断增大,薄膜呈连续的剥落。当  $I_d$  增至  $0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,前期加载的较长一段时间内,划痕均光滑平整,当载荷增大至 16.8 N 时,划痕两侧开始出现少量剥落,主要表现为周边剥落。当  $I_d$  继续增至  $0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,载荷增大至 21.6 N,划痕两侧存在极少量剥落,表现为周边剥落,随着法向载荷的进一步增大,整个划痕轨迹中,沟槽边缘处剥落区域并无显著变化。说明随着靶电流密度增大,薄膜从基体上发生剥落的临界载

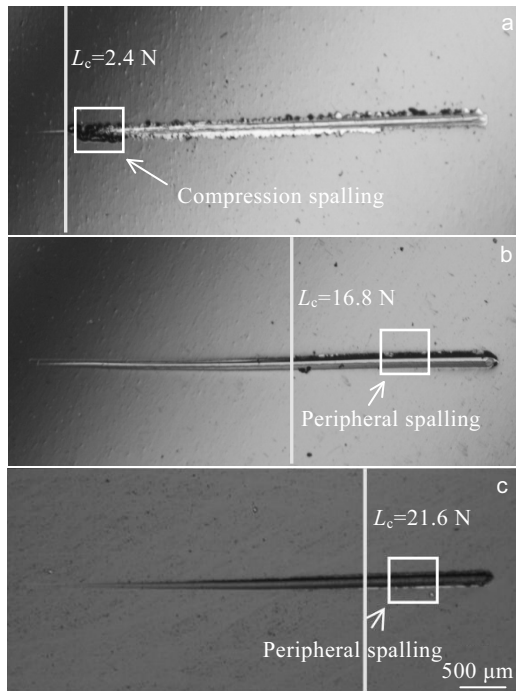


图7 不同靶电流密度下制备的 TiN 薄膜的划痕形貌

Fig.7 Scratch images of TiN films deposited at different target current densities: (a)  $I_d=0.02 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (b)  $I_d=0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and (c)  $I_d=0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

荷逐渐增大,膜基结合强度得到明显增强。其结果主要由两方面引起:首先,随着靶电流密度的增大,薄膜结构由无定型非晶态转变为晶态,且薄膜表面的缺陷得到改善,有效避免了因应力集中致薄膜脆化,从而提高了膜基结合强度。其次,由 TiN 薄膜的成膜机理可知,薄膜与基体之间互相扩散会形成渐变的界面,即过渡层,随着靶电流密度的增大,沉积至基面上的粒子具有更高的“高密度、高离化、高动量”特征,高能镀料粒子轰击基片表面产生反冲注入效应,促进了溅射原子在基面的迁移和扩散,使薄膜的内应力得到有效释放,从而薄膜的膜基结合力得到显著提升。

### 3 结论

1) 通过采用可调脉冲电源控制模式,依靠宽脉冲、强电离电场将气体放电伏安特性引至辉弧放电过渡区间,在靶电流密度  $0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,电压与电流关系由同向增大转变为反比关系。

2) 随着气体放电伏安特性由普通辉光放电区引至辉弧放电过渡区间,薄膜由非晶态逐渐转变为晶态,具有更好的表面质量和致密程度,且薄膜的硬度、膜基结合性能均得到大幅提升。

3) 当气体放电伏安特性处于辉弧放过渡电区间时 ( $I_d=0.23、0.38 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),随着靶电流密度的增大,薄膜“弧状过渡”结构特征明显,致密度提高,硬度及膜基结合性能得到有效改善。

### 参考文献 References

- [1] Yeh T S, Wu J M, Hu L J. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(21): 7294
- [2] Yang Linsheng(杨林生), Wang Jun(王君), Chen Changqi(陈长琦). *Vacuum(真空)*[J], 2009, 46(6): 35
- [3] Moriyama M, Kawazoe T, Tanaka M *et al. Thin Solid Films*[J], 2002, 416(1-2): 136
- [4] Lin N M, Huang X B, Zhang X Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(18): 7047
- [5] Zhang Z G, Rapaud O, Bonasso N *et al. Vacuum*[J], 2008, 82(5): 501
- [6] Chang Z K, Wan X S, Pei Z L. *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(19): 4690
- [7] Zhang S H, Wang L, Wang Q M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 214: 160
- [8] Zhang G A, Yan P X, Wang P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 460-461: 301
- [9] Zhao Z B, Rek Z U, Yalisove S M. *Thin Solid Films*[J], 2005, 472(1-2): 96
- [10] Tang Weizhong(唐伟忠). *The Preparation Principle, Technology and Application of Thin Film Materials(薄膜材料制备原理、技术及应用)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 198
- [11] Zhang C, Ding W Y, Wang H L *et al. Journal of Environmental Sciences*[J], 2009, 21(6): 741
- [12] 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
- [13] Guruvenket S, Mohan R G, Komath M *et al. Applied Surface Science*[J], 2004, 236(1-4): 278
- [14] Liu W Z, Lei X, Zhao Q. *Plasma Science and Technology*[J], 2016, 18(1): 35

## Influence of Current Density at Glow-Arc Discharge Transitional Section on Microstructure and Properties of TiN Films

Hao Juan, Jiang Bailing, Yang Chao, Wu Xiang, Zhang Jing, Ding Yuhang  
(Microarc Electronics Laboratory, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** The volt-ampere characteristics of gas discharge was introduced into the glow-arc discharge transitional section using an adjustable pulse power control mode and TiN films were deposited at different current densities. The influences of target current density on the microstructure, hardness and bonding strength of the films were investigated by XRD, SEM, TEM, nano indentation tester and coating adhesion automatic scratch tester. The results show that the leave-target mechanism of plating material particles transforms from collide leave-target in sputtering condition to collide enhance heat emission leave-target and the deposition particles have a higher density, high ionization and high energy with the increase of current density. The films have better surface quality and density degree, and the hardness and membrane-binding strength are upgraded from 13.4 GPa to 24.7 GPa and from 2.4 N to 21.6 N, respectively.

**Key words:** glow-arc discharge transitional section; leave-target mechanism; current density; TiN films

---

Corresponding author: Jiang Bailing, Professor, Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: jiangbail@vip.163.com