

非平衡磁控溅射沉积 Ti-N 薄膜色彩和性能调控研究

严晟硕, 李安锁, 祝超越, 叶崇晖, 章陵, 鲍晓暄, 鲍明东

(宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: **目的** 研究 Ti-N 薄膜颜色和硬度及其结合强度的影响因素。**方法** 利用封闭磁场非平衡磁控溅射离子镀膜技术, 该变溅射偏压、氮气流量等参数, 分别在 304 不锈钢基体和载玻片基体上沉积多彩 Ti-N 薄膜。用努氏硬度、划痕法和球坑法分别评价 Ti-N 薄膜的显微硬度和结合强度等性能。**结果** 当偏压和溅射电流分别为 60 V 和 2 A 时, 将反应气体氮气流量从 3sccm 逐渐增加到 20sccm, Ti-N 薄膜颜色依次发生从“淡黄-金黄-红黄-紫红-金黄”的循环变化趋势。薄膜的硬度随氮气流量的增加在 601~700HK 之间呈逐步上升的趋势。膜基结合普遍较好。当氮气流量和溅射电流分别为 10sccm 和 2 A 时, 将负偏压从 50 V 逐渐增加到 120 V, 薄膜颜色从淡黄色变成金黄色, 膜基结合强度较好。硬度随偏压的增加变化不明显。**结论** 影响 Ti-N 薄膜颜色的主要因素为氮气流量, 偏压也可以轻微地改变薄膜颜色, 但对薄膜性能影响并不明显。

关键词: 磁控溅射; Ti-N 薄膜; 氮气流量; 溅射电流; 偏压; 薄膜颜色

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0168-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.026

Colors and Properties Regulation of Ti-N Film Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering

YAN Sheng-shuo, LI An-suo, ZHU Chao-yue, YE Chong-hui, ZHANG Ling,
BAO Xiao-xuan, BAO Ming-dong

(Department of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China)

ABSTRACT: The work aims to study influencing factors of Ti-N film color, hardness and bonding strength. Multicolored Ti-N films were deposited by closed field unbalanced magnetron sputtering ion plating on 304 SUS plates and glass slides, respectively, by adjusting parameters including sputtering bias-voltage and N₂ flow rate. Properties including microhardness and bonding strength of the films were evaluated by Knoop hardness, scarification and ball crater method, respectively. Color of the Ti-N films deposited at a bias of 60 V and sputtering current of 2 A changed from “faint yellow-golden-reddish yellow-fuchsia-golden” as N₂ flow rate increased from 3sccm to 20sccm. Hardness of the films increased from 601HK to 700HK as the flow rate of reactive gas of N₂ increased. All films exhibited good bonding strength on different substrates. Provided with N₂ flow rate of 10sccm and sputtering current of 2 A, and as negative bias increased 50 V to 120 V, color of the Ti-N films changed

收稿日期: 2017-01-19; 修订日期: 2017-04-23

Received: 2017-01-19; Revised: 2017-04-23

基金项目: 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)项目(2014R422012)

Fund: Students Project of Science and Technology Innovation in Zhejiang Province (Xinmiao Talents Plan) (2014R422012)

通讯作者: 鲍明东(1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米多层薄膜材料的制备与性能评价。

Corresponding author: BAO Ming-dong (1968—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: preparation and performance evaluation of nano-multi-layer thin film.

from light yellow to golden, favorable bonding strength was obtained, and no obvious change in film hardness was detected as the bias increased. Hence the film color is mainly affected by N_2 flow rate and slightly affected by bias while film properties is not affected by bias significantly.

KEY WORDS: magnetron sputtering; Ti-N film; N_2 flow rate; sputtering current; bias; film color

过渡族元素 Ti 的外层电子构型决定其 3d 轨道上存在的自由电子, 当 Ti 的 3d 轨道上的自由电子转移至 N 原子的 2p 轨道上时, 由于正负离子键的静电作用, 形成了过渡金属氮化物^[1]。当可见光线入射于 Ti-N 薄膜表面时, 组成元素的轨道电子吸收部分能量可发生本征激发, 产生反光性和吸收光性。膜层氮化物中 Ti 元素 d 轨道上的自由电子的浓度会随着 Ti 和 N 原子结合程度的变化而改变, 产生了不同的反光和吸收光程度, 从而导致膜层颜色的变化。磁控溅射沉积的 Ti-N 薄膜的颜色变化, 就是基于薄膜中不同氮含量的相组成会随着氮气流量的变化而变化这一基本原理。有文献研究表明, 随氮量增加, 相组成的变化规律为: $\alpha\text{-Ti}-(\alpha\text{-Ti}+\text{Ti}_2\text{N})-(\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN})-\text{TiN}$ ^[2]。

目前, TiN 薄膜的制备方法有很多, 比如电弧离子镀、磁控溅射等方法。现在一般采用电弧离子镀将 TiN 沉积到金属基体上, 以获得装饰性涂层。但由于电弧离子镀采用高温电弧对靶材进行燃烧, 其喷射出的液滴通常会污染膜层表面, 在一定程度上影响了薄膜的外观和表面性能, 而且电弧离子镀要求高温环境, 对镀膜基体对象的选择有局限性。磁控溅射是一种物理气相沉积, 与电弧离子镀相比, 其沉积温度低, 成膜质量高。磁控溅射沉积 Ti-N 薄膜的制备工艺、微观结构以及力学摩擦学性能研究已有大量文献报道, 由于其十分优异的薄膜性能, 在航空航天、精密仪器、耐磨刀模具以及家用器具中都有了丰富的应用设想, 同时耐磨 Ti-N 薄膜也已有成熟的工艺应用。TiN 薄膜属于第 IV 族过渡金属氮化物, 呈 NaCl 面心立方晶体结构, 由金属键和共价键混合而成, 同时具有金属晶体和共价晶体的特点: 高熔点、高硬度、优异的热和化学惰性、优良的导电性。文献[3—5]较系统地研究了 Ti-N 涂层在刀具、模具和其他摩擦副零件上的应用, 阐述了该类涂层抗磨损的机理。文献[6—8]还显示了 Ti-N 涂层具有硬度高、摩擦系数低、耐粘着磨损性能优良等诸多特点。通过简单方便的镀膜工艺在刀模具表面镀上一层 Ti-N 薄膜, 可以有效提高模具钢的耐磨性能和使用寿命, 该薄膜具有广阔的应用前景^[9—10]。

近年来, Ti-N 薄膜的色彩研究也引起了人们的兴趣。刘雄飞等^[11]研究了溅射功率与 N_2 流量的比值对氮化钛薄膜颜色的影响规律, 结果表明膜层颜

色不仅取决于氮分压, 而且取决于溅射功率与氮分压的比值。Kohlsceen^[12]指出: Ti-N 薄膜厚度较小时, 在可见光区范围内呈现半透明状, 在红外光区范围内呈现共反射状态。黄佳木^[13]用物质与光线相互作用的机理, 分析了元素组成对氮化钛薄膜光线性能的影响, 认为改变氮化钛薄膜中 N/Ti 原子比例可以改变薄膜的光学性能, 随着 N/Ti 原子比例的增加, 薄膜颜色出现规律变化, 颜色由金属的银白色到淡黄、金黄, 再到红黄, 并且薄膜明度呈下降趋势。

综上所述, 关于磁控溅射彩色 Ti-N 薄膜的制备工艺等领域虽有一定的研究基础, 但都只是单方面对薄膜颜色或力学性能的影响因素进行研究, 对于反应气体 (N_2) 流量、溅射偏压、溅射电流等沉积工艺参数对薄膜颜色及其力学性能的综合影响规律尚未系统研究。国内外学者对于这一系列规律的结论也各不相同, 并没有很明确的定论, 以至于工业上难以确定具体的技术参数来制备出所需颜色以及性能的薄膜。本文较系统地研究反应气体流量、溅射偏压、靶电流等因素对薄膜颜色、力学性能的综合影响规律, 以期能总结出较系统、明确的 Ti-N 薄膜磁控溅射沉积参数。

1 实验方法与材料

选用 304 不锈钢片和载玻片两种材料作为基底, 基片尺寸为 30 mm×2 mm×15 mm。沉积前, 先用 0—6 号砂纸依次对不锈钢基片进行打磨至表面粗糙度 $Ra=0.2\ \mu\text{m}$ 左右, 之后将试样在丙酮溶液中超声清洗 30 min, 用吹风机烘干。然后将试样固定在真空沉积室的试样架上进行镀膜。镀膜前, 将基本真空室内压强抽至 $2\times 10^{-3}\ \text{Pa}$, 后用 Teer UDP-650 型封闭磁场非平衡磁控溅射离子镀系统进行等离子轰击清洗 20 min, 之后再沉积 Ti/Ti-N 薄膜。采用的靶材为纯度 99.99% 的高纯钛。首先沉积纯钛作为过渡层, 以加强膜层与基体之间的结合度。开始镀膜时, 设定偏压为 -60 V, 溅射靶电流为 2 A, 反应气体 (氮气) 流量在 3~20 sccm 范围变化; 再在氮气流量为 10 sccm、溅射靶电流为 2 A 的条件下, 调节偏压分别为 -50、-60、-80、-100、-120 V, 让样品在反应腔内镀膜 15 min 后, 冷却并取出。

用 HV-1000Z 型显微硬度计测定 Ti-N 薄膜的显微硬度。用 WS-2005 型划痕仪来检测薄膜与基体之间的结合强度,划痕载荷从 0 N 连续增加到 80 N,划痕长度 8 mm。用光学显微镜观察划痕末端形貌,以定性分析薄膜和基体之间的结合强度。采用压入法进一步佐证膜基结合强度。试验用 SUNNY-XJZ 型体视显微镜观察薄膜的颜色变化。

2 结果与分析

2.1 氮气流量对薄膜颜色的影响

当溅射电流和偏压分别固定为 2 A 和 -60 V 时,将反应气体 N_2 流量在 3~20 sccm 之间调节,制备出不同色彩的 Ti-N 薄膜。随氮气流量的增加, Ti-N 薄膜颜色的变化规律如表 1 所示。

表 1 不同氮气流量时 Ti-N 薄膜的颜色变化
Tab.1 Variation of color of Ti-N films deposited at different N_2 flow

No.	Flow of N_2 (sccm)	Color of Ti-N film
1	3	Faint yellow
2	6	Golden
3	10	Reddish yellow
4	12	Fuchsia
5	15	Golden
6	20	Golden

结果显示, N_2 流量从小到大, Ti-N 薄膜的颜色呈现出了“淡黄—金黄—红黄—紫红—金黄”的循环变化趋势,但是在氮气流量大于 12 sccm 以后,薄膜颜色就一直呈现出金黄色,不再出现紫色薄膜。文献研究表明^[13],随氮气流量的增加,薄膜中 N/Ti 比值逐渐升高,膜组成相由纯 Ti 相为主向 Ti_2N 和 TiN 相为主逐渐转变。Ti 与 N 的结合程度也逐渐上升,并且该现象使自由载流子数目降低,薄膜对光的吸收及反射能力发生改变。光谱反射范围变小,从而影响薄膜的颜色。但是当氮气流量高于 12 sccm 后,薄膜颜色又变回到与流量 6 sccm 时相近的金黄色,还没找到合理的解释。

2.2 溅射偏压对薄膜颜色的影响

实验研究了固定氮流量为 10 sccm,靶电流恒定 2 A,偏压从 -50 V 增加到 -120 V 情况下 Ti-N 薄膜颜色的变化规律,结果如表 2 所示。实验发现,在溅射电流、氮气流量不变的情况下,改变偏压所得的样品颜色大多在金黄色与淡黄色之间,且变化不明显。推测可能是偏压在较低范围内变化时,对薄膜

的相组成改变影响不大,因此也就无法通过影响 Ti-N 薄膜的电子结构来改变膜的颜色。因此可以认为偏压不是影响薄膜颜色的主要因素。文献[14]研究也认为,当偏压在 0~-300 V 之间变化时, TiN 薄膜以(111)晶面择优取向为主,相组成变化不大,只有当偏压达到 -400 V 时, (220)晶面的衍射峰才增强。M. Nose 等^[15]在研究中也认为偏压对薄膜颜色无明显的影响。

表 2 不同偏压时 Ti-N 薄膜的颜色对比
Tab.2 Variation of color of Ti-N films deposited at different bias

No.	Bias voltage/V	Film color of Ti-N
8	-50	Faint yellow
9	-60	Golden
10	-80	Reddish yellow
11	-100	Golden
12	-120	Golden

2.3 不同沉积参数下薄膜结合强度和硬度变化

实验分别采用划痕法和压坑法检测不同系列 Ti-N 的结合强度,结果分别见图 1 和图 2 所示。研究发现,通过磁控溅射镀膜得到的 Ti-N 薄膜,其结合强度较好,无论是划痕的边缘,还是压坑周围,仅发现少量的径向裂纹,几乎没有出现薄膜脱落的现象,表明非平衡磁控溅射薄膜具有优异的膜基结合强度与抗划伤性能。这为彩色 Ti-N 基薄膜的产业化应用奠定了基础。不同氮气流量下, Ti-N 薄膜的硬度变化见表 3。由于薄膜厚度较薄,即使用努氏压头在 25 g 载荷下仍然可以压穿薄膜,因此表 3 为薄膜和基体的综合硬度。文献[12]表明:氮化钛薄膜的硬度主要由其化学组成及结合键决定。在氮化钛薄膜中一般存在三种键型:金属 Ti—Ti 键、饱和 Ti—N 键和未饱和 Ti—N 键。其中饱和 Ti—N 键的键能最大,达到 397.2 eV,而未饱和 Ti—N 键的键能次之,为 396.3 eV,金属 Ti—Ti 键的键能最小。当金属 Ti—Ti 键含量较高时,氮化钛薄膜表现出类似金属的性能,但硬度很低;当饱和 Ti—N 键含量较高时,薄膜硬度较高^[16]。由于薄膜厚度不到 1 μm ,本项目未采用纳米压痕法测定薄膜的本真硬度。从采用努氏硬度法测量的膜-基体系的复合硬度看,其硬度值与未镀膜的不锈钢基体相比有所提高,且随着 N_2 流量的增加,硬度总体呈上升趋势(图 3)。这表明该彩色薄膜具有一定的耐磨抗磨潜力,对基体表面有一定程度的保护能力,具有较好的应用价值。

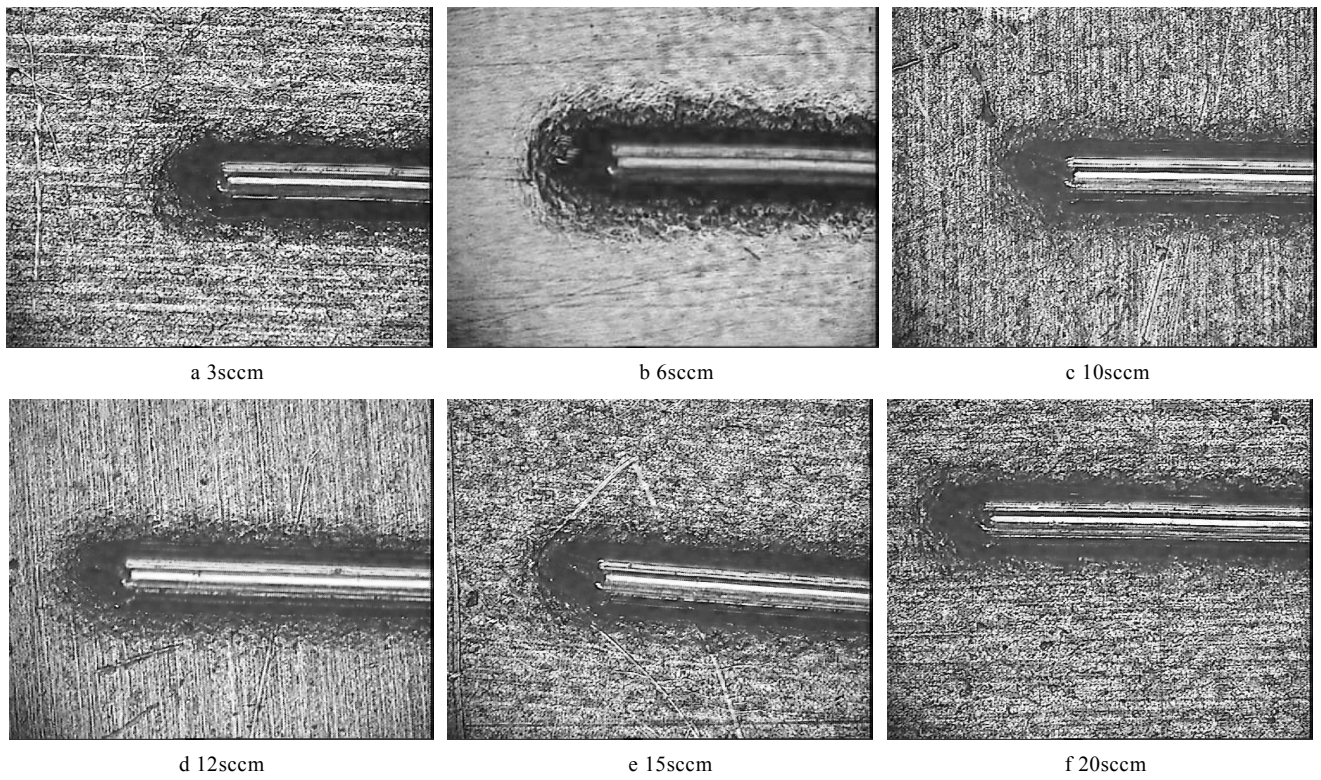


图 1 不同氮气流量下沉积的 Ti-N 薄膜的划痕末端形貌
Fig.1 End of scratch track of Ti-N films deposited at different N₂ flow

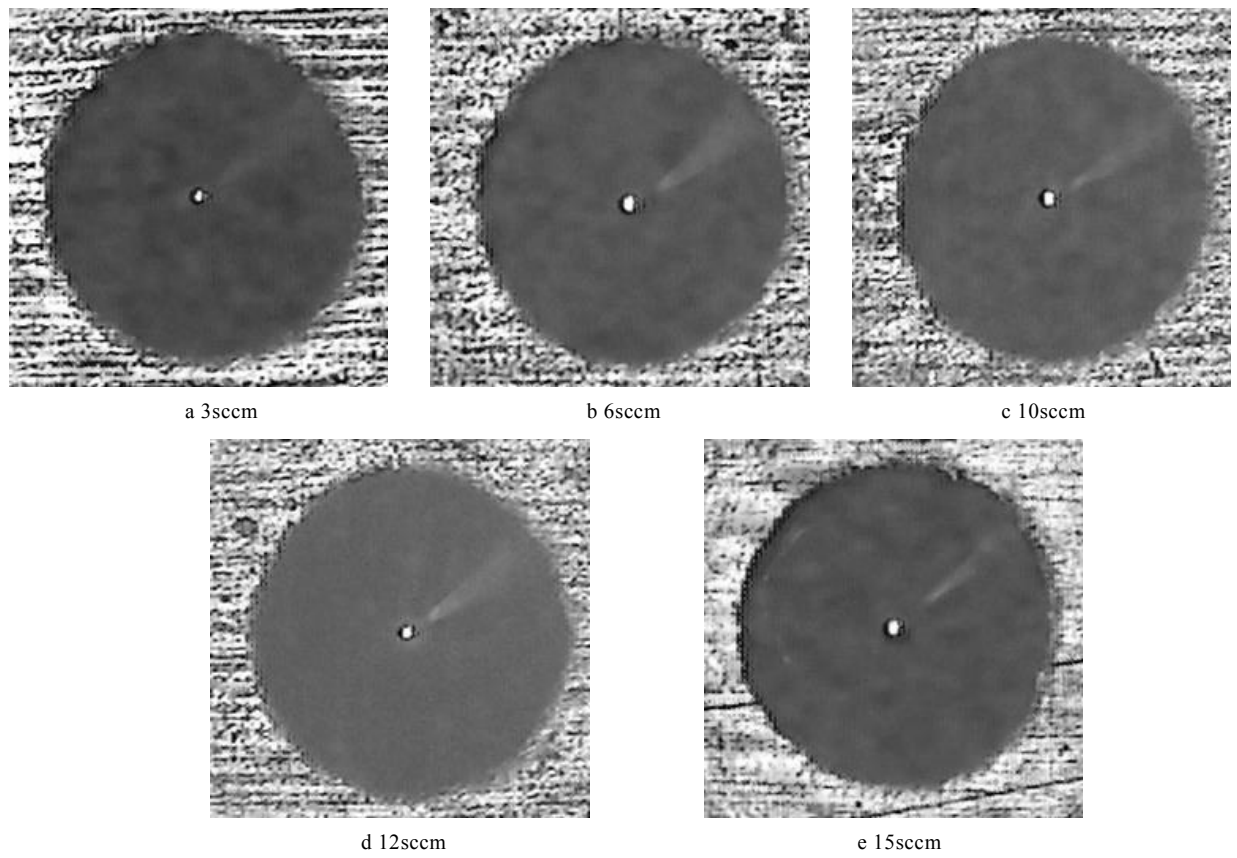


图 2 不同氮气流量下沉积的 Ti-N 薄膜的压痕形貌
Fig.2 Indentation morphology of Ti-N films deposited at different N₂ flow

表 3 不同氮气流量下沉积的薄膜硬度值比较
Tab.3 Hardness of films deposited at different N₂ flow

No.	Nitrogen flow (sccm)	Hardness of film (HK _{0.025})
1	3	601
2	6	622
3	10	627
4	12	597
5	15	700
6	20	679

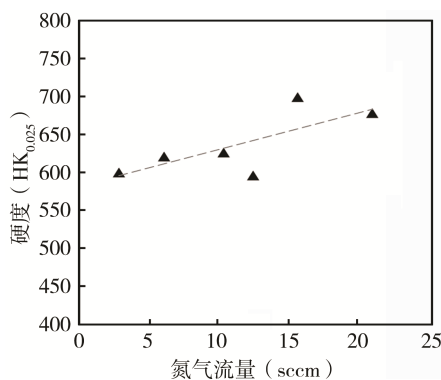


图 3 复合硬度随氮气流量的变化曲线

Fig.3 Hardness of films deposited at different N₂ flow

3 结论

在 Teer UDP-650 型非平衡磁控溅射设备上进行了彩色 Ti-N 镀膜的制备实验。在-60 V 恒定偏压与 2 A 溅射电流的条件下,随着氮气流量从 3sccm 增加 20sccm, Ti-N 薄膜的颜色呈现出了“淡黄—金黄—红黄—紫红—金黄”的循环变化规律。压入法和划痕法检测表明,该系列薄膜均具有良好的结合强度,膜基复合硬度从 601HK 升高到了 700HK 左右。固定氮流量为 10sccm 和溅射电流为 2 A,当偏压从-50 V 增加到-120 V 时, Ti-N 薄膜颜色仅从浅黄变成了金黄,变化不明显,此时薄膜的膜基复合硬度基本保持 600HV 左右不变,薄膜的结合强度仍然较好。因此,想要获得不同颜色和性能的 Ti-N 薄膜的关键因素是氮气流量,调控偏压仅仅可以轻微地改变薄膜颜色,对薄膜性能的影响不明显。综上所述,通过简单的调控氮气流量可获得不同颜色的 TiN 薄膜,其在装饰领域或其他方面有较大的发展潜力。

参考文献:

[1] 况婷. 磁控溅射法制备 TiN 颜色薄膜的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014: 27—28.
KUANG Tin. Study on Preparation of TiN Thin Films by Magnetron Sputtering[J]. Wuhan: Wuhan University of

Technology, 2014: 27—28.
[2] 王玉魁, 王传恩, 张兴龙. 氮气分压对 PESMIP 法高速钢基体 TiN 涂层的影响[J]. 热加工工艺, 1994(4): 27—29.
WANG Yu-kui, WANG Chuan-en, ZHANG Xing-long. Effect of Nitrogen Partial Pressure on TiN Coating of High Speed Steel Substrate by PESMIP Method[J]. Hot Working Process, 1994(4): 27—29.
[3] 王君丽, 施雯. Cr12MoV 钢表面磁控溅射 Ti/TiN 涂层的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 126—130.
WANG Jun-Li, SHI Wen. Tion and Wear Properties of TiN/Ti Coating on Cr12MoV Steel Surface by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Tribology, 2005, 25(2): 126—130.
[4] 崔文芳, 曹栋, 秦高悟. 磁控溅射沉积 Ti/TiN 多层膜的组织特征及耐磨损性能[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 1531—1537.
CUI Wen-fang, CAO Dong, QIN Gao-wu. Microstructure and Wear Resistance of Ti/TiN Multilayers Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Metal Research, 2015, 51(2): 1531—1537.
[5] 韩博文. TiN 涂层摩擦磨损的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.
HAN Bo-wen. Study on Friction and Wear of TiN Coating[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2015.
[6] TORRES R D, SOARES P C, SCHMITZ J C, et al. Influence of the Nitriding and TiAlN/TiN Coating Thickness on the Sliding Wear Behavior of Duplex Treated AISI H13 Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(5): 1381—1385.
[7] 韩修训, 阎鹏勋, 阎逢元. 两种物理气相沉积氮化钛涂层的结构及摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(3): 175—179.
HAN Xiu-xun, YAN Peng-xun, YAN Feng-yuan. Study on the Structure and Tribological Properties of Two Kinds of Titanium Nitride Coatings Deposited by Physical Vapor Deposition[J]. Journal of Tribology, 2002, 22(3): 175 —179.
[8] 齐峰, 王志浩, 张琦. 钛合金表面非平衡磁控溅射制备氮化钛薄膜性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(5): 368—371.
QI Feng, WANG Zhi-hao, ZHANG Qi. Study on the Properties of Titanium Nitride Thin Films Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering on Titanium Alloy[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(5): 368—371.
[9] STEYER P H, MEGE A, PECH D, et al. Influence of the Nanostructuring of PVD Hard TiN-based Films on the Durability of Coated Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(11): 2268—2277.
[10] SHIMADA S, SAKAMOTO T, TSUJINO J, et al. Microstructure and Wear Resistance of Double-layer TiN/PSZ Coatings from Al Oxide Solutions by H₂O-containing Thermal Plasma CVD[J]. Surface and Coatings Technol-

- ogy, 2010, 204(15): 2368—2375.
- [11] 刘雄飞, 徐国辉. 工艺参数对磁控溅射 TiN 膜成分影响的研究[J]. 真空科学与技术, 1999, 19(3): 225—227.
LIU Xiong-fei, XU Guo-hui. Effect of Process Parameters on Composition of TiN Films Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Vacuum Science and Technology, 1999, 19(3): 225—227.
- [12] KOHLSCHEEN J, STOCK H, MAYR P. Chemical Bonding in Magnetron Sputtered TiN_x Coatings and Its Relation to Diamond Turnability[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142—144: 992—998.
- [13] 黄佳木, 徐成俊. 氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜光学性能的影响[J]. 光学学报, 2005, 25(9): 1293—1296.
HUANG Jia-mu, XU Cheng-jun. Effect of Nitrogen Flow Rate on Optical Properties of TiN Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Optics, 2005, 25(9): 1293—1296.
- [14] 宋沂泽, 高原, 董中新, 等. 多弧离子镀负偏压对氮化钛薄膜的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 21—28.
SONG Yi-ze, GAO Yuan, DONG Zhong-xin, et al. Effect of Multi Arc Ion Plating on Titanium Nitride Thin Films[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 21—28.
- [15] NOSE M, NAGAE T, YOKOTA M, et al. Electrical and Colorimetric Properties of TiN Thin Films Prepared by DC Reactive Sputtering in a Facing Targets Sputtering (FTS) System[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116(4): 296—301.
- [16] ARNELL R D, COLLIGON J S, MINNEBAEV K F, et al. The Effect of Nitrogen Content on the Structure and Mechanical Properties of TiN Films Produced by Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 1996, 47(5): 425—431.