

多弧离子镀 TiN 与不同金属基材间的接触界面与表面特性^{*}

徐富春^{ac**}, 王水菊^a, 林秀华^{bc}, 汤丁亮^a, 张棋河^a, 薛茹^a

(厦门大学 a. 分析测试中心, b. 物理系, c. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 用多弧离子镀技术在不同金属基材上进行 TiN 镀膜实验, 制备了 TiN/Fe、TiN/Cu 和 TiN/Cr/Cu 复合膜. 借助扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和光电子能谱 (XPS), 研究了 TiN 与 Fe、Cu 和 Cr/Cu 三种不同衬底接触界面的形貌、结构及其表面特性. SEM 观察发现, 在一定离子镀膜条件下, TiN 涂层可与 Fe、Cu 和 Cr/Cu 金属基材形成均匀平整的接触界面, 在铜基上 TiN 界面清晰, 在 Fe 与 Cr/Cu 界面有明显的层状晶界微结晶分布. XRD 分析显示, Fe、Cu 和 Cr/Cu 表面生成的薄膜都包含 TiN、Ti₂N 等多晶相, 在 Cr/Cu 界面还包含 Ti-Cr 的金属间化合物. XPS 结果表明, 表面除了 TiN 膜外, 还生成 TiO₂ 和 TiO_xN_y 等氧化膜. Ar⁺ 刻蚀 5 min 后, TiO₂ 消失, TiO_xN_y 减少, TiN 则呈增加趋势. TiN 与 Cr/Cu 界面形成明显的 Ti-Cr 和 Cr-Ni 互扩散层, 这有助于增强薄膜附着力, 形成较牢固的 TiN 涂层.

关键词: 多弧离子镀; 氮化钛; 接触界面; 表面特性

中图分类号: TG174.1, TG115.4, O484.5 **文献标识码:** A

1 引言

新型超硬薄膜材料 TiN 具有优异的物理、化学性能及广阔的应用前景而引起人们的普遍关注. 大量的研究表明 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]. 在国防工业、冶金、化工、电子、机械等行业都有广泛的应用. 自 70 年代以来, 科学家纷纷采用各种方法合成 TiN 薄膜, 其中利用物理气相沉积 (PVD) 在高速切削刀具上沉积 TiN 涂层, 可显著提高其机械强度与寿命, 引人注目^[4]. 多弧离子镀膜是物理气相沉积的一种技术, 易于获得 TiN 等高性能的表面强化膜. 迄今对多弧离子镀 TiN 表面的结构、性质已有不少报道, 但对多弧离子镀的工艺条件以及不同金属基材与 TiN 涂层的接触界面及其特性的研究并不多见. 林秀华等研究了多弧离子镀工艺条件对 TiN 界面及微结构的影响^[5], 在此基础上本文使用 SEM、XRD 和 XPS 方法着重研究不同金属基材上 TiN 涂层的接触界面与表面性质, 探讨不同基材对多弧离子镀 TiN 涂层的界

面微结构化学组成与表面形貌的影响, 以期获得覆盖牢固、稳定性好、机械性能佳的 TiN 薄膜, 开拓新的应用领域.

2 实验部分

2.1 样品制备

实验样品是采用 Cu、Cu 基上电镀 Cr/Ni 和不锈钢 Fe 三种基材, 经过清洁剂浸泡 5 min, 清洗剂超声清洗 8 min, 再经盐酸浸泡 5 min 后用蒸馏水浸泡. 在 100℃ 烘箱中烘烤 30 min. 多弧离子靶材为 Ti-Zr, 其中 Zr (锆) 含量占 5%, 亦经过严格的清洁处理.

2.2 离子镀

离子镀使用 CAP-4 四弧离子镀膜机. 先将镀膜机抽真空至 12 mPa, 在样品上外加偏压 600 V, 充入 99.999% 氩约 2.0 Pa 对样品及靶材离子轰击 10 min 以清洁表面. 进而再抽真空至 7 mPa, 加上负偏压 400 V 点弧, 并在 20 mPa 的 Ar 气氛保护下, 再轰击 1 min, 最后把负偏压降至 200 V, 引入 99.999% 的高纯氮气进行离子镀 TiN 膜. 镀好的样品用线切割机切割并磨平截面, 以供观测.

* 福建省自然科学基金资助项目 (F99031). ** 通讯联系人, Email: ESCA@jingxian.xmu.edu.cn

收稿日期: 2001-04-05; 修回日期: 2001-08-06.

位于 2θ 角 35.82° 、 43.28° 、 50.50° 、 74.34° 出现四条衍射峰,前两条强度较弱,对应 Fe_2Ti 的 (110) (200) 晶面;后两条强度强,这是其 (202) (205) 晶面,分别对应晶面间距 d 值为 0.2505 、 0.2089 、 0.1806 、 0.1275 nm. 同时 Fe_2Ti 在 (110) (202) (205) 晶面上还出现 Ti_2N 的 (101) (211) (202) 多晶相. 这表明在离子镀 TiN 中, Ti 不仅与 Fe 形成共格晶面,还存在 Ti 原子的氮化物 Ti_2N 晶态.

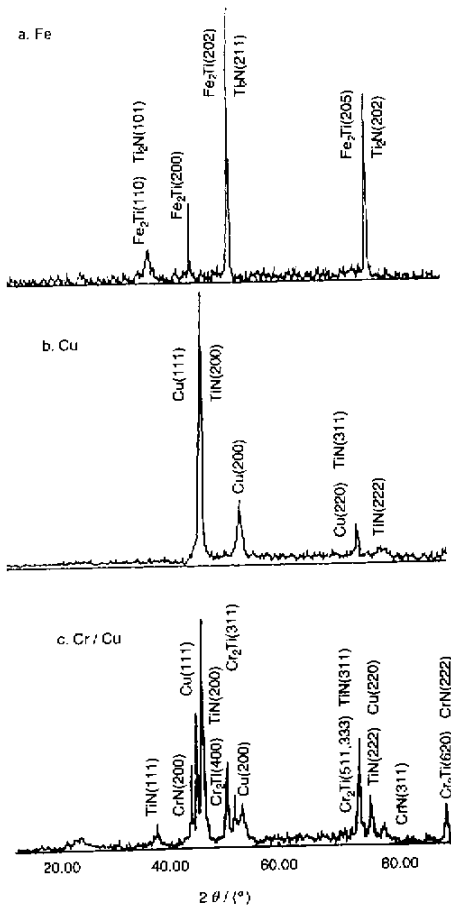


图 2 在三种不同基材上离子镀 TiN 表面的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of TiN surface of three different base materials

在电镀 Cr 的 Cu 基衬底上离子镀 TiN 后 XRD 分析表明,在衍射角为 43.30° 、 51.96° 、 72.08° 、 87.22° 处检测到 Cr_2Ti 相,分别属于 (400) (311) (511, 333) (620) 晶面. 在 43.30° 、 76.00° 、 87.22° 位置上出现 XRD 峰对应于 CrN (200) (311) (222) 多晶相的成分. 而位于 36.08° 、 42.24° 、 74.12° 、 76.00° 衍射角处还出现 TiN 的多晶相,分别对应 (111) (200)

(311) (222) 物相晶面. 此外,在面间距 d 值为 0.2088 、 0.1807 、 0.1278 nm,还存在相当强的 Cu (111) (200) (220) 面的多晶衍射峰. 这归咎于在 Cu 基上电镀 Cr 层较薄,而 XRD 分析深度,根据 X 射线照射物体的深度公式^[9]:

$$W = 3.45 \sin\theta/\alpha \quad (3)$$

其中, θ 为入射角; α 为物体的吸收系数. 当 X 射线入射角 $\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$, W 估计有几微米深度. 因此在表面上检测到 Cr 与 Cu 的多晶物相. 由此可见,离子镀 TiN 的 Cr/Cu 的表面是一个具有金属间化合物及氮化物多晶复相(见图 2c).

在 Cu 的衬底上 XRD 谱比较简单,仅测到四条 XRD 峰,主要属于 Cu 的 (111) (200) (220) 晶面及其 TiN (200) (311) (222) 的多晶复相产物.

3.3 XPS 分析

由于 XRD 谱检测的信息来自表层到亚表层物相,为了获得 TiN 膜表面信息,本文采用 XPS 方法,较为详细地研究了不同基材 TiN 膜的表层成分和微结构.

图 3 为 a、b、c 样品表面 Ti、O 和 N 的 XPS 芯能级谱. Ti $2p_{3/2}$ 的 XPS 峰,比起金属钛向高结合能方向移动,且谱峰半高宽较宽,峰形明显不对称,在高能端有较宽的拖尾峰. 对谱峰进行泰勒分解,发现在 455.3 、 457.5 和 458.5 eV 处出现三个分峰,根据光电电子能谱对 Ti 的测量结果^[10,11],位于 455.3 eV 的谱峰应为 TiN 中的 Ti 原子,而位于 458.5 eV 处的 Ti 峰则是 TiO_2 中的 Ti 原子. 我们曾详细研究了 Ti 的各种氧化态^[12],结果表明, Ti^{2+} 、 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 其对应的 Ti $2p_{3/2}$ 结合能分别为 455.5 、 456.5 和 458.5 eV. 对于 457.5 eV 的新峰,显然与表面富含氮的环境有关. 由于 TiN 表面包含一定量的氧原子,氧是一种化学价态较为活泼的元素,它的电负性为 3.5 ,比 N 3.0 来得大^[9]. 而氧的原子半径为 0.07 nm 比 N 的 0.081 nm 来得小. 以共价键结合的 TiN 薄膜,在氧的作用下, Ti 与 O 尤其能形成较强的 Ti-O 键. 由于表面氮的含量较高,所以氧占领了 Ti-N 中的部分氮原子,形成 Ti-O-N 化合物,使得 Ti 的化学位移向高结合能方向移动,位于 457.5 eV 的 Ti 峰,其结合能介于 456.5 eV (Ti^{3+}) 与 458.5 eV (Ti^{4+}) 之间,显然是一种 Ti 的次级氧化物. 结合 N 和 O 的 XPS 谱,我们认为 457.5 eV 的新峰应归认为 TiO_xN_y 的 Ti 原子. $\text{O}1s$ XPS 谱在 530.0 、 531.5 和 532.5 eV 处有明显的谱峰,根据我们对金属钛和二氧化钛表面

XPS 的研究结果^[13], 530.0 eV 处的氧峰来自 Ti-O 化合物中的氧, 531.5 eV 处的氧峰是 O-H 中的氧原子, 而 532.5 eV 的氧峰则是 C-O 化合物中的氧. 对 N1s 的 XPS 峰进行分解, 分别在 396.0、397.0 和 399.7 eV 处出现三个分峰, 其中 397.0 eV 的氮峰来自 TiN 中的氮原子, 399.7 eV 处的氮则是 N-N 键中的氮原子, 而 396.0 eV 处的氮比起 TiN 中的 N 原子 ($B. E. = 397.0 \text{ eV}$) 结合能还低 1.0 eV, 显然是 TiO_xN_y 中的氮原子. 表 1 列出三种金属基材表面多弧离子镀 TiN 涂层表面 Ti、O 和 N 原子的结合能、化合物及相对原子比. 显然, 在 Fe、Cu 和 Cr/Cu 衬

底下, 多弧离子镀涂层表面除了生成稳定的 TiN 相外, 还有明显的 TiO_2 和 TiO_xN_y 氧化物生成. 由于样品暴露在空气中, 表面富集大量的氧原子, 使得 O/Ti 比严重失衡, 部分氧原子占据了面心立方结构中的 N 原子位置, 形成 Ti-O-N 的化合物. 由此, 我们认为 TiN 的氧化机理是, 在实验条件下, 多弧离子镀 TiN 与空气中 O_2 发生化学反应生成 TiO_xN_y . 随着氧原子的不断增加, 通过氧原子的向内扩散和钛原子的向外扩散, 形成均匀致密的氧化物 TiO_2 , 即 $\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + (1/2)\text{N}_2$, 产物中的部分氮原子则逸出膜层, 使膜内 N/Ti 组分比发生改变.

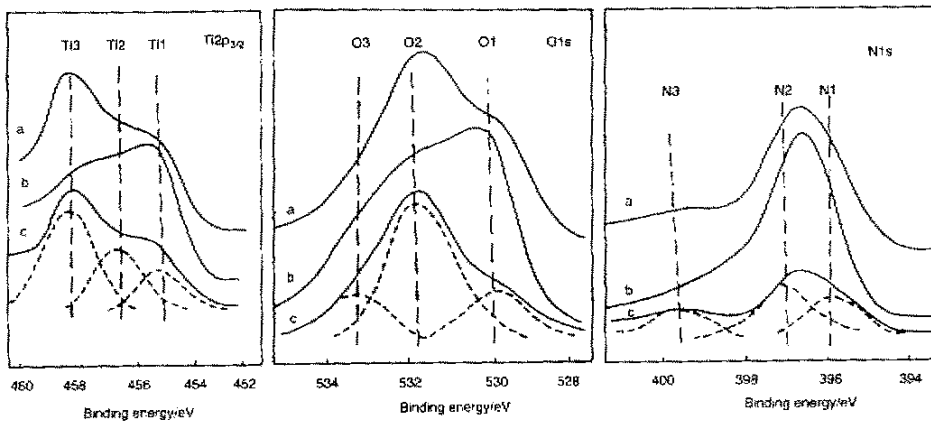


图 3 在三种不同基材上离子镀 TiN 表面的 XPS 谱

a. Fe, b. Cu, c. Cr/Cu

Fig.3 XPS spectra of TiN surface of three different base materials

表 1 不同金属基材上 TiN 涂层的原子结合能及相对原子比

Table 1 Binding energies and atomic ratios obtained from the XPS data recorded from a, b, c samples

	a						b			c
	Ti1	Ti2	Ti3	O1	O2	O3	N1	N2	N3	
Binding energy	455.3	457.5	458.5	530.0	531.5	532.5	396.0	397.0	399.7	
Assignment	Ti-N	Ti-O-N	TiO_2	Ti-O	O-H	C-O	Ti-O-N	Ti-N	N-N	
Atomic ratios										
N/Ti							1.34	1.25	1.21	
O/Ti							6.82	2.22	10.26	

对三个样品进行 Ar^+ 刻蚀, 分别在刻蚀 5、15、30 和 60 min 后进行 XPS 测量. 刻蚀 5 min 后, TiO_2 峰消失, TiO_xN_y 峰减小, 而 TiN 峰明显增大. 当刻蚀达 30 min 时, TiO_xN_y 峰最弱; 此时 a、b 样品主成分为 TiN, 而 c 样品出现明显的 Cr 峰, 其 $2p_{3/2}$ 结合能位于 573.7、575.4 和 577.4 eV 处, 分别对应为合金 Ti-Cr、CrN 和 Cr_2O_3 . 按刻蚀速率 (0.5 \AA/s) 计, 推算 TiO_2

膜厚约为 15 nm. 当刻蚀达 60 min 时, a 样品观察到明显的 Fe 峰, 其 $2p_{3/2}$ 峰位于 707.4 eV, 是 Ti-Fe 金属间化合物, 而 c 样品则出现 Ni 峰, 其 $2p_{3/2}$ 结合能位于 852.5 eV 是 Cr-Ni 金属化合物, 此时已检测不到 Ti, 但仍然有 N 原子出现. 由此可见, Ti 仅存在于外表面的表层和亚表层中, 即 TiN 膜中, N 不仅高密度地存在表面层 (TiN 膜中), 而且亦在较深的基体内连

续分布,这样的复合涂层界面过渡层与基体为一整体,可显著提高其结合强度和硬度.由表 2 可见,N 和 Ti 的比例都是偏离 1 的,这可能是由于 O 进入晶格取代了一部分的 N 而引起 N 的偏析.

表 2 不同深度下各种样品表面的元素含量(%)

Table 2 The contents of every element at different depths (%)

	a			b			c			Cr	Ni	
	Ti	N	O	Fe	Ti	N	O	Ti	N			O
0 nm	10.90	14.67	74.43		21.43	28.29	50.29	8.02	9.73	82.25		
15 nm	25.82	41.43	32.76		23.55	34.45	42.00	15.67	28.49	55.84		
45 nm	23.59	38.66	37.75		23.38	38.15	38.47	22.29	27.35	50.36		
90 nm	27.12	36.85	36.03		24.41	38.19	37.40	5.96	17.82	38.42	37.80	
180 nm	24.53	35.11	35.76	4.60	23.30	41.49	35.21		20.21	10.61		65.41

以上分析可以认为,Cr/Cu 和不锈钢 Fe 基材上,TiN 与衬底 Cr、Fe 形成明显的互扩散,即母相铬和铁原子跨越相界面扩散到钛新相上,形成 Cr-Ti 和 Fe-Ti 复相化合物.而 Cu 基界面没有明显的过渡层.

4 结 论

在真空度 7 mPa,钛靶轰击偏压 400 V,衬底外加负偏压 220 V,时间 6 min,真空室温度 100℃离子镀膜条件下可获得 TiN/Fe、TiN/Cu、TiN/Cr/Cu 金属复合涂层.SEM 观察发现,三种基材上 TiN 涂层表面均匀平整,而接触界面微结构、形貌各不相同.在铜基上 TiN 界面清晰,而在 Fe 和 Cr/Cu 界面呈明显的层状晶界分布.XRD 和 XPS 结果表明,三种金属表面均含有氮化钛和氧化钛成份.铜基界面无明显的扩散层,而 Fe 基和 Cr/Cu 基亚表层和界面处则有明显的 Ti-Fe、Ti-Cr 及(Cr,Ti)N 等多晶复相过渡层.由于 TiN 与 Cu 具有相同的面心立方结构,而 Cr/Cu 和 Fe 是体心立方结构,与 TiN 晶格的匹配不佳,易形成层状生长晶界界面.事实上,基材与 TiN 之间多晶复相产物形成的过渡界面有助于增强薄膜附着力、提高机械强度,尤其适合作为金属刀刀具保护层及工艺品、餐具等装饰涂层膜.

参 考 文 献

[1] Pecz B, Frangis N, Logothetidis S, et al.. *Thin Solid Film.*, 1995, **268**: 57
 [2] Kuzel R, Cerny R. *Thin Solid Film.*, 1995, **268**: 72

[3] Marco J F, Agudelo A C, Gancedo J R, et al.. *Surf. Interf. Anal.*, 1998, **26**: 667
 [4] Shen JinMin (沈锦民). *Tool Technol* (工具技术), 1992, **12**: 11
 [5] Lin Xiuhua (林秀华), Liu Xin (刘新). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2000, **49**: 2220
 [6] Lu Jiahe (陆家和), Chen Changyan (陈长彦). *Surf. Anal. Technol.* (表面分析技术), Electron Industry Press (电子工业出版社), Beijing (北京), 1987. 249
 [7] Li Mojie (李谟介). *Thin Film Physics* (薄膜物理), Hua Zhong Teachers University Press (华中师大出版社), 武昌(Wuchang), 1990. 56
 [8] Fan Xiong (范雄). *X-ray Metallurgy* (金属 X 射线学), Mechine Industry Press (机械工业出版社), Beijing (北京), 1981. 283
 [9] Nordling C, Sterman J. *Physics Handbook*, Henan Sci. & Tech. Press, Zhengzhou, 1986. 22
 [10] Shulga Y M, Troitskii V N, Aivazou M I, et al. *Zh, Ne-org, Khim.*, 1976, **21**: 2621
 [11] Wanger C D, Riggs W M, Davis L E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1979. 55344
 [12] Xu Fuchun (徐富春), Wang Shuiju (王水菊), Ou Zetang (区泽棠). *China Association For Science and Technology First Acatdemic Annual Meeting of Youths Proceedings* (中国科协首届青年学术会议论文集), Science and Technology Press (China) (中国科学技术出版社), Beijing (北京), 1992. 326
 [13] Ou Zetang (区泽棠), Xu Fuchun (徐富春), Wang Shuiju (王水菊). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1989, **2**: 309

The Contact Interface and Surface Characters between Multiarc Ion Plating TiN and Different Base Materials^{*}

Xu Fuchun^{ac**}, Wang Shuiju^a, Lin Xiuhua^{bc},

Tang Dingliang^a, Zhang Qihe^a, Xue Ru^a

(*a. Analysis and Testing Centre, b. Department of Physics, c. State key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract With the technology of multiarc ion plating, the experiments of TiN membrane – plating on the different base materials are carried out, which fabricate TiN/Fe, TiN/Cu and TiN/Cr/Cu compound membranes. The appearances, structures and surface characters of the contact interfaces of TiN and three different underlays, which are Fe, Cu and Cr/Cu, are obtained with the help of the SEM, XRD and XPS. The observation of SEM shows TiN coating and Fe, Cu of Cr/Cu base materials can form the well – distributed and flat contact interface under the certain ion membrane – plating condition. At the same time, there is an apparent interface on the copper material and the obvious distribution of sandwich micro crystallization. The analysis of XRD manifests the membranes shaped on Fe, Cu and Cr/Cu surfaces all contain the heteromorphism such as TiN, Ti₂N and so on. It also demonstrates there are some Ti – Cr metal compounds on the Cr/Cu interface. The result of XPS shows the surface also form TiO₂ and TiO_xN_y oxidizing membranes besides TiN membrane. After Ar⁺ etching for five minutes, TiO₂ disappears, and TiO_xN_y decreases while TiN increases. The interface of TiN and Cr/Cu shapes palpable Ti – Cr and Cr – Ni mutual diffused layer which is helpful to enhance the adhesion force of membrane and shape firm TiN coating.

Key words Multiarc ion plating, TiN, Contact interface, Surface characters

* Project supported by the National Science Foundation of Fujian province (F99031).

** To whom correspondence should be addressed, Email : ESCA@jingxian.xmu.edu.cn