

偏压参数对多弧离子镀 CrN 薄膜力学性能的影响

李碧晗^{1,3}, 詹华^{1,2}, 李振东³, 吴佳亿¹, 汪瑞军^{1,2*}

(1. 中国农业机械化科学研究院集团有限公司, 北京 100083;
2. 土壤植物机器系统技术国家重点实验室, 北京 100083;
3. 北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083)

摘要: 利用研发的多弧离子镀设备在高速钢基材上制备 CrN 薄膜, 研究偏压参数对 CrN 薄膜表面形貌和力学性能的影响。结果表明, 在偏压参数幅值增加的过程中, 薄膜表面大颗粒的数量和尺寸呈现先减小后增大的变化趋势, 薄膜硬度和结合力均呈现先增大后减小的变化趋势。残余应力随着偏压参数幅值的增加而逐渐增大。

关键词: 多弧离子镀; 偏压参数; CrN 薄膜; 力学性能

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2022)01-0007-06

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2022.01-007

Effect of Bias Parameters on the Mechanical Properties of CrN Films Fabricated by Multi-arc Ion Plating

Li Bihan^{1,3}, Zhan Hua^{1,2}, Li Zhendong³, Wu Jiayi¹, Wang Ruijun^{1,2*}

(1.Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences Group Co., Ltd., Beijing 100083;
2. State Key Laboratory of Soil-Plant-Machine System Technology, Beijing 100083;
3. Beijing Golden Wheel Special Machine Co., Ltd., Beijing 100083)

Abstract: The CrN films were prepared on HSS substrates using the developed multi-arc ion plating equipment, and the effects of bias voltage on the surface morphologies and mechanical properties of CrN films were investigated. As the bias voltage increased, the number and sizes of large particles on the surface of the films showed a trend to decline first and then go up, while the hardness and bonding force of the films showed a trend to rise first and then decrease. The residual stress gradually increased with the increase of bias voltage.

Keywords: Multi-arc ion plating; Bias parameter; CrN film; Mechanical properties

0 引言

CrN 薄膜由于其优异的抗氧化性、耐腐蚀性、低摩擦系数和高耐磨性, 被广泛应用于刀具、模具、机械部件表面强化和防护、日常用金属制品和工艺品表面装饰等方面^[1-2]。多弧离子镀膜技术

以冷阴极真空弧光放电为理论依据, 利用引弧装置, 使阴极电弧靶表面发生电离^[3]。多弧离子镀技术由于具有镀膜效率高、绕射性能良好、可精确控制膜层厚度、可选镀膜材料范围广、能耗低、对环境污染小等优点, 成为 PVD 技术中的主要镀膜方法之一^[4-7], 然而大颗粒缺陷的存在严重限制

第一作者: 李碧晗 (1994-), 女, 硕士, 工程师, Email: libihan118@163.com。

通讯作者: 汪瑞军 (1967-), 男, 研究员, 博士生导师, Email: 13701380963@163.com。

基金项目: 国家科技重大专项 (2017-VII-0012-0108)。

了多弧离子镀技术的应用范围。由于偏压对离子迁移率和离子轰击效应的影响较大，因此偏压对薄膜表面形貌和力学性能至关重要^[8]。薄膜制备方法具有特殊性，薄膜通常存在较高的残余应力，残余应力的存在可能导致薄膜性能发生改变，严重时会导致薄膜开裂、剥落、甚至失效，极大地影响薄膜器件的性能和使用寿命^[9]。

本文利用研发的多弧离子镀设备，在不同偏压参数下制备 CrN 薄膜，研究了偏压参数对薄膜表面形貌、化学成分、相结构、硬度、膜基结合力以及残余应力的影响。

1 试验方法

1.1 设备

多弧离子镀是指在真空条件下，利用电弧放电现象在阴极靶材上直接蒸发出金属离子，并使其在基材表面沉积成薄膜的技术。研发的多弧离子镀膜设备由真空室、真空系统、电源系统、供气系统、水冷系统、工件转架系统以及控制系统等部分组成，如图 1 所示。真空室采用前开门结构，内部尺寸为 $\Phi 600\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ ，真空室内配置了 3 个阴极电弧源、4 个观察窗、加热器以及工件转架系统，如图 2 所示。阴极电弧靶每个靶的尺寸为 $\Phi 100\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ ，分别位于真空室正面和左右侧面的同一高度上。观察窗直径为 $\Phi 80\text{ mm}$ ，分别位于真空室的正面和背面。加热器位于真空室上方，工件转架系统采用公自转的运行方式，通过拨叉实现工件自转，转架公转转速 0~10 rpm 连续可调。

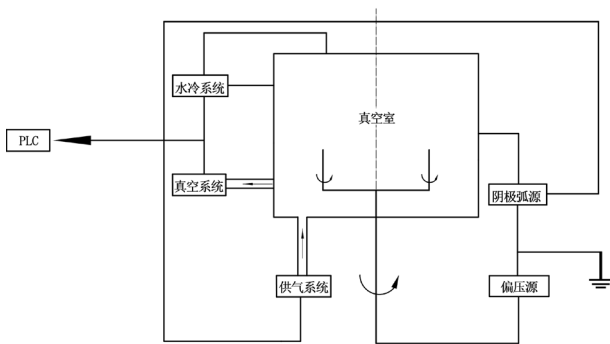


图 1 电弧离子镀设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of arc ion plating equipment

真空系统由分子泵、机械泵、直联泵以及复合真空计等部分组成，极限真空可达到 5.0×10^{-4} Pa。电源系统主要由阴极弧源和偏压源组成，每个阴极弧源可安装不同的金属或合金电弧靶，阴极电弧电源为直流逆变电源，最大输出电流 150 A，空载电压 85 V。偏压电源为直流偏压电源，偏压功率为 20 kW，最大输出电压为 1000 V，最大输出电流为 20 A。偏压电源负极与工件连接，正极与真空室壁连接，施加偏压后工件与真空室壁之间形成加速电场，使正离子加速到达工件表面沉积成膜。

供气系统采用三路气体质量流量计控制模式，可同时或分别控制三路不同的工作气体。水冷系统采用封闭的冷却水循环模式，冷却水温度为 20 ± 5 ，冷却水循环泵提供稳定的输水压力，约 0.25 MPa，最低水流量 $6\text{ m}^3/\text{h}$ 。控制系统由 PLC、触控面板以及电气控制柜等组成。PLC 作为主控部分，连接各种设备，进行现场信号的收集，借助触摸面板及其配套软件协同工作，实现对电弧离子镀设备的各个系统的有效控制。根据设备主要技术参数和镀膜工艺要求，还设计了相应的报警功能和互锁功能，提升了系统操作过程中的安全性。

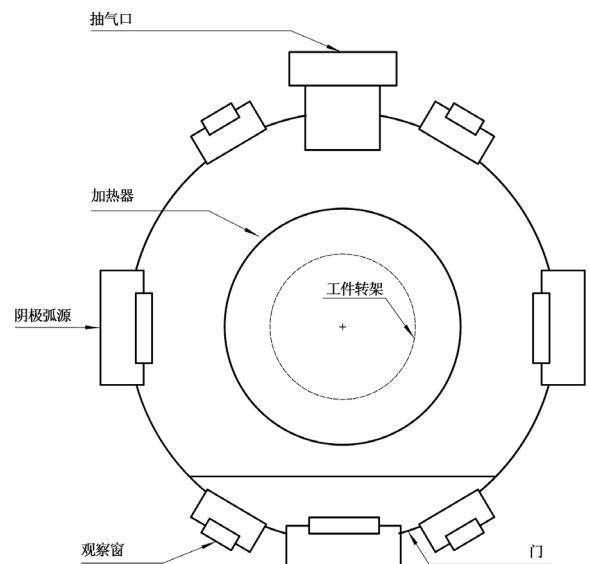


图 2 多弧离子镀真空室截面示意图

Fig. 2 Cross section of multi arc ion plating vacuum chamber

1.2 薄膜制备

采用上述电弧离子镀设备制备 CrN 薄膜, 选用规格为 20 mm × 20 mm × 5 mm 的高速钢 (HSS) 和规格为 50 mm × 10 mm × 0.7 mm 的 304 不锈钢作为试验基材, 304 不锈钢试样用来测试薄膜的残余应力, 高速钢试样用来测试薄膜其他性能。在制备薄膜前, 将试样放入清洁溶液和去离子水中进行超声清洗, 再用压缩空气吹干试样表面, 最后将试样放置在真空室的工件转架上。试验的阴极靶材选用规格为 100 mm × 20 mm、纯度为 99.9 wt.% 的圆形 Cr 电弧靶, 工作气体和反应气体分别选用纯度为 99.99 wt.% 的 Ar 和纯度为 99.9 wt.% 的 N₂。在沉积薄膜之前, 先将真空抽至 5×10^{-3} Pa, 通入 Ar 对基材进行溅射清洗, 清洗时偏压参数设置为 -700 V, Ar 流量为 50 sccm, 清洗时间为 15 min。在沉积薄膜过程中, 设置弧电流为 80 A, 工作气压为 2 Pa, N₂ 流量为 70

sccm, 沉积时间为 30 min, 分别在偏压参数为 -60 V、-80 V、-100 V、-120 V 条件下沉积 CrN 薄膜。

1.3 薄膜表征

采用 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌, 并使用附带的 EX-350 型能谱仪分析薄膜的化学成分; 采用 MH-5D 型显微硬度计测试薄膜硬度, 载荷为 25 g, 保压时间为 10 s, 每个试样测试 10 个点, 取其平均值作为薄膜硬度; 采用 MFT-4000 型多功能材料表面性能测试仪测试薄膜的结合力, 加载速度为 100 N/min, 终止载荷为 100 N, 划痕长度为 5 mm; 采用 FST1000 型薄膜应力测试仪, 基于基片弯曲法原理, 利用 Stoney 方程, 测量薄膜的残余应力。

2 结果与分析

2.1 薄膜的微观结构

图 3 为不同偏压参数下沉积 CrN 薄膜表面的

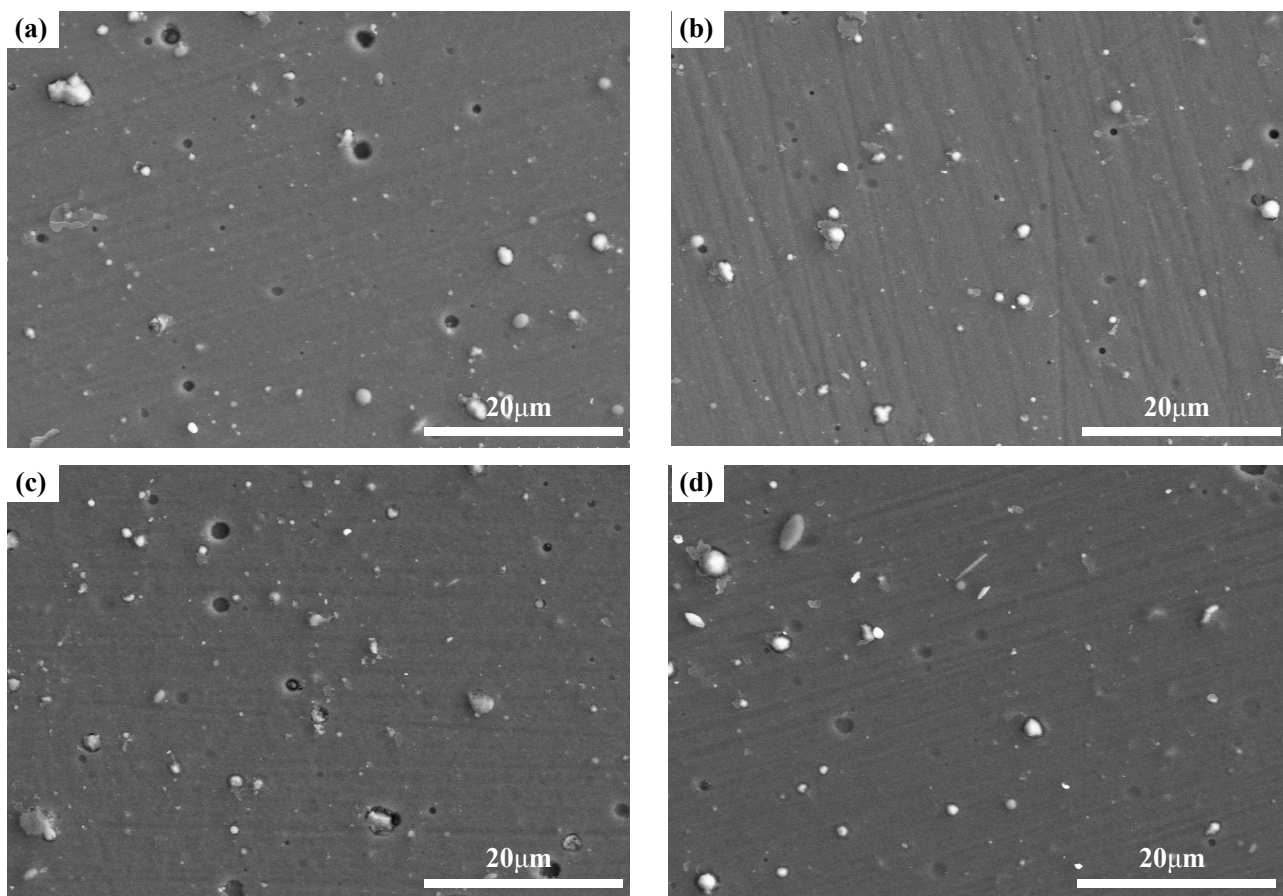


图 3 不同偏压参数下 CrN 薄膜的表面形貌 : (a) -60 V; (b) -80 V; (c) -100 V; (d) -120 V

Fig.3 Surface morphology of CrN films at different bias parameters: (a) -60 V; (b) -80 V; (c) -100 V; (d) -120 V

SEM 图。由图可见，不同沉积条件下的 CrN 薄膜表面均存在大量大颗粒缺陷，如液滴、凹坑等。这是因为电弧蒸发过程中，弧斑在 Cr 电弧靶表面运动不稳定，从靶表面蒸发飞溅出的熔滴凝固后沉积在薄膜表面，或从薄膜表面脱落，最终在薄膜表面形成液滴、凹坑等大颗粒缺陷^[10]。

图 4 为不同偏压参数下 CrN 薄膜表面大颗粒的面积百分比和平均直径。结合 SEM 图可知，当偏压从 -60 V 增加到 -80 V 时，薄膜表面大颗粒数量明显减少，尺寸明显变小；当偏压参数幅值继续增加时，薄膜表面大颗粒数量逐渐增多，尺寸也逐渐变大。随着偏压参数幅值的增加，入射离子获得的动能增加，离子的轰击效应增强，将薄膜表面结合较弱的液滴轰击掉，从而提高了薄膜的致密性。但当偏压参数幅值继续增加时，虽然离子获得更高的动能，但高能离子的轰击会产生反溅射现象，在薄膜表面留下凹坑。

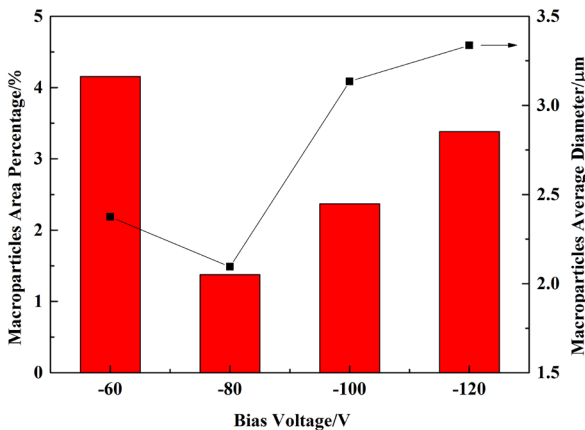


图 4 不同偏压参数下 CrN 薄膜表面大颗粒的面积百分比和平均直径

Fig. 4 Area percentage and average diameter of macroparticles on the surface of CrN films at different bias parameters

2.2 薄膜成分和相结构

图 5 为在不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜化学成分的变化趋势。由图可见，当偏压参数从 -60 V 增加到 -100V 时，CrN 薄膜中 N 含量略有增加，从 55.13 at% 增加到 56.88 at%，与此同时，Cr 含量小幅度下降。当偏压参数继续增加到 -120 V 时，薄膜中 N 含量减少到 53.82 at%，Cr 含量增加。这是偏压参数幅值的增加，使入射离子动能增加，由于 N 原子质量比 Cr 原子质量小，因此 N 离子

的加速效应更加明显，导致薄膜中 N 含量增加。但当偏压参数幅值过高时，高能量使离子的轰击作用增强，产生反溅射效应，沉积过程中增强的离子轰击很容易破坏弱 Cr-N 键^[11]，与 Cr 原子相比，N 原子更容易被溅射，导致 N 含量降低。

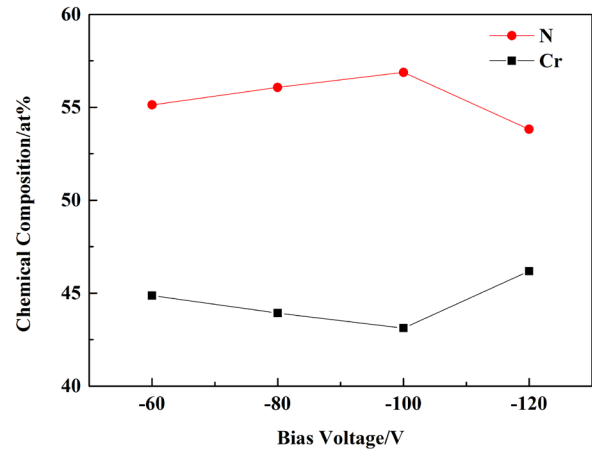


图 5 不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜的化学成分

Fig.5 Chemical composition of CrN films at different bias parameters

图 6 为在不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜的 XRD 图谱。由图可见，在不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜衍射峰位基本相同，取向分别 CrN(111)、(200)、(220) 及 (311)，且均呈现 CrN(111) 择优取向，在 XRD 图谱中没有发现单质 Cr 相的衍射峰，说明四种偏压下沉积的薄膜晶体结构大致相同，均由 CrN 相组成。另外由

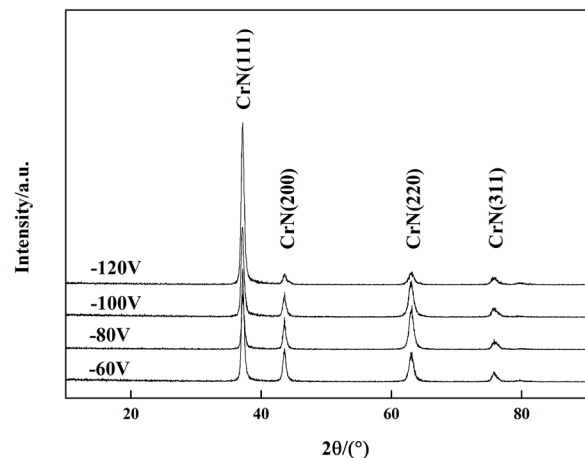


图 6 不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of CrN films at different bias parameters

Scherrer 公式可知, 随偏压参数幅值的增加, CrN 薄膜晶粒尺寸呈现先减小后增加的变化趋势, 当偏压参数为 -80 V 时, 其晶粒尺寸最小。

2.3 薄膜硬度

图 7 为在不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜的硬度变化趋势。由图可见, 在偏压参数为 -60 V 时, 薄膜硬度为 12.17 GPa ; 当偏压参数为 -80 V 时, 薄膜硬度达到最大为 17.57 GPa , 随着偏压参数幅值继续增加, 硬度逐渐减小。由偏压参数对薄膜表面形貌影响结果以及 XRD 分析可知, 当偏压参数从 -60 V 增加到 -80 V 时, 薄膜的致密性提高, 晶粒尺寸变小, 根据 Hall-Petch 关系, 薄膜越致密, 晶粒尺寸越细小, 晶界的增多阻碍了位错运动的发生, 提高了薄膜硬度^[12]; 但当偏压参数幅值过高时, 获得较高能量的离子不断轰击薄膜表面, 高能离子的轰击会使生长过程中薄膜表面的大颗粒数量增加, 导致薄膜硬度降低。

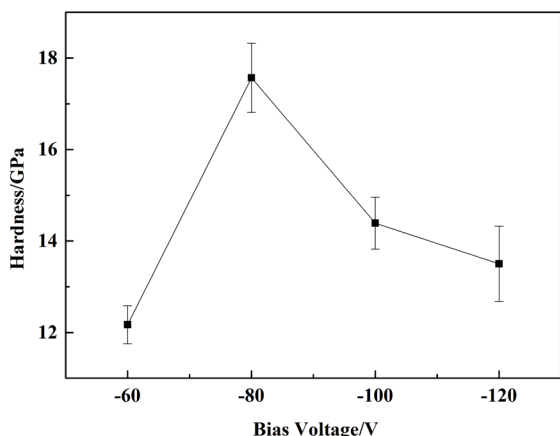


图 7 不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜硬度

Fig. 7 Hardness of CrN films deposited at different bias parameters

2.4 膜基结合力

图 8 为在不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜结合力的变化趋势。由图可见, 当偏压参数为 -60 V 时, 膜基结合力为 59.11 N ; 当偏压参数为 -80 V 时, 膜基结合力达到最大为 78.61 N , 随着偏压参数幅值的进一步增加, 膜基结合力逐渐减小。随着偏压参数幅值增大, 获得更高动能的入射离子, 一方面将与基材结合不牢的膜层粒子轰击掉, 另一方面通过轰击进行二次结合, 提高了膜基结合力

^[13]。当偏压参数过高时, 高能量使离子的轰击作用增强, 导致薄膜残余应力增加, 同时破坏薄膜表面, 导致大颗粒缺陷增加, 从而降低膜基结合力。

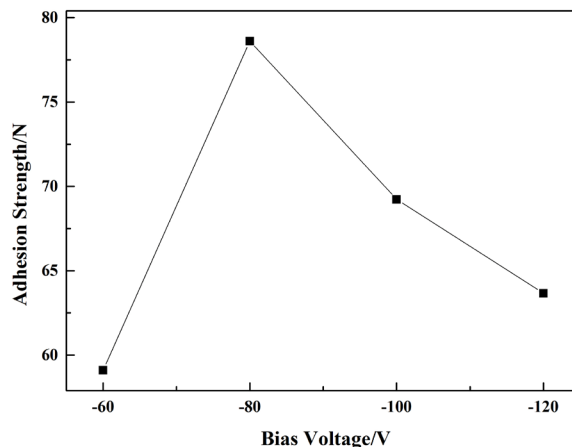


图 8 不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜结合力

Fig. 8 Adhesion strength of CrN films deposited at different bias parameters

2.5 残余应力

图 9 为在不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜残余应力的变化趋势。由图可见, 所有薄膜的残余应力均为压应力。在偏压参数为 -60 V 时, 薄膜残余应力为 -6.80 GPa ; 当偏压参数为 -120 V 时, 薄膜残余应力达到最大为 -9.81 GPa 。一方面, 在薄膜沉积过程中, 离子以高速轰击基材或薄膜表面, 这种轰击效应不断积累诱发了压应力, 当偏压参数幅值增加时, 入射离子增加的能量被传递到正在生长的薄膜中, 导致薄膜压应力的增加^[14]。

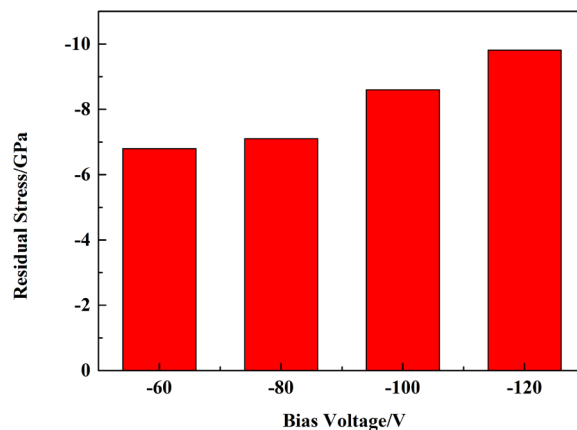


图 9 不同偏压参数下沉积的 CrN 薄膜残余应力

Fig. 9 Residual stress of CrN films deposited at different bias parameters

