

文章编号: 1005-8893 (2000) 02-0027-04

循环氩离子轰击对等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) TiN 膜耐腐蚀性能的影响^{*}

谢 飞¹, 何家文²

(1. 江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016; 2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 设计了循环氩离子轰击—PECVD TiN 工艺。运用扫描电子显微镜、能谱仪、恒电位仪等仪器设备, 研究循环氩离子轰击对 PECVD TiN 膜耐腐蚀性能的影响及作用机理。结果表明: 循环氩离子轰击提高了膜层在硝酸和硫酸中的耐腐蚀性能。这主要是由于循环氩离子轰击强化了沉积中的反应, 细化了 TiN 晶粒, 降低了膜层中的残余氯含量。循环氩离子轰击还可能具有减少膜内缺陷、提高 TiN 膜致密性的作用, 从而亦有助于提高膜的耐蚀性。

关键词: 等离子体增强化学气相沉积; TiN 膜; 耐蚀性; Ar⁺ 轰击

中图分类号: TG 174.453

文献标识码: A

TiN 硬质膜除了提高工程材料的耐磨性外, 其优良的化学稳定性也提高了机械零部件的耐蚀性^[1]。然而, 气相沉积 TiN 膜并非总能表现出良好的耐蚀性能, 这与一些气相沉积技术制得的 TiN 膜中存在的许多显微缺陷(如微孔、裂纹等)有密切关系。PECVD TiN 膜和其它技术沉积的 TiN 膜相比, 除存在显微缺陷外, 还存在一定量的残余氯, 对耐蚀性有很大影响^[2]。PECVD TiN 膜中存在的这些问题与 PECVD TiN 的沉膜特点有关。PECVD 利用低温等离子体宏观温度低、而电子温度很高(10⁴ K 以上)^[3]的特点, 使 TiN 膜沉积在比化学气相沉积(CVD)低得多的温度下进行, 且沉积速率高于 CVD 的。较低的基体温度与高的沉积速率, 使得 PECVD TiN 一般以垂直于基体表面的柱状或锥状形式生长。在柱状晶顶端与等离子体相接处, 等离子体的能量高, TiN 的沉积反应正常进行; 而在晶界凹陷处等离子体的能量低, 在晶界的缝隙深处, 等离子体可能被完全抑制而消失^[4,5], 反应则会向形成氯化物的方向进行。PECVD TiN 较高的生长速度, 以及表面原子低的迁移率也使得膜中更易形成微孔等缺陷。此外, 直

流 PECVD 的沉积气压较高(~100 Pa), 辉光放电电压较低, 因此离子轰击能量较低, 溅射作用较弱, 附着的残余氯等杂质原子较难被溅射掉。为提高 PECVD TiN 膜的耐蚀性能, 扩大其应用范围, 研究改进 PECVD TiN 工艺具有重要意义。

1 试验方法

采用 ZD-450 型直流 PECVD 设备进行 TiN 膜的沉积, 设备原理与结构详见文献[4]。所用处理介质为高纯度 N₂、H₂、Ar 和 TiCl₄。处理前采用超声波将试样在丙酮等清洗剂中清洗。试验材料为 W18Cr4V 和 Cr12MoV, 并经常规淬火、回火处理。试样表面为磨削态。

基于对文献[4]的分析, 本研究设计了一种新的沉积工艺: 循环氩离子轰击—PECVD 工艺。它与常规 PECVD 的不同在于将沉积过程分为若干单元, 每个单元由 Ar⁺ 轰击和 PECVD 两部分组成。在 Ar⁺ 轰击部分, 停通 N₂、H₂、TiCl₄, 仅通氩气。本研究对新工艺与常规工艺处理试样的组织和耐蚀性能进行对比研究。有的工艺在沉积前还增

* 收稿日期: 2000-03-06

作者简介: 谢飞(1964—), 男, 上海人, 副教授, 博士, 主要从事材料表面工程方面的研究。

加了离子渗氮。具体工艺见表 1。

表 1 试验工艺参数

序号	工艺名称	工艺参数	总沉积时间/min
1	常规 PECVD	沉积温度: 520 ℃, $N_2:H_2:TiCl_4=1:2:0.2$ 气压: -130 Pa	45
2	循环 Ar^+ 轰击-PECVD	PECVD 参数同工艺 1; Ar^+ 轰击: 电压 $\geq 1\,500\text{ V}$, 气压 $< 10\text{ Pa}$	43
3	渗氮-PECVD	渗氮: $N_2:H_2=1:3$, $510\text{ }^\circ\text{C}$; PECVD: 温度: $510\text{ }^\circ\text{C}$, $N_2:H_2:TiCl_4=1:2:0.2$	28
4	渗氮-循环 Ar^+ 轰击-PECVD	渗氮与 PECVD 同工艺 3; 轰击参数同工艺 2	28

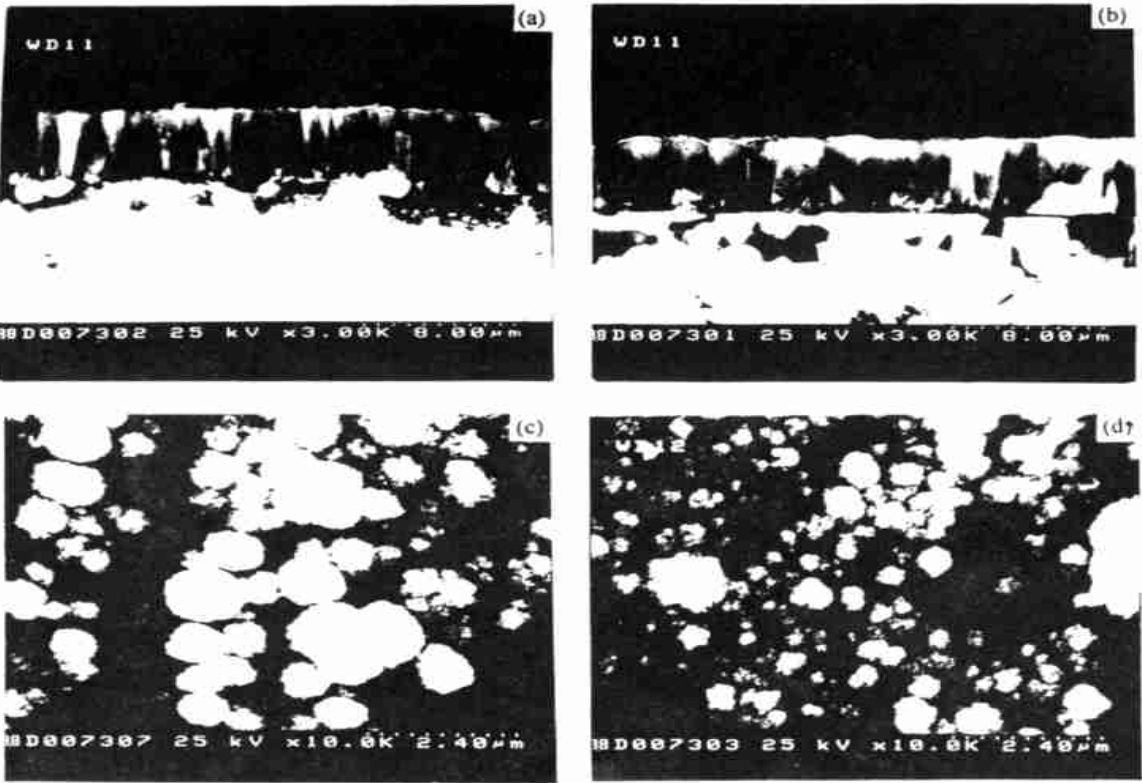
采用 S-2700 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 TiN 膜表面与纵截面形貌特征。采用 DX-4 型能谱仪分析膜内残余氯含量。采用 PS-1 型恒电位/恒电流仪用恒电位手动阶跃稳态法测定膜基体系的阳极极化曲线。辅助电极为铂电极, 参比电极为甘汞电极。为避免溶液中氯离子掩盖 PECVD TiN 膜内残余氯含量差异对耐蚀性的影响, 测定阳极极化曲线时所用的介质未选常用的 NaCl 溶液, 而采用体积分数为 2% 的 HNO_3 和浓度为 0.2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液。

2 试验结果

2.1 组织与残余氯

图 1a、图 1b 分别为工艺 2 和工艺 1 所得 TiN

膜纵截面的扫描电子显微形貌。图 1c、图 1d 为工艺 3 和工艺 4 所得 TiN 膜表面形貌。常规沉积的 TiN 为粗大的倒锥形柱状晶。而循环氩离子轰击-PECVD 的 TiN 基本为细小的长条形柱状晶。在膜的底部, 两者差别不大; 由下向上, 差别明显增大。在膜的顶部, 常规 PECVD TiN 的表面胞状露头尺寸也明显大于循环氩离子轰击-PECVD 的。从图 1a 中还可看出, 虽然循环氩离子轰击工艺将沉积 TiN 的过程分为若干单元进行, 但 TiN 并未分层生长, 每一柱状晶依然是连续生长。这是因为在氩离子轰击过程中真空度较高, 并且氩离子的轰击提高了 TiN 柱状晶表面的清洁度, 当再次通入反应气体时, TiN 仍在原 TiN 柱状晶上连续生长。故在扫描电镜的分辨率内看不出各单元沉积的 TiN 间有界面。



a 工艺 2; b 工艺 1; c 工艺 3; d 工艺 4

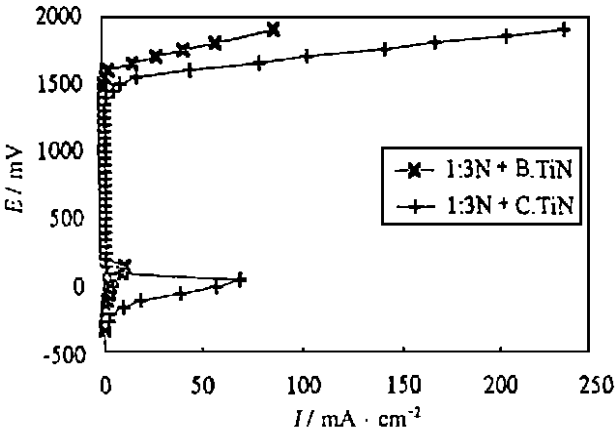
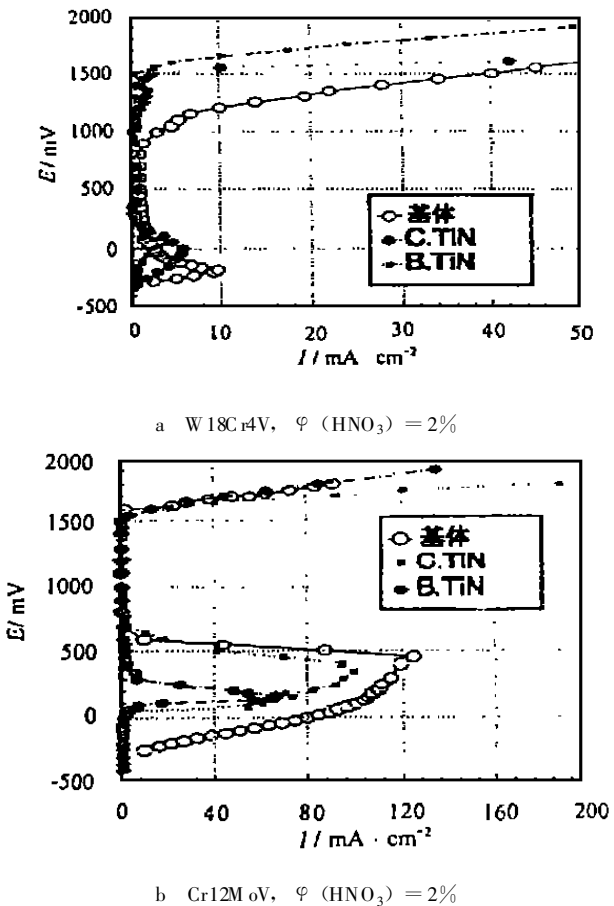
图 1 不同工艺沉积 TiN 膜的 SEM 形貌

表 2 为不同工艺所沉积 TiN 膜内残余氯含量的能谱分析结果。循环氩离子轰击—PECVD TiN 膜内的残余氯含量显著低于常规沉积的。

工艺序号	表 2 TiN 膜内残余氯的能谱分析结果 %			
	在表面测量		在纵截面测量	
	质量分数	原子分数	质量分数	原子分数
1	3.88	5.04	3.10	4.08
2	2.29	3.03	1.80	2.41
3	3.08	4.15		
4	1.56	2.47		

2.2 耐蚀性

极化曲线测定结果如图 2 所示。在体积分数为 2% 的 HNO₃ 和浓度为 0.2 mol/L 的 H₂SO₄ 中的性能变化规律一致。W18Cr4V 和 Cr12MoV 基体试样及沉积 TiN 的试样均存在明显的钝化现象。两类工艺沉积 TiN 的试样与基体试样相比，致钝电流均减小，钝化区变宽，这说明 PECVD TiN 可以提高工件的耐蚀性。循环氩离子轰击—PECVD TiN 的耐蚀性比常规 PECVD TiN 的又有明显提高，这主要表现在钝化区较宽、致钝电流密度和维钝电流密度均较低、钝化结束后的腐蚀电流密度增加相对缓慢。



c W18Cr4V, 0.2 mol/L H₂SO₄
C: 常规沉积; B: 循环氩离子轰击沉积; N: 氮化
图 2 基体及工艺 1 和 2 处理试样的阳极极化曲线

腐蚀后试样表面的扫描电镜观察表明，所有试样的腐蚀方式均为点蚀，但点蚀坑周围的 TiN 膜依然完好（图 3）。

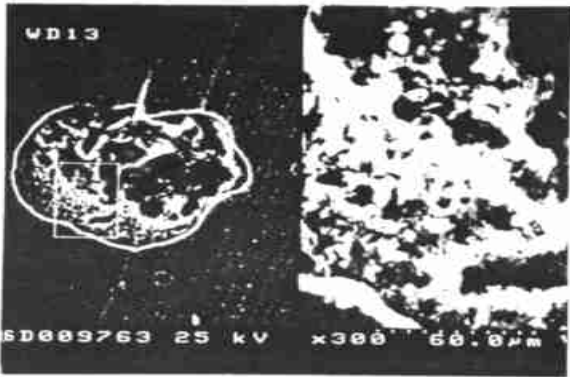


图 3 TiN 膜腐蚀表面的点蚀坑

3 分析讨论

和常规 PECVD 相比，循环氩离子轰击—PECVD 以较高能量的氩离子对表面进行循环轰击，造成表面原子点阵畸变，增加沉积物的形核率；轰击还提高了表面吸附原子的能量，因而原子的表面迁移率提高，使得膜可在表面各处较均匀地生长，避免了粗大锥状组织的形成，而得到较为均匀细小的柱状组织。研究表明循环氩离子轰击提高 PECVD TiN 膜的硬度^[6]，这与膜的致密度的提高有关，说明循环氩离子轰击可能具有减少膜内缺陷、提高 TiN 膜致密性的作用。晶间微孔等微观缺陷的减少，原子表面迁移率提高，均可使残余氯含量降低。在循环氩离子轰击—PECVD 工艺中，当表面沉积一段时间后，沉积暂停，N₂、H₂、

TiCl_4 停止通入沉积室, 使其气压降低, 此时通入适量氩气, 在较高的放电电压下, 对试样表面进行轰击。根据 PECVD TiN 沉积机理^[5,7] 可知, 此时吸附在基体的活性基团 $\text{Ti}_x\text{Cl}_y^\circ$ (能较充分地离解成活性原子, 活性基团与活性原子的表面迁移率也提高, 活性基间的相互作用加强, 沉积反应可以较充分地进行。由 TiN 膜内氯偏聚理论^[6] 可知, 固溶于 TiN 晶内的氯具有向晶界偏聚的倾向, 氩离子轰击则促进其偏聚。这是由于高能氩离子的轰击在已沉积 TiN 膜内产生大量的位错和空位, 在下一个沉积单元, 此富含位错和空位的 TiN 膜位于内层, 高密度位错、空位存在的平衡条件不再具备, 过饱和位错、空位在向晶界、膜内微孔表面等界面移动而消失的同时将晶内氯拖曳至界面。轰击单元加强了溅射, 也提供了比较充分的时间让偏聚到表面和柱状晶间的氯被溅射掉。因此 TiN 膜层中残余氯量比常规沉积的得以大大降低。循环氩离子轰击使 TiN 膜内组织缺陷和残余氯的减少是提高膜的耐蚀性能的重要原因。

4 结 论

(1) 循环氩离子轰击强化了沉积中的反应, 细

化了 TiN 晶粒, 降低了膜层中的残余氯含量, 从而提高了膜层在硝酸和硫酸中的耐腐蚀性能。

(2) 循环氩离子轰击可能具有减少膜内缺陷、提高 TiN 膜致密性的作用, 从而亦有助于提高膜的耐蚀性。

参考文献:

- [1] Erdemir A, Carter W B, Hochman R F. A Study of the Corrosion Behaviour of TiN Films [J]. Mater Sci Eng, 1985, 69: 89.
- [2] Wuah U K, Penttinen I M, Korhonen A S. Improved Corrosion Resistance of Physical Vapour Deposition Coated TiN and ZrN [J]. Surf Coat Technol 1990, 41: 191-204.
- [3] 赵化桥. 等离子体化学与工艺 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993. 11.
- [4] 白辰东. 等离子体化学气相沉积 TiN 基硬质镀层膜基结合强度及腐蚀行为的研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 1994.
- [5] 袁国栋, 王瑞莉. 等离子体化学气相沉积 (PCVD) [A]. 李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面 [C]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 90, 91.
- [6] 谢飞. 离子渗氮—等离子体增强化学气相沉积 TiN 膜复合处理研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 1997.
- [7] Haller L. Importance of Chain Reactions in the Plasma Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon [J]. J Vac Sci Technol, 1983, A1: 1 376-1 382.

The Effect of Repeated Ar^+ Bombardment on the Corrosion Resistance of Plasma-enhanced Chemical Vapour Deposited (PECVD) TiN Film

XIE Fei¹, HE Jia-wen²

(1. Mechanical Engineering Department, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Materials Science and Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: By analyzing the formation characteristics of PECVD TiN films, a new process of repeated Ar^+ bombardment—PECVD TiN is proposed. Scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and potentiostat were employed to investigate the influence and mechanism of repeated Ar^+ bombardment on the corrosion resistance of the TiN film. The results showed that the repeated Ar^+ bombardment improved the corrosion resistance of the TiN film in aqua acuta and sulphuric acid. This is mainly because the repeated Ar^+ bombardment intensified the chemical reactions in the deposition, made the TiN grains finer, and reduced the residual chlorine content in the film. The repeated Ar^+ bombardment may also have the function of making the TiN film more dense and reducing the micro-defects in the film, which is also helpful for improving the film's corrosion resistance.

Key words: PECVD; titanium nitride film; corrosion resistance; Ar^+ bombardment