综述·专论

电弧离子镀技术及其在硬质薄膜方面的应用

邱家稳[1]，赵栋才[2]
(1. 中国空间技术研究院，北京 100094；2. 兰州空间技术物理研究所 表面工程技术重点实验室，兰州 730000)

[摘 要] 从电弧蒸发源控制技术和大颗粒过滤技术出发，论述了电弧离子镀技术最近的发展成果，并总结了电弧离子镀技术在氮化物、氧化物、非晶碳等薄膜方面的技术应用进展，以期能对我国电弧离子镀技术及其在硬质薄膜方面的应用起到一定的参考作用。

[关键词] 电弧离子镀；硬质薄膜；氮化物；非晶碳膜；氧化物薄膜
[中图分类号]TG174.444；TB43 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)02-0093-08

A Review of Vacuum Arc Deposition and Its Application in Hardness Films

QIU Jia-wen[1], *ZHAO Dong-cai*[2]
(1. China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China; 2. Science and Technology on Surface Engineering Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

[**Abstract**] The progress of vacuum arc deposition has been discussed from arc mode of operation and the technology of macroparticles filter, and then, the application and progress in hardness films, such as ta-C, CN_x, nitride, oxide and advanced films, have been described. The aim of this paper is providing a reference in vacuum arc deposition and its application for researchers in our nation.

[**Key words**] vacuum arc deposition (VAD); hardness film; nitride film; a-C film; oxide film

电弧离子镀(Arc Ion Plating，AIP)，或者称之为真空弧沉积(Vacuum Arc Deposition，VAD)，就是将电弧技术应用于真空镀膜中，在真空环境下利用电弧蒸发靶材，实现镀膜的过程。电弧离子镀膜技术最早可追溯到 1877 年[1]，最早的专利可见于 1892 年[2]，但由于当时的真空技术和材料科学还不发达，并没有得到推广应用。

电弧离子镀技术在 20 世纪得到了长足的发展，尤其在 20 世纪 70 年代后期，前苏联和美国的学者针对工业应用对其开展了更广泛的研究，并在 20 世纪 80 年代实现了电弧离子镀技术在硬质薄膜、装饰薄膜方面的产业化。在最近二十年，该技术已开始向光学、电学薄膜应用方面发展，但由于在放电过程中易产生大颗粒，其应用受到一定的限制，特别是在高质量硬质薄膜研制方面。Kharkov，Sablev，Strelnitskii 及 Aksenov 等[3-4]集中研究了阴极斑点的控制以及如何减少大颗粒(Macroparticles)对膜层的污染问题，但国内在系统开展电弧蒸发源控制与大颗粒过滤技术的研究方面与国外还有明显差距。

硬质薄膜种类较多，且大多是由电弧离子镀技术制备的，如由一种化合物组成的硬质薄膜有氮化物、氧化物等，多元复合的硬质薄膜有(Ti，Al)N，(Ti，Mo)N 和(Ti，Al，Cr)N 等，以及超硬 ta-C 薄膜(四面体非晶碳薄膜)、C-N 薄膜等。

1 电弧离子镀膜技术

电弧离子镀膜技术指在蒸镀材料制成的阴极(俗称靶材)与真空室形成的阳极之间引发弧光放电，弧光放电蒸发靶材物质并沉积到基体表面的技术。弧光放电会形成在阴极表面无规则运动的弧斑，弧斑的电流密度高达 10^{12} A/m^2 量级，能量密度达 10^{13} W/m^2 量级，高能量密度直接导致了弧斑处靶材物质从固相向金属蒸气等离子体的转变[5]，该金属等离子用于沉积

[收稿日期]2011-01-26
[作者简介]邱家稳(1962－)，男，河南人，博士生导师，主要研究方向为表面工程技术、真空技术及空间技术等。

薄膜有两个优点:其一,由阴极弧产生的离子初始能量在 20～200 eV 之间[6-7],在薄膜沉积过程中,会发生轰击、迁徙、注入及沉积等效应,故能增加表面活性、亚表面注入等效果;其二,离子能被加速、约束、沿特定方向运动,沉积在基体表面。因此电弧离子镀膜技术具有薄膜附着力高、薄膜致密、能沉积化合物薄膜等优点。基于上述优点,电弧离子镀技术在最近几十年得到了迅猛发展,且获得了成功应用[8-11]。

电弧离子镀技术在 20 世纪 80 年代被引入我国,经过吸收、改造与发展,在装饰镀及刀具镀方面同样得到了成功的应用。到目前为止,电弧离子镀技术在刀具、装饰方面的应用已颇具规模化。

但是,电弧离子镀技术由于本身原理特点,存在一些重大缺陷,限制了更大范围的推广应用。这些缺陷有的是不能改进的,如作为阴极靶材,必须具备一定的导电性(脉冲电弧镀技术对阴极靶材导电性要求较低,尤其是在放电频率较低的情况下),这就限制了电弧离子镀技术在部分行业的应用;有的缺陷是能克服的,如电弧源稳定工作控制与大颗粒问题。电弧离子镀技术的发展,也主要是围绕电弧源控制技术与大颗粒问题展开,尤其是大颗粒问题。

1.1 电弧蒸发源控制技术

弧光放电的特点是在微秒的时间里出现直径只有微米级的弧斑,其具体放电特点根据阴极靶材和放电表面状态的差异而不同[12]。要控制弧斑在靶面稳定工作比较困难,最近三十年在脉冲和直流两种控制技术方面都取得了很大的发展,已能较长时间地稳定工作。

目前发展的直流控制技术和脉冲控制技术各有优缺点。直流控制技术常应用于要求大面积、高沉积速率情况,尤其是不要求大颗粒过滤的情况下。脉冲控制技术的沉积速率 $v_{\mathrm{pulsed}}=\sigma v_{\mathrm{dc}}$,其中 $\sigma=t_{\mathrm{on}}/(t_{\mathrm{on}}+t_{\mathrm{off}})$,即一个脉冲内工作时间与周期的比值。因工作时间短,功率低,其阴极温度也会相应降低,这为选择电阻较大的材料作为阴极提供了可能。如果利用大电流(10^3 A 量级)[13-14],增大 σ 和放电脉冲频率,脉冲控制技术的沉积速率能到达甚至超过传统的直流控制技术。

在相同条件下,脉冲控制技术制备的 a-C 薄膜 sp^3 键含量比直流控制技术制备的薄膜高,但制备金属薄膜时易造成氧和氢的污染[15],经研究认为[16],该污染极可能来自于水。

1.2 大颗粒控制过滤技术

电弧离子镀技术和其他物理气相沉积(PVD)技术,如磁控溅射、电子束蒸发技术相比,有两个显著的不同:1)阴极弧斑能产生大量带电(单电荷或多电荷)粒子,其他 PVD 技术的沉积物都以中性粒子为主;2)阴极弧斑在产生带电粒子,形成等离子体的同时,也会生成大量的液滴和碎片,其他 PVD 技术生成的大颗粒很少。因此在制备的薄膜性能方面,由于电弧离子镀膜时离子对镀膜基体表面的轰击、注入等效果,可形成致密且附着力高的膜层,此外,还能在复杂工件表面实现薄膜沉积,但同时大颗粒也会沉积在薄膜表面,影响薄膜性能。

早在 19 世纪 70 年代,Aksenov 和他的合作者就提出了在电弧离子镀膜技术中,如何减少或消除到达基体表面的大颗粒问题[17-18],目前,已经有很多种形状的过滤装置应用在工业生产中,且有较多的关于大颗粒过滤问题的综述文章[6,19-20]。

正是由于电弧离子镀膜时,弧斑产生的是等离子体,而带电离子可通过磁场、电场对其加以控制,如控制离子从阴极到镀膜基体之间的运行路线及离子到达基体时的速度,这就为解决大颗粒问题提供了思路,从而发展出了多种过滤装置。在日常工作中,为了表达系统的过滤效率,定义 $\kappa=I_{\mathrm{i,\ flitered}}/I_{\mathrm{arc}}$,即过滤的离子电流和弧流的比值。从定义可以看出,系统效率一般很低,也绝不可能达到 100%。

1.2.1 过滤装置的基本原理

过滤装置都是利用电子质量轻,受力时其速度容易改变的特性达到过滤的目的。如在轴向磁场环境下,电子沿磁力线方向成螺旋状前进,当磁场方向改变,电子也沿着磁力线做螺旋状运动前进,因此其前进方向偏离原行进方向(弯螺线管情况,但螺线管口径必须大于电子回旋半径),因此带正电荷的离子也偏离原行进方向,而弧斑产生的液滴和碎片的方向不会改变,从而达到过滤大颗粒的目的。

1.2.2 过滤装置实例

为了过滤大颗粒,在工程上发展了多种多样的过滤装置,图 1[19]为简单的挡板型过滤装置[21]。该装置的挡板,能使等离子体绕行,有效减少达到基体的大颗粒数量,但沉积速率会相应降低。在此挡板型过滤装置的基础上,发展出了百叶窗式的过滤装置[22-23],此装置由一系列的挡板组成,通过改变等离子体的行进路线,从而阻挡大颗粒到达镀膜基体,见图 2[19]所示。

挡板型过滤装置较为简单,但仍然有部分大颗粒能到达基体表面,能有效过滤掉大颗粒的装置当属 Aksenov[17-18]首次介绍的 90°螺线管磁过滤装置。该类磁过滤装置根据其几何形状可分为 45°,90°和 S 形,如图 3[24]所示。螺线管型磁过滤装置对大颗粒的过滤效率高,但 κ 只有 1%左右,过滤装置越复杂,对大颗粒的过滤效率越高,但系统效率会随之降低,如 S 型过

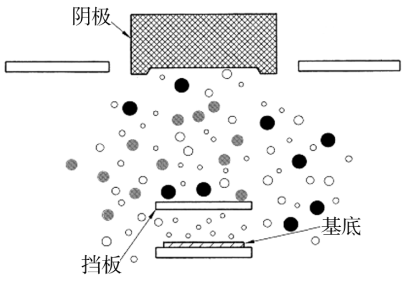


图 1 挡板过滤装置示意图

Fig. 1 Simple shielding filter method

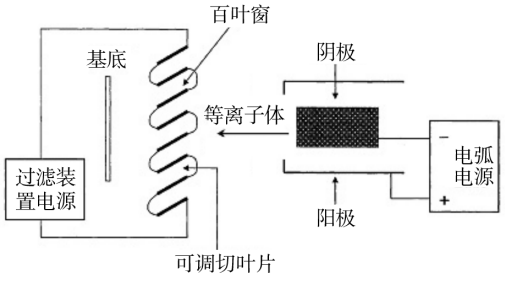
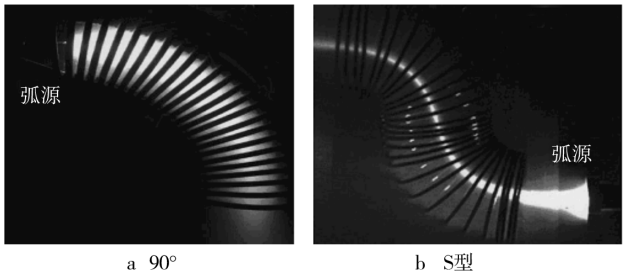


图 2 百叶窗挡板型过滤装置示意图

Fig. 2 Digram of venetian blind filter

滤装置是由两个 90°的装置首尾相连而成，对大颗粒的过滤效率比 90°的高，但系统效率更低。



a 90° b S型

图 3 无管壁磁过滤装置

Fig. 3 Free-standing of magnetic filters

在螺线管型磁过滤装置中，为了更好地传输等离子体，通常在管壁上加 10～25 V 的正偏压[25]（相对等离子体），为了安全，螺线管和真空室壁等电位，因此在其上加偏压比较困难。Bilek 及其合作者[26-27]在螺线管内壁附近设置一条形电极，从而相对管壁内部形成一正偏压，提高离子传输效率。也有报道称[28]，根据离子能量，可将传输效率提高到 11%～20%之间。

螺线管型磁过滤装置的 κ 一般很小，通常最高能达到 2.5%。Witke[14]利用 30°弯管对高电流脉冲电弧的大颗粒过滤，其 κ 高达 7%；Gorokhovsky 研究[29-30]小组开发了一种线性磁过滤装置，其传输效率相比传统的管状过滤装置提高了 3～5 倍，且沉积面积也有较大增加，如图 4 所示。

螺线管型磁过滤装置的过滤效率高，但部分材料，如碳的颗粒在管壁上容易发生弹性碰撞，大颗粒也可

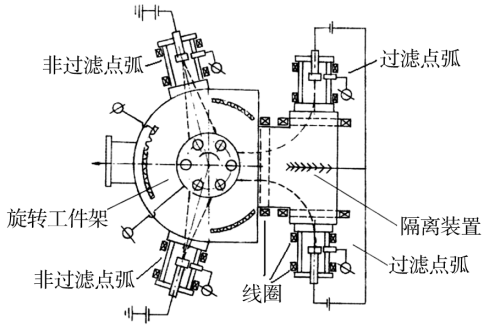


图 4 线性磁过滤装置

Fig. 4 Linear filtered arc system

通过管道到达基体，由此发展出了没有管壁的垂直磁场过滤装置，如俄罗斯科学院金属物理研究所磁过滤电弧离子镀膜设备配备的磁过滤装置，如图 5 所示。利用该装置可有效过滤掉大颗粒，装置详述见参考文献[31]；也可以将 90°或 S 型等弯管型磁过滤装置的管壁去掉，即图 3 所示的无管壁型过滤装置。

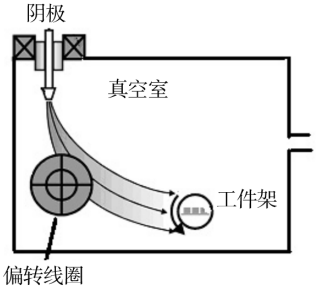


图 5 无管壁磁过滤装置

Fig. 5 Free-standing of magnetic filters system

近期关于电弧离子镀控制技术与大颗粒之间的关系也在持续研究，如 Xiao 的研究表明[32]，当增加轴向磁场的横向分量，弧斑在靶面的驻留时间变短，加快了旋转速度，产生的大颗粒明显减少，制备的 TiN 和 (Ti, Al)N 薄膜也证实了这一点，同时，大颗粒的覆盖的面积也有较大幅度的减小，如图 6[32]所示。

2 电弧离子镀膜技术在硬质薄膜方面的应用

2.1 氮化物

2.1.1 单一氮化物薄膜

以待镀金属作阴极，通入氮气，可制备相应的氮化物。通过调节气体流量、放电电流、镀膜温度、偏压等参数，可优化氮化物薄膜的性能。在 20 世纪 80 年代，氮化物薄膜就取得了成功，并得到了应用。如 TiN 的特点是：硬度为 2 000HV 左右，韧性好，可承受一定程度的弹性变形，热膨胀系数与高速钢相近，与高速钢的结合强度高；开始氧化温度为 600 ℃，抗腐蚀性和抗氧化性强，化学稳定性好；摩擦系数小，具有抗磨损作用。

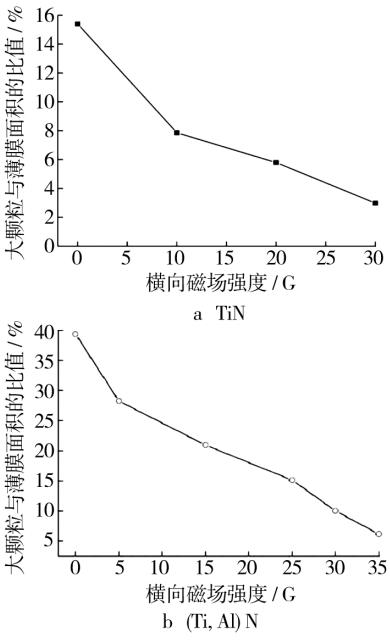


图 6 横向磁场对大颗粒覆盖面积的影响

Fig. 6 Influence of the transverse magnetic field on the area ratio covered by the macroparticles

CrN 与 TiN 相比：CrN 涂层可达到极高的沉积速率，工艺较易控制；硬度较低，为 1 800HV 左右，具有优异的耐磨性，在抗微动磨损上表现尤佳；抗氧化温度高达 700 ℃；镀膜过程中施加偏压，可以得到接近于非晶体的光滑表面镀层；但 CrN 涂层脆性比较大。ZrN 系超硬涂层特点是：硬度为 2 000～2 200HV；具有较好的化学结构稳定性，耐蚀性比 TiN 好；具有耐磨性较好、熔点高、电阻率低等优良的化学热学性能。由于 ZrN 涂层与 Ti 合金的粘着磨损较轻，很适合于切削 Ti 及 Ti 合金，用于 Ti 合金钢板的 ZrN 涂层钻头的寿命比 TiN 涂层钻头还要高一倍多。ZrN，TiN 等涂层与镍铬 718 合金配副时，在 500 ℃，ZrN 的耐高温磨损性能高于 TiN 涂层。国内在该方面的综述非常多[8-9]，国外也有关于电弧离子镀 TiN，TiCN，TiAlN，CrN 和 ZrN 薄膜摩擦性能的报道[33]。

当前关于 TiN，CrN 和 ZrN 等电弧离子镀技术的研究一直持续，且更加细化，主要研究具体的工艺参数对薄膜结构与性能的影响。如在以 Ti 为阴极，改变通入真空室的 N_2 气压的研究中发现，当真空室压强在 $(5 \sim 20)\times10^{-6}$ Pa 之间时，TiN 薄膜的硬度最高，在 19～26 GPa 之间[34]。制备 TiN 薄膜时，如果利用 Cr 离子对其表面进行刻蚀，发现能降低薄膜粗糙度，同时薄膜硬度也有损失[35-36]。对大面积磁过滤电弧离子镀技术的研究中发现[37]，CrN 薄膜硬度和模量分别为 25 和 336 GPa，相同技术下制备的 TiN 薄膜硬度和模量分别为 33 和 376 GPa；但在摩擦磨损试验中发现，以 Al_2O_3 为对磨球时，CrN 的摩擦系数和磨损量比 TiN 小很多，而 Al_2O_3 的磨损严重，如果和不锈钢球对磨，它们性能相似，其摩擦系数测试图谱见图 7[37]。D. F. Arias 及其合作者[38-39]利用实验室脉冲电弧离子镀膜技术制备了 TiN 和 ZrN 薄膜，发现其晶面的优先生长取向随脉冲放电数的不同而不同，此外，他们还对其性能、结构进行了总结。关于空心阴极沉积 CrN 薄膜可见参考文献[40]。

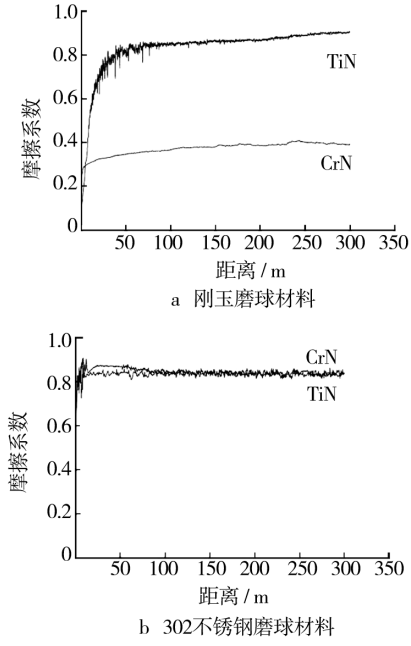


图 7 TiN 和 CrN 薄膜的摩擦系数

Fig. 7 Friction coefficient of CrN and TiN coatings

人们除了研究 TiN，CrN 和 ZrN 薄膜的沉积参数对其性能的影响之外，也研究由它们组成的多层薄膜的性能，如利用脉冲偏压电弧离子镀技术制备的多层 TiN/TiC 膜[41]的硬度为 27.8 GPa，略高于 TiN (25.2 GPa)和 TiC(27.4 GPa)膜，多层薄膜在高速钢上的附着力高于 TiC，但低于 TiN，应该是由于多层薄膜中含 TiC 的原因；对固定 TiN 层厚度，改变 Ti 厚度的多层 TiN/Ti 的研究[42]表明，当 Ti 层的厚度增加时，薄膜的硬度减小，其磨损率增大，当 Ti 层比较薄时，其机械性能优良。

关于电弧离子镀技术制备硬质氮化物薄膜的研究一直在持续，其性能因电弧离子镀控制技术、制备参数的不同有不同的表现。究其原因，是制备技术的差异导致了结构上的不同，这也是目前研究的热点。

2.1.2 多元氮化物薄膜

单一氮化物薄膜的性能总存在一些缺陷，因而发展出了多元氮化物薄膜的电弧离子镀技术，如(Ti，Al)N，(Ti，Mo)N 和(Ti，Al，Cr)N 等。TiAlN 有以下特点：克服了 TiN 涂层所存在的一些缺陷，其硬度最高可达 47 GPa，在 700 ℃高温下仍很稳定，此外，TiAlN

涂层还具有抗磨损、摩擦系数小、热膨胀系数及热传导系数低等特性；(Ti,Zr)N 系涂层集中了 ZrN 较高的红硬性和 ZrN 与 TiN 结构相似性的优势；向(Ti,Al)N 中添加 Cr,Y 和 Si 元素可使涂层保持高硬度，而且有更好的抗氧化性能，例如添加少量 Cr,Y 到(Ti,Al)N 中形成的(Ti,Al,Cr,Y)N 涂层，可使氧化温度提高到 950 ℃，向(Ti,Al)N 中添加 Cr 形成的(Ti,Al,Cr)N 涂层可使氧化温度提高到 900 ℃。该类薄膜性能可见参考文献[10]，[11]及[43]。

多元氮化物薄膜的成分相对复杂，上述性能只是一个大概的描述，不能概括其各种差异，且目前关于多元氮化物薄膜的研究比二元氮化物的研究多，一般在制备技术上采用了多靶、通入不同的反应气体、复合磁控溅射、成分梯度等技术手段。如采用 (Al+Zr)/(Ti+Al+Zr)比值相同的两块 Ti-Al-Zr 合金靶，并通入反应气体制备(Ti,Al,Zr)N 薄膜，发现当(Al+Zr)/(Ti+Al+Zr)的比值为 0.40 时，制备的(Ti,Al,Zr)N 薄膜硬度达 50 GPa，而该法简单易行[44]。另一方面，利用不同成分的靶材可制备化合物薄膜，如以 Ti 和 AlSi 为阴极，能在 300 ℃时沉积硬度达 48 GPa 的超硬薄膜[45]；利用 Ti,Nb,Al-Si(Al 与 Si 的质量比为 70∶30 和 80∶20)和 Ni 为阴极靶材，并通入氮气、氧气、甲烷等制备的 Al-SiN_x 薄膜硬度为 22 GPa，NbC 和 NbN 的硬度均超过 40 GPa，NbN/Ni 的纳米复合薄膜硬度更是高达 63 GPa[46]。利用电弧技术和中频磁控溅射技术复合，制备的 Ti-Al-N 薄膜硬度在 23～32 GPa 之间，杨氏模量在 420～540 GPa 之间[47]。该文同时论述了制备参数与薄膜中化学组分及结构的关系，利用 Cr 和 Ti-50Al 合金靶，通入 N_2 在高速钢表面制备具有 N 成分梯度的(Ti,Al,Cr)N 薄膜，其划痕附着力达 200 N，显微硬度达 50 GPa[48]。

对多元氮化物的研究很多，主要研究其制备参数和薄膜结构的关系，以及在某结构下薄膜的力学、耐温和防腐等性能。

2.2　碳膜

2.2.1　ta-C 薄膜

碳膜是最近二十多年发展起来的一种新型薄膜，其硬度接近金刚石薄膜，且各向同性，应用潜力巨大。利用磁过滤电弧离子镀技术可制备四面体非晶结构的碳膜(简称 ta-C)，该薄膜的 sp^3 键接近 90%，拥有接近金刚石的硬度、杨氏模量、热稳定性和高电阻率，同时还拥有低的表面粗糙度和摩擦系数；但该类薄膜的内应力很大[49]，可高达 10 GPa，严重地限制了膜层的沉积厚度，膜厚一般都在 100～200 nm 之间，否则膜层就会开裂，或者引起镀膜工件严重变形，这就限制了 DLC 膜的应用。如 Kan[50] 利用弯管磁过滤电弧离子镀技术制备的 ta-C 薄膜，其应力为 8～10 GPa，硬度 80～90 GPa。

利用磁过滤电弧离子镀技术制备非晶碳(简称 a-C)薄膜，如果控制离子能量在 70～100 eV 之间，有利于生成 ta-C，且薄膜表面粗糙度最低。关于该技术的详细论述可参见 Robertson 关于类金刚石薄膜的综述文章[51]。

超硬 ta-C 薄膜在摩擦磨损领域若要得到应用，必须解决薄膜内应力高和附着力低的问题。为了降低 ta-C 薄膜的内应力，可采用退火、掺杂、加偏压和多层薄膜等手段[49]，其中有很多方法是利用电弧离子镀实现的。但各种方法大多都是以降低硬度为代价，这是因为很多方法都不同程度地增加了 sp^2 键含量，或利用掺入的物质与碳的成键比 sp^3 键中 C—C 键弱来减小应力。在提高薄膜附着力方面，主要是减少甚至消除金属基底与 ta-C 薄膜的晶格、热涨系数的不匹配性，通常采用金属、金属化合物等作为过渡层，如 Ti,Cr,Mo,Si,Cu,Ti/Ti_xC,Ti/TiN_y/TiN_yC_x,Ti/TiN,Si/SiC 和 SiO_2 等[52－55]。

磁过滤电弧离子镀技术制备的 ta-C 薄膜硬度高，应力大，应用相对困难，用脉冲电弧离子镀技术制备 ta-C 薄膜，其机械性能可得到改善。Inkin[56]，Poliakov[57]等都开展了相关研究，制备了超高硬度碳膜；Werner Grimm[58] 利用脉冲电弧离子镀技术，制备了厚度达 75 μm 的 Ta-C 膜，见图 8[58]，该薄膜的硬度在 40～50 GPa 之间，sp^3 键大于 80%，和 100Cr6 钢球干磨时的摩擦系数小于 0.15，性能优异。在国内，兰州空间技术物理研究所利用脉冲电弧离子镀技术研发的高 sp^3 键含量的薄膜，在工业上得到了应用。

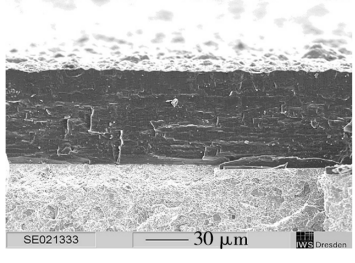


图 8　在钢表面制备的 75 μm 厚 ta-C 薄膜断面
Fig. 8 Cross-section of a ta-C film, 75 mm thick on a steel sample

利用电弧离子镀技术，除了可以制备不含氢的碳膜外，还可以通过通入有机气体，如通入 C_2H_2，以 Ti 为阴极，制备 a-C:H(含氢非晶碳)薄膜，其硬度达 66 GPa[59]，但该类研究相对较少。

2.2.2　碳氮薄膜

众所周知，β-C_3N_4 的硬度大于金刚石，但对制备

的 CN_x 薄膜结构的分析显示，其类似于类金刚石薄膜，由非晶态组成，即 a-CN_x。在电弧离子镀技术中，用石墨作阴极，在氮气氛围下能够制备 a-CN_x 薄膜。根据制造技术的不同，其结果有所差异，如：当 C 和 N 的原子数之比为 39.37∶59.87 时，薄膜硬度为2 000 HV[60]；Kyung-hwang Lee[61] 制备的 a-CN_x 薄膜，硬度为 15 GPa，模量为 150 GPa；用石墨作脉冲阴极制备 a-CN_x 薄膜的研究表明，当氮气气压增大，薄膜中 N 含量增加，沉积速率也增加，其硬度和应力随 N 含量的增加而减小，这主要是因为 N 含量增加时，sp^3 向 sp^2 转变导致。

另外，利用磁过滤电弧离子镀技术可获得 ta-C∶N 薄膜[62]。研究也表明，虽然随 N 原子百分比含量的增加，薄膜表面粗糙度也会小幅增大，见表 1。但当 N 含量增加时，会导致 sp^3 键含量减少，但使获得的薄膜表面非常平整。

表 1 薄膜表面均方根粗糙度和最大粗糙度值随 N 含量的变化[62]

Tab.1 Root mean square roughness and Ra_{max} values as a function of N content in the films

w_N/%	均方根粗糙度值/nm	粗糙度的最大值/nm
0	0.14±0.007	1.95
4.5	0.17±0.006	1.90
6.9	0.15±0.008	1.87
10.6	0.20±0.003	1.82
12.5	0.21±0.005	2.05

2.3 氧化物薄膜(氧化钛)

关于利用磁过滤电弧离子镀技术制备氧化钛、氧化锆、氧化锌、氧化铝、氧化锡、氧化锡铟、氧化铌和氧化钒薄膜的研究较多，制备氧化铜、氧化钨、氧化镍、氧化钇、氧化铬和氧化钽等薄膜的研究相对较少，但都主要集中在光学性能研究方面，其中力学性能最优良的是氧化钛薄膜。关于利用磁过滤电弧离子镀技术制备氧化物薄膜的研究，可见参考文献[24]。

磁过滤电弧离子镀技术中，从阴极弧出发的 Ti^+ 能量在 40～50 eV 之间，大于热蒸发和磁控溅射技术中的能量。该能量的离子在薄膜生长过程中轰击薄膜表面，生成的薄膜比利用热蒸发和磁控溅射技术制备的致密，但同时会出现残余压应力。如果在薄膜沉积过程中加负偏压，会增加离子在晶格节点间隙、晶界处的碰撞，提高薄膜密度，残余压应力也会随之增加。据 Bendavid 及其合作者报道[63－64]，在没有偏压的情况下制备 TiO_2 薄膜，其压应力为 0.8 GPa，他们还研究了偏压与薄膜应力的关系，发现应力和薄膜结构密切相关：当氧化钛薄膜为锐钛矿或者非晶结构时，其应力一般小于 1 GPa；为金红石结构时，其应力高达 2.5 GPa。

不加偏压、也不进行退火处理沉积的氧化钛薄膜，硬度略小于 8 GPa，如果增加薄膜沉积温度或对薄膜进行退火处理，薄膜硬度高达 11 GPa[65－66]。如果薄膜中微晶颗粒变小，晶界增加，薄膜的硬度也会增加。另外，金红石结构的 TiO_2 薄膜硬度能和块体材料相比，Martin 等[67] 利用磁过滤电弧离子镀技术制备的金红石结构 TiO_2 薄膜的硬度达 1 400HV。

2.4 其他类型的硬质耐磨薄膜

在利用电弧离子镀技术制备硬质薄膜时，如果选用化学组分相对复杂的靶材为阴极，且通入不同的气体，可制备多元的硬质薄膜，其化学组成主要以 Ti，Cr，Al，Cu，Zr 等金属和 C，N，B，Si，O 等非金属为主，部分如 2.1.2 所述，但大部分没有罗列出来。如：利用 Cr 为阴极，通入 CO_2 可制备 Cr-C-O 薄膜，其 Cr-C-O/a-C 薄膜的硬度达 23 GPa[68]；以 Ti 为阴极，通入 C_2H_2 可生成 TiC[59]；通入反应气体 CH_4 和 N_2 制备的 Ti-Si-C-N 薄膜硬度达 40 GPa 左右[69]；利用成分复合靶在氮气环境中可制备 TiBCN 薄膜，该薄膜含有 Ti(C，N)和 TiB 成分，也具有较高硬度[70]；利用 TiCu 作阴极，在氮气环境下可制备 Ti-Cu-N 硬质薄膜[71] 等等。电弧离子镀制备的多成分复合薄膜都拥有较高的硬度和耐磨性，在耐热、防腐蚀等方面有突出表现，所以它成为了当前研究的热点。

3 结语

电弧离子镀技术开始于 19 世纪末，发展于 20 世纪后半期，目前其应用领域非常广泛，包括硬质薄膜、装饰薄膜、金属薄膜和光电薄膜(多系金属氧化物)。但应用最为广泛，且已大规模工业化应用的是刀具薄膜及装饰薄膜，在刀具薄膜行业，以电弧离子镀占的份额最大，但由于其易于产生大颗粒等缺点，限制了它在高质量涂层研制方面的应用。通过对放电源的控制技术和各种过滤技术的研究，这些缺点可以得到克服，从而预示着电弧离子镀技术有着越来越大的应用空间。

[参 考 文 献]

[1] WRIGHT A W. On the Production of Transparent Metallic Films by the Electrical Discharge in Exhausted Tubes [J]. Am J Sci Arts，1877，13：49－55.

[2] EDISON T A. Process of Duplicating Phonograms：US，484582[P]. 1892-10-18.

[3] SABLEV L P，ATAMANSKY N P，GORBUNV V N，et al. Apparatus for Metal Evaporation Coating：US，3793179 [P]. 1974-03-19.