

磁控溅射 ZrN 薄膜厚度对其色度的影响

孙维连^{1,2}, 安广¹, 孙铂¹, 王会强^{1,2}, 李新领^{1,2}

(1. 河北农业大学 机电工程学院, 保定 071001; 2. 河北省轻金属合金材料工程技术研究中心, 保定 071001)

[摘要] 采用中频非平衡磁控溅射技术在镜面不锈钢板上制备了 ZrN 薄膜, 通过改变镀膜时间控制 ZrN 薄膜的厚度。用色差仪测定了不同厚度 ZrN 薄膜的 L^* , a^* 和 b^* 值, 绘制出不同厚度 ZrN 薄膜的 L^* , a^* 和 b^* 值的变化曲线图, 得出膜层厚度对薄膜色度的影响规律: 膜层厚度低于 63.7 nm 时, 随着膜层厚度的增加, L^* 和 a^* 值无变化, b^* 值呈线性递增, 且颜色逐渐趋于金黄色; 膜层厚度高于 63.7 nm 时, 随着膜层厚度的增加, 薄膜颜色坐标未有明显变化, 颜色为稳定的金黄色。

[关键词] 沉积速率; 膜层厚度; ZrN 薄膜; 色度

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0047-03

Effect of Film Thickness on the Color of Magnetron Sputtering ZrN Films

SUN Wei-lian^{1,2}, AN Guang¹, SUN Bo¹, WANG Hui-qiang^{1,2}, LI Xin-ling^{1,2}

(1. College of Mechanical and Electric Engineering, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China;

2. Light Metal of Alloy Material Engineering Centre in Hebei Province, Baoding 071001, China)

[Abstract] The ZrN film was prepared on the mirror stainless steel plate by using unbalanced magnetron sputtering technique. The thickness of ZrN films was controlled by changing the coating time. The L^* , a^* , b^* values of the ZrN thin films with different thickness was measured with X-ray colorimeter. The curve about the L^* , a^* , b^* values of the ZrN thin films with different thickness was drawn out. The color variation of the magnetron sputtering ZrN films effected by the film thickness is obtained: when film thickness is less than about 63.7 nm, with the film thickness increasing, the L^* , a^* values do not change, b^* values are increased by linear, and the color of the film becomes gold gradually; when film thickness is over about 63.7 nm, with the film thickness increasing, the chromaticity coordinates of the film has no significant change, and the color is stable gold.

[Key words] deposition rate; film thickness; ZrN film; color

过渡金属氮化物中的 ZrN 是一种难熔的硬质化合物, 且具有较好的稳定性、耐蚀性、颜色可控性^[1]。ZrN 不但性能优越, 而且颜色为人们喜爱的金黄色, 在建筑装饰、卫浴五金、家电、手表、首饰、手机等产品中的应用越来越广泛。近年来, 学者们针对 ZrN 薄膜开展了较多的实验及研究工作, 认为采用非平衡磁控溅射技术制备装饰性 ZrN 薄膜较采用电弧离子镀膜法、化学气相沉积法、离子束沉积法、脉冲激光沉积法等, 具有沉积速率高, 膜层光洁度、致密性好, 结合力更强, 更均匀, 并可以在较低温度下镀出性能优良的镀层等优点。

对于非平衡磁控溅射装饰性 ZrN 薄膜色度的研究, 国内牛建钢等人^[2]建立了氮气浓度、靶功率、偏压等工

艺参数与氮化锆薄膜色度坐标 (L^* , a^* , b^* 值) 的回归数学模型, 阐述了氮气浓度、靶功率、偏压等工艺参数对氮化锆薄膜色度的影响规律。黄佳木等人^[3]对纳米 ZrN 薄膜的光学性能展开了研究, 揭示了磁控溅射技术制备的纳米 ZrN 薄膜为非晶态, 在可见光范围内具有高透过率、低反射的光学特性, 并随着 N/Zr 原子比例的增加, 薄膜的可见光透过率呈上升趋势。同时国外的 V. Kouznetsov 等学者^[4]对薄膜的沉积速率进行了深入研究, 认为在固定的工艺参数下, 采用磁控溅射技术制备 CrN 薄膜, 薄膜的沉积速率是稳定不变的。但当前针对 CrN 薄膜厚度对色度的影响这一方面的研究还有所欠缺, 笔者在综合分析膜层色度的影响因素后, 选取了镀膜时间为改变量, 固定其余影响因素进行试验, 拟找出

[收稿日期] 2011-12-05; **[修回日期]** 2012-02-11

[基金项目] 河北省自然科学基金 (E2009000646)

[作者简介] 孙维连 (1956—), 男, 河北保定人, 博士, 教授, 主要从事金属材料强化与组织方面的教学和研究。

镀膜时间对薄膜颜色指标的影响趋势,揭示膜层厚度对膜层色度的影响规律,从而减少镀膜时间,节省成本。

1 实验

1.1 设备及材料

采用 SP-0707AS 中频非平衡磁控溅射镀膜机制备 ZrN 薄膜。以纯度 99.99% 的金属锆作为溅射靶材,纯度 99.99% 的 Ar 和纯度 99.99% 的 N₂ 分别作为工作气体和反应气体,Ar 和 N₂ 流量均由质量流量计控制。靶与基片的距离为 12 cm,营造真空度优于 6.0×10⁻³ Pa 的真空环境,试样架为 4 轴自转系统,并通过变频器实现转架的无极调速。

基体采用 1Cr18Ni9Ti 镜面不锈钢板,试样制成 50 mm×100 mm 和 25 mm×50 mm 两种规格,分别用于颜色测量分析和能谱深度分析。基体使用前先用超声波清洗仪(加入金属清洗剂)清洗 10 min,之后用去离子水清洗 10 min,再用丙酮擦拭,最后用酒精漂洗吹干,不得用手直接接触试样防止污染^[5]。

1.2 工艺及参数

氮化锆薄膜制备工艺为:炉体抽真空,对炉体及试

样进行辉光清洗,主轰击,沉积调色,钝化冷却,取样^[6]。具体工艺路线如图 1 所示。

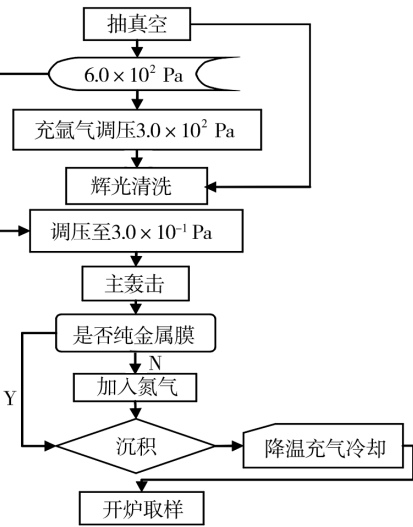


图 1 试验工艺流程
Fig. 1 Flow chart of experiment

实验中固定其余可变参数,只改变镀膜时间,观察膜层厚度及薄膜色度的变化。具体的工艺参数见表 1。

表 1 中频磁控溅射工艺参数

Tab.1 Intermediate frequency magnetic control sputter process parameters

抽真空	主轰击				沉积			
	时间/min	溅射功率/kW	偏压/V	占空比/%	时间/min	溅射功率/kW	偏压/V	占空比/%
0.006 Pa	5	5	500	20	1~20	5	100	80

2 实验结果与讨论

2.1 ZrN 薄膜的组成及表面特征

图 2 为镜面不锈钢上典型 ZrN 薄膜的 X-MAX 能谱,显示薄膜为纯的 ZrN。通过观察试样表面可以发现,ZrN 薄膜表面光滑,缺陷较少。表 2 列出了不同沉积时间下所得 ZrN 薄膜的粗糙度值,可以看出,随着沉积时间的延长,薄膜厚度增加,较厚的薄膜表面变得

更加光滑平整,粗糙度 Ra 值减小;但是如果沉积时间过长,因内应力过大导致薄膜脱落的样品,表面缺陷增加并变得粗糙不平,Ra 值增大^[7]。图 3 是 ZrN 薄膜的 SEM 图,可以看出晶粒的尺寸为几十纳米,大小比较均匀,薄膜表面平整,晶粒排列非常致密,空位及缺陷很少。图 4 是沉积时间过长的 ZrN 薄膜的 SEM 图,

表 2 不同厚度膜层的粗糙度值

Tab.2 The membrane of the roughnessof different thickness

沉积时间/min	1	5	9	13	17	20	60
Ra/nm	18.87	16.23	13.58	12.46	10.35	9.82	25.36

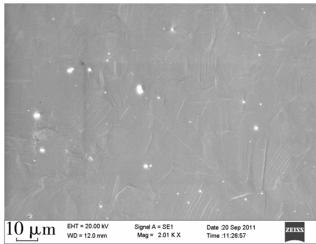
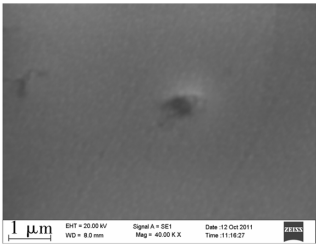


图 3 较薄 ZrN 薄膜 SEM 图
Fig. 3 SEM figure of thin ZrN film
图 4 较厚 ZrN 薄膜 SEM 图
Fig. 4 SEM figure of the thicker ZrN film

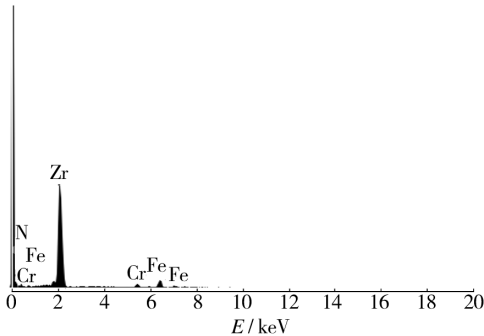


图 2 ZrN 薄膜 X-MAX 能谱
Fig. 2 ZrN film X-MAX EDS

可以看出晶粒排列不均匀,且表面粗糙不平。

2.2 薄膜厚度与溅射时间的关系

磁控溅射制备 ZrN 薄膜的沉积速率主要受溅射功率和氮分压的影响^[8],沉积速率与溅射功率呈正比,与氮气分压呈反比,因此溅射功率和氮气分压的比值对沉积速率起着决定作用。若两个工艺参数为固定值,则 ZrN 薄膜的沉积速率也固定^[9]。由于磁控溅射过程中 ZrN 薄膜的沉积速率稳定,这样就可以通过调节沉积时间来控制薄膜厚度。保持氮气冲入量为 18 mL/min(标准状态下)、溅射功率为 5 kW 不变,只改变溅射时间(60~1 200 s),采用 WGL 光电轮廓仪测量所得 ZrN 薄膜的厚度(见图 5),测量结果见图 6。从此可以看出,薄膜厚度随溅射时间的增加呈线性关系,表明薄膜的制备具有良好的可控性。氮化锆薄膜的沉积速率基本保持在 0.55 μm/h 左右。

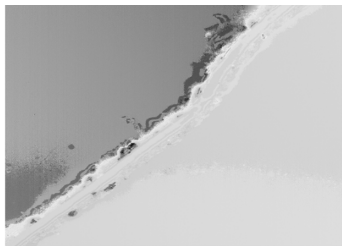


图 5 光电轮廓仪测试膜层厚度

Fig. 5 Optoelectronic profilometer tested film thickness

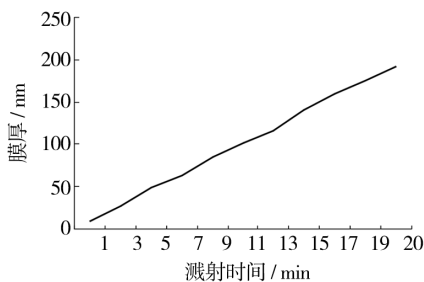


图 6 薄膜厚度随溅射时间的变化曲线

Fig. 6 The curve of film thickness vs sputtering time

2.3 膜层厚度对色度的影响

由于肉眼对颜色的观察有一定的宽容度,观察颜色时具有较大的误差,不能给出颜色的准确定义,因此工程上通常用 CIE(国际发光照明委员会)色度图进行颜色标定^[10]。CIE1976 $L^*a^*b^*$ 系统已为世界各国正式采纳,作为国际通用的测色标准,它适用于一切光源色或物体色的表示与计算。CIE1976 $L^*a^*b^*$ 空间由 CIE XYZ 系统通过数学方法转换得到,转换公式为:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad (1)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right] \quad (2)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right] \quad (3)$$

式中: X, Y, Z 是物体颜色的三刺激值; X_0, Y_0, Z_0 为 CIE 标准照明体的三刺激值; L^* 为明度指数; a^* 和 b^* 为色品指数。对仿金膜颜色的要求为: $L^* = 82 \pm 3$, $a^* = -1 \pm 3$, $b^* = 29 \pm 2$ 。 a^* 值正负分别代表红、绿; b^* 值正负分别代表黄、蓝。采用美国 X-rite SP60 型色差仪对所制备的不同厚度的 ZrN 薄膜进行色度测量,根据所测得的 L^* , a^* 和 b^* 值绘制膜层厚度与色度的关系曲线,见图 7。根据图 7 可明显得出:随着膜层厚度的增加, L^* 值和 a^* 值都没有多大的改变,只有 b^* 值有变化。膜层厚度低于 63.7 nm 时,随着厚度的增加, b^* 值趋于斜线递增;膜层厚度高于 63.7 nm 时,随着厚度的增加,薄膜颜色坐标未有明显变化。通过观察,所镀膜层颜色的变化依次为浅黄、黄、金黄,金黄为稳定色。当镀膜时间太长,膜层的颜色就会变为深黄偏红色。

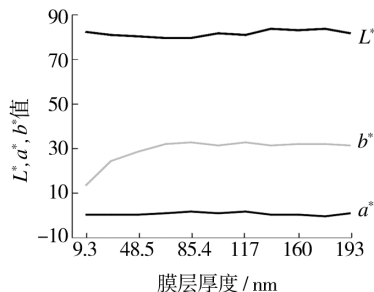


图 7 膜层 L^* , a^* 和 b^* 值随膜厚的变化曲线

Fig. 7 Different thickness of the membrane of the change of the value L^* , a^* , b^* graph

3 结论

1) 随着沉积时间的延长,ZrN 薄膜表面变得光滑平整,粗糙度 Ra 值减小。若沉积时间过长,ZrN 薄膜表面缺陷增加,变得粗糙不平, Ra 值增大。

2) 固定工艺参数时,ZrN 薄膜的厚度与沉积时间呈线性关系,沉积速率基本保持在 0.55 μm/h 左右。

3) 膜层厚度低于 63.7 nm 时,随着厚度的增加, b^* 值增长, L^* 和 a^* 值保持稳定, b^* 值的增长说明了 ZrN 薄膜黄色越来越凸显。膜层厚度高于 63.7 nm 时, L^* , a^* 和 b^* 这三个数值的坐标曲线近似于一条直线,色度趋于稳定,呈金黄色。

[参 考 文 献]

[1] 李新领,孙维连,牛建刚. 氮分压对氮化锆薄膜颜色影响规律的研究[J]. 真空与低温,2004,10(4):215-217.

(下转第 78 页)

层的溶解过程,与黄晓梅^[11]等关于浸锌时间对膜重影响的研究结果相一致。浸锌层的形成是锌的沉积和溶解相互作用的一个动态过程。*BC*段,锌的沉积占主导地位,表现为浸锌电位不断正移;*CD*段,锌的溶解占优势,表现为浸锌电位负移;而*DE*段,电位趋于稳定,表明锌的沉积和溶解达到动态平衡,此时浸锌层均匀覆盖于基体表面。由*CD*段的放大图可以看出,不同甘油浓度下的曲线差别不大,表明甘油质量浓度在30 g/L以内对浸锌电位变化过程无显著影响。

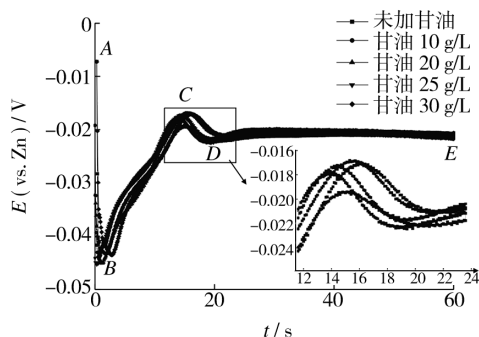


图7 浸锌过程的时间-电位曲线

Fig. 7 Time-potential curves measured in zincate immersion process

3 结论

1) 浸锌液中加入甘油,其保湿作用可使铝片上的浸锌滞留液膜分布更均匀,克服了浸锌层上部因液膜干燥被氧化而引起后续镀层结合力差的缺点;甘油的润滑作用同时使得滞留液膜整体变薄,甘油过多,则防氧化效果减弱,甘油质量浓度在20 g/L较为合适。

2) 浸锌液不含甘油时,浸锌层在3.5% NaCl溶液中的时间-电位曲线显示锌层被氧化;在含甘油20 g/L的浸锌液中所得浸锌层的稳定电位接近纯锌,其时间-电位曲线表现出与纯锌相同的腐蚀趋势;甘油浓度较

高时,滞留液膜变薄,浸锌层部分氧化,稳定电位又有所升高。浸锌过程中的时间-电位曲线表明,30 g/L以内的甘油对浸锌电位变化过程无显著影响。

3) (220±10)℃,30 min热震两次并经划格测试表明,甘油浓度在20 g/L时即可有效改善上部镀层结合力。

[参考文献]

- [1] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,等. 铝及铝合金电镀的浸锌工艺[J]. 电镀与环保,2005,25(2):1-4.
- [2] 任正华. 铝上电镀的工艺方法[J]. 宇航材料工艺,1982(4):46-50.
- [3] ZELLEY W G. Formation of Immersion Zinc Coatings on Aluminum [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953,100(7):328.
- [4] KELLER F, ZELLEY W G. Conditioning Aluminum Alloys for Electroplating [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1950,97(4):143.
- [5] SAUBESTRE E B, MORICA J L. Pretreatment for Aluminum [J]. Plating and Surface Finishing, 1966(53):899.
- [6] MIKIKO Saito, TAKEYUKI Maegawa, TAKAYUKI Homma. Electrochemical Analysis of Zincate Treatments for Al and Al Alloy Films [J]. Electrochimica Acta, 2005(51):1017-1020.
- [7] GB/T 5270-2005, 金属基体上的金属覆盖层、电沉积和化学沉积层覆盖强度试验方法评述[S].
- [8] GB/T 9286-1998, 色漆和清漆、漆膜的划格试验[S].
- [9] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,等. 高硅铝合金浸锌溶液性能的研究[J]. 材料保护,2004,37(11):9-12.
- [10] 黄晓梅,李宁,蒋丽敏,等. HGD无氰浸锌溶液与市售无氰浸锌溶液性能比较[J]. 电镀与涂饰,2006,25(6):4-7.
- [11] 黄晓梅,李宁,黎德育. 铸造铝硅合金表面无氰浸锌薄膜研究[J]. 物理测试,2006,24(5):29-33.

(上接第49页)

- [2] 牛建钢,孙维连,李新领. 氮化锆薄膜色度特性与工艺参数研究[J]. 真空,2006,43(1):36-38.
- [3] 黄佳木,王亚平,张兴元. 纳米氮化锆薄膜的光学性能研究[J]. 太阳能学报,2007,28(12):1308-1311.
- [4] KOUZNETSOV V. Studies on Zirconium Nitride Deposited by Reactive Magnetron Sputtering [J]. Cryst Res Technol, 2003,38(12):1047-1051.
- [5] 朱春燕,王稳奇,郝华. 反应磁控溅射法制备二氧化硅薄膜的研究[J]. 表面技术,2010,39(4):8-10.
- [6] 王福贞,马文存. 气相沉积应用技术[M]. 北京:机械工业

出版社,2006.

- [7] 田跃生. 磁控溅射铬镀层的微观组织结构研究[J]. 表面技术,2011,40(2):41-43.
- [8] 刘永杰. ZrN薄膜的制备与特性研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2002.
- [9] 马元远,王德苗,金浩,等. 工艺参数对磁控溅射金属化薄膜性能的影响[J]. 真空,2008,45(4):71-73.
- [10] 薛朝华. 颜色科学与计算机测色配色实用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.