

氮气流量对 ZrN/Zr 薄膜色度特性的影响

李新领^{1,2}, 周志男³, 孙维连^{1,2}, 孙铂¹, 王会强^{1,2}, 安广¹

- (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;
3. 河北农业大学 现代教育技术中心, 保定 071001)

[摘 要] 采用中频孪生靶磁控溅射技术,在不锈钢和铝基体上沉积出 ZrN/Zr 薄膜,表征了薄膜的厚度、色度及表面形貌,研究了氮气流量对 ZrN/Zr 薄膜的沉积速率和色度的影响。结果表明:随着氮气流量的增加,薄膜的沉积速率先降低,后升高,氮气流量在 $2.5 \times 10^{-10} \sim 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 范围内时对薄膜的沉积速率影响很小;随着氮气流量的变化,薄膜的颜色呈现规律性的变化,在氮气流量 $2.5 \times 10^{-10} \sim 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 范围内,可以制备出色彩亮丽的仿金薄膜 ZrN,且膜层致密。

[关键词] 氮气流量; ZrN/Zr 薄膜; 色度; 沉积速率; 中频孪生靶

[中图分类号] TG174.444; O484.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0013-03

Effect of Nitrogen Flow on the Chromaticity Properties of ZrN/Zr Thin Films

LI Xin-ling^{1,2}, ZHOU Zhi-nan³, SUN Wei-lian^{1,2}, SUN Bo¹, WANG Hui-qiang^{1,2}, AN Guang¹

- (1. Mechanical & Electronic Engineering College, Agriculture University of Hebei, Baoding 071001, China;
2. Light Metal of Alloy Material Engineering Centre in Hebei Province, Baoding 071001, China;
3. Modern Education and Technology Centre, Agriculture University of Hebei, Baoding 071001, China)

[Abstract] The ZrN/Zr films were deposited on stainless steel and aluminum substrates by mid-frequency twin-targets magnetron sputtering technology. The thickness, chromaticity, and surface morphology of ZrN/Zr films were characterized. And the influences of nitrogen flow on deposition rate and chromaticity of ZrN/Zr films were studied. The results show that the deposition rate decreases first with the increase of nitrogen flow, then increases. Nitrogen flow between 2.5×10^{-10} and $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$, the influence of nitrogen flow on deposition rate is very small. With the increase of nitrogen flow, the color of the film changes regularly. In the range of $2.5 \times 10^{-10} \sim 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$, the gold ZrN films are bright and density.

[Key words] nitrogen flow; ZrN/Zr thin films; chromaticity; deposition rate; mid-frequency twin-targets

过渡金属氮化物薄膜由于硬度较高,耐蚀耐磨性较好,化学稳定性好,金属色泽亮丽,在近 20 年来被广泛应用于工业领域。在这些金属氮化物薄膜中,TiN 是研究和应用最为广泛的氮化物之一^[1]。近年来,ZrN 由于具有比 TiN 更好的耐腐蚀性、耐磨性、耐热性和电传导性,同时还具有漂亮的金黄色,引起了人们越来越广泛的关注,被广泛研究并成功用作刀具、模具等耐磨保护涂层和装饰涂层。但是由于金属锆具有较高的熔点和较低的蒸发气压,并且很容易被氧和氮污染,因此利用物理气相沉积技术沉积 ZrN 比 TiN 要难得多,关于 ZrN 薄膜的研究也相对较少。随着表面处理新技术的迅速发展,磁控溅射技术能够很容易地沉积

出 ZrN 薄膜,但是反应磁控溅射沉积 ZrN 薄膜时,容易出现靶中毒、表面缺陷严重、膜基结合力差和重复性不好的缺点,为此人们采用等离子体磁控溅射技术以克服这些不足,通过靶电流控制法、中频脉冲技术和闭合非平衡磁控溅射等技术提高工艺的稳定性 and 薄膜质量^[2-4]。黄若轩等采用直流反应磁控溅射法沉积了 ZrN 纳米涂层,研究了氮气流量对涂层的厚度、截面形貌和硬度等的影响^[5]。本文采用中频孪生磁控溅射技术在不同 N_2 流量的条件下制备 ZrN/Zr 多层膜,对膜层沉积速率、色度及表面形貌进行分析,研究 ZrN/Zr 的呈色规律。

[收稿日期] 2012-12-26; **[修回日期]** 2013-01-14

[基金项目] 河北省自然科学基金项目(E2009000646); 河北农业大学社科基金和理工基金(LG20120101)

[作者简介] 李新领(1978—),男,河北保定人,硕士,讲师,主要研究方向为薄膜材料。

1 ZrN/Zr 多层膜的制备

采用 SP-0707 型中频磁控溅射镀膜设备沉积膜层。该设备主要由真空镀膜室、真空抽气系统、一对中频磁控溅射靶、一个单级脉冲偏压电源、两个霍尔离子源、反应气体供给系统、真空压力监控系统、基体加热及温度控制系统、工件转架系统等组成,其中的中频孪生靶接 20 kW 中频双级脉冲溅射电源。靶材为纯度 99.99% 的高纯 Zr 靶,溅射气体(Ar)和反应气体(N₂)均为 99.999% 的高纯气体。氮气通过霍尔离子源向工件喷出,提高了离化率;Ar 通过磁控靶直接加入,增强了溅射效率。

基体材料为镜面处理的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢片和拉丝 Al 片,部分遮挡,保证镀膜后有膜区与无膜区之间有明显台阶,方便轮廓仪测试膜层厚度。基材先超声清洗 10 min,用丙酮擦洗并烘干,之后放入真空室的转架上,待真空度优于 5.0×10^{-3} Pa,真空室温度升高到 150 ℃时,在基体偏压-600 V、占空比 40%、真空度 4.0 Pa 的条件下,用 Ar 离子溅射清洗 10 min,进一步清洁基材表面;然后关闭气体,重新抽气,当真空度达到 5.0×10^{-3} Pa 时,充入 Ar 气至 3.0×10^{-1} Pa,启动 Zr 靶,控制靶功率为 5 kW,在偏压-800 V、占空比 20% 的条件下,用 Zr 离子刻蚀基材 5 min,之后通入定量的 N₂,维持真空度在 $3.0 \times 10^{-1} \sim 3.1 \times 10^{-1}$ Pa,固定靶功率 5 kW、偏压-150 V 和占空比 80%,沉积 ZrN 层 20 min,其中氮气的流量分别控制在 $0, 0.5 \times 10^{-10}, 1 \times 10^{-10}, 1.5 \times 10^{-10}, 2 \times 10^{-10}, 2.5 \times 10^{-10}, 3 \times 10^{-10}, 3.5 \times 10^{-10}, 4 \times 10^{-10}, 4.5 \times 10^{-10}$ m³/s。

2 氮气流量的影响分析

2.1 氮气流量对沉积速率的影响

通过表面轮廓仪测得试样有膜区和无膜区的台阶尺寸,确定薄膜的厚度,从而计算出沉积速率。图 1 为薄膜的沉积速率随氮气流量的变化曲线,可见氮气流量对薄膜沉积速率的影响显著。未通入氮气时的沉积速率最高,随着氮气流量的增加,薄膜的沉积速率下降,氮气流量达 3.5×10^{-10} m³/s 时,沉积速率最低,氮气流量进一步增加,薄膜沉积速率缓慢升高。根据黄若轩和黄晓辉的研究分析,这与气体分子平均自由程、靶材溅射速率等因素对沉积速率的影响有关^[5-6]。本实验中工作压强固定,所以溅射粒子的平均自由程基本一致。当氮气流量增加时,由于 Zr 靶材表面氮化形成 ZrN,会出现“靶中毒”,使靶材的溅射速率降低;另

外,由于氮气流量的增加,等离子体中的 Ar⁺ 含量下降,而氩气比氮气的溅射系数高,也会影响溅射速率,导致沉积速率降低。但是当氮气流量增加到一定程度后,反应溅射时气体分压比会发生变化,使沉积的薄膜化学组成发生变化,这又会影响沉积速率。氮气流量在 $2.5 \times 10^{-10} \sim 3.5 \times 10^{-10}$ m³/s 之间时,薄膜的沉积速率变化不明显,保持在低位,说明在这个范围内,氮气流量的变化对薄膜的沉积速率影响很小。

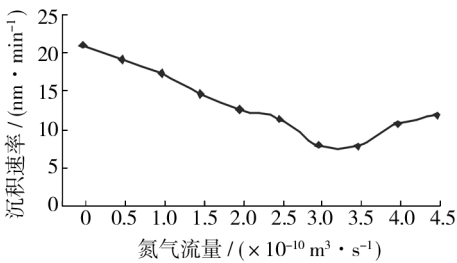


图 1 沉积速率随氮气流量的变化

Fig. 1 The change of deposition rate with nitrogen flow

2.2 氮气流量对膜层颜色的影响

颜色并不是物质的固有特性,它既与物质本身的分光特性等性质有关,又与照明条件、观察条件、观察者的视觉特性及其它因素有关,是一种受物理学、视觉生理学和心理学影响的综合量。随着实验工艺的不同,ZrN 薄膜的颜色将发生很大的变化。由于一般肉眼对颜色的观察有一定的宽容度,存在较大的误差,不能给出颜色的准确定义,因此工程上通常采用 CIE(国际发光照明委员会)色度图进行颜色标定。目前 CIE 建立的 CIE1976 L^{*}a^{*}b^{*} 系统已成为国际通用的测色标准,图 2 为 L^{*}a^{*}b^{*} 色度空间^[7],它适用于一切光源色或物体色的表示与计算。L^{*} 为表示颜色的明度指数,a^{*} 和 b^{*} 为色度,a^{*} 的正负分别表示红色和绿色,b^{*} 的正负分别表示黄色和蓝色,它们可通过(1)~(3)式算得。

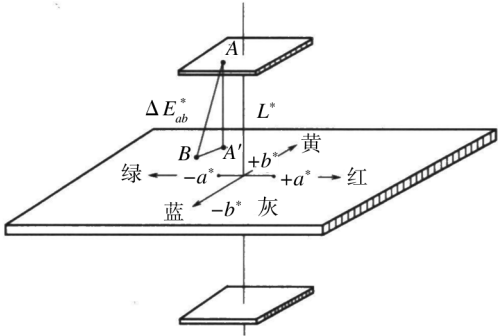


图 2 CIE1976 L^{*}a^{*}b^{*} 色度空间

Fig. 2 The L^{*}a^{*}b^{*} color space of CIE1976

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

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

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

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。

本实验采用日本 CM-2600d 型分光光度计测定试样的颜色,并根据测得的数据作出了镜面不锈钢和拉丝铝基体上薄膜颜色随氮气流量的变化曲线,如图 3 所示。从视觉效果看,随着氮气流量的增加,薄膜的颜色呈“银白色→浅黄色→金黄色→深黄色→红金色→深红色”变化。从曲线分布情况看,随着氮气流量的增加, L^* 和 b^* 值缓慢增大, a^* 值缓慢降低。当氮气流量为 $2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 时, L^* 出现最大值, a^* 出现最小值;当氮气流量为 $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 时, b^* 出现最大值, L^* 值仍保持在较高的范围内;当氮气流量超过 $4 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 时, L^* 和 a^* 值开始明显下降, b^* 值开始迅速上升。在氮气流量 $2.5 \times 10^{-10} \sim 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 范围内,可以制备出色彩亮丽的 ZrN/Zr 仿金薄膜($L^* = 82 \pm 3$, $a^* = -1.2 \pm 0.6$, $b^* = 32 \pm 2$)。

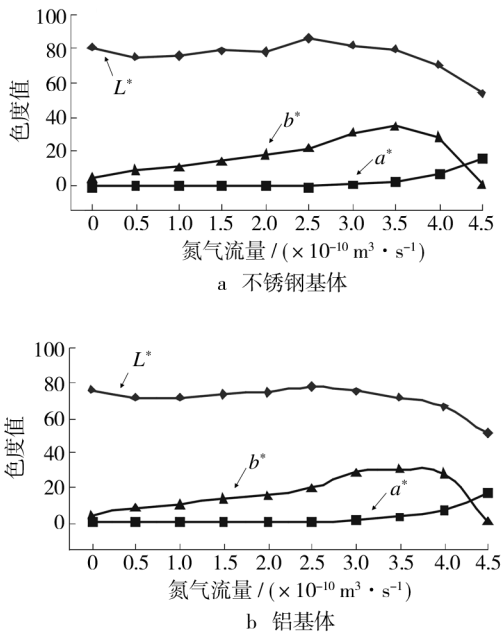


图 3 薄膜色度值随氮气流量的变化

Fig. 3 The change of value of film chromaticity under the nitrogen flow

2.3 ZrN/Zr 薄膜形貌分析

采用蔡司 EVO18 扫描电镜观察薄膜形貌,如图 4 所示。由图 4 看出, ZrN/Zr 薄膜表面平整,结构致密,有些区域分布有白亮点。对图 4a 中的白亮点进行二次电子相分析,结果见图 5 和表 1,可见白亮点为相对富 Zr 相。由此可知,制备的是相对结构稳定的 ZrN/Zr 薄膜。

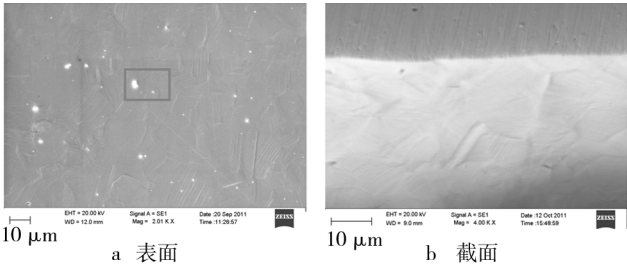


图 4 ZrN/Zr 薄膜的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of the ZrN/Zr films

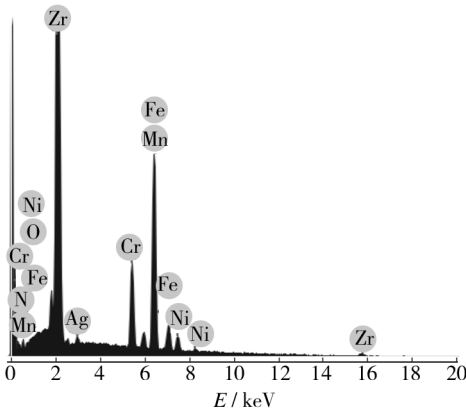


图 5 二次电子相分析图谱

Fig. 5 The analysis spectrum of secondary electron

表 1 图 5 分析数据

Tab. 1 The analysis data of Fig. 5

元素	质量分数/%	原子数分数/%
N K	8.64	26.73
O K	2.08	5.63
Cr K	9.23	7.69
Mn K	0.56	0.44
Fe K	27.51	21.34
Ni K	3.21	2.37
Zr L	74.63	35.45

3 结论

随着氮气流量的变化,薄膜的沉积速率呈现规律性变化,并且薄膜的颜色呈“银白色→浅黄色→金黄色→深黄色→红金色→深红色”的趋势变化。在保证工艺参数稳定(工作气压 0.3 Pa,溅射功率 5 kW,脉冲偏压 -150 V, 占空比 80%)的前提下,在氮气流量 $2.5 \times 10^{-10} \sim 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{s}$ 范围内,可以制备出色彩亮丽的金黄色 ZrN/Zr 薄膜,并且薄膜的致密性良好。

[参 考 文 献]

[1] 于翔,王成彪,刘阳,等. 中频对靶磁控溅射合成 TiN/Ti 多层膜[J]. 金属学报,2006,42(6):662—666.

- [7] 刘洪涛,邓长城. 钛合金电镀在航空航天工业中应用的可行性研究[J]. 功能材料,2010,41(2):249—252.
- [8] 陈长军,马红岩,张敏,等. 钛合金的表面渗氧强化研究进展[J]. 热加工工艺,2007,36(14):63—65.
- [9] BLOYEE A. Wear Protection of Titanium Alloy[C]//Surface Performance of Titanium. Cincinnati: The Minerals, Metals & Materials Society,1996:155—169.
- [10] ALONSO F, ARIZAGA A, QUANTON S, et al. Mechanical Properties and Structure of Ti-6Al-4V Alloy Implanted with Different Lightings [J]. Surface and Coatings Technology, 1995,75(2):986—992.
- [11] LOINAZ A, RINNER M, ALONSO F, et al. Effects of Plasma Immersion Implantation of Oxygen on Mechanical Properties and Microstructure of Ti6Al4V [J]. Surface and Coatings Technology, 1998,103(1):262—267.
- [12] 郑传林,徐重,谢锡善,等. 等离子渗氧研究[J]. 金属热处理,2002,27(3):35—37.
- [13] BELL T, DONG H. Surface Engineering of Titanium—the Metal for the 21st Century[C]//Proceedings of 12th IFHT-SE Congress. Australia: Melbourne, 2000:1—10.
- [14] 刘勇,杨德庄,何世禹,等. Ti6Al4V 合金表面的热氧化/真空扩散处理[J]. 中国有色金属学报,2003,13(1):177—180.
- [15] 刘勇,杨德庄,何世禹,等. 钛合金表面的热氧化层工艺及性能[J]. 机械工程材料,2003,27(9):27—29.
- [16] 张春艳,伍光凤,田中青. TC4 合金热氧化行为的研究[J]. 热加工工艺,2007,36(16):36—38.
- [17] 白书欣. 真空渗氮初探[J]. 金属热处理,1995(11):17—19.
- [18] DONG H, LI X Y. Oxygen Boost Diffusion for the Deep-case Hardening of Titanium Alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2000, A280(1):303.
- [19] 尹振兴,罗兵辉. 提高 Ti6Al4V 耐磨性的热氧化工艺[J]. 中南大学学报,2004,35(2):186—190.

(上接第 15 页)

- [2] 李宇恒,胡社军,曾鹏,等. ZrN 系列薄膜的研究进展[J]. 工具技术,2007,41(7):7—11.
- [3] HUANG Jia-hong, HO Chi-hsin, YU Ge-ping. Effect of Nitrogen Flow Rate on the Structure and Mechanical Properties of ZrN Thin Films on Si(100) and Stainless Steel Substrates [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007,102:31—38.
- [4] NIYOMSOAN S, GRANT W, OLSON D L, et al. Variation of Color in Titanium and Zirconium Nitride Decorative Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2002,415:187—194.
- [5] 黄若轩,孙鹏,朱芳萍,等. 氮气流量对磁控溅射 ZrN 纳米涂层结构及硬度的影响[J]. 西安交通大学学报,2011,45(1):137—140.
- [6] 黄晓辉,左秀荣. 氮流量对采用独立钛靶制备的(Ti,Al)N 薄膜结构与性能的影响[J]. 真空科学与技术学报,2010,30(4):395—400.
- [7] BERN S Roy S. 颜色技术原理[M]. 李小梅译. 北京:化学工业出版社,2002:50—95.

(上接第 27 页)

- [9] LIU X F, HUANG S J, GU H C. Crack Growth Behaviour of High Strength Aluminium Alloy in 3.5% NaCl Solution with Corrosion Inhibiting Pigments [J]. Int J Fatigue, 2002, 24(7):803—809.
- [10] SUBRAMANIAN R, LAKSHMINARAYANAN V. Effect of Adsorption of Some Azoles on Copper Passivation in Alkaline Medium[J]. Corros Sci, 2002,44(3):535—554.
- [11] GUO W J, CHEN S H, FENG Y Y, et al. Investigations of Triphenyl Phosphate and Bis-(2-ethylhexyl) Phosphate Self-assembled Films on Iron Surface Using Electrochemical Methods, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Molecular Simulations [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(7):3109—3115.
- [12] KHALED K F, HACKERMAN N. Investigation of the Inhibitive Effect of Ortho-substituted Anilines on Corrosion of Iron in 0.5M H₂SO₄ Solution [J]. Electrochim Acta, 2003, 48(19):2715—2723.
- [13] WU X J, MA H Y, CHEN S H, et al. General Equivalent Circuits for Faradaic Electrode Processes under Electrochemical Reaction Control [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(5):1847—1853.
- [14] 冯媛媛,陈慎豪,周娟娟,等. 铁表面自组装缓蚀功能膜的电化学阻抗谱研究[J]. 电化学,2008,14(3):343—346.
- [15] 鞠虹,李焰. 热镀锌钢材在稀盐酸中的缓蚀和量子化学研究[J]. 中国有色金属学报,2007,17(12):2079—2088.
- [16] KHALIL N. Quantum Chemical Approach of Corrosion Inhibition[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(18):2635—2640.
- [17] 胡松青,胡建春,石睿鑫,等. 1-(2-苯基-噻唑乙基)-2-十五烷基-咪唑啉对 Q235 钢的缓蚀吸附作用[J]. 石油学报(石油加工),2011,27(4):593—600.