

磁场在直流三极溅射沉积 TiC中的应用

相 瑜 才*

(唐山市机械局机械研究所)

摘 要

作者从电磁学基本理论出发,阐明了正交磁场对提高直流三极溅射沉积率的工作原理。并介绍了正交磁场的施加方法和DMZ-450型正交电磁场直流三极溅射炉的特性,它所沉积的TiC涂层质量及其初步的应用效果。

前 言

一些工业发达的国家已将超硬的碳化物、氮化物或氧化物等材料涂复于刀具,模具和某些耐磨件上,使其寿命大幅度延长,经济效益非常显著。近年来,国内也迅速地开展了这方面的工作,进展速度快,效果显著。目前,这方面的涂膜方法有化学气相沉积(CVD)和物理真空沉积(PVD)两类。

对于CVD法,起步早,工艺较为成熟,但是,它的最大缺点是工作温度高(880~1000℃),极易使一般材料的工件变质或变形,所以,其应用范围受到很大的限制。

PVD法的优点之一是工作温度低。沉积TiC涂层可在500℃左右实现,沉积TiN涂层可在更低的温度下(>250℃)进行。在这温度下很多材料不变质,无变形,所以,它是较理想的方法之一。对于TiC涂层,PVD法中的直流三极溅射工艺较为成熟,但是,它的沉积速率低,一般为1微米/小时。日本已发明了磁控溅射,沉积速率很快,并已在某些电子元件和装饰件上获得了应用。但是,对于沉积超硬TiC膜尚有困难,也未见成功的报导。我们受这种快速溅射的启发,研究了磁场在溅射沉积中的作用和一般直流三极溅射的特点,试验成功了一种“DM2型正交电磁场三极溅射炉”,使TiC在钢件上的沉积速率达到2.5微米/小时左右,在硬质合金上沉积速率可达5微米/小时左右,并且,TiC涂层的质量良好。用此设备沉积一炉工件仅需4小时,比一般三极溅射的生产效率高一倍左右,降低了涂层的成本,经济效益显著。现将磁场对三极溅射的作用原理和正交电磁场三极溅射TiC的效果作一介绍。

孙国勒等同志参加了部分工作。

一、电场和磁场对带电粒子的作用

根据电磁学原理^[1]可知,运动着的带电粒子,在均匀磁场中受到的磁作用力为:

$$\vec{F} = q \vec{V} \times \vec{B}$$

式中 \vec{F} 是磁场对运动的带电粒子的作用力; q 是运动的带电粒子所带的电荷量; \vec{V} 是带电粒子的运动速度; \vec{B} 是磁感应强度。

当带电粒子的运动方向与磁场方向平行时,则 $\vec{F} = 0$,即磁场对带电粒子无作用力。如果无其他力作用的话,则带电粒子将以原速度作匀速直线运动。

当带电粒子的运动方向与磁场方向垂直时,则 $\vec{F} \neq 0$,带电粒子将受到 $f_B = qV B$ 的磁力作用,作用力的方向垂直于粒子运动的方向和磁场的方向。由此,使带电粒子运动方向改变,而不改变速度的大小。这时,带电粒子绕磁力线作匀速圆周运动,圆周半径为

$$r = \frac{m \cdot v}{q B} \quad (m \text{ 为粒子的质量})。$$

当带电粒子运动方向与磁场方向间的夹角为 θ 时,则带电粒子受到的磁场作用力为 $f_B = q \cdot V \cdot B \cdot \sin\theta$, (其中 $V \sin\theta$ 是带电粒子的速度 \vec{V} 在磁场方向的垂直分量),在这个力和带电粒子在磁场方向的平行分力同时作用下,带电粒子绕磁力线作螺旋线运动。螺旋线的半径为

$$r = \frac{m v \cdot \sin\theta}{q B}。$$

带电粒子在电场中所受到的作用力为 $f_E = qE$, (E 为电场强度)其方向与电场方向平行。若不再受其他力的作用,则带负电荷的粒子将沿着与电场相反的方向作直线加速运动。那么,运动的带电粒子在均匀电场和磁场中受到的总力为 $\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{V} \times \vec{B}$ 。在这个力作用下,其运动是较复杂的。若电场与磁场正交(即 $E \perp B$),并适当调正 B 与 E 的相对大小,可使带电粒子作圆滚线运动或非轴对称的准螺旋线运动。电子与离子都是带电粒子,但,电子的荷质比远小于离子的荷质比,所以,在气体放电中,电子的运动是极为重要的。并且,工作气体的电离率大小与电子的运动行为有关。

二、对直流三极溅射施加磁场

直流三极溅射沉积率不高的主要原因是由于工作气体中离子的数量有限。氩离子的来源是由电子碰撞氩分子产生的。在直流三极溅射中,电子是沿电场直线运动的。若能让电子作准螺旋线或圆滚线运动,则电子自产生到湮灭所走的路程就要比直线运动的路程长得多。自然,电子与氩分子碰撞的次数增多。由此,工作气体中氩离子的浓度必然增大,当然,溅射的效应加剧,这样就达到提高沉积速率的目的。

由前节中的论述可知,只需在直流溅射的电场中加一正交的磁场,使电子以准螺旋线或圆滚线运动,就可实现提高沉积速率的目的。根据这一思想,我们设计了一套磁场机构,为了便于调节磁场的大小,采用电磁式磁场。

这套磁场结构包括二部分,一个是与工作电场正交的磁场,另一个是等离子体封闭磁

场。前者起控制电子运动形态的作用，后者起使等离子体聚集在靶极附近的作用。正交磁场的方向与靶平面平行，磁极头设在真空室内，与靶垂直，在靶下方距靶平面10毫米左右。这可使磁场集中于靶极面附近，并使工件放置区域内的磁场强度减到最小。等离子体封闭磁场的线圈套在真空室外部，并使线圈的底平面与靶平面保持在同一平面内。两个磁场可用两个独立的直流电源供电，它们的磁场强度独立调节。为了使设备简化也可用同一个直流电源供电。但是，需事先选择好两个磁场强度的最佳比例，并在线圈制作时固定下来。这样，在调节两磁场强度的大小时，它们之间的最佳比例不变。

在直流三极溅射装置上加上这样一套磁场机构后，当其他条件不变时，可使靶流增加一倍左右，靶极电压施加到4500伏时也不出现靶流下降的现象，设备的特性曲线发生了根本的变化。

我们自制的“DMZ-450型正交电磁场直流三极溅射设备”就是按上述的原理和方法制成的，它的靶流-靶压特性曲线如图1中的曲线2所示。为了对比起见，将未加磁场的靶流-靶压曲线也画制在同一图中（曲线1）。曲线1与资料[2]中所报导的曲线相似。

由图1可知，曲线2比曲线1好得多，电压超过2000V时，靶流不出现下降现象，这样，可使我们在更宽的范围内选择最佳工艺参数。业已证明，在不提高工件温度和保证涂层质量的前提下，沉积速率可提高一倍多，与此相应的生产效率也提高一倍多。

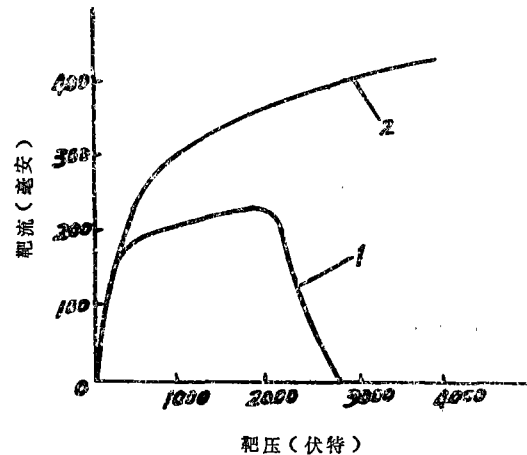


图1 靶流-靶压特性曲线

测定条件：灯丝偏压-60V；基极偏压-40V；真空度 $1 \sim 3 \times 10^{-3}$ 托；靶极直径 $\phi 180$ 毫米

三、DMZ-450型正交电磁场直流三极溅射炉的性能及TiC涂层的质量

1. 有效沉积区间

(1) 工件到靶极有效沉积距离为32~90毫米，最佳距离为35~50毫米。

(2) 在最佳距离内，有效沉积直径为 $\phi 180$ 毫米，在 $\phi 150$ 毫米内涂层厚度的不均匀性小于 $\pm 3\%$ ，在 $\phi 180$ 毫米内涂层厚度的不均匀性小于 $\pm 10\%$ 。

2. 沉积速率及沉积温度

在保证工件基体硬度不降低的前提下,沉积的温度上限为钢的回火稳定性温度。如高速钢为 560°C 以下, Cr_{12} 类钢为 500°C 以下,硬质合金为 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ 。无论何种材料,最低工作温度均不可低于 420°C ,否则涂层质量无法保证。靶极电流的大小对工件温度很敏感,目前我们采用控制靶流大小来保证工作温度。而靶流又是决定沉积速率的重要参数,所以,不同的材质,其沉积速率各异。例如:高速钢为 2.5 微米/小时, Cr_{12} 类钢为 2 微米/小时,硬质合金为 $3\sim 5$ 微米/小时。当沉积速率在 $2\sim 5$ 微米/小时范围内时, TiC 涂层的质量无明显变化。

3. 材料消耗与设备功能

(1) 正交电磁场直流三极溅射材料消耗较少,每只钨丝热电子极可工作 $15\sim 20$ 炉次,而一般三极溅射只能使用 5 炉次左右。氩气消耗量平均 20 毫升/分,电能消耗为 5 度/小时。 TiC 靶材消耗为 1 毫米(厚度)/百炉次,冷却水采用循环法,水耗量极少,其他材料耗损费约 0.9 元/小时。

(2) 设备上装有自动熄弧、过流保护、归零起动、水电联动等安全装置,工作性能稳定可靠。

(3) 工作温度可自动测量,实际误差不大于 20°C 。

(4) 工件可转动,对回转体类的工具(如滚齿刀)可边转动边涂膜。

该设备对小于 $\phi 10$ 毫米的深孔内壁、静置件的侧面涂层质量较差。

4. TiC 涂层的质量

(1) 显微硬度:在 71 型显微硬度计上对厚度大于 7.5 微米的 TiC 涂层测量了硬度,其数值为 4100 ± 300 公斤/毫米²(负荷为 50 克),当涂层厚度小于 5 微米时,其硬度值为 3500 公斤/毫米²左右,这是由于涂层太薄,硬度计的载荷作用深度超过涂层厚度之故。

(2) 涂层与基体的结合情况:限于当前无合适的定量方法,我们采用显微观察涂层与基材间的熔合情况定性地说明其结合情况,结果表明,涂层与基材介面上的大块碳化物之间已熔为一体(图2中的照片所示),这意味着涂层与基材间的结合是良好的。

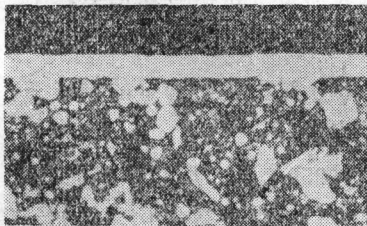


图2 涂层与基材介面上大块碳化物的结合情况

另外还作了如下试验:将带有 TiC 涂层的 $10\times 10\times 60$ (毫米)的试块用三点弯曲法弯曲到夹角为 150 度左右,使涂层承受张应力。经显微观察发现,涂层本身已被拉裂成菱形小块,当在菱形块上打显微硬度时,硬度压痕仍然十分完整,涂层未出现崩落现象。这也可定性地表明涂层与基体间的结合是良好的。

(3) 涂层的致密情况:由图3中的照片可见,按正常工艺制得的 TiC 涂层(照片A)是致密的,若涂层工艺不当,则涂层疏松并含有孔隙(照片B和C)。

(4) 涂层的相组成和化学成分: TiC 涂层经X-光衍射测定表明,涂层中除含有极少量的钨元素外,其他均为 TiC 单相。 TiC 涂层经电子探针测定表明,涂层中的化学元素为C、Ti及少量的W(见图4)。

(5) 耐磨性:经 ML-10 型磨料磨损试验机测定, TiC 涂层的耐磨性为高速钢的 15 倍。

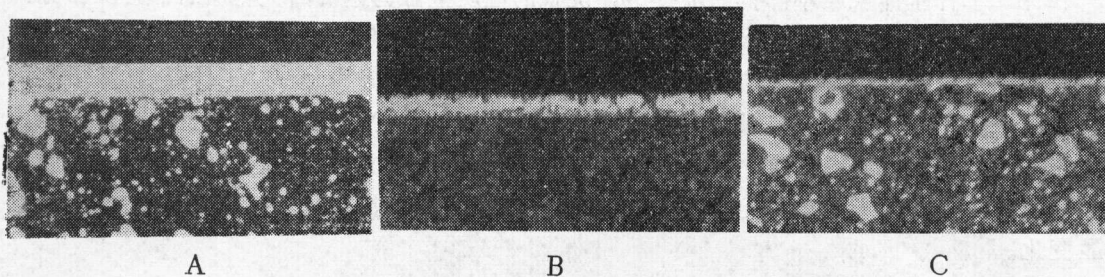


图3 TiC涂层的致密情况

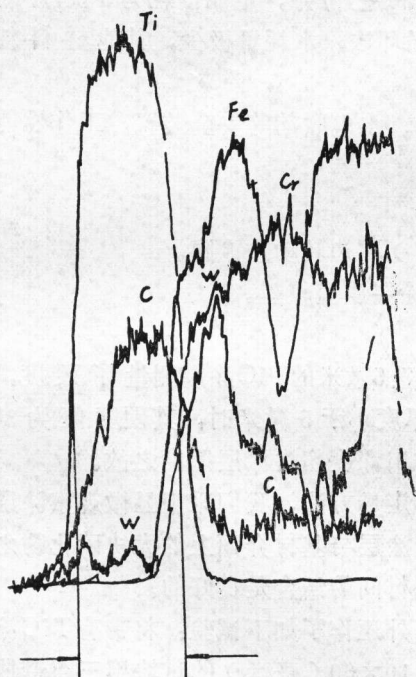


图4 涂层和基体的化学成分

四、正交电磁场直流三极溅射TiC涂层的初步应用

TiC涂层是一种超硬涂层，主要用于刀具、模具和某些易磨损件的表面。经初步试用证明。

(1) 适用于冲击力小的连续切削刀具，如铰刀、滚齿刀、成型车刀等，尤其适用于价值高的精密刀具。刀具寿命一般可提高2~5倍。经TiC沉积的刀具，其精度和光洁度不减，但锋利度有所降低，所以，需用金刚石油石或砂轮进行刃磨。

(2) 对于高合金工具钢的模具，如Cr₁₂MoV钢冷作拉伸模、冲模、挤压模等均有较好效果，可提高使用寿命1~10倍左右。

(3) 对于硬质合金的精车刀，沉积后的效果也较好。

(4) 对于一般钢材，因回火稳定性低（一般不超过250℃），所以，经TiC沉积后需重新整体淬火。淬火可在盐炉、真空炉或保护气氛炉内进行，切避热氧化。例如，唐山市标准件厂的外六方冲头是用轴承钢制作的，经TiC沉积后在中温盐炉中淬火，使用效果很好，解决了小内六方孔漏边模的一冲成形问题，使工效提高40倍。

经一段时间的试验我们会到：TiC涂层在刀、模具上应用的前途宽广，但是，技术性问题甚多。在应用过程中，若与刀、模具的设计者密切配合，并适当调整某些刀、模具的参数，其应用效果必将大为显著。

五、结 论

1. 正交磁场提高了直流三极溅射TiC的沉积速率，使生产效率提高一倍多。

2. DMZ-450正交电磁场直流三极溅射炉性能稳定,安全可靠,测温简易,耗能低。
3. TiC涂层性能优异,显微硬度可达 4100 ± 300 公斤/毫米²,涂层致密,耐磨性好,并与基体结合良好。
4. TiC涂层在刀、模具上获得了良好的应用效果,可使某些刀、模具的使用寿命提高几倍到十几倍,经济效益显著。

参 考 文 献

- [1] 复旦大学编,物理学,第九、十二章。
- [2] 上海机械工艺研究所,金属热处理,1977, 2。

Application of Magnetic Field in DC three-Pole Sputtering Apparatus to Deposition of TiC

Xiang Yucai

(Mechanism Institute, Tangshan Machinery Bureau)

Abstract

From electromagnetic theory, the author has explained the effect of cross magnetic field on deposition rate in three-pole D. C. sputtering. The paper introduces the application method of cross magnetic field, the performance of DMZ-450 D.C. three pole sputtering apparatus, the quality of sputtered TiC coating and preliminary application of this coating.