

Ti/TiN 和 Ni/TiN 多层膜的制备和小载荷下摩擦性能研究*

卿 涛, 邵天敏, 温诗铸

(清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 在Si(100)基底上制备了Ti/TiN和Ni/TiN两种多层膜以及TiN单层膜, 利用X射线衍射, WYKO表面形貌仪, 俄歇电子能谱等对薄膜进行了分析。分别测试了3种薄膜的粘附力, 以及在 μN 和 mN 量级载荷下的摩擦力。研究了相对湿度和载荷等条件对3种薄膜的粘附力和摩擦力的影响。结果表明3种薄膜的粘附力均随着相对湿度的增大而增大, 3种薄膜的摩擦力均随着载荷增大而增大。Ti/TiN和Ni/TiN膜在 μN 和 mN 量级载荷下的摩擦力均小于TiN膜。两种多层膜的摩擦性能较TiN膜有所改善。

关键词: Ti/TiN; Ni/TiN; 摩擦; 粘附

中图分类号: TH117.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05-0032-06

Preparation and Friction Properties of Ti/TiN and Ni/TiN Multilayered Films

QING Tao, SHAO Tian-min, WEN Shi-zhu

(State Key Lab. of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ti/TiN and Ni/TiN multilayered films and TiN single film were prepared on Si(100) wafers. Films were characterized by XRD, WYKO and AES. The adhesion forces, friction under the loads of μN or mN scale, nano hardness of the films were tested. The results showed that the adhesion forces of all three films increased with the relative humidity, and the friction forces of them increased with the loads. The friction forces under μN or mN scale of two multilayered films were smaller than that of TiN single film. The friction properties of two multilayered films were improved compared with TiN single film.

Key words: Ti/TiN; Ni/TiN; friction; adhesion

0 引 言

研究表明, 多层膜具有高硬度、耐磨等优异的性能^[1~8]。其中高低剪切模量材料交替沉积的多层薄膜显示了很强的优势^[1,2]。Holmberg^[2]等人的研究表明, 采用高剪切模量和低模量相互交替的多层表面体系可能会进一步改善表面的力学性能。最常见的便是金属/氮化物的多层膜, 如Ti/TiN, Ni/TiN等。国内外的研究人员对这两种多层膜已经开展了一些研究。Misina^[3]和Irie^[4,5]等人研究了Ni/TiN多层膜的性能和微结构。Mori^[6]和Li^[7]等人研究了Ti/TiN膜的微机构、表面形貌和机械性能等。大量的研究表明, Ni/TiN和Ti/TiN多层膜具有良好的机械性能, 但目前对其在小载荷下的粘附力和摩擦力的研究还不

多。

采用自行研制的激光真空弧沉积系统^[9], 在Si(100)基底上沉积了Ti/TiN和Ni/TiN的多层膜。对两种多层膜进行了物相分析, 表面形貌测量和纳米硬度测量。利用自制的粘附及微摩擦试验装置对薄膜进行了粘附和摩擦的测试, 考察了相对湿度和微牛(μN)量级载荷对粘附力和摩擦力的影响。并利用多功能摩擦磨损试验机测试了在毫牛(mN)量级载荷下薄膜的摩擦性能。

1 试验部分

1.1 样品制备

利用脉冲激光真空弧沉积系统制备 Ti/TiN 和 Ni/TiN 两种多层膜。试验样品基材为单面抛光的单晶硅片 Si(100), 用丙酮经超声波清洗后吹干。靶材为烧结制成的 TiN(纯度为 98.7%)和金属 Ti 或 Ni(纯度均为 99.99%)。Ti(或 Ni)靶和 TiN 靶并排固定在

收稿日期: 2006-05-18

基金项目: *国家重点基础研究发展计划 973 项目资助 2002CB716200

作者简介: 卿涛(1978-), 男(苗), 贵州瓮安人, 博士生。

靶材台上,激光束来回在 Ti(或 Ni)靶和 TiN 靶上扫描,并控制激光作用次数,在 Ti(或 Ni)靶上起弧次数为 50 次,在 TiN 靶上起弧 150 次;激光来回往复 10 次,便可沉积得到 Ti/TiN(或 Ni/TiN)的多层膜。多层膜的制备工艺参数见表 1。此外,为了对多层膜性能进行对比,在相同的制备工艺条件下,以 Si(100)为基材, TiN 为靶材,制备了 TiN 膜。

表 1 多层膜制备工艺参数

Table 1 Processing parameter of multilayered films deposition

参数	数值
电极电压/V	1000
样品台偏压/V	-120
激光能量/mJ	246
激光频率/Hz	1
本底真空度/ $\times 10^{-3}$ Pa	1.0

1.2 表面分析

利用型号为 D/max-RB X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的物相结构。采用 CuK α 射线(波长为 15405 nm),扫描速度为 4°/min。

利用 WYKO 表面形貌仪对薄膜样品进行形貌测量。

在室温条件下,利用微注射器将体积约为 4 μ l 的水滴滴到薄膜表面,利用高倍微距相机进行拍摄,根据图像中的固-液-气界面的边界计算薄膜与水的接触角。

利用英国 MML 公司的多功能纳米性能测试系统测量薄膜的纳米硬度和弹性模量。探针曲率半径为 50 nm,施加的最大载荷为 0.5 mN。

利用型号为 PHI-700 俄歇电子能谱(AES)分析薄膜的成分和膜厚。扫描型 Ar⁺ 枪,面积为 3 mm $\times$ 3 mm,溅射速率约为 13.5 nm/min;能量为 1.0 kV,标样为热氧化 SiO₂/Si。

1.3 粘附及摩擦测试

在自制的粘附及微摩擦试验装置^[10]上进行薄膜的粘附力测试和微牛量级载荷下的摩擦测试。该装置通过微悬臂梁的变形进行加载,能实时测量力的变化。力的测量范围是 10 μ N 到 2 000 μ N,测量精度是 10 μ N。通过导入水蒸气可以控制密闭室内的相对湿度。在所有的测试中上试样均采用半径为 0.35 mm 的 Si₃N₄ 球,环境温度为 25 $^{\circ}$ C。

在测试相对湿度对粘附力的影响时,载荷为 300 μ N,停留时间是 30 s。相对湿度从大气湿度 10 % 上升到 95 %,然后再从 95 % 降到 10 %,记为一组试验,如此进行两组试验。在测量载荷对微摩擦力的影响时,滑动速度均为 10 μ m/s。相对湿度为 30 %,载荷的变化范围从 50 μ N 到 800 μ N。每个载荷重复 3 次试验。

在美国 CETR 公司生产的型号为 UMT-2MT 的多功能摩擦磨损试验机上进行毫牛量级载荷下的摩擦测试。滑动速度为 0.2 mm/s,上试样为直径为 1.6 mm 的不锈钢球。载荷的变化范围为 200 mN 到 800 mN。

2 结果及讨论

2.1 XRD 分析结果

Ti/TiN, Ni/TiN 和 TiN 膜的 XRD 的试验结果如图 1 所示。从图中可以看出,对于 Ti/TiN 或 Ni/TiN 多层膜,其薄膜表面主要为 TiN,金属层 Ti 峰或 Ni 峰的出现主要是由于表层 TiN 层厚度较小。此外从图谱结果还可以看出,金属层中的 Ti 或 Ni 均发生了氧化。

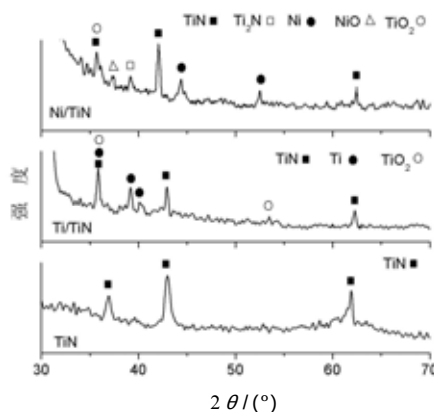


图1 Ti/TiN, Ni/TiN 和 TiN 膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Ti/TiN, Ni/TiN and TiN films

2.2 俄歇电子能谱分析结果

图 2 是 Ni/TiN 膜的俄歇深度图谱。从图中可以看出,经过 2 000 次弧脉冲作用制备的 Ni/TiN 多层膜共 20 层,其总厚度约为 130 nm。每层 Ni 膜膜厚约为 9 nm,每层 TiN 膜膜厚约为 9 nm。Ni 层和 TiN 层交替出现。

图 3 是 Ti/TiN 膜的俄歇深度图谱。从图中可以

看出, Ti/TiN 膜分层不如 Ni/TiN 膜明显, 但 Ti/TiN 膜的分层可以用 N 的深度分布曲线来看。图中 Ti 的深度分布曲线为近似直线, 这是因为 Ti 层中的 Ti 元素和 TiN 层中的 Ti 元素交替出现, 两层中的 Ti 曲线发生叠加, 由于在本次制备工艺参数下, 激光诱发的 Ti 层和 TiN 层中的 Ti 元素的原子数相当, 于是图中 Ti 曲线的波峰和波谷都被削平, 出现了近似直线。通过 N 和 O 的深度分布曲线可以确定 Ti/TiN 膜分 20 层, 总厚度约为 130 nm。

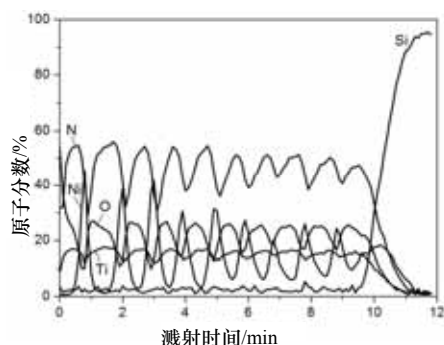


图 2 Ni/TiN 膜的俄歇深度图谱

Fig.2 Auger Energy Spectrum of Ni/TiN film

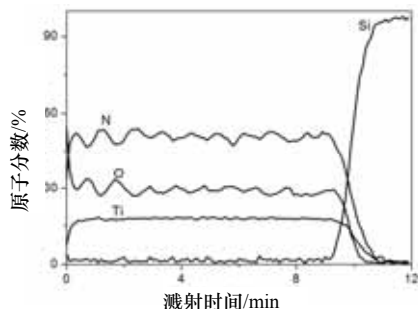


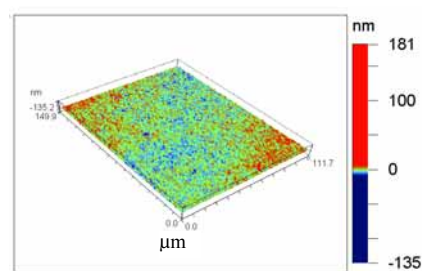
图 3 Ti/TiN 膜的俄歇深度图谱

Fig.3 Auger Energy Spectrum of Ti/TiN film

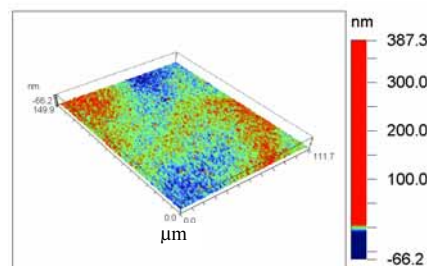
2.3 表面形貌分析和接触角测量

图4是用WYKO测试的Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜的表面形貌图。表2对3种薄膜的Ra值和Rq值进行了总结。可以看出, Ti/TiN膜表面相比Ni/TiN膜和TiN膜而言, 比较平整均匀。3种薄膜中都有明显的尺寸约为几百纳米的大颗粒, 这是弧沉积工艺很难避免的。

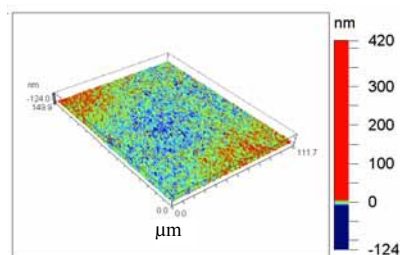
表2还对Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜与水的接触角测量结果进行了总结。3种薄膜与水的接触角分别为78°, 82°和75°。由于两种多层膜的表层是TiN膜, 所以两种多层膜与TiN膜的接触角相差不大。



(a) Ti/TiN



(b) Ni/TiN



(c) TiN

图4 Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜的表面形貌

Fig.4 Surface topography of Ti/TiN, Ni/TiN and TiN films

(a) Ti/TiN film (b) Ni/TiN films (c) TiN film

表 2 3 种膜的表面粗糙度和接触角

Table 2 Surface roughness and contact angles of three films

薄膜	Ra/nm	Rq/nm	与水的接触角/(°)
Ti/TiN	2.74	4.28	78
Ni/TiN	3.51	6.08	82
TiN	4.03	9.33	75

2.4 纳米硬度测量结果

表3为Ti/TiN, Ni/TiN, TiN以及基底Si的纳米硬度测量结果。从表中可以看出, Ni/TiN膜的纳米硬度最大, 达到11.51 GPa, 其次是Ti/TiN, 为11.18 GPa。Ti/TiN和Ni/TiN多层膜的纳米硬度和弹性模量均大于TiN薄膜和Si基底的纳米硬度和弹性模量。

表3 纳米硬度测量结果

Table 3 The measurement results for nano hardness

	最大深度/nm	载荷/mN	硬度/GPa	弹性模量/GPa
Ti/TiN	40.98	0.509	11.18	125.95
Ni/TiN	36.23	0.512	11.51	155
TiN	38.03	0.514	10.25	112.1
Si	41.17	0.513	7.82	118.58

2.5 粘附力测试结果

图5是相对湿度对Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜粘附力影响的试验结果。从图中可以看出,3种薄膜的粘附力均随相对湿度增加而增大,这是因为随相对湿度增大,吸附在薄膜表面的水分子不断增多,在接触面上形成更多液桥,液桥的毛细作用使得粘附力增大^[10]。从图中还可以看出,在某一个相对湿度条件下,3种薄膜的粘附力相差不大,这可能是由于两种多层膜的表面层均为TiN层,表面性质与TiN膜相差不大造成的。根据表2接触角的测量结果可知,3种薄膜的接触角相差不大,说明它们的表面能相差不大,所以粘附力大小也相差不大。

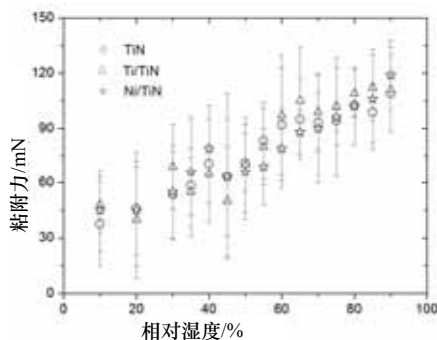
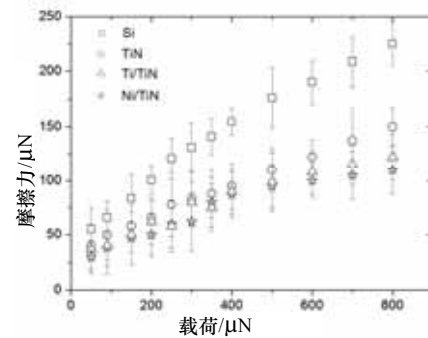


图5 相对湿度对Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜粘附力的影响
Fig.5 The effects of relative humidity on adhesion strength of Ti/TiN, Ni/TiN and TiN films

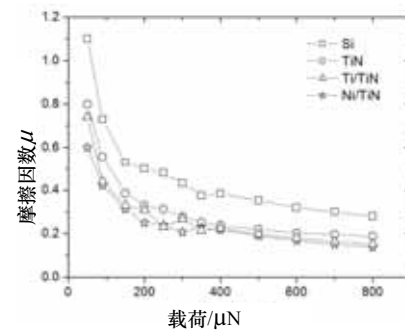
2.6 微牛量级载荷下摩擦测试结果

图6(a)和(b)分别是在 μN 量级载荷下, Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜以及Si的摩擦力和摩擦因数的测试结果。从图6(a)可以看出,在 μN 量级载荷下,3种薄膜和Si表面的摩擦力均随载荷增大而增大,3种薄膜的摩擦力均小于Si表面的摩擦力。从摩擦因数的变化规律看(图6 b),载荷和摩擦力之间的关系并非线性关系,只有当载荷较大时候,摩擦因数才趋于稳定,说明当载荷较大时,载荷和摩擦力之间的关系

才近似线性关系。根据Riedo^[11]等人的研究也表明微摩擦力和载荷之间并非线性关系,而是近似存在一个 $2/3$ 次方的关系。此外,从图中还可以看出,在相同载荷条件下,摩擦力的大小依次为: $\text{Si} > \text{TiN} > \text{Ti/TiN} > \text{Ni/TiN}$ 。



(a) 摩擦力



(b) 摩擦因数

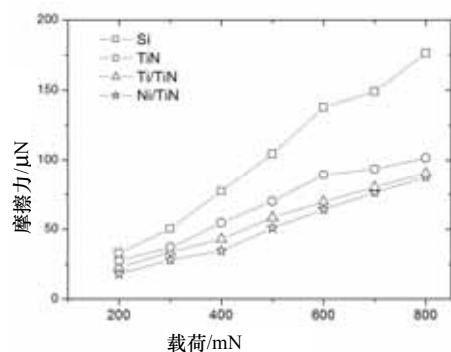
图6 μN 量级载 μN 荷下Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜及Si的摩擦测试结果

Fig.6 The friction tests results of Ti/TiN, Ni/TiN, TiN films and Si wafer under the loads of μN scale (a) friction force (b) friction coefficient

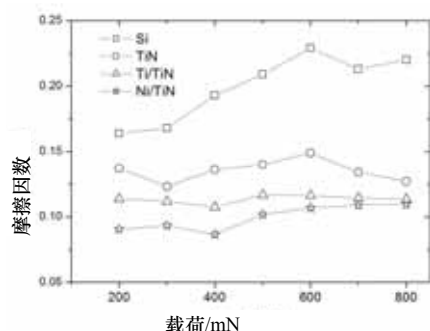
2.7 多功能摩擦试验机测试结果

图7(a)和(b)分别是利用多功能摩擦试验机,对Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜以及Si表面进行摩擦试验的测试结果。从图7(a)中可看出, Ti/TiN, Ni/TiN和TiN膜以及Si的摩擦力均随着载荷的增加而增大。在同一载荷下,3种薄膜的摩擦力均明显小于Si的摩擦力。摩擦力大小依次为: $\text{Si} > \text{TiN} > \text{Ti/TiN} > \text{Ni/TiN}$,这与图6中 μN 载荷下摩擦力的测试结果一致。从图7(b)所示的摩擦因数的结果看,3种薄膜的摩擦因数变化不大,比较平稳。说明在载荷和摩擦力之间的关系是近似线性的。但是3种膜之间摩擦力的差值较大。Ti/TiN和Ni/TiN膜的摩擦性能相对TiN膜得到提高。国内外的研究认为,一个较软的金属层和一个

较硬的TiN层交替的多层薄膜,与单层薄膜相比可大大提高其断裂韧性。因为在软硬交替多层体系中,软层将起到剪切带的作用,使得硬层与硬层之间可以在保持应力水平的情况下产生一定的“相对滑动”,从而可能使其摩擦性能有所改善^[2,8,12]。



(a) 摩擦力



(b) 摩擦因数

图7 多功能摩擦试验机测试结果

Fig.7 The friction tests results by using multifunctional friction tester (a) friction force (b) friction coefficient

从 μN 和 mN 量级载荷下的摩擦试验结果来看,Ti/TiN和Ni/TiN膜的摩擦性能比Si表面有十分显著的改善,较TiN膜有所改善。图8和图9分别将 μN 和 mN 量级载荷下Ti/TiN, Ni/TiN膜和Si的摩擦力与TiN膜的摩擦力之比进行了总结,从图8中可明显看到, μN 量级载荷下,Si表面的摩擦力是TiN膜摩擦力的约1.3~1.7倍,而Ti/TiN和Ni/TiN膜的摩擦力只占TiN膜摩擦力的约75%~95%,在大多数载荷下,Ni/TiN膜的摩擦性能最好。从图9中可以看出, mN 量级载荷下,Si表面的摩擦力是TiN膜摩擦力的约1.2~1.8倍,而Ti/TiN膜的摩擦力占TiN膜摩擦力的约80%~90%,而Ni/TiN膜则只占约65%~85%。

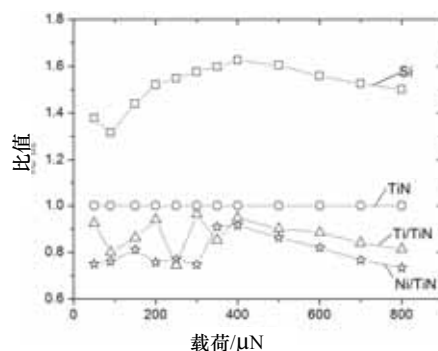


图8 μN 量级载荷下Ti/TiN, Ni/TiN膜和Si的摩擦力与TiN膜摩擦力的比值

Fig.8 The ratio of friction forces of Ti/TiN, Ni/TiN films and Si wafer to that of TiN film under the loads of μN scale

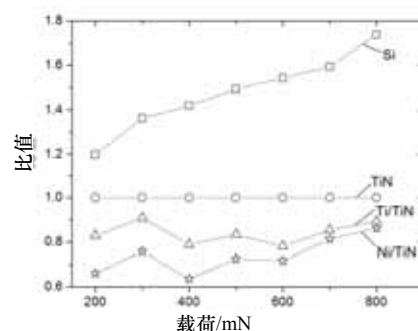


图9 mN 量级载荷下Ti/TiN, Ni/TiN膜和Si的摩擦力与TiN膜摩擦力的比值

Fig.9 The ratio of friction forces of Ti/TiN, Ni/TiN films and Si wafer to that of TiN film under the loads of mN scale

此外,从 μN 和 mN 量级载荷下的摩擦试验结果的对比来看, mN 量级载荷下摩擦因数均小于 μN 量级载荷下的摩擦因数。这可能主要有两方面的原因,一是因为在微尺度下,粘附力造成的附加法向载荷不可忽略。从图4粘附力的试验结果来看,相对湿度为30%时,粘附力的大小约为60 μN ;而 μN 量级载荷下摩擦试验的载荷范围为50~800 μN ,粘附力将使实际的法向受力明显增大,从而使摩擦因数增加。而 mN 量级载荷下摩擦试验的载荷范围为200~800 mN ,粘附力与载荷之比小于0.03%,完全可以忽略。二是因为滑动速度的影响, μN 量级载荷下的摩擦试验中,滑动速度为10 $\mu\text{m/s}$,而 mN 量级载荷下摩擦试验的滑动速度为0.2 mm/s 。 μN 量级载荷下摩擦试验的滑动速度远小于 mN 量级载荷下摩擦试验的滑动速度。根据国内外的研究表明^[13],摩擦因数将随滑动速度的增大反而降低。此外,从摩擦试验结果

来看Ni/TiN膜的摩擦因数略小于Ti/TiN膜,这可能与Ni/TiN膜的弹性模量较大有关。根据Hertze接触理论,接触半径与弹性模量的1/3次方成反比,而根据粘着摩擦理论: $F = \tau \cdot A$ (其中F是摩擦力, τ 是材料的剪切强度, A 是接触面积)可知,摩擦力与接触面积成正比,所以具有较大弹性模量的Ni/TiN膜的摩擦力小于Ti/TiN膜。

3 结 论

(1) 在 si(100) 基底上制备的 Ti/TiN 和 Ni/TiN 两种多层膜表面较均匀平整, 多层膜共 20 层, 层与层之间分层明显。

(2) 对Ti/TiN, Ni/TiN膜和TiN膜的粘附力的测试结果表明,3种薄膜的粘附力均随相对湿度增大而增大。在同样相对湿度条件下3种薄膜的粘附力相差较小。

(3) μN 和 mN 量级载荷下, 3种薄膜的摩擦力均随载荷增大而增大。Ti/TiN和Ni/TiN膜的摩擦力比TiN膜的小, 其摩擦性能较TiN膜有所改善。

参考文献：

- [1] 白晓明, 郑伟涛, 安涛. 超硬纳米多层膜和复合膜的研究综述 [J]. 自然科学进展, 2005, 15(1):21-28.
- [2] Holmberg K, Mathews A, Ronkainen H. Coatings tribology-contact mechanisms and surface design [J]. Tribology International, 1998, 31(1):107-120.
- [3] Misina M, Musil J, Kadlec S. Composite TiN-Ni thin films deposited by reactive magnetron sputter ion-plating [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 110:168-172.
- [4] Irie M, Ohara H, Nakayama A, et al. Deposition of Ti-TiN nano-composite films by cathodic arc ion-plating [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 121:133-136.
- [5] Irie M, Ohara H, Tsujioka M, et al. The production and properties of TiN-Ni nanostructure films by filtered vacuum arc deposition [J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 54:317-320.
- [6] Mori T, Fukuda S, Takemura Y. Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer film deposited by sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140:122-127.
- [7] Li T S, Li H, Pan F. Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films [J]. Surface and

Coatings Technology, 2001, 137: 225- 229.

- [8] 赵彦辉, 林国强, 李晓娜, 等. 脉冲偏压对电弧离子镀Ti/TiN纳米多层薄膜显微硬度的影响 [J]. 金属学报, 2005, 41(10):1106-1110.
- [9] Cao X K, Shao T M, Wen S Z. Micro/nanotribological and Mechanical Studies of TiN Thin-film for MEMS Application [J]. Tribology Transactions, 2004, 47:1-6.
- [10] Scherge M, Li X, Schaefer J A. The effect of water on friction of MEMS [J]. Tribology Letter, 1999, 6: 215- 220.
- [11] Riedo E, Palaci I, Boragno C, et al. The 2/3 power law dependence of capillary force on normal load in nanoscopic frictions [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108:5324-5328.
- [12] 潘新祥, 徐久军, 严立. 多层表面膜在滑动接触时的弹塑性有限元分析 [J]. 中国表面工程, 1998, 41 (4): 10-15.
- [13] Persson, B N J. Sliding friction: physical principles and applications [M]. Springer Press, New York, 2000.

作者地址：北京清华大学精仪系

100084

摩擦学国家重点实验室 E-mail: qtt01@mails.thu.edu.cn

Tel: (010)62795148/13621328245



欢迎订阅 2007 年《金属热处理》

《金属热处理》杂志是中国热处理行业会刊，1958年创刊，1979年公开发行人。本刊由北京机电研究所、中国热处理学会、中国热处理行业协会合办，拥有资深编委、高级顾问105余名，其中两院院士13名（含外籍院士）。长期入选CA、MA、Ei、AJ、日报等期刊检索系统，荣获全国优秀科技期刊一、二等奖，连续4次评为机械、冶金工业核心期刊，2001年荣获中国期刊方阵双奖期刊，2002年获第二届国家期刊奖，2004年获第三届国家期刊奖提名奖期刊。主要栏目包括综述、新材料研究与应用、表面改性、典型零件热处理、工艺研究与改进、设备研制与改造、节能与环保、测试与控制、计算机应用、失效分析、标准化、专业化生产、行业信息等。

本刊邮发代号：2-827（国内） 0687-MO（国外）。

大 16 开, 200 页, 全部铜版纸。2007 年每册 7.00 元, 年
订价 84 元 (国内) 和 90 美元 (国外)。地址: 北京市海
淀区学清路 18 号《金属热处理》编辑部 邮编: 100083 电
话: (010)62935465, 82415083 传真: 62935465 E-mail:
jsrcl@vip.sina.com (稿件) jsrclgg@vip.sina.com (广告)

