

反应磁控溅射法制备(Ti,Al)N 薄膜的力学性能

周 滔, 聂璞林, 李铸国, 黄 坚, 蔡 珣

(上海市激光制造与表面改性重点实验室 上海交通大学, 上海 200240)

摘 要: 采用镶嵌靶反应磁控溅射技术, 通过调节氮分压及基体偏压在 M2 高速钢基体表面制备了一系列耐热的 (Ti,Al)N 硬质薄膜, 并用 XRD, EDS 及纳米压入法、划痕法等方法研究了 (Ti, Al)N 薄膜的成分、相结构与力学性能的关系。结果表明, 氮分压和基体偏压对 (Ti, Al)N 薄膜取向及 Ti、Al、N 原子含量有明显影响, 从而导致薄膜硬度及膜基结合性能发生变化。研究中, 在氮分压为 33.3×10^{-3} Pa、基体偏压为 -100 V 时制备的 (Ti, Al)N 薄膜力学性能最优, 其纳米硬度为 43.4 GPa, 达到 40 GPa 超硬薄膜的要求。

关键词: (Ti, Al)N 薄膜; 磁控溅射; 氮分压; 基体偏压; 力学性能

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)01-0034-05

Mechanical Properties of (Ti,Al)N Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering

ZHOU Tao, NIE Pu-lin, LI Zhu-guo, HUANG Jian, CAI Xun

(Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: The (Ti,Al)N films were deposited by direct current (DC) reactive magnetron sputtering using Ti-Al mosaic target on M2 high speed steel. In the deposition, the nitrogen partial pressure and substrate bias were adjusted for optimizing the deposition process and obtaining good mechanical properties. The composites, structures and mechanical properties of the deposited films were investigated using XRD, EDS, nanoindentation and scratch tests. The results show that the nitrogen partial pressure and substrate bias influence the orientation and composition (Ti, Al and N atoms) of the film. Therefore the hardness and interfacial adhesion of the films are influenced by the deposition details. In this study, the highest hardness of the film was 43.4 GPa, which was obtained in the process of 33.3×10^{-3} Pa N_2 partial pressure and -100 V bias voltage. The value satisfies the standard of super-hard films (>40 GPa).

Key words: (Ti,Al)N film; magnetron sputtering; N_2 partial pressure; substrate bias; mechanical properties

0 引 言

当前工业中广泛应用硬质涂层技术提高工模具表面的硬度和耐磨性, 以期延长工模具的使用寿命。TiN 是一种广泛应用的硬质涂层, 但在高温条件下易于氧化形成金红石结构的 TiO_2 ^[1], 导致其力学性能大幅下降。为提高 TiN 的高温抗氧化性, 近年来大量的工作将 Al、Si、Cr、Zr 等元素加入 Ti-N 体系中, 形成具有更优综合性能的三元或三元以上硬质涂层^[2-5]。其中, (Ti,Al)N 涂层由于硬度高、抗氧化性能好、附着力强、摩擦因数小、导热率低等优良性能, 受到了广泛地关注。

磁控溅射法具有成膜速率高、膜厚均匀、膜基结合力强、组织致密等特点, 常被用于制备 (Ti,Al)N 薄膜。在过去使用磁控溅射法制备 (Ti,Al)N 薄膜的工作中, 使用的靶材常为两个独立 Ti 靶和 Al 靶, 或 Ti-Al 合金靶^[6,7]。前者可灵活调节 Ti/Al 成分, 但无法在单靶溅射设备上实现; 而后者靶材 Ti/Al 成分比恒定, 不易进行灵活调节, 且当 Al 含量较高时, Ti 与 Al 易形成金属间化合物, 导致靶材不易加工。针对以上制备问题, 文中采用镶嵌靶技术, 在单靶条件下制备 (Ti,Al)N 薄膜。在沉积薄膜过程中, 可方便地通过调节氮分压和基体偏压来获得不同成分和组织结构的, 且具有较高硬度和膜基结合性能的 (Ti,Al)N 薄膜, 并对薄膜内元素含量、微

收稿日期: 2009-12-15

作者简介: 周滔(1976—), 男(汉), 湖北宜昌人, 博士生。

观组织结构及力学性能进行综合分析。

1 试验材料及方法

1.1 Ti-Al 镶嵌靶

图1示出磁控溅射所使用的镶嵌靶。Ti基体靶和Al镶嵌块纯度分别为99.99%和99.999%,Al块通过导电胶粘在Ti基体靶上,通过调整Al块面积,可灵活控制成膜中Ti与Al的元素含量。在文中工作,Ti与Al有效溅射面积比为3:1。

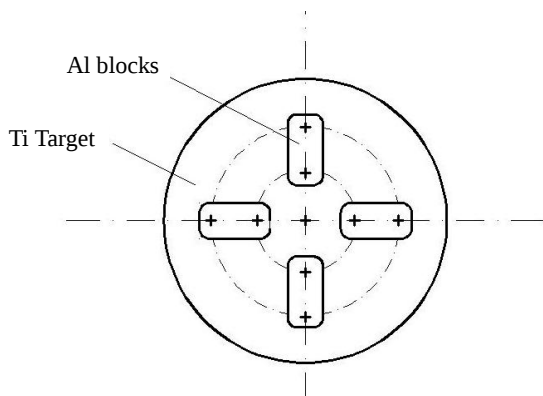


图1 Ti-Al 镶嵌靶示意图

Fig.1 Scheme of the magnetron sputtering Ti-Al mosaic target

1.2 (Ti,Al)N 薄膜制备工艺

采用本实验室自行设计的多功能制膜机沉积(Ti,Al)N薄膜。基体材料为M2高速钢,尺寸为15mm×15mm×3mm。沉积前,所有试样沉积面经过砂纸打磨和抛光,然后分别在丙酮和无水乙醇中超声清洗10min,烘干后放入真空室的样品台上。调节样品台,使试样与靶面距离约为8cm。开启抽真空系统,将本底气压抽至 10^{-3} Pa,然后用 Ar^+ 轰击表面10min以除去试样表面氧化物,再通入Ar气使工作气压为0.2Pa,溅射5min,制备一层Ti-Al过渡层以提高(Ti,Al)N薄膜与基体之间结合强度,最后同时通入 N_2 气和Ar气,使工作气压保持0.2Pa,开始溅射(Ti,Al)N薄膜,溅射时间为60min,溅射电流为1.0A。溅射(Ti,Al)N薄膜过程中,氮分压调节范围在 $3.4 \times 10^{-3} \sim 40.0 \times 10^{-3}$ Pa之间,基体偏压调节范围在0~-200V之间。

1.3 薄膜性能测试与结构分析

薄膜成分使用场发射扫描电镜(FEI Sirion 200, Philips)上配置的Oxford INCA能谱仪测量;薄膜相成分使用D/max 2550V X射线衍射仪(Cu靶)测量。在XRD分析中,使用小角度掠射测试,

入射角为 1° ,以降低或消除基体衍射峰的影响。

薄膜硬度采用瑞士CSM公司纳米压入系统(S/N6-140)测量,压入最大载荷为5mN。每个试样至少在5个不同位置进行测试,硬度取平均值。

薄膜与基体之间的结合强度使用WS-2002型自动划痕仪测量,以划痕试验临界载荷值作为表征参数。划痕试验中,压头加载速率为30N/min。

2 试验结果及分析

2.1 薄膜硬度

纳米压痕硬度试验结果表明,薄膜沉积过程中氮分压和基体偏压对薄膜的硬度有明显的影响(如图2所示)。其影响具体表现为:薄膜硬度随着氮分压的增加,先增加再降低;随着基体负偏压的增加而增加。例如,对于-100V偏压条件下的沉积,当氮分压从 3.4×10^{-3} Pa增加到 33.3×10^{-3} Pa时,薄膜的硬度从33.3GPa增加到43.4GPa,继续增加氮分压到 40×10^{-3} Pa时,薄膜的硬度反而降低到41.7GPa;对于氮分压为 33.3×10^{-3} Pa条件下的沉积,当基体负偏压从0V增加到-100V时,薄膜的硬度从24.8GPa增加到43.4GPa。因此,优化磁控溅射工艺参数,可获得耐高温的(Ti,Al)N超硬薄膜。试验取得的薄膜最高硬度为43.4GPa,所对应的氮分压为 33.3×10^{-3} Pa、偏压为-100V。

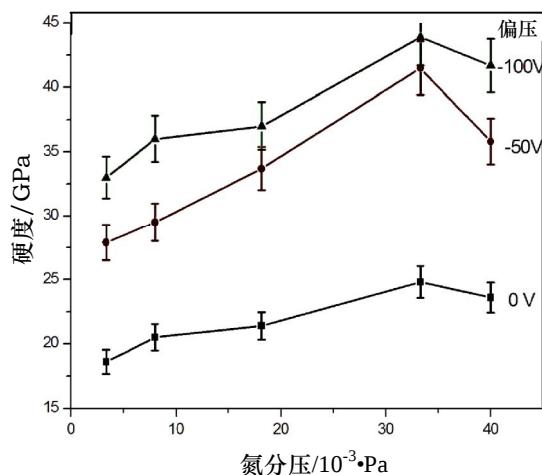


图2 薄膜硬度与氮分压/基体偏压关系曲线

Fig.2 Dependence of hardness of (Ti,Al)N films on N_2 partial pressure and substrate bias

2.2 薄膜膜基结合力

划痕法测量结果表明,基体偏压和氮分压对膜基结合性能有明显影响,其影响具体表现为:临界

载荷随基体偏压和氮分压的增加,先增加后降低。例如(图3),当基体偏压为 -100 V ,氮分压从 $3.4\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 增加到 $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时,临界载荷从 22.4 N 增加到 36.4 N ,继续增加氮分压至 $40.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$,临界载荷下降至 35.7 N ;对于氮分压为 $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 条件下,当基体负偏压从 0 增加到 -150 V ,临界载荷从 19.8 N 增加到 40.0 N ,继续增加负偏压至 -200 V ,临界载荷迅速下降至 25.0 N 。在本试验中,取得最高硬度 43.4 GPa 的工艺为:氮分压为 $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 、基体偏压为 -100 V ,对应的临界载荷为 36.4 N ;取得最强膜基界面结合强度(临界载荷: 40 N)的工艺为:氮分压为 $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 、基体偏压为 -150 V 。

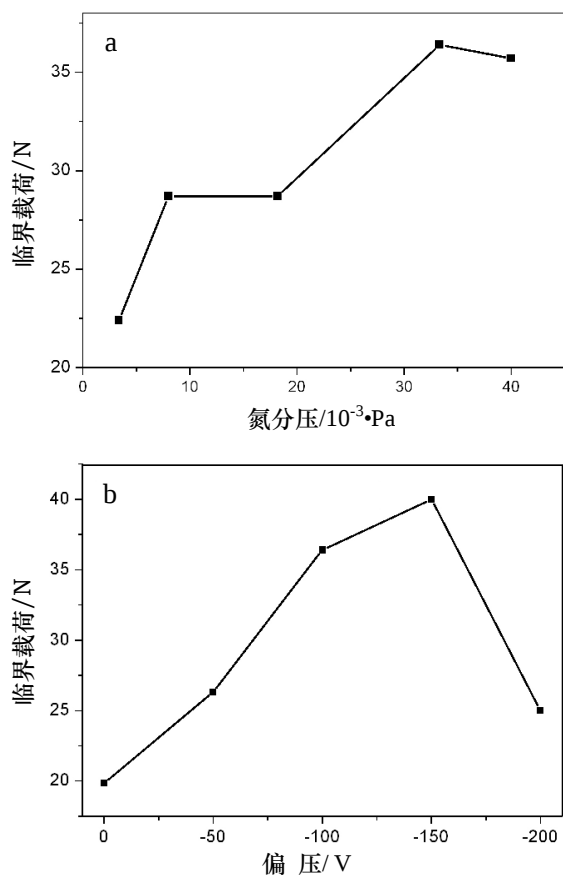


图3 划痕试验临界载荷曲线 (a)不同氮分压条件(偏压 -100 V) (b)不同偏压(氮分压 $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$)

Fig. 3 Critical loads of scratch tests (a) different N_2 partial pressure conditions with bias voltage of -100 V (b) different bias voltage conditions with N_2 partial pressure of $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$

2.3 薄膜的成分及结构

XRD谱线(图4)显示,薄膜主要组成相为面

心立方结构(Ti,Al)N,衍射峰分别为(111)、(200)、(220)、(311)。在XRD谱线中未检测到AlN谱线,这是因为AlN是以非晶态形式存在,这在XPS分析中得以证明(在另文中讨论)。氮分压和基体偏压对衍射峰的强度有明显影响,具体表现为:当基体偏压为 -100 V 时,随氮分压的增加,(111)峰逐渐减弱,而(220)和(311)峰逐渐增强;当氮分压为 $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 时,基体负偏压从 -50 V 增加到 -150 V ,薄膜(220)峰也逐渐增强。文献^[8]报道(Ti,Al)N薄膜(111)衍射峰强度较强,但也有文献^[9-11]报道

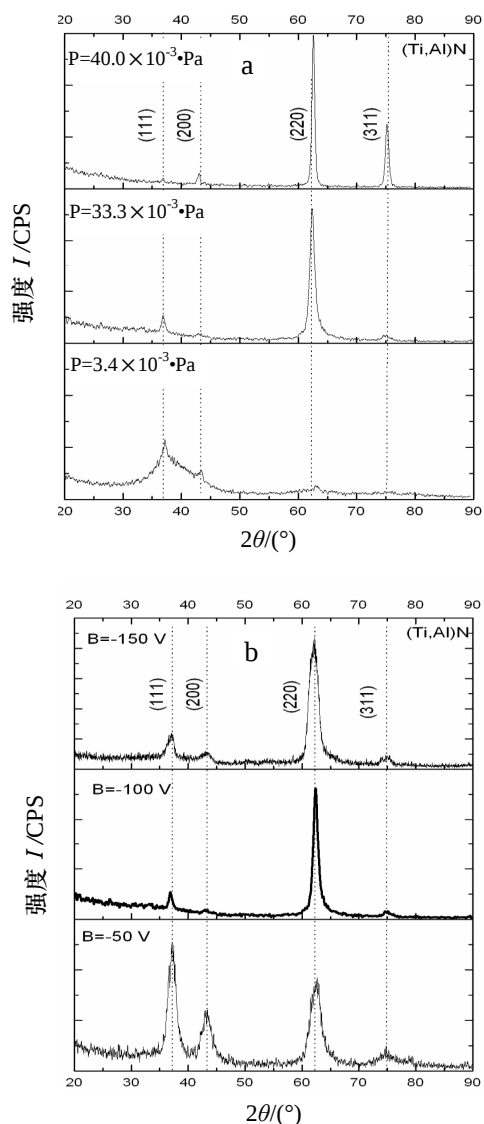


图4 XRD相分析图谱 (a)不同氮分压(偏压为 -100 V) (b)不同偏压(氮分压为 $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$)

Fig. 4 XRD patterns (a) different N_2 partial pressure with the same bias voltage of -100 V (b) different bias voltage with the same N_2 partial pressure of $33.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$

(200) (220) 衍射峰强度较强。(Ti, Al)N 薄膜择优取向的不同,可能与试验所选基体材料不同及处理状况不同有关。

图5示出了氮分压和基体偏压对(Ti, Al)N薄膜内元素含量的影响。氮分压对薄膜内Ti、Al、N元素比有明显影响。在低氮分压阶段($\leq 8.0 \times 10^{-3}$ Pa),氮分压的影响剧烈;在高氮分压阶段($\geq 18.2 \times 10^{-3}$ Pa),氮分压的影响较小。当氮分压从 3.4×10^{-3} Pa增加到 8.0×10^{-3} Pa时,N含量从31.2%增加到44%,同时Al含量从41.3%下降到31.5%、Ti含量从27.5%下降到24.5%,当氮分压大于 18.2×10^{-3} Pa时,N、Al和Ti原子含量变化较小,N与(Al+Ti)原子比接近1:1。基体偏压相对于氮分压对薄膜元素含量的影响要小,随着基体负偏

压的增加,N含量逐渐增加,Ti、Al含量逐渐减少。当基体负偏压小于-100 V时,原子百分含量变化较小;当基体负偏压大于-100 V时,原子百分含量变化较大。

3 讨论

氮分压对薄膜硬度的影响,主要有以下三个方面原因:①氮分压会影响薄膜的晶粒尺寸,Hall-Petch公式表明,材料的硬度会随着晶粒尺寸的减小而增加。文献^[12]利用Scherrer公式对不同氮分压条件下的XRD谱进行分析,计算出薄膜的晶粒尺寸,结果发现,薄膜的晶粒尺寸随着氮分压的增加,先减小再增加,因而导致薄膜的硬度随着氮分压的增加,先增加再减小。该规律符合2.1节中的硬度试验结果。②氮分压的变化,使薄膜择优取向发生改变,进而影响到薄膜的硬度。文中2.3节XRD相分析结果表明,随着氮分压的增加,(220)衍射峰强度增加。对于面心立方结构,(111)面是易滑移面,位错在(111)面上发生运动所需能量要比在其它晶面(如(220)面)上运动所需能量少,因此(Ti,Al)N薄膜择优取向从(111)转变为(220),将使薄膜的硬度增加。③薄膜中元素含量的变化也会对薄膜硬度有一定的影响。2.3节中EDS元素分析结果表明,氮分压和基体偏压的变化,会影响Ti、Al、N元素含量。因此,所制备的薄膜为 $Ti_{1-x}Al_xN$,Al含量 x 在一定范围内变化。文献^[13]研究结果表明,Al的含量会影响到 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜的硬度,该文在Al与Ti原子比为11:10时制备的薄膜硬度最大。图2显示在氮分压为 33.3×10^{-3} Pa、偏压为-100 V时制备的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜具有最大硬度,该工艺下薄膜中Al与Ti原子比为1.2:1。

基体偏压对薄膜的硬度及膜基结合强度有明显影响(如图2、图3所示)。这是因为基体偏压的引入,增强了离子轰击的效果,有利于减少(Ti,Al)N薄膜中空穴、缺陷数量,使薄膜更为致密,从而提高薄膜的硬度以及膜基结合强度;此外,基体偏压的引入有细化晶粒的作用^[14],也提高了薄膜硬度。但是,离子轰击效果的增加,又会造成薄膜中残余压应力过大。过大的残余压应力,会降低薄膜与基体的结合性能,甚至会导致薄膜剥落,如薄膜中常见的telephone cord 屈曲现象^[15]。因此,过大的偏压不利于薄膜综合力学性能的提高。

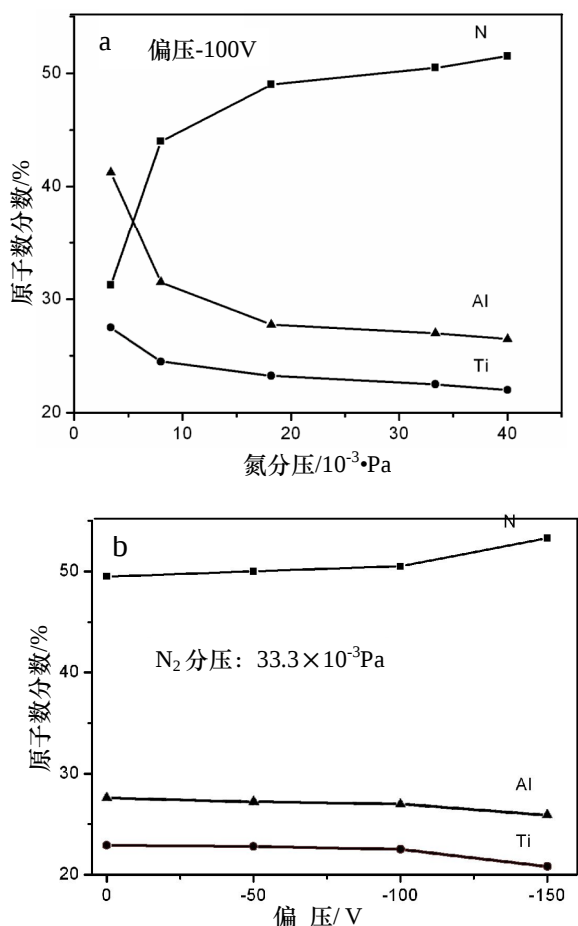


图5 薄膜元素含量变化曲线 (a)不同氮分压(偏压-100V) (b)不同偏压(氮分压为 33.3×10^{-3} Pa)

Fig.5 Dependence of composition of (Ti,Al)N films on N₂ partial pressure with bias voltage of -100V (a) and on bias voltage conditions with N₂ partial pressure of 33.3×10^{-3} Pa (b)

通过文中的研究,在氮分压为 33.3×10^{-3} Pa、基体偏压为-100 V 时制备的(Ti,Al)N 薄膜力学性能最优。

4 结 论

采用镶嵌靶技术,在单靶条件下应用反应磁控溅射法在 M2 高速钢基体表面成功制备了耐热的(Ti,Al)N 硬质薄膜。氮分压和基体偏压对(Ti,Al)N 薄膜的成分、结构及力学性能有很大影响。XRD 相分析和 EDS 元素含量分析结果表明,沉积过程中氮分压和基体偏压对(Ti,Al)N 薄膜取向及 Ti、Al、N 原子含量有明显影响。正是由于氮分压和基体偏压对薄膜结构和化学元素含量的影响,导致不同工艺条件下制备的薄膜力学性能存在明显差异。文中在氮分压为 33.3×10^{-3} Pa、基体偏压为-100 V 时制备的(Ti,Al)N 薄膜力学性能最优,其薄膜纳米硬度为 43.4 GPa、划痕试验临界载荷为 36.4 N。

参考文献:

- [1] Chou W J, Yu G P, Huang J H. Effect of heat treatment on the structure and properties of ion-plated TiN films [J]. Surf Coat Technol. 2003, 168:43-50.
- [2] Santana A E, Karimi A, Derflinger V H, et al. Thermal treatment effects on microstructure and mechanical properties of TiAlN thin films [J]. Tribol Lett. 2004, 17(4): 689-696.
- [3] Martin P J, Bendavid A, Cairney J M. et al. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition [J]. Surf Coat Technol. 2005, 200: 2228-2235.
- [4] Ramana J V, Kumar S, David C, et al. Structure, composition and microhardness of (Ti,Zr)N and (Ti,Al)N coatings prepared by DC magnetron sputtering [J]. Mater Lett. 2004, 58: 2553-2558.
- [5] Lee K H, Park C H, Yoon Y S, et al. Structure and properties of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{N}$ coatings produced by the ion plating method [J]. Thin Solid Films. 2001, 385: 167-173.
- [6] 闫梁臣,熊小涛,杨会生,等. 磁控双靶反应共溅射(Ti,Al)N 薄膜的研究[J]. 真空科学与技术学报. 2005, 25: 233-237.
- [7] 刘昕,余志明,尹登峰,等. 氮气流量、基体温度对反应溅射(Ti,Al)N 成膜影响[J]. 矿冶工程. 2004, 24: 80-82.
- [8] 梅芳华,邵楠,魏昆,等. 氮分压对反应溅射(Ti,Al)N 薄膜微结构及力学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报. 2005, 25: 61-64.
- [9] Musil J, Hruby H. Superhard nanocomposite $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films prepared by magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films. 2000, 365: 104-109.
- [10] Kutschej K, Mayrhofer P H, Kathrein M, et al. Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ coatings with $0.5 \leq x \leq 0.75$ [J]. Surf Coat Technol. 2005, 200: 2358-2365.
- [11] Park H S, Jung D H, Na H D, et al. The properties of (Ti,Al)N coatings deposited by inductively coupled plasma assisted d.c. magnetron sputtering [J]. Surf Coat Technol. 2001, 142-144: 999-1004.
- [12] Tao Zhou, Pulin Nie, Xun Cai, et al. Influence of N_2 partial pressure on mechanical properties of (Ti,Al)N films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Vacuum. 2009, 83: 1057-1059.
- [13] Han J G, Yoon J S, Kim H J, et al. High temperature wear resistance of (Ti,Al)N films synthesized by cathodic arc plasma deposition [J]. Surf Coat Technol. 1996, 86-87: 82-87.
- [14] 张皓扬,周兰英,田朝建. 基体偏压对TiAlN涂层性能的影响 [J]. 表面技术. 2006, 35: 15-16.
- [15] Moon M W, Jensen H M, Hutchinson J W, et al. The characterization of telephone cord buckling of compressed thin films on substrates [J]. J. Mech. Phys. Solids. 2002, 50: 2355-2377.

注: 第八届全国表面工程学术会议论文

作者地址: 上海市上海交通大学

200240

激光制造与表面改性实验室

Tel: (021) 54748940-8020

E-mail: nphlxy@yahoo.com.cn

•本刊讯•

更正启事

本刊 2009, 22(6) P.1 作者简介中,王茂才系安徽东至人,误为湖北人,特此更正;并在此向作者和读者深表歉意。