

磁控溅射 MoSiCN 硬质薄膜的制备与性能

吕鹏辉¹, 倪浩明², 崔平², 陈建敏³, 方前锋⁴

(1. 中国科学院国家科学图书馆武汉分馆 中国科学院武汉文献情报中心, 武汉 430071; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 4. 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: MoSiCN 纳米复合薄膜于 100 V 负偏压下使用反应磁控溅射法被沉积在硅和不锈钢基体上, 其结构和力学性能使用 XRD、XPS、TGA、纳米压痕仪、摩擦试验机等测试与表征。测试结果表明薄膜硬度为 30 GPa; 薄膜由 MoCN 纳米晶粒镶嵌在非晶 SiCN 基体中, Si 含量与纳米复合薄膜的结构密切相关; 摩擦因数比 MoCN 薄膜有很大降低, 分析认为纳米 C 颗粒进入 MoSiCN 晶界中所起的润滑作用使然; 薄膜抗氧化温度为 1100 °C 左右, 盐雾试验显示薄膜抗腐蚀时间超过 150 h, 经思考认为是薄膜组成中金属 Mo 的含量减少, 大量 SiCN 陶瓷组分提高了薄膜的抗氧化和抗腐蚀性能。

关键词: 纳米复合; 纳米晶 MoN/非晶 SiCN_x; MoSiCN 薄膜; 抗氧化性; 摩擦因数

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)03-0095-07

Reactive Magnetic Sputtering MoSiCN Hard Film and Its Characterization

LV Peng-hui¹, NI Hao-ming², CUI Ping², CHEN Jian-min³, FANG Qian-feng⁴

(1. Wuhan Branch of National Sciences Library, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences Ningbo, Zhejiang Hangzhou 315201; 3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences Lanzhou, Lanzhou 730000; 4. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031)

Abstract: MoSiCN films were deposited on the silicon and stainless steel wafers by reactive magnetron sputtering under a bias voltage of -100 V. The structures and mechanical properties of the MoSiCN films were investigated by XRD, XPS, TGA and Nano-indenter, scratch test. It was found that Si contents were closely correlated to the structures of the nanocomposite films. We have found that nanocomposite coatings are composed of nanocrystalline MoCN_x in a matrix of amorphous SiCN. The hardness of as-deposited films exhibits a maximum hardness at 30 GPa, as evaluated by nanoindenter XP. The oxidation resistance temperature of the film is about 1100 °C, according to the TGA measurements. Salt spray test of the MoSiCN coatings was also carried out, which exhibited a corrosion time of over 150 h.

Key words: nanocomposite; nc-MoN/a-SiCN_x; MoSiCN Films; oxidation resistance; friction coefficient

0 引言

纳米复合薄膜是指在膜沉积过程中生成了纳米晶粒并镶嵌在非晶中形成了纳米晶/非晶结构的薄膜。作为体系中的非晶材料, 人们经常选用氮化硅^[1] (Si₃N₄) 和氮化碳 (CN_x), 其具有很高的硬度和弹性模量。因此当纳米尺寸难熔氮化物和碳化物

(如TiN和TiC等) 作为硬相晶粒时, 这些非晶首当其冲的被选为结构中的间隙相, 用来增加材料强度。

Si₃N₄陶瓷通常作为高温和摩擦环境中的结构件使用, 且由于其在硬度、非晶形成能力、热稳定性和热导性等方面的优异性能近年来被广泛用于三元氮化物纳米复合硬薄膜中相组元。有些研究得出Si₃N₄在nc-TiN/a-Si₃N₄^[2]体系中能显著提高薄膜硬度; 在MoSiN^[3]体系中能显著提高薄膜抗氧化温

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-05-20

作者简介: 吕鹏辉(1982—), 男(汉), 陕西咸阳人, 助理研究员, 硕士。

度,充分说明非晶 Si_3N_4 ^[4]的重要性。选择 Si_3N_4 作为MoCN基纳米复合薄膜的非晶相,也是为了能在综合性能方面得到提高。

由于前期试验制备的氮化钼特别是MoCN和MoSiN等材料强度较好,且 SiCN ^[5]这种陶瓷非晶薄膜抗氧化、抗腐蚀性能较好,根据材料复合后性能可以得到互补并提高的基本原理,经过设计复合制备了MoSiCN这种新型过渡金属氮化物薄膜,重点研究包括抗氧化与抗腐蚀在内的薄膜综合性能的提高。尽管MoSiCN体系具有和 TiSiCN ^[6]及 CrSiCN 等薄膜体系十分相似的优异性能,但这种材料因国内钼储量丰富及与多数含钼钢基体相容性良好等优点,因而更具有大的应用潜力。

1 试验方法

试验过程中的衬底使用厚度为0.625 mm的常规n型晶面(100)高纯硅片和型号为8k的抛光不锈钢薄片,以确保所制备的薄膜有与工业应用相似的附着条件,单面抛光的不锈钢片裁成50 mm×30 mm大小,沉积前用丙酮和超纯水超声清洗过两遍后镀膜。这种多元复合体系里,因为不可能采用很多单一靶材料参与共溅射制膜,因此通过在一种材料中镶嵌一定比例的其他材料来制作复合靶材。在MoCN体系里,固体物理所方前锋小组发现和报道过在Mo/C面积比达到20%~30%时^[7],薄膜硬度能够达到最大值29 GPa,参考此数值来合成MoSiCN。

制备纳米复合MoSiCN薄膜时靶材尺寸大小为433 mm×94 mm×8 mm。非金属如硅、石墨等易破碎和断裂的原靶材都是用加工好的4~5块靶材拼合而成的,用同样大小加工好的金属Mo靶分别替换掉硅以及石墨中的一或两块,就组合成试验所需要的复合靶(图1)。

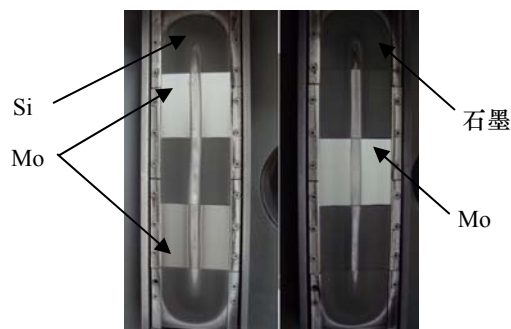


图1 镀膜时采用的组合复合靶
Fig.1 Composite targets of deposition

2 试验过程

试验在中国科学院兰州化学物理研究所润滑中心多功能真空镀膜机SP0806SI(图2)上进行,该仪器在不使用射频等离子体源时相当于一台中频非平衡反应磁控溅射仪,溅射和射频电源频率均为40 Hz,两对孪生靶上所加磁场为非平衡磁场,磁力线可穿过腔体到达转架的基体材料表面。此仪器靶面积和腔体体积比较大,适合模拟工业生产。



图2 实验用多功能真空镀膜机
Fig.2 Multifunctional depositing machine

试验时用复合泵组将本底真空抽至 6.6×10^{-3} Pa,腔体温度加热至200 °C,转架转速设定为30 Hz,通入溅射气体Ar到1.5~1.6 Pa,加负偏压600~800 V清洗衬底表面约半个小时。然后调整偏压到原数值一半,镀非金属过渡层10~5 min。最后同时打开孪生双靶电源,通入反应气体氮气,溅射90~100 min。沉积完成后关闭两对孪生双靶电源和偏压电源并关闭反应气体,令腔体自然冷却至50 °C左右,关闭氮气和复合泵电源。

在试验过程中采用1~2块Mo嵌入非金属硅或石墨靶中,并使其面积比保持在1:3和1:4,这样Mo与Si以及Mo与C的复合靶在通氮气的条件下共溅射沉积出MoSiCN复合薄膜。试验过程中首先在真空流量计控制下将反应气体 N_2 和溅射气体Ar按照不同比例,即 N_2 (99.999%)含量占20%到80%间不同比例通入到溅射室,溅射气压保持在0.3 Pa左右,偏压值为-100 V。

试验主要考察Si掺杂量对MoSiCN综合性能的影响,在前期探索好的参数基础上,重点改变含硅金属靶的电流即通过控制其功率,来掺杂进不同含量的Si^[8]。试验时门靶即石墨靶的功率保持在15 A,

硅靶功率从7.5 A改变到13.5 A并逐渐递增1.5 A以得到不同Si含量的MoSiCN薄膜。

薄膜力学性能中结合力采用压痕法测定，纳米硬度在纳米压痕仪上测量，摩擦因数在国产往复式摩擦试验机上测定，用表面轮廓仪测薄膜厚度，用场发射扫描电镜（FESEMS4800）观察薄膜表面形貌。通过钴靶 K_{α} 射线的X射线衍射方法（Philips X-ray Diffractometer）探测薄膜的结晶状态和晶体结构。材料组分和化学键情况使用X射线光电子能谱（Kratos AXIS ULTRA^{DLD}）得到，因为在空气中暴露过，为了减少数据误差在正式试验之前使用3 keV能量Ar离子对薄膜表面进行了一段时间的刻蚀以去除表层的氧化物。XPS谱图经平滑和扣背底后，使用Casa程序里的高斯-洛伦兹曲线进行了拟合分峰，XPS测试参数如表1所示：

表1 XPS试验参数
Table 1 Parameters of XPS Test

仪器型号	Kratos AXIS ULTRA ^{DLD}
射线源	单色Al的 K_{α}
激发源能量 / eV	1253.6
阳极电压 / KV	15
发射电流 / mA	8
Ar离子能量 / keV	3
轰击时间 / min	6
样品靶流 / μ A	100
窄谱扫描步长 / eV	0.1
宽谱扫描步长 / eV	1.6
真空度 / Pa	10^{-9}

热重分析仪（Thermo-gravimetric/ Differential Thermal Analyzer，型号：Diamond TG/DTA）测量样品的抗氧化性能，升温速率为10 $^{\circ}$ C/min，耐腐蚀性能在盐雾试验箱里进行，中性盐水浓度为5 %，操作规范按腐蚀实验国家标准执行，先用防锈漆将薄膜与不锈钢结合处封起来，以防止盐雾进入，箱体水温保持在35 $^{\circ}$ C，饱和水箱温度47 $^{\circ}$ C，样品表面出现肉眼可见的点状腐蚀斑时即取出记时。

3 结果与讨论

3.1 元素组成

结合EDS和XPS数据对复合薄膜化学组成进

行分析，得到的元素组成曲线如图3和图4所示。在不同含量反应气体的MoSiCN薄膜中，随着氮气含量增加，其他元素含量都在减少，但碳的含量减少最快（图3），这是因为碳氮化物最容易生成的缘故。

随着Si的含量的增加，C和N亦随之减少，而金属钼的含量变化甚微，其总体的分布呈比较均一的状态，无大的起落变化（图4）。这种薄膜中金属钼的含量维持在一个稳定水平，也说明金属钼对复合薄膜所起的作用非常有限。

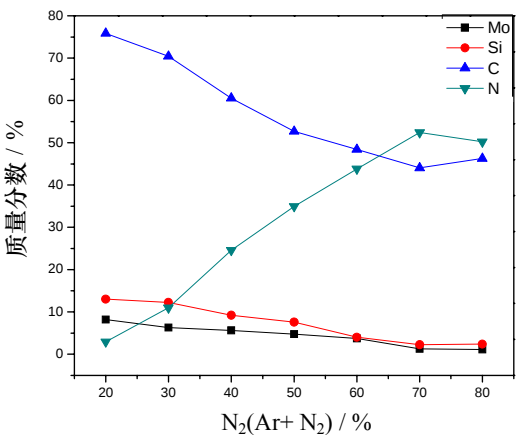


图 3 不同 N₂ 含量对 MoSiCN 薄膜元素组成的影响
Fig.3 The influence of N₂ content on MoSiCN films

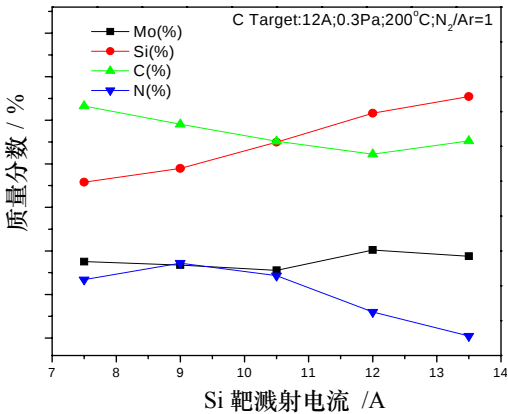


图 4 不同 Si 掺杂量对 MoSiCN 膜元素组成的影响
Fig.4 The influence of Si content on MoSiCN films

3.2 组分与结构

分析Si和C分峰后的光电子能谱图（图5）发现，这种四元复合薄膜主要由 Si_3N_4 、 C_3N_4 、C以及Si与MoC的成分组成，这可以验证纳米晶/非晶结构在体系中的存在。

随着Si靶电流逐步增大，薄膜中Si-Si键成分开

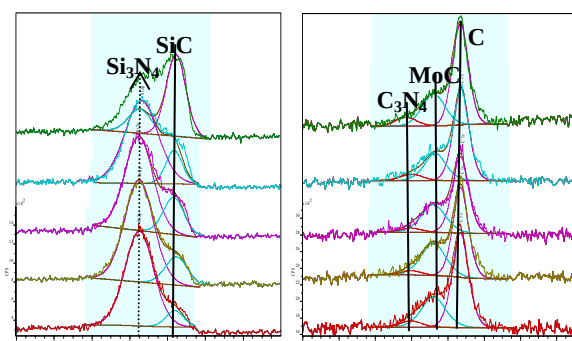


图5 MoSiCN薄膜的光电子能谱拟合图

Fig.5 XPS chats of MoSiCN films

始增多。在Si3p的XPS能谱上,经过用体系中吸附的游离C的284.8 eV谱峰校正后,对制备的MoSiCN的Si分谱用Casa拟合软件分峰处理后,在101.8 eV处分别发现了Si-N键的能谱峰,这说明体系晶界中存在着SiN,但在99.8 eV处出现的峰不能确定是Si-C还是Si-Si键^[11],因为两者键能很接近,但不论何种,都能证明体系中存在大量非晶组分。

在C1s的XPS能谱中发现结合能为285.7 eV、284.8 eV和283.4 eV处的峰对应着纯非晶碳C-N、C-C键和碳钼C-Mo键,与文献[12]报道结果一致。

相对于纯的碳化钼,MoSiCN薄膜中C-Mo键的结合能向高能方向移动了接近0.2 eV,这说明氮原子介入并替代了一部分碳原子,导致微晶氮碳化钼的形成并存在于体系中。当Si靶功率变化时3个峰都不同程度地向高峰方向移动,处在结合能为283.5 eV、284.9 eV和286.0 eV的位置。根据C1s谱上3个峰(对应3个化学键C-Mo、C-C、C-N)的面积,可计算出薄膜中C在3个不同相中的相对原子比。

3.3 薄膜结构

由XRD谱(图6)可以看出所得到的MoSiCN是非晶的薄膜,但MoCN薄膜一般为晶体薄膜,这里的MoSiCN却和SiCN薄膜^[10]比较相似,这说明MoSiCN结构主要由非晶成分组成,虽然在40度左右MoSiCN晶体峰位置有一个不太明显的MoCN峰,这也说明了这种薄膜中间晶体成分确实非常有限,MoSiCN主要以被非晶隔断的微晶体为主要成分组成。再结合表面FESEM微观照片(图7)和光电子能谱图(图5)可判断出,MoSiCN薄膜由MoCN纳米晶粒镶嵌在非晶SiCN基体中,它们形成了一种典型的纳米晶/微晶结构。

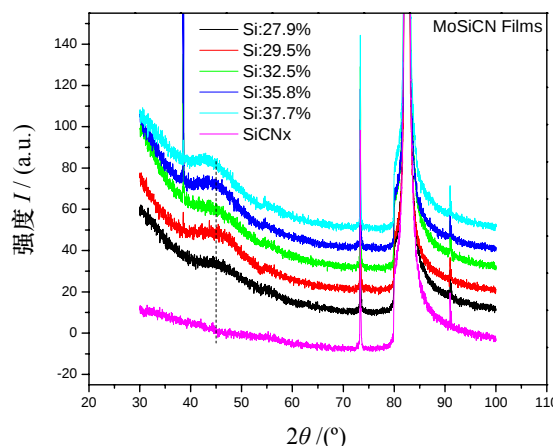


图6 MoSiCN薄膜的XRD图谱

Fig.6 XRD spectrums of MoSiCN films

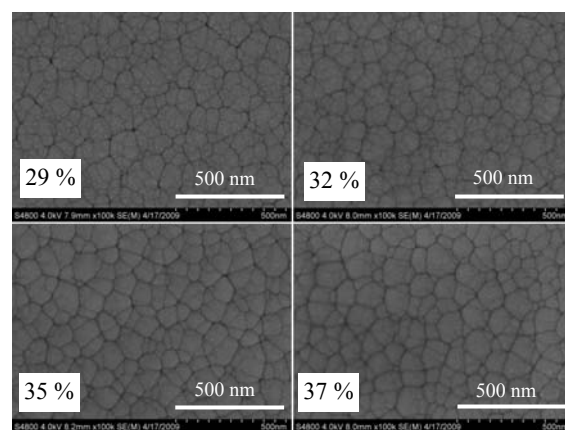


图7 不同Si原子百分含量的MoSiCN表面形貌

Fig.7 FESEM photographs of MoSiCN with different Si contents

3.4 表面形貌

在S4800型场发射扫描电镜上得到放大10万倍的薄膜表面微观照片如图7所示。

通过对不同Si含量下的MoSiCN薄膜的表面形貌进行观察发现,N₂含量为50 %时(场发射扫描电镜FESEM照片显示)随着Si含量增大,薄膜表面变的更致密,孔洞减少界面清晰化。这是因为Si含量的增多直接导致Si₃N₄和部分含量Si以游离方式进入薄膜体系,直接使颗粒细化了。

在制备过程中在SiCN的基础上将金属Mo复合进非金属靶材,从而得到MoSiCN纳米复合薄膜,这两种薄膜的微观表面的差异如图8所示。非晶的SiCN薄膜虽然也比较致密而且孔洞较少,但其界面不甚清晰,从4万倍放大到8万倍的照片中就可以看到SiCN薄膜是由氮化物颗粒中间夹杂着非晶硅或者

碳的小颗粒形成; MoSiCN在掺杂不同原子百分含量的Si之后界面明显的变得清晰, 大小颗粒分布整齐有序, 在Si含量相对大的薄膜中, 晶体间的孔洞明显减少, 晶粒得到了细化。

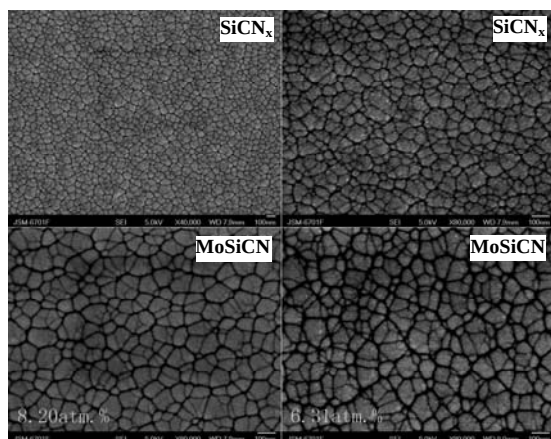


图8 SiCN掺杂Mo后的表面FESEM照片

Fig.8 FESEM photographs of doping Mo SiCN

3.5 沉积速率

在不同的氮分压条件下沉积时的薄膜生长速率减小(见图9), 这是因为多功能真空镀膜机上靶材面积很大, 和氮气接触充分, 当反应气体含量增加时大量的硬质氮化物会附着在靶材的表面(如图1左靶, 三段Si靶本色应为亮白色, 在与C/N共溅射一段时间表面便呈灰色发暗状态), 造成靶中毒从而慢慢失效, 所以沉积速率随着氮气含量增大而减小, 这也可从溅射过程中功率逐渐变小得到证明。

随着 Si 的掺杂量的变化薄膜厚度及相关的沉积速率是先增加后缓慢减小(图10), 这说明沉积

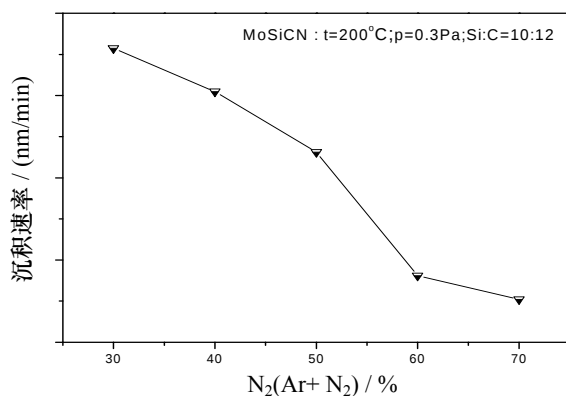


图9 不同 N_2 含量的气体对沉积速率的影响

Fig.9 The effect of different N_2 content on depositing speed

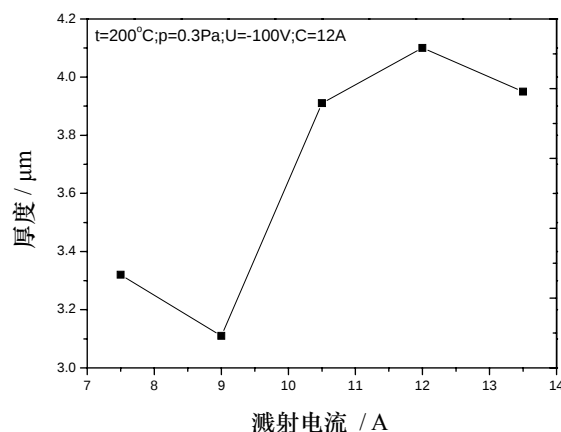


图10 Si靶功率对MoSiCN薄膜沉积速率的影响

Fig.10 The effect of the power of Si target on MoSiCN depositing speed

的MoSiCN薄膜中Si和C的氮化物之间有竞争关系, 过大或者过小的Si含量都不利于MoSiCN薄膜的快速沉积, 最佳沉积电流为12 A。

图11显示经过逐步元素掺杂后膜基结合力得到提高, 虽然碳化氮与不锈钢结合很差, 但硅掺杂有利于增大附着力, 金属钼进入体系后结合力可提高到30 N左右。

3.6 抗氧化性

抗氧化温度越高越利于薄膜的实际工业化使用。热失重测试数据(图12)显示, Si含量在30%以上时, MoSiCN薄膜抗氧化温度均超过了1000℃达到1100℃左右。

3.7 薄膜摩擦因数

不同的反应气体和溅射气体比例下, N_2 含量低的薄膜显示了比较低的摩擦因数。MoSiCN摩擦因数比MoCN低, 但仍比SiCN和CN高, 如图13所示。

这是因为体系中生成了MoCN晶粒的缘故, 非晶薄膜由于其中晶体含量非常有限, 主要由非晶组成, 因而摩擦因数很低。

图13显示合成的四元组分薄膜摩擦因数小于MoCN, 但大于非晶SiCN和CN薄膜。MoSiCN摩擦因数比MoCN低的原因可用图14解释。图14(a)表示MoCN薄膜表面原子的分布, MoCN中原子间两两成键, 且均为化学三键, 结合紧密。而MoSiCN薄膜表面原子中有一部分Si处于非晶状态^[9], 且与C一样游离在晶体颗粒之间, 起到了摩擦润滑的作用, 所以MoSiCN薄膜摩擦因数得到了降低。

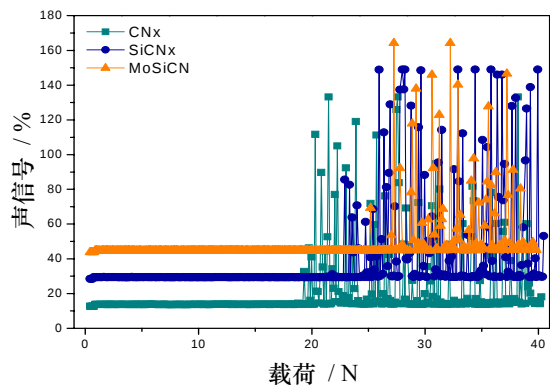


图11 元素掺杂对材料膜基结合力的影响

Fig.11 The influence of element content on adhesion

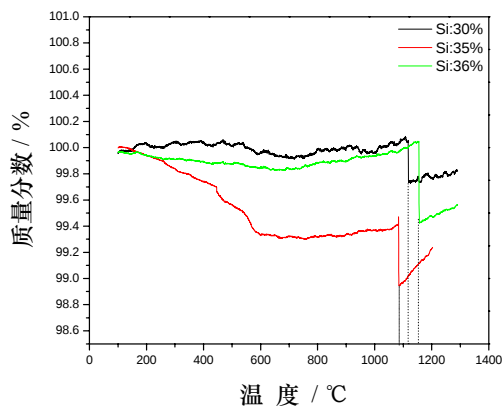


图12 几种不同 Si 含量 MoSiCN 薄膜的抗氧化温度

Fig.12 The effect of Si content on MoSiCN oxidation resistance

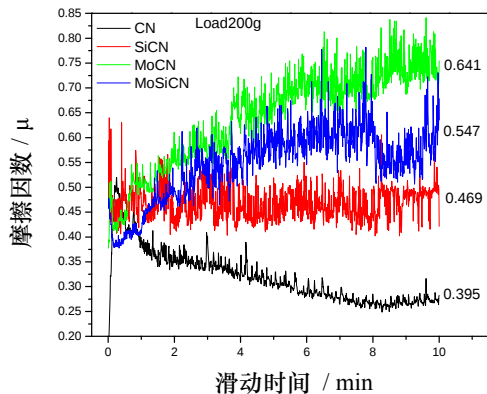


图13 元素掺杂对氮化物薄膜的摩擦因数的影响

Fig.13 The effect of element doping on film friction coefficient

3.8 抗腐蚀性

该测试在盐雾腐蚀箱中连续进行。如图15所示,持续大于200 h,不同氮气偏压下MoSiCN薄膜耐腐蚀性有所差异,但总体良好,尤其是氮气含量适中的情况下3种薄膜耐腐蚀时间均超过150 h,这表明即使在苛刻的工作条件下,这种四元复合薄膜仍有较好的抗腐蚀能力,这非常有利于它的实际应用。

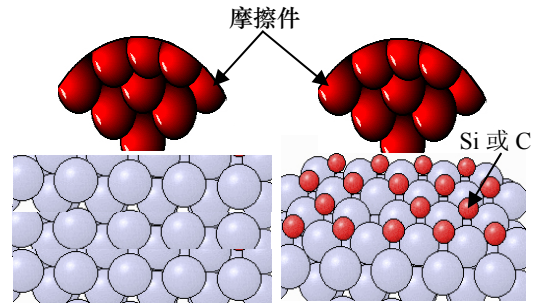


图14 MoSiCN 的摩擦机理图示

Fig.14 Friction mechanics of MoSiCN films

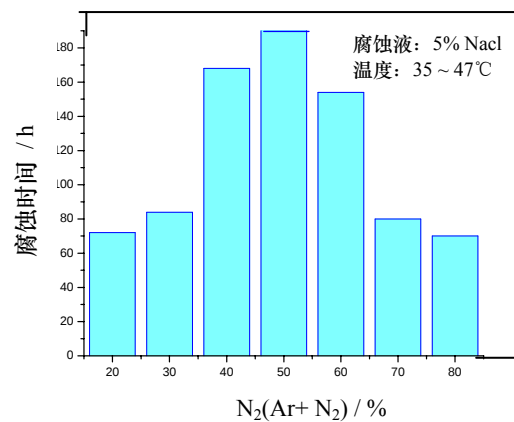


图15 氮含量对 MoSiCN 的抗腐蚀的影响

Fig.15 The influence of N_2 content on MoSiCN corrosion resistance

4 结论

在多功能真空镀膜机上通过条件摸索,在反应温度为200 °C,腔室气压0.3 Pa,衬底偏压-100 V,氮、氩气比例1:1时,通过改变Si靶的溅射功率,沉积出一系列MoSiCN纳米复合薄膜。经过数据总结和分析,得到以下结果:

(1) 在Si靶溅射电流为12A,石墨靶溅射电流15 A时,沉积的薄膜性能较好。场发射扫描电镜照片中薄膜也均匀致密、晶界清晰。

(2) MoSiCN比同等条件下得到的MoC和MoCN晶粒尺寸小,并且晶界上有很多非常微小的颗粒填充在氮化物中间,结合XPS和XRD谱图可认为MoSiCN中形成了由MoCN纳米晶粒镶嵌在非晶SiCN基体中组成的纳米晶/微晶结构。

(3) 合成的四元薄膜维持了MoCN薄膜的硬度,同时由于掺杂进Si之后SiCN陶瓷组分存在薄膜抗氧化与抗腐蚀能力得到很大提高。薄膜抗氧化温

委员：(按姓氏笔划为序，带*者 32 人为常务委员)

万怡灶 马 兴 马世宁* 马欣新* 马胜利* 乌学东 王 为*

王卫泽 王周成 王智慧 王福会* 田修波* 乔培新* 关栋云

刘 阳 刘 莹 刘 敏* 刘宣勇* 刘钧泉 孙 跃 孙冬柏*

孙晓峰 安桂华* 巩运兰 朱旻昊* 朱剑豪 许教明 邢文长

何利民 何柏林 佟晓辉* 冷永祥 吴晓春* 宋忠孝 宋振纶

张 军 张 帆* 张 昭 张 坤* 张 津* 张占平 张永振

张启富* 张胜涛 张烈华 张德元 李 屹 李长久* 李国希

李胜利 李银峯* 李铸国 李慕勤 杨兴宽 杨帮成 汪爱英

肖加余 陈建敏* 陈惠国 陈群志 周惠娣 林 安* 武志毅

竺玉书 范多旺* 金家善 查柏林 赵国鹏* 唐和清* 徐可为*

郭忠诚 顾卡丽* 高 强 黄伟九 高玉魁 黄学文 康光宇

彭道儒 曹小平 曾晓雁* 梁秀兵 程旭东 梅永丰 董仕节*

董汉山 董作敬 赖旻汶* 雷明凯* 谭 俊* 薛 春 魏建军

(谭 俊 供稿)