文章编号：1004-0609(2007)08-1307-06

中频磁控溅射沉积梯度过渡 Cr/CrN/CrNC/CrC 膜的附着性能

牛仕超[1, 2]，余志明[1]，代明江[2]，林松盛[2]，侯惠君[2]，李洪武[2]

(1. 中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083；
2. 广州有色金属研究院 材料表面工程研究所，广州 510651)

摘　要：采用中频磁控溅射结合无灯丝离子源技术沉积梯度 Cr/CrN/CrNC/CrC 膜层，设计两组正交实验对膜层中界面 Cr 层及梯度层沉积的工艺参数对附着性能的影响进行研究。利用扫描电镜(SEM)、电子能谱(EDS)对其表面形貌及梯度成分进行表征；用划痕仪、显微硬度计及洛氏硬度计测评其附着性能，并对比两者测评的有效性。所得最优工艺参数为：梯度层沉积偏压 100 V，中频功率 6.5 kW，真空度 0.6 Pa；Cr 层的沉积时间、离子源电流及中频功率分别为 2 min、4 A 和 6.5 kW。高中频功率及离子辅助沉积 Cr 层能有效提高膜层附着力。
关键词：CrC；中频磁控溅射；离子源；附着力
中图分类号：TG 174.444；TB 43　　　　文献标识码：A

Adhesion of Cr/CrN/CrNC/CrC graded interlayer deposited by MF-magnetron sputtering

NIU Shi-chao[1, 2], YU Zhi-ming[1], DAI Ming-jiang[2], LIN Song-sheng[2], HOU Hui-jun[2], LI Hong-wu[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The Cr/CrN/CrNC/CrC graded interlayer was deposited by MF-magnetron sputtering combined with ion source technique. Two orthogonal experiments were designed to study the relationship between adhesion and processing parameters both for Cr-interface and interlayer. Surface morphology and composition of graded interlayer were characterized by SEM and EDS. The results show that, the optimum deposition parameters for interlayer are −100 V bias voltages, 6.5 kW MF power under pressure of 0.5 Pa; the optimum deposition parameters for Cr layer are deposition time of 2 min, ion resource current of 6 A and MF power of 6.5 kW. The deposition of Cr layer with high MF power and assistance of ion beam can improve the adhesion.
Key words: CrC; mid-frequency magnetron sputtering; ion source; adhesion

采用硬质膜层对工模具的表面进行强硬化处理已进入工业应用研究阶段，而膜层具有良好的附着力是其可实际应用的前提。采用各种梯度过渡层结构可提高厚膜与各类模具钢基底的结合强度[1−2]。工业生产中大部分成分梯度过渡层是采用直流反应磁控溅射制备的，但对于高精密、大面积、镜面级模具采用直流反应磁控溅射时，靶中毒会引发打火现象，使膜层出现麻点，达不到使用要求；且沉积时环境复杂多变，过程难以调控[3]。射频溅射可获得优质膜层，但其靶表面形成电压小，沉积率低[4−5]。采用磁过滤则成膜面积

基金项目：国家科技部资助项目(国科发财字[2005]300 号)
收稿日期：2006-12-26；修订日期：2007-04-30
通讯作者：余志明，教授，博士；电话：0731-8830335; E-mail: Zhiming@csu.edu.cn

有限且效率低。中频磁控溅射(MF-sputtering)工艺过程稳定，可在大范围内进行参数优化以提高沉积速率，沉积优质薄膜。中频磁控溅射已应用于 ZAO[6]、TiO[7]等光学薄膜的制备，有研究者采用中频对靶磁控溅射了多层硬质膜[8−10]。

Cr 的抗氧化能力较强，与钢基底的结合性能好，已作为过渡层应用于 WC[11]及 DLC[12−14]等硬质膜层。本文作者设计了成分梯度 CrC 膜层结构，采用广州有色金属研究院设计的孪生中频磁控溅射结合无灯丝离子源工业型设备进行实验。在前期大量研究的基础上，采用两组正交实验对界面 Cr 层和梯度层的沉积工艺参数对附着性能的影响进行系统研究，对比分析了膜层的划痕和 Rocwell-C 压痕。

1 实验

1.1 实验设计与样品制备

实验在全自动控制镀膜设备 ASM600DMTG 上进行，设备示意图见图 1。设备右边为 TwinMag Ⅱ[15]方形中频孪生磁控溅射靶(MFMS)，左边为两个直流磁控溅射(DCMS)和两个长条状无灯丝离子源(IBS)。炉内采用加热棒进行加热，公自转工件架上施加偏压。沉积过程经过编程由电脑全自动控制。

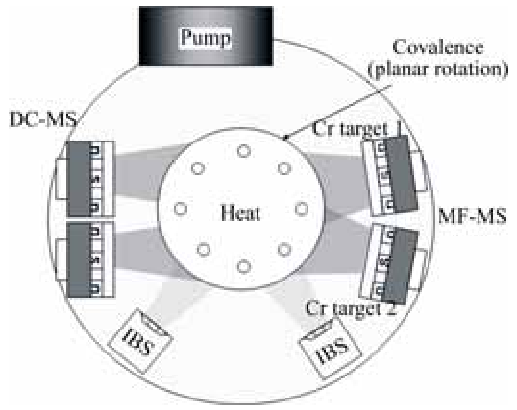

图 1 设备示意图

Fig.1 Schematic of facility

实验用气体为 99.99%的高纯 Ar 气、99.99%的高纯 CH_4 气体和 99.99%的高纯 N_2 气。靶材为矩形金属 Cr。基片采用硅片、大片不锈钢片(15 mm×15 mm)和水磨抛光 Cr12MoV(10 mm×10 mm×10mm)冷作模具钢，经乙醇、丙酮超声清洗烘干。膜层由界面 Cr 层和梯度层两部分组成。针对这两部分，分别设计了界面 Cr 层和梯度层的正交实验，根据前期的研究选取因素水平，表 1 和 2 为因素水平表。实验本底真空为 5×10^{-3} Pa，通入纯 Ar 气至 0.5 Pa 在 800 V 负偏压下对基底进行 Ar 离子清洗 20 min。对梯度层沉积参数进行实验时，Cr 层沉积时间为 3 min、离子源电流为 2 A，中频功率为 6 kW。进行 Cr 层沉积参数实验时，梯度层采用前面实验得到的优化参数进行。梯度过渡结构通过渐进调整反应进气实现：沉积 CrN/CrNC 层时 N_2 气量由 25 mL/min 调至 5 mL/min，沉积时间为 36 min；一定时间后通入 CH_4 气体由 10 mL/min 调至 75 mL/min，沉积时间为 68 min，最终得到 CrN/CrNC/CrC 层。

表 1 过渡层因素水平表

Table 1 Factors and levels of interlayer

Level	Bias voltage/V	MF-sputtering power/kW	Working pressure/Pa
a	100	5.5	0.45
b	120	6.0	0.60
c	150	6.5	0.80

表 2 Cr 界面层因素水平表

Table 2 Factors and levels of Cr-interface

Level	Deposition time/min	Current of ion beam source/A	MF-sputtering power/kW
A	3	2	5.5
B	2	3	6.0
C	1	4	6.5

1.2 测试方法

采用 6JA 光干涉显微镜测量膜层厚度。采用 MD−5 型努氏硬度计测量膜层硬度，载荷为 0.245 N，保载时间为 15 s。

采用 WS−97 涂层附着力划痕实验机进行划痕实验，最大载荷为 100 N，加载速度为 100 N/min，划痕速度为 4 mm/min。同时采用 Rockwell−C 对附着性能进行分级(压力载荷为 1 500 N)[14]，HF1 到 HF4 为附着情况良好，HF5 和 HF6 为膜层失效。

采用 Sirion200 场发射扫描电镜观察膜层形貌，用电子能谱(EDS)线扫描进行膜层梯度成分分析，扫描步长为 20 nm。

2 结果与讨论

2.1 膜层表面和梯度层成分分析

图 2 所示为模具钢上膜层的扫描电镜表面形貌。

可见表面致密均匀，基本上无液滴颗粒。所有镀膜大片不锈钢样品均无麻点出现，表面光洁，呈银色镜面状。图 3 所示为膜层的截面形貌，可见膜层厚度均匀一致，约为 1 μm 厚。采用矩形靶结合无灯丝离子源技术，保证了大面积膜层表面质量及厚度的均匀。

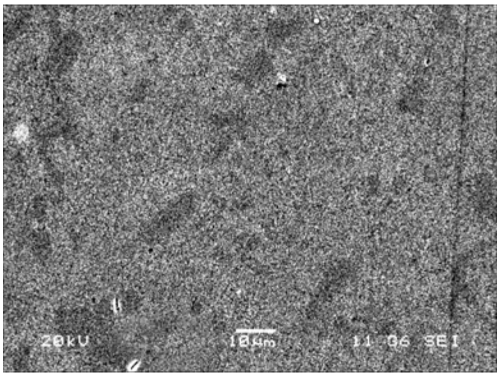

图 2　膜层表面 SEM 形貌

Fig.2　Surface SEM morphology of film

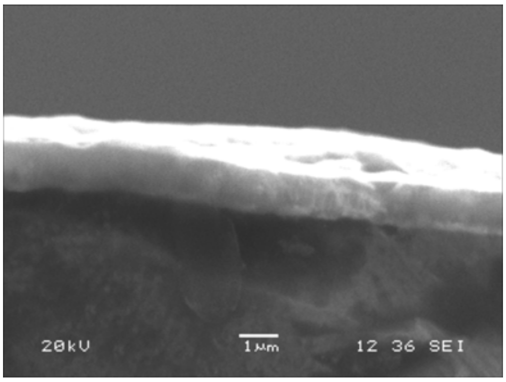

图 3　膜层截面 SEM 形貌

Fig.3　Cross-section SEM morphology of film

图 4 所示为采用电子能谱(EDS)对膜层截面中的 C、Cr、N、Fe 元素进行线扫描的结果。由膜层表面向基底读谱：膜层成分呈渐变分布，C 元素相对强度保持到距表层 0.5 μm 处才开始下降，Cr 元素在 0~1 μm 处相对强度单调上升，Cr 元素与 Fe 元素在基底与膜层边界处相对强度渐变，形成良好的过渡区。谱中金属 Cr 元素的电子能谱强度较非金属的高。如表面 Cr 和 C 键合状态一定，深入膜层则 C 与 Cr 相对强度变化趋势相同。图中距表层 0.5 μm 处 C 强度下降而 Cr 强度升高，Cr 强度升高应归因于来自 CrCN\CrN 中的 Cr。图谱中 N 应处于距表层 0.5~1 μm 之间，由于检测方法所限， EDS 谱中的 N 元素由于不敏感而不易测出。由于 Fe 与 Cr 良好的相溶性，图谱中界面处 Fe 和 Cr 含量渐变，Cr 界面层的沉积有效地提高了附着性能。

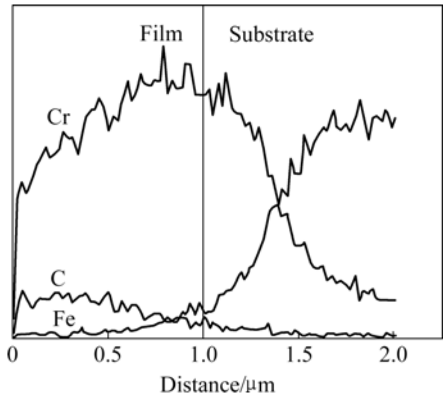

图 4　膜层截面的 EDS 线扫描分析结果

Fig.4　EDS linear scan of film cross-section

2.2　膜层厚度和硬度

表 3 所列为梯度层沉积工艺调整膜层厚度的正交实验结果。膜层厚度在偏压 a 水平的均值最大，为 1.49 μm，c 水平的最低，为 1.44 μm，极差为 0.05；中频功率 c 水平的均值最大，为 1.58 μm，a 水平的最低，为 1.39 μm，极差为 0.18；工作压强 c 水平的均值最大，为 1.58 μm，a 水平的最低，为 1.39 μm，极差为 0.18。中频功率和工作气压对厚度的影响相对显著。采用高中频功率和高工作气压的样品厚度均在 1.5 μm 左右，平均沉积速率为 18 nm/min。Cr 层沉积时间最长仅为 3 min，Cr 层沉积工艺的调整对膜层厚度的影响很小。

表 4 所列为梯度层沉积工艺调整正交实验膜层的努氏硬度(H_k)结果。偏压 b 水平的均值最大，为 15.07 GPa，a 水平的最低，为 13.46 GPa，极差为 1.60；中频功率 c 水平的均值最大，为 14.52 GPa，a 水平的最低，为 13.28 GPa，极差为 1.23；工作压强 c 水平的均值最大，为 14.48 GPa，b 水平的最低，为 13.20 GPa，

表 3　梯度层沉积工艺实验膜层厚度正交分析

Table 3　Orthogonal experiment of film thickness of interlayer

Sample No.	Bias voltage level	MF-sputtering power level	Working pressure level	Thickness/ μm
1	a	a	a	1.35
2	a	b	b	1.35
3	a	c	c	1.76
4	b	a	b	1.35
5	b	b	c	1.49
6	b	c	a	1.49
7	c	a	c	1.49
8	c	b	a	1.35
9	c	c	b	1.49

表 4 梯度层沉积工艺实验硬度正交分析

Table 4 Orthogonal experiment of hardness of interlayer

Sample No.	Bias voltage level	MF-sputtering power level	Working pressure level	Knoop hardness/GPa
1	a	a	a	13.05
2	a	b	b	13.60
3	a	c	c	13.75
4	b	a	b	12.84
5	b	b	c	15.74
6	b	c	a	16.63
7	c	a	c	13.96
8	c	b	a	13.55
9	c	c	b	13.18

极差为 1.27。样品 6 硬度最大，H_k 为 16.63 GPa；样品 1 硬度最小，H_k 为 13.05 GPa。梯度层实验中偏压的调整对硬度影响较大，中频功率影响最小。在界面 Cr 层沉积工艺调整实验中，样品硬度 H_k 稳定分布于 15 GPa 左右，中频功率极差值最大，但仅为 0.76。梯度层沉积工艺的调整对硬度影响较大，Cr 的碳化物硬度高于氮化物，高功率提高掺入 Cr 量且高偏压有助于 Cr—C 键的形成。

2.3 膜层附着性能

表 5 所列为梯度层附着力的正交实验结果。由直观分析可知：偏压 a 水平的均值最大，为 27 N，b 水平的最低，为 22.38 N，极差为 4.61；中频功率 c 水平的均值最大，为 26.31 N，a 水平的最低，为 23.62 N，极差为 2.69；工作压强 b 水平的均值最大，为 25.78 N，a 水平的最低，为 24.14 N，极差为 1.63。比较均值可知，最佳附着力工艺条件为：偏压 a 水平(100 V)，中频功率 c 水平(6.5 kW)，工作气压 b 水平(0.6 Pa)。偏压的极差最大，梯度层的沉积工艺参数中偏压对附着性能的影响最大。

表 6 所列为界面 Cr 层工艺调整实验附着力正交分析结果。样品 14 的附着力最大，为 40.9 N；Cr 层沉积时间 B 水平的均值最大，为 31.41 N，A 水平的最低，为 16.89 N，极差为 14.52；离子源电流 C 水平的均值最大，为 28.27 N，A 水平的最低，为 16.35 N，极差为 11.92；中频功率 C 水平的均值最大，为 25.72 N，B 水平的最低，为 22.04 N，极差为 3.67。最佳工艺参数为：Cr 层的沉积时间 2 min，离子源功率 4 A，中频功率水平 6.5 kW。

表 5 梯度层附着力正交分析

Table 5 Orthogonal experiment of adhesion of interlayer

Sample No.	Bias voltage level	MF-sputtering power level	Working pressure level	Adhesion/N
1	a	a	a	25.00
2	a	b	b	30.40
3	a	c	c	25.60
4	b	a	b	19.73
5	b	b	c	21.30
6	b	c	a	26.13
7	c	a	c	26.13
8	c	b	a	21.30
9	c	c	b	27.20

表 6 界面 Cr 层附着力正交分析结果

Table 6 Orthogonal experiment of adhesion of Cr interface

Sample No.	Deposition time of Cr layer level	Current of ion beam source level	MF sputtering power level	Adhesion/N
10	A	A	A	13.86
11	A	B	B	14.40
12	A	C	C	22.40
13	B	A	B	21.33
14	B	B	C	40.90
15	B	C	A	32.00
16	C	A	C	13.86
17	C	B	A	24.00
18	C	C	B	30.40

由极差值判断，Cr 层沉积的时间影响最显著，其次为辅助离子源电流，中频功率的最小。Cr 层正交实验的极差值远大于梯度层，说明界面的结合状态及结构是附着力的主要决定因素。合适的金属 Cr 层可有效提高膜层附着力。

采用划痕仪的声纳信号表征附着强度时，不可避免地会受到基底表面状况、膜层脆性及外部环境的影响。实验通过扫描电镜分析对比了划痕及压痕的形貌。根据正交分析结果，梯度层沉积工艺中偏压对附着性能的影响最大，真空度的影响最小。图 5 所示为相同中频功率、不同偏压下制备的样品划痕形貌。由图可见，样品 6 最先出现膜层剥落，其次为样品 3；随着载荷增大，3 条划痕均出现膜层裂纹扩展变小。这可能是由于表面的 CrC 是脆性的，载荷增大划痕压头深入膜层，CrN 层承载大部分载荷所致。图 6 所示为对应的 Rockwell-C 压痕。由图可见，样品 9 膜层裂纹扩

展半径最小，压痕圆周界面脱膜最少，根据标准分级为 HF3，样品 3 和 6 均为 HF4，但可明显看出样品 3 的裂纹扩展半径较小些。由划痕和压痕对比，它们对附着性能的判断与正交分析结果一致。梯度层沉积工艺对附着性能的影响较小。

图 7 所示为离子源电流相同、不同 Cr 层沉积时间的 3 个样品 12、15、18 的划痕形貌。由图可见，样品 15 膜层末脱落的痕迹最长，而样品 12 的最短且其膜层脱落扩展明显大于另外两个样品。可见，太薄的 Cr 层不利于改善附着性能。图中仍出现了裂纹收缩的现象。图 7 中 3 条划痕的差异较图 5 的大，表明 Cr 层沉积对附着性能的影响较大。

由于 Cr 层沉积时间与离子源功率极差值较大，图 8 比较了同离子源电流、不同 Cr 层沉积时间下制备的样品 12、15、18 的压痕形貌。由图可明显地看出附着性能的差异，样品 15 分级为 HF2，样品 18 为 HF3，样品 12 为 HF5。厚金属层会恶化附着性能，而高功率离子源电流辅助沉积则可改善其附着性能。由压痕可知，Cr 层沉积时间与离子源电流仍为影响附着性能的主要因素，但最优结果为样品 15，与正交分析和划痕结果不同。这种差异的出现可能与两种测试方法有相关，划痕在划动过程中存在动运，对于应用中的滑动部件，其结果与膜层摩擦因数等相关；而压痕则由上往下压，对应冲压部件，其结果更多依赖于膜层的脆性。在实际研究中可根据实验情况选择测评方法。与划痕的对比相同，图 8 中 Cr 层实验的压痕差异较明显，进一步证明 Cr 层工艺调整对膜层附着性能影响显著。

3　结论

1) 采用孪生中频磁控溅射结合无灯丝离子源可沉积得到大面积优质梯度过渡 Cr/CrN/CrNC/CrC 膜层。

2) 膜层附着性能较好的优化工艺参数为：界面

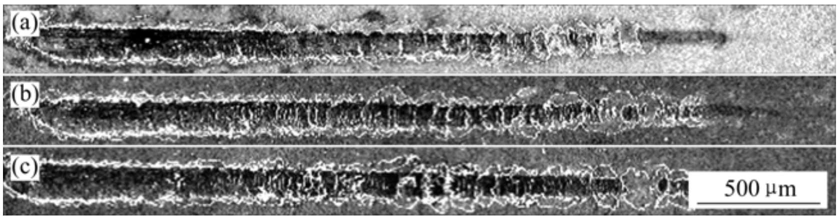

图 5　梯度层沉积工艺实验划痕微观形貌

Fig.5　Scratch morphologies of sample 3 (a), sample 6 (b) and sample 9 (c)

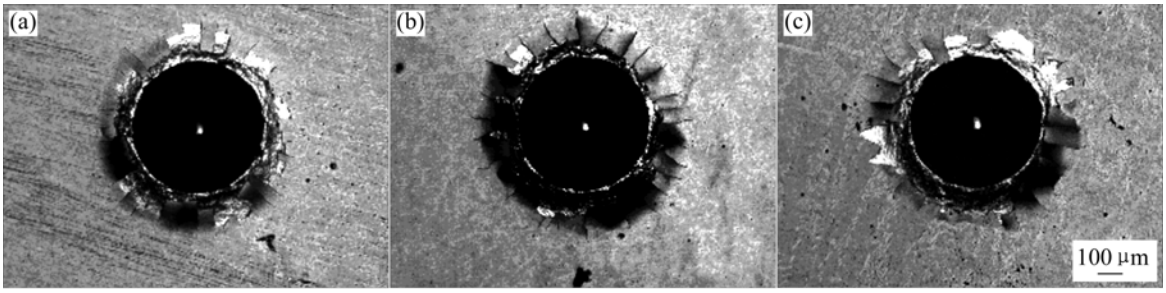

图 6　梯度层沉积工艺实验洛氏压痕形貌

Fig.6　Morphologies of samples after Rockwell-C test on interlayer experiment: (a) Sample 3; (b) Sample 6; (c) Sample 9

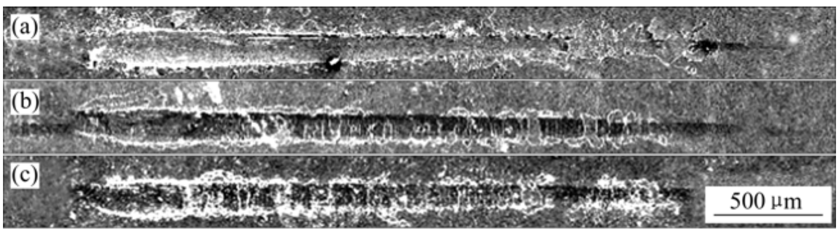

图 7　界面 Cr 层工艺调整实验划痕微观形貌

Fig.7　Scratch morphologies of sample 12 (a), sample 15 (b) and sample 18 (c)

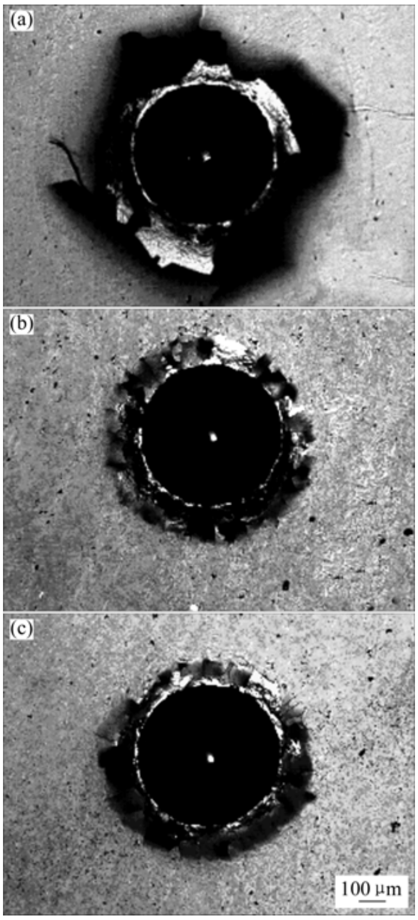

图 8　界面 Cr 层沉积工艺实验洛氏压痕形貌

Fig.8 Morphologies of samples after Rockwell-C test on Cr interface experiment: (a) Sample 12; (b) Sample 15; (c) Sample 18

Cr 层沉积时间 2 min，离子源电流 4 A，中频功率 6.5 kW；梯度层沉积偏压 100 V，中频功率 6.5 kW，真空度 0.6 Pa。

3) 在所选范围内，界面层沉积工艺的调整对附着性能的影响较梯度层沉积工艺的调整显著，适当厚度的金属层和离子源辅助沉积能有效提高附着力。梯度层沉积工艺调整可优化膜层力学性能。

REFERENCES

[1] Kao W H, Su Y L, Yao S H. Tribological property and drilling application of Ti-C: H and Cr-C: H coating on high-speed steel substrates[J]. Vacuum, 2006, 80(6): 604−614.

[2] Bewilogua K, Cooper C V, Spepecht C, Schröder J, Wittorf R, Grischke M. Effect of target material on deposition on deposition and properties of metal-containing DLC (Me-DLC) coatings[J]. Surface and Coating Technology, 2000, 132(2/3): 275−283.

[3] Guillén C, Herrero J. High conductivity and transparent ZnO:Al films prepared at low temperature by DC and MF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(2): 640−643.

[4] Cebulla R, Wendt R, Ellmer K. Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties[J]. J Appl Phys, 1998, 83(2): 1087−1095.

[5] Chitra A, Oliver K, Gunnar S, Hilde S, Jürgen H, Bernd R. Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications[J]. Thin Solid Film, 2003, 442(1/2): 167−172.

[6] Hong R J, Helming K, Jiang X, Sittinger V, Pflug A. Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2004, 226(4): 378−386.

[7] Ohno S, Sato D, Kon M, Song P K, Yoshikawa M, Suzuki K, Frach P, Shigesato Y. Plasma emission control of reactive sputtering process in mid-frequency mode with dual cathodes to deposit photo catalytic TiO_2 films[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2): 207−212.

[8] 于　翔, 王成彪, 刘　阳, 于德洋. 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.
YU Xiang, WANG Cheng-biao, LIU Yang, YU De-yang. TiN/Ti multilayer films synthesized by mid-frequency dual-magnetron sputtering[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(6): 662−666.

[9] 于　翔, 王成彪, 刘　阳, 于德洋. 中频对靶磁控溅射制备含铬类金刚石薄膜[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(2): 27−30.
YU Xiang, WANG Cheng-biao, LIU Yang, YU De-yang. Investigation on Cr-doped diamond-like carbon films prepared by mid-frequency dual-magnetron sputtering[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(2): 27−30.

[10] 马胜歌, 吴宇峰, 耿　漫. 中频孪生靶非平衡磁控溅射制备 Ti/TiN/Ti(N, C)黑色硬质膜[J]. 真空与低温, 2006, 12(1): 15−22.
MA Sheng-ge, WU Yu-feng, GENG Man. Black hard films Ti/TiN/Ti(N, C) deposited by MF unbalanced twin target manetron sputtering[J]. Vacuum & Cryogenics, 2006, 12(1): 15−22.

[11] Strondl C, Carvalho N M, De Hosson J Th M, van der Kolk G J. Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2/3): 288−293.

[12] Singh V, Palshin V, Tittsworth R C, Meletis E I. Local structure of composite Cr-containing diamond-like carbon thin films[J]. Carbon, 2006, 44(7): 1280−1286.

[13] Chen C C, Hong F C N. Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel[J]. Applied Surface Science, 2005, 243(1/4): 296−303.

[14] Singh V, Jiang J C, Meletis E I. Cr-diamond like carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties[J]. Thin Solid Film, 2005, 489(1/2): 150−158.

[15] Heister U, Krempel-Hesse J, Szczyrbowski J, Teschner G, Bruch J, Bräuer G. TwinMag Ⅱ: Improving an advanced sputtering tool[J]. Vacuum, 2000, 59(2/3): 424−430.

(编辑　袁赛前)