# 氮气流量、基体温度对反应溅射(Ti,Al)N 成膜影响

**刘** 昕,余志明,尹登峰,苏伟涛,杨 莉 (中南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

摘 要:采用反应直流磁控溅射的方法,通过控制基体温度和  $N_2$ /Ar 流量比,在 WC-6 %Co 基体表面上成功地制备了(Ti,Al)N 薄膜。 用 AFM、XRD、显微硬度测试仪对薄膜的显微形貌、成分、显微硬度进行了测试。结果表明,在  $N_2$ /Ar 流量比较低时薄膜存在明显的 (Ti,Al)N 的(111)织构,随着  $N_2$ /Ar 流量比的增大,这种(111)织构逐渐变弱,薄膜显微形貌发生较明显的变化,显微硬度也随之变 化;  $N_2$ /Ar 流量比超过某一门槛值时不能生成(Ti,Al)N;在一定范围内(250~400),温度对薄膜质量的影响不是很明显。 关键词:(Ti,Al)N; 直流磁控溅射;显微形貌;织构

中图分类号: 0484 文献标识码: A 文章编号: 0253 - 6099(2004) 05 - 0080 - 03

# Effects of N<sub>2</sub> Flow Rate and Substrate Temperature on (Ti, Al) N Films Deposited by Reactive Sputtering

LIU Xin, YU Zhi-ming, YIN Deng-feng, SU Wei-tao, YANG Li

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract : The (Ti , Al) N films were deposited on WC-6 %Co carbide using reactive magnetron sputtering technique by corr trolling substrate temperature and  $N_2$ / Ar flow ratio. Morphologies , composition and micro-hardness of fims have been analyzed with AFM , XRD and micro-hardness detector. Results show that the film has apparent (Ti , Al) N (111) texture under the condition of low  $N_2$ / Ar flow ratio. And with the increase in  $N_2$ / Ar flow ratio , such (111) texture will gradually weaken resulting in a significant change in the microstructure of film and some change in micro-hardness. But (Ti , Al) N film can not be developed as the  $N_2$ / Ar flow ratio increases over a certain critical value. It is found that the substrate temperature has no significant impact on such film qualities at the range of 250 to 400

Key words: (Ti, Al)N; D C magnetron sputtering; microstructure; texture

TIN 作为一种超硬涂层,由于其高硬度、低摩擦系数和优良的耐腐蚀性能,从 20 世纪 80 年代以来一直引人关注而倍受青睐,被广泛应用于机械、石油、化工、电力以及航空航天等领域<sup>[1]</sup>。但是,TIN 高温抗氧化性差极大地限制了其应用。工作温度高于 500 时, TIN 镀层会迅速氧化,在镀层表面生成附着力差且是脆性的红金石结构的 TiO<sub>2</sub> 氧化层。该氧化层会迅速降低镀层对基体的保护作用<sup>[2~3]</sup>,并且随着温度升高, TIN 镀层的氧化速率不断迅速增加。

用 AI 原子部分替代 Ti 原子,获得 TiAIN 镀层,使 得镀层的抗氧化温度从 600 上升到 800 <sup>[4]</sup>。这主 要是由于当 (Ti,AI) N 薄膜在 AI 含量足够高 (大于 0.25%)及在高温时,(Ti,AI) N 薄膜内的 AI 向氧化膜/ 气体界面扩散并与氧反应生成 AI<sub>3</sub>O<sub>2</sub>,以及氧向氧化膜 /氮化膜界面扩散并与 Ti 反应生成 TiO<sub>2</sub>,这样形成的  $Al_{3}O_{2}/TiO_{2}/(Ti,Al)N的分层结构,由于形成了致密的$  $附着力很好的 <math>Al_{3}O_{2}$ 薄膜对氧向氧化膜/氮化膜界面 扩散起到阻碍作用,从而阻止了氮化膜的进一步氧化, 提高了(Ti,Al)N薄膜的抗氧化温度<sup>[5]</sup>。目前有不少关 于(Ti,Al)N薄膜的研究报道,但是用直流磁控溅射的方 法做  $N_{2}$ 流量和基体温度对(Ti,Al)N薄膜织构影响的研 究还比较少。本工作的目的就是采用直流反应磁控溅 射的方法制备(Ti,Al)N纳米薄膜,并通过原子力显微 镜(AFM)、X射线衍射仪(XRD)、显微硬度测试仪等设备 研究溅射工艺,特别是  $N_{2}$ 流量、基体温度对(Ti,Al)N薄 膜织构、质量的影响。

## 1 试验材料与试验方法

 1.1 试验材料 试验采用的基体为湖南银洲有色高技术有限公司 生产的 YG6(WC-6 %Co)硬质合金,尺寸规格为 7.5 mm x7.5 mm x3.0 mm。靶材为原子比为 1 1 的 TiAl 合 金靶。工作气体为纯度 99.999 %的氩气,反应气体为 纯度 99.999 %的氮气。

#### 1.2 试验设备

试验采用的镀膜设备为国产 CSU550 型超高真 空磁控溅射多功能镀膜机,设备示意图见图 1。衍射 仪为 XD98 型粉末 X 射线衍射仪。原子力显微镜为俄 国 NT - MDT 公司制造的 Solver P47 型 SPM。显微硬度 (HV0.01)测试采用 HMV2 型显微硬度测试仪,载荷为 0.09807 N。



#### 1.3 试验方法

本次试验采用直流磁控溅射的方法在 WC-6 % Co 基体表面沉积 (Ti,Al) N 薄膜。靶材和基体的间距为 65 mm,Ar 气流量固定为 8 sccm (标准态下每分钟立方 厘米),N<sub>2</sub> 流量控制在 0 ~ 8 sccm 之间,基体温度控制 在 250 ~ 400 之间。背底真空为 1 × 10<sup>-4</sup> Pa。工作气 压为 1 Pa。沉积时间为 60 min。其它工艺参数设置见 表 1。样品预处理:抛光至镜面后用丙酮和去离子水 进行超声波清洗,并在沉积之前采用离子溅射清洗 15 min。

表 1	试验工艺参数
-L-C I	

样品编号	N <sub>2</sub> 流量/sccm	沉积温度/
1	2	350
2	4	350
3	6	350
4	6	250
5	6	300
6	6	400
7	8	350

# 2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为不同氮气流量的 1、2、3 号样品的 XRD 谱。

2 37 的衍射峰为(Ti,Al)N的(111)面的衍射峰,2 44 的衍射峰为(Ti,Al)N的(200)面的衍射峰。这说明 采用磁控溅射的方法成功的制备了(Ti,Al)N。比较衍 射峰的位置,发现薄膜试样的(111)面衍射峰和(200) 面衍射峰与(Ti,Al)N标准粉末试样的(111)面衍射峰和(200) 闭衍射峰相比,2 值偏低( 0.39,这可能一 方面是由于测量中存在着一定误差;另一方面可能是 由于薄膜试样中的原子半径较大的 Ti 原子较多的占 据了原子半径较小的 AI 原子的正常点阵位置,造成晶 胞点阵常数变大,面间距增加。图 2 中还可看出, (111)面衍射峰的半高宽比较宽,这说明晶粒为纳米级 晶粒。



图 2 不同 N<sub>2</sub> 流量下沉积的 (Ti, Al) N 的 X 射线衍射谱

图 2 中 1、2、3 号样品的 I(111)/ I(200) 比值存在明显 差异、表明薄膜中存在着择优取向的明显变化。将薄 膜试样的  $I_{(111)} / I_{(200)}$  值, 与 PDF 卡中粉末试样的 I(111)/I(200) 比值进行比较,可以定性的描述这种薄膜 中的织构。表 2 给出了实测的 I(111) / I(200) 比值。从中 可以看出, I(111)/ I(200)的比值明显高于标准样品,表明 本试验条件下,(Ti,Al)N薄膜中均存在(111)织构,并 随着 N<sub>2</sub> 流量的升高,(111)织构逐渐减弱。这可能是 由于在非平衡生长时,生长速度越大,薄膜的生长条件 越偏离平衡生长 ,薄膜已有的择优取向则会越明显 ;反 之,则薄膜的生长越趋近于平衡生长,择优取向减弱。  $N_2$  流量的改变,影响了 Ar 的分压,影响了薄膜的平衡 生长,影响了薄膜的择优取向。Ar 作为工作气体对溅 射速率以及薄膜的质量都具有很大的影响:虽然 Ar 的 流量不变,但它的分压会随着 N2 流量的变化而发生变 化。当 N<sub>2</sub> 流量增大而总气压保持不变时, Ar 的分压 减小。虽然活性气体分压增大,有利于化合物的形成, 但与此同时沉积速度减慢了。所以在这种非平衡反应 溅射过程中,当 N<sub>2</sub> 流量由 2 sccm 变到 4 sccm 时,溅射 速率减慢,薄膜的生长速度减慢,薄膜的已有的(111) 织构减弱。对于 7 号样,当 N<sub>2</sub> 流量增大到 8 sccm 时, 反应就很难进行,出现了多次断弧现象。这可能是由 于当 Ar 的分压减小到一临界值时,使自持放电难以进 行,甚至出现断弧现象,从而难以形成(Ti,Al)N 薄 膜<sup>[6]</sup>。

表 2 薄膜样品的 I(111)/ I(200) 值与标准粉末样品 I(111)/ I(200) 值的对比

样品编号	薄膜 I <sub>(111)</sub> / I <sub>(200)</sub>	PDF卡中 I (111)/ I (200)
1	5.27	1.24
2	2.69	1.24
3	1.51	1.24
4	1.55	1.24
5	1.43	1.24
6	1.32	1.24

#### 2.2 显微硬度分析

其它沉积条件相同,而 $N_2$ 流量不同的1、2、3 号样 品的显微硬度值的变化见图3。显微硬度值的大小因 与载荷有密切关系。由于载荷过大,膜层太薄,导致基 体对膜层硬度影响较大,显微硬度值整体偏低。在 Wuhrer等人<sup>[3]</sup>做的镀层显微硬度测试中,使用较小载 荷(0.01961 N)和较大载荷(0.09807 N)测得的显微硬 度值相差很大(一般可达1000 以上),但显微硬度值的 变化趋势是一定的。由图3可看出显微硬度的变化趋 势:随着 $N_2$ 流量的增加,样品的显微硬度值先是增加, 然后再减小,在 $N_2$ 流量为4 sccm 时硬度值最高。



图 3 不同 N<sub>2</sub> 流量下沉积的(Ti ,Al) N 的显微硬度值 2.3 温度分析

对 N<sub>2</sub> 流量相同,但沉积温度不同的 3、4、5、6 号样 品,它们的 N<sub>2</sub> 流量均为 6 sccm,沉积温度分别为 350、 250、300、400 。从表 2 可以看出它们的沉积温度对 织构的影响不明显,它们的  $I_{(111)} / I_{(200)}$ 相差不大;并且 从图 4 看出它们的显微硬度值也差别不大,基本在 1 000~1 100 之间。可以判定在 250~400 之间温度 对沉积(Ti,Al)N 质量的影响不明显。



图 4 不同温度下沉积的(Ti,Al)N的显微硬度值

2.4 AFM 分析

用 AFM 对试验样品的显微形貌进行了观察。图 5 是 N<sub>2</sub> 流量为 2 sccm 和 4 sccm 下沉积薄膜的 AFM 照 片。从图 5 中可以看出,薄膜为明显的柱状晶生长;晶 粒分布比较均匀、致密;另外晶粒比较细小(80 nm 左 右)。相对 2 号样品,1 号样品的晶粒更加细小,这与 图 2 中 1 号样品的衍射峰半高宽较宽所反应的晶粒较 小的结果相一致。2 号样品相对较平整,晶粒的垂直 高度差别不大只有 50 nm 左右,而 1 号样品的晶粒的 垂直高度差则在 60 nm 以上。图 5 中出现的沟壑,可 能是由于基体本身存在细微缺陷所致。当 N<sub>2</sub> 流量为 2,4,6 sccm 时,它们的表面粗糙度分别为 9.125, 7.666,8.666 nm。



图 5 1、2 号样品的 AFM 照片

可以看出,1、2、3 号样品表面粗糙度随 $N_2$ 流量的 变化与它们显微硬度随 $N_2$ 流量的变化相似,在 $N_2$ 流 量为4 sccm时,显微硬度值最高、表面粗糙度最低。

# 3 结 论

采用反应直流磁控溅射可以在 WC-6 % Co 基体上 成功地制备 Ti<sub>3</sub>AlN 薄膜。在 N<sub>2</sub>/Ar 流量比较低时薄膜 存在明显的(Ti,Al)N 的(111)织构,随着 N<sub>2</sub>/Ar 流量比 的增大,这种(111)织构逐渐变弱;同时薄膜显微形貌 和表面粗糙度也发生较明显的变化,随着N<sub>2</sub>/Ar流量 (下转第 85 页) J/mol<sup>[4]</sup>。代入式(1)可得:

$$D = 4.4 \times 10^{-5} e^{-\frac{34.1 \times 10}{T}}$$
(5)

将式(5)代入式(4)可得出在 900 和 720 扩散 1 h 后 Ni 元素的浓度分布情况,如图 4 和图 5 所示。由此可 以看出,在 900 时,界面上有宽度大约为 1 μm 的扩 散区,而在 720 保温 1 h 条件下,界面上扩散区的宽 度只有 0.1 μm。



## 3 讨 论

从实验结果来看,涂层界面附近 AI 的含量极少。

(上接第 82 页)

比的增大,薄膜颗粒和表面粗糙度先由大变小,再略有 变大;显微硬度也随之发生由小变大,再略有减小的变 化;在 N<sub>2</sub>/Ar 流量比为 1/2 时,薄膜的显微硬度值最 高,薄膜的质量最佳。当 N<sub>2</sub>/Ar 比达到 1 1 时不能成 功的制备出(Ti,AI)N 薄膜。在一定范围内(250~400

),温度对薄膜质量的影响不是很明显。

#### 参考文献:

[1] 丁 晖,刘 颂,陈可炜. (Ti,Al)N 镀层的结构及氧化行为[J].
 沈阳工业大学学报,2001,23(1):4-6.

Fe 与 Ni 的浓度分布表明在界面附近有宽度大约为 20 µm的过渡区并呈冶金结合。界面附近 Ni/Fe 浓度分 布曲线存在一明显的台阶:在靠近基体端变化较陡.靠 近涂层端则变化平缓。另一方面,扩散理论分析表明, 保温1h条件下,Ni/Fe界面有宽度大约为1 在 900 µm的理论扩散区。而在 720 保温 1 h 条件下,界面 上只有宽度大约为 0.1 µm 的理论扩散区。实验结果 和扩散理论分析结果差别很大,而且界面附近 Ni/Fe 浓度分布曲线存在一明显的台阶,与理论分布曲线不 符。这一现象可以解释为:喷涂 Ni-Al 混合层后,在 H。 气氛下将试件加热至 720 保温 5 min,引发了 Ni-Al 的放热反应,从而形成了局部的高温和冶金结合层。 可见、涂层界面的结合并非纯扩散所致、界面局部非平 衡多元体系的演变可能是产生涂层冶金结合的主要 原因。

# 4 结 论

 1) 界面附近有宽度大约为 20 µm 的过渡区并呈 冶金结合,界面附近 Ni/ Fe 浓度分布曲线存在一明显 的台阶。

 2)涂层界面的结合并非纯扩散所致,界面局部非 平衡多元体系的演变可能是产生涂层冶金结合的主要 原因。

#### 参考文献:

- [1] 邱长军,樊湘芳,刘瑞林. Ni-Al 喷涂层反应烧结时界面结构的择 优演变[J].材料导报,2001,15(4):65-66.
- [2] 樊湘芳,邱长军,刘瑞林. Ni-Al 喷涂层反应烧结的组织演变与结 合机制[J]. 材料科学与工艺, 2002,10(2):183-185.
- [3] Duszczyk J , Zhou J. In situ reactive synthesis of the Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound and subsequent diffusion bonding with different steels for surface coating[J]. Mater Sci, 1999, 34:3937 ~ 3950.
- [4] 赵 品,谢辅洲,孙振国. 材料科学基础[M]. 黑龙江:哈尔滨工 业大学出版社,2002
- Wahlstrom U, Hultman L, Sundgren J E, et al. Thin Solid Films, 1993 (235) :62.
- [3] Wuhrer R, Yeung W Y, Philips M R, et al. Thin Solid Films, 1996 (290) :339.
- [4] PalDey S, Deevi S C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (TiAl) N: a review[J]. Materials Science Engineering, 2003, A342:58 -79.
- [5] Joshi A , Hu H S. Oxidation behavior of titanium aluminum nitrides[J].
  Wurf Coat Technol , 1995 ,76:499 507.
- [6] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京:冶金工业出 版社,1999.