

# 氮对溅射TiC膜在钢基体上 附着力的影响

戚震中 王玉琦 姚伟国 贾俊辉 朱勇

(中国科学院固体物理研究所, 合肥)

**【摘要】**作者研究了溅射过程中在辉光等离子体内导入氮对溅射TiC膜在钢基体上附着力的影响。采用自制划痕仪测定了膜的附着力, 并用俄歇谱仪研究了膜与基体的界面。结果表明, 反应气体  $N_2$  能够促使形成一个渐变的过渡界面, 从而改善了TiC膜在钢基体上的附着力。本文还讨论了辉光等离子体与基体表面的相互作用。

## The Influence of Nitrogen on the Adhesion of TiC Coating Sputtered on Steel Substrate

Qi Zhengzhong Wang Yuqi Yao Weiguo Jia Junhui Zhu Yong

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei)

**【Abstract】** Introducing nitrogen into glow discharge plasma during deposition process to improve the adhesion of sputtered TiC coating to steel substrate was investigated. The adhesion strength was measured by both scratch method and indentation test. The interface composition was determined by means of Auger spectro-scope. The results show that the reactive gas  $N_2$  increases the adhesion of TiC coating to steel substrate, because of a graded interface existing between coating and substrate. The interaction of discharge plasma with the surface of substrate was discussed.

### 一、前言

近年来, 溅射镀膜作为各类表面防护膜已获得广泛的应用。TiC溅射膜因其良好的

耐磨性及高的硬度 ( $HV > 2000$ ) 而被用于提高冲模和切削刀具的使用寿命<sup>[1~3]</sup>。

薄膜在基体上的附着力是镀覆表面膜工件使用时的一个重要性能。由于薄膜材料与基体材料两者的晶格常数、热膨胀系数、硬

度及导热率等有很大的差别,因而会造成界面处的高应力状态。这种高应力状态致使薄膜与基体的附着力下降。为了降低这类界面应力,在溅射过程中导入反应气体,诸如 $N_2$ 和 $O_2$ ,将展宽界面过渡层,由它来分担界面应力,从而提高附着力〔4、5〕。本文报导了导入 $N_2$ 对溅射TiC膜的附着力、界面状态等的影响。

## 二、试验过程

溅射过程是在JS-450Ⅱ型三极溅射装置中进行。一对钨丝作为第三极产生热电子促进工作气体离化。采用粉末烧结的TiC作为溅射靶材,直径为 $\phi 180$ mm,工作气体为99.99%的纯氩和99.95%的氮。溅射过程的主要参数如下:靶电压为-1500V;离子流为0.4~0.6A;偏压为-100~-200V;靶距为60mm;基体温度为280~300℃;沉积速率(定义为膜厚/时间)为500nm/h; $N_2$ 导入量为Ar的20%。

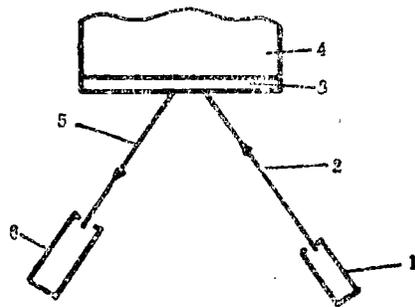


图1 荧光测厚示意图

1— $Pu_{239}$ 源; 2— $\gamma$ 射线; 3—膜; 4—基体;  
5—特征X-荧光光谱; 6—计数器

采用称重法和X-射线荧光法测量膜厚,后者是以 $Pu_{239}$ 为放射源, $\gamma$ -射线由放射源射到试样表面,使其激发产生特征X-光荧光,并为计数器搜集和计数(见图1)。薄膜的存在使基体产生的特征X-光荧光的强度降低,其降低的程度与膜厚有

关。对Fe基体而言 $I_{(Fe)}$ 与膜厚的关系为:

$$I_{(Fe)} = I_{0(Fe)} \cdot e^{-\alpha d} \dots \dots (1)$$

这里 $I_{0(Fe)}$ 是没有镀膜时Fe基体的特征谱强, $d$ 是薄膜厚度, $\alpha$ 是薄膜吸收系数。

附着力是用自行研制的BF-1型薄膜附着力测定仪测定。金刚石压头的尖端半径为0.1mm,顶角锥度为 $90^\circ$ 。在加载的支梁上贴有电阻应变片,以监测划痕时摩擦力的变化。同时用压痕法测量附着力以作对比,其结果是一致的〔6〕。

膜的组分及界面组分均由俄歇谱仪测定(仪器为法国Riber LAS 600),相结构用X-射线衍射仪(Philips PW 1700,Cu K $\alpha$ 靶)测定。

## 三、试验结果

### 1. 相结构

以Ar为工作气体溅射所得TiC膜的X-射线衍射峰如图2所示,其择优取向面为(220)面。当工作气体Ar中掺入20% $N_2$ 时,衍射图中除TiC外还有少量TiN以及Ti(CN)的衍射峰。

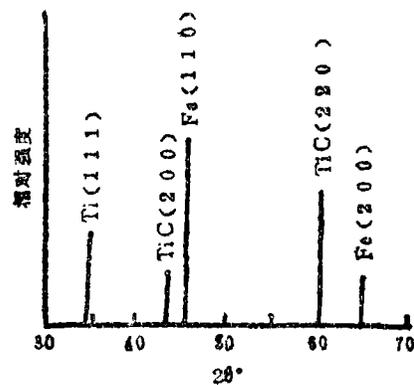


图2 钢基体上沉积溅射TiC膜的X-射线衍射谱图(Cu K $\alpha$ )

### 2. 附着力测定

用划痕法与压痕法测定了TiC膜的附着

力。图3所示为临界载荷下的表面形貌。用划痕法可通过下式计算附着强度 $\tau$

$$\tau = kP_0^{1/2}P^{1/2}\pi^{-1/2}R^{-1} \dots\dots (2)$$

此处 $P_0$ 是基体硬度,  $P$ 是临界载荷,  $R$ 是压头尖端半径,  $k$ 是常数。

压痕法是将金刚石压头在载荷下压入试样表面, 此时由于基体变形使界面处的张应力升高, 而在压痕周围形成凸起边缘。在某一压力下, 当界面张应力超过膜的附着强度时, 膜从基体上剥离, 形成如图4所示的形貌, 该压力称为临界载荷。根据内缘(金刚石压痕直径)与外缘(膜剥离的边界)的直径 $a$ 和 $b$ 及平板弯曲理论, 可以算出其最大应变 $\epsilon_0$ 〔6〕, 由 $\epsilon_0$ 和基体材料的剪切模量可算出最大界面应力, 即膜的附着强度。表1列出了由两种方法测得之附着力。

### 3. 俄歇深度分析

用作深度分析的TiC膜的厚度为50nm。界面中的成分分布如图5所示。图5a为在纯氩中进行溅射成膜时的界面状态, Ti和Fe的含量均在界面处有一个明显的变化。图5b是在掺入20%N<sub>2</sub>下进行溅射成膜时的界面状态。由图可见, Ti从表面到体内有一个较平缓的变化过程。另外在膜中含有一定量的N。



图3 临界载荷下的划痕形貌( $\times 400$ )

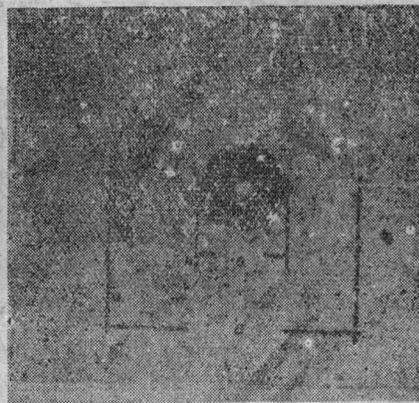


图4 临界载荷下的压痕及其周围的形貌

表1 TiC膜在钢基体上的附着力

样品号	成膜条件	厚 膜 ( $\mu\text{m}$ ) <sup>*</sup>	划 痕 法		压 痕 法	
			临 界 载 荷 (N)	附 着 强 度 (Pa)	临界载荷 (N)	附着强度 (Pa)
1	在Ar <sup>+</sup> 下溅射	1.6	3.2	$7 \times 10^8$	4.0	$7 \times 10^8$
2	导入20%N <sub>2</sub>	1.8	4.8	$8.6 \times 10^8$	6.0	$8.2 \times 10^8$

\*测量误差在10%左右。

## 四、讨 论

Brainard等〔4〕认为, 导入反应气体如氮使TiC膜在钢基体上的附着力增加是由于界面处生成了FeN, 它与TiC的匹配要比Fe与之匹配的好。但在我们的试验中没有发现

FeN的存在。我们认为, 由于反应气体N<sub>2</sub>的导入, 使膜与基体间的界面展宽, 这种渐变的界面使界面两侧材料物理性能的突变有所减缓, 从而降低了界面应力, 使膜与基体材料的匹配有所改善。

沉积过程中, 等离子体表面间的相互作用不仅存在于靶表面上, 在基体表面上也有

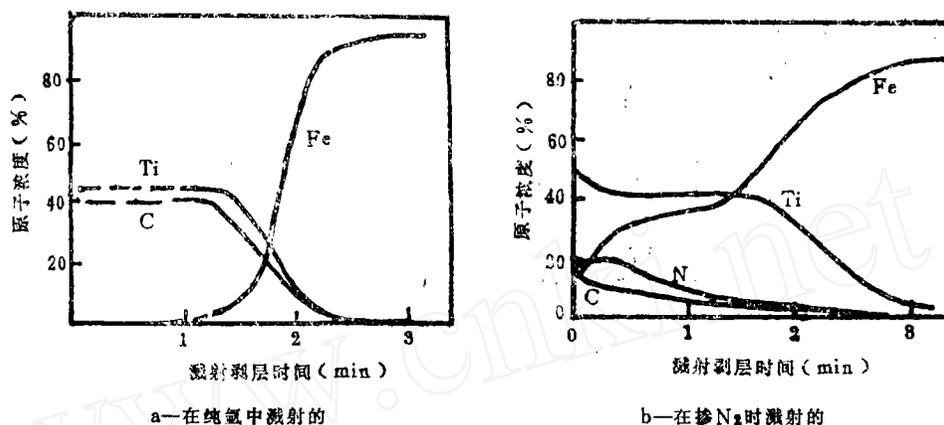


图5 TiC膜与基体界面的俄歇深度分布图

类似的作用。这种相互作用将直接影响界面的形成。尽管基体表面是阳极，但在其表面存在一个负电鞘层，其电压 $V_p$ 低于等离子体的，可用下式表示：

$$V_p = \frac{kT_e}{e} \ln \frac{V_e}{V_i} \dots\dots (3)$$

式中 $V_e$ 和 $V_i$ 分别是电子与离子的平均速率， $T_e$ 是电子温度， $k$ 是Boltzman常数。基体表面的负电鞘层厚度为 $10^{-1}$ mm量级（低于系统气压为 $10^{-3}$ Pa时的气体分子平均自由程）。 $V_p$ 约为 $-100$ V，在辉光等离子体内离子的能量虽然不高（ $10^2$ eV），但它与表面的相互作用仍很强烈〔7〕。Ar或N的正离子以一定的能量撞击表面而进入基体，通过能量与动量的交换，使基体表面的原子发生位移并形成非平衡缺陷。通常，非平衡缺陷仅存在于表面几个原子层中〔8〕。在导入 $N_2$ 后，由于N的离化阈值低，离子截面大，因此等离子体内存在许多N离子，它们与基体表面的碰撞作用强于Ar离子。而且其质量 $M$ 和原子序数 $Z$ 均小于Ar离子的，因此它可以进入基体更深，造成的缺陷也就更多。离子与表面的相互作用越强烈，膜材与基体在界面处的混合越好，因此通入 $N_2$ 后形成的界面有较宽的成分变化范围。

## 五、结 论

1. 渐变的界面对改善膜在基体上的附着力是十分重要的。
2. 导入 $N_2$ 后加剧了等离子体与基体表面的相互作用，使界面的成分变化缓慢。这种渐变的界面改善了TiC膜与钢基体间的匹配，降低了界面应力，提高了附着力。

## 参 考 文 献

- 〔1〕 Eizenberg, E., et al., J. Appl. Phys., 54 (1983), 3190.
- 〔2〕 Schintlmeister, W., et al., Thin Solid Films, 107 (1983), 117.
- 〔3〕 Perry, A.J., Thin Solid Films, 107 (1983), 167.
- 〔4〕 Brainard, W.A., et al., J. Vac. Sci. and Technol., 16 (1979), 31.
- 〔5〕 Pan, A. and Greene, J.E., Thin Solid Films, 97 (1982), 79.
- 〔6〕 Jia, J. and Qi, Zh., Proceeding of 2nd Sini-German Symposium on Solid State Physics, Shanghai, 1987.
- 〔7〕 Mayer, T.M., et al., J. Vac. Sci. Technol., A 3 (1985), 1779.
- 〔8〕 Eltokihy, A.H. and Greene, J.E., J. Appl. Phys., 51 (1980), 4444.