

# 低能量离子束辐照磁控溅射沉积超硬质 nc-TiN/nc-Cu 纳米复合膜\*

李铸国 俞海良 吴毅雄 三宅正司  
(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030) (近畿大学, 大阪 577-8502, 日本)

**摘 要** 利用诱导型等离子体辅助双靶磁控溅射法在 Si(100) 基板表面沉积 Cu 含量 (原子分数) 为 0—10.0% 的 Ti-Cu-N 膜, 研究了 Cu 含量对薄膜结构及硬度的影响. 结果表明, 添加少量 Cu 可极大地提高薄膜硬度. Cu 含量为 2.0% 的 Ti-Cu-N 薄膜具有超硬特性, 硬度 HV 达到 42, 约为纯 TiN 薄膜硬度的 2 倍. 超硬质 Ti-Cu-N 薄膜为 nc-TiN/nc-Cu 纳米复合薄膜, 具有柱状晶结构. 薄膜的超硬特性源于薄膜的纳米复合结构.

**关键词** 磁控溅射, 离子照射, 纳米复合膜, 硬度

**中图法分类号** TB383

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2006)09-0993-05

## SUPERHARD nc-TiN/nc-Cu NANOCOMPOSITE FILM SYNTHESIZED BY MAGNETRON SPUTTERING WITH LOW ENERGY ION FLUX IRRADIATION

LI Zhuguo, YU Hailiang, WU Yixiong

School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

MIYAKE Shoji

Kinki University, Osaka 577-8502, Japan

Correspondent: LI Zhuguo, associate professor, Tel: (021)62932585, Fax: (021)62932585,

E-mail: lizg@sjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50572063)

Manuscript received 2005-06-29, in revised form 2006-04-07

**ABSTRACT** Ti-Cu-N films containing approximately 0-10.0% Cu (atomic fraction) were synthesized by inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering with two elemental targets. The effects of Cu content on film hardness and microstructure have been investigated. The addition of a small amount of Cu significantly enhanced film hardness. The Ti-Cu-N film containing 2.0%Cu has a superhard trait, with a hardness HV value of 42, which is nearly two times of that of pure TiN film. The superhard Ti-Cu-N film was characterized as a nanocomposite structure, consisting of nanocolumns of TiN crystallites with nanocrystal Cu inside the column boundaries. The hardness enhancement was attributed to nanocomposite effect.

**KEY WORDS** magnetron sputtering, ion irradiation, nanocomposite film, hardness

近年来, 超硬质 (HV $\geq$ 40) 纳米复合薄膜及其超硬现象备受工业界和材料界关注. Li 等<sup>[1]</sup> 利用等离子体增强化学气相沉积方法 (PECVD) 合成 TiSiN 膜, 发现添加适量的 Si 可以极大地提高膜硬度. Vepřek 等<sup>[2-6]</sup> 提出了薄层非晶氮化硅 (a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 包覆纳米氮化钛 (nc-

TiN) 晶粒的纳米复合结构 (nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 解释 TiSiN 膜的超硬现象, 并制备了硬度接近金刚石的超硬质纳米复合膜. 随后 Musil 等<sup>[7-10]</sup> 的研究表明, 纳米晶过渡金属氮化物添加少量软金属合成的纳米复合膜, 比如 nc-ZrN/Cu, nc-ZrN/Ni, nc-ZrN/Y, 也具有超硬特性. 然而, Musil 等<sup>[7]</sup> 的硬相 / 软相类 (nc-MeN/nc-Me') 超硬质纳米复合膜中存在较大的残余应力 (约为 12 GPa). 因此, Vepřek 等<sup>[6]</sup> 认为, 硬相 / 软相类超硬质纳米复合膜的超硬特性不能归结于纳米结构, 而是源于残余应力.

\* 国家自然科学基金项目 50572063 和教育部留学回国人员科研启动基金项目资助

收到初稿日期: 2005-06-29, 收到修改稿日期: 2006-04-07

作者简介: 李铸国, 男, 1972 年生, 副教授

在本研究中,用双靶磁控溅射装置在 Si(100) 基板表面低温沉积 Ti-Cu-N 膜,通过改变靶溅射功率比例,可方便调整合成膜中的 Cu 含量.在基板附近建立高密度诱导型等离子体,实现对薄膜生长表面高密度低能量离子束照射,合成具有较低残余应力的超硬质 Ti-Cu-N 膜.讨论添加少量 Cu 对 Ti-Cu-N 薄膜结构和性能的影响.

## 1 实验方法

薄膜在日本 ULVAC 公司产的 MPS-2000 磁控溅射镀膜机上制备.该装置具有两个直径为 50 mm 的直流磁控靶(材料分别为 99.99%Ti 和 99.99%Cu),安装在镀膜室底部.基板固定架垂直安装在镀膜室顶部,调整基板和磁控靶的距离为 150 mm.在基板前 40 mm 处安装直径为 150 mm 的铜圈,维持高密度诱导型等离子体.镀膜前,镀膜室先抽真空至  $5 \times 10^{-4}$  Pa,然后通入氩气和氮气(纯度均为 99.998%,流量分别为  $3.34 \times 10^{-8}$  和  $1.67 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s).衬底基板为 Si(100),丙酮超声清洗 20 min;镀膜前,用密度为 2.0 mA/cm<sup>2</sup>、能量为 100 eV 的 Ar<sup>+</sup> 离子束轰击 20 min.薄膜沉积过程中,工作压力保持为 0.5 Pa,沉积温度为 300 °C.衬底基板接地,维持诱导型等离子体的射频功率为 300 W,此时照射衬底基板的离子束密度约为 2.0 mA/cm<sup>2</sup>,能量约 20 eV.固定 Ti 靶的溅射电流为 0.8 A,通过改变 Cu 靶的电流(0—0.14 A)合成系列 Ti-Cu-N 膜.

薄膜的化学成分由带 ZAF 校正方法的电子探针微区分析仪(EPMA, JXA-8600, JEOL, Japan)测定. X 射线衍射(XRD, Bragg-Brentano mode, Miniflex, Rigaku, Japan)、X 射线光电子谱(XPS, S-Probe ESCA 2703, Surface Science Inst., UAS)以及透射电子显微镜(TEM, TOPCON EM-002B)用来分析薄膜的相组成.薄膜横截面形貌通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM S-4500, HITACHI Co., Japan)观测.与原子力显微镜(AFM, NanoScope III, Digital Instruments, USA)集成在一起的纳米压入仪(Triboscope, Hysitron Inc.)测量薄膜的显微硬度.为了消除基板对薄膜硬度测量结果的影响,压入深度控制在膜厚的 10%.薄膜的厚度和基板的弯曲由表面形貌仪(DEKTAK 3, Veeco Instruments, USA)测量,然后根据修正后的 Stoney 公式计算薄膜的平均残余应力  $\sigma$  如下:

$$\sigma = \frac{ET^2}{3(1-\nu)L^2t} \times 4\delta \quad (t \ll T) \quad (1)$$

式中,  $E$  为基板弹性模量,  $E = 176$  GPa;  $\nu$  为基板 Poisson 比,  $\nu = 0.223$ ;  $T$  为基板厚度,  $L$  为基板长度,  $t$  为膜厚,单位均为 m;  $\delta$  为基板中心镀膜前、后的变形量.

## 2 实验结果

图 1 示出合成的 Ti-Cu-N 薄膜的化学成分与 Cu 靶

溅射电流的关系.图 1 表明,通过改变 Cu 靶溅射电流,很容易调整薄膜中 Cu 含量(原子分数,下同)比例. Cu 靶溅射电流从 0 提高至 0.14 A,薄膜中 Cu 含量(原子分数,下同)从 0 约增至 10.0%.图 1 也表明,薄膜中 Ti 和 N 的含量(原子分数,下同)随着 Cu 含量的增加而降低,而所有 Ti-Cu-N 薄膜中 Ti 和 N 的原子比约为 1.

图 2a 表明,所合成 Ti-Cu-N 薄膜的硬度与 Cu 含

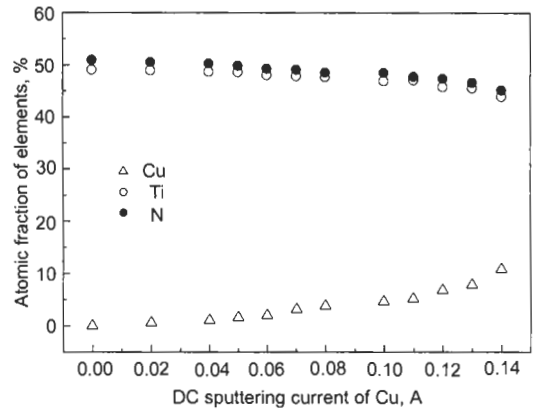


图 1 Ti-Cu-N 薄膜的成分与 Cu 靶直流溅射电流的关系  
Fig.1 Element concentrations (atomic fraction) of Ti-Cu-N films as a function of DC sputtering current of Cu target

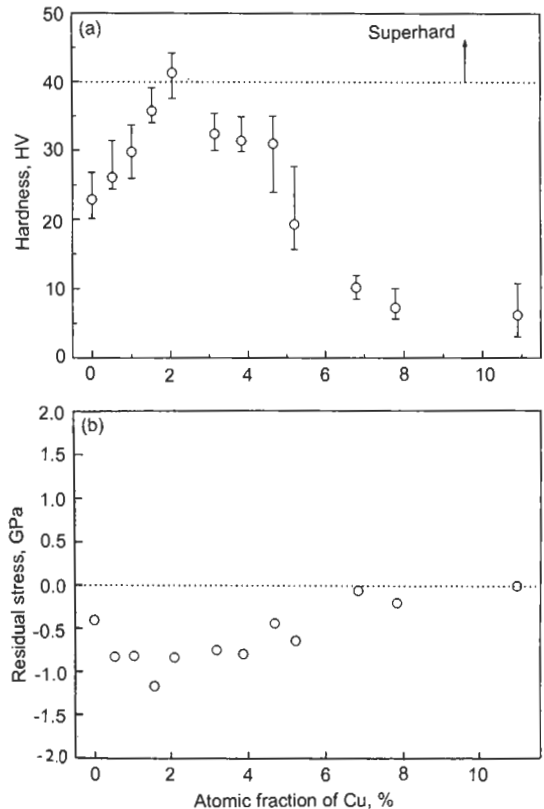


图 2 Ti-Cu-N 薄膜的硬度和残余应力与 Cu 含量的关系  
Fig.2 Hardness (HV) (a) and residual stress (b) of Ti-Cu-N films as functions of Cu content

量有密切关系. 如图所示, 纯 TiN 薄膜的硬度  $HV \approx 22$ ; 添加少量 Cu 后薄膜硬度显著增加. 当 Cu 含量增至 2.0%, 薄膜具有超硬质特性, 硬度达到了 42, 约为纯 TiN 薄膜硬度的 2 倍. 但随着薄膜中 Cu 含量的进一步增加, 薄膜硬度迅速降低. 当 Cu 含量大于 8.0% 后, 薄膜的硬度 HV 降至 7 以下.

图 2b 示出 Ti-Cu-N 薄膜中的残余应力. 如图所示, 该系列 Ti-Cu-N 薄膜中存在较低的残余压应力, 其幅值小于 1.2 GPa.

图 3a 示出不同 Cu 含量 Ti-Cu-N 薄膜的  $\theta-2\theta$  方式 X 射线衍射图. 从图可见, 合成的 Ti-Cu-N 薄膜中存在具有立方 B1 结构的 TiN 晶体. 纯 TiN 膜具有完全的 TiN (100) 择优生长, 2.0%Cu 时的超硬质 Ti-Cu-N 薄膜也具有 TiN(100) 择优生长; 然而, 随着 Cu 含量增至 3.1%, TiN(100) 的择优生长消失. 而在 Cu 含量为 10.9% 的 Ti-Cu-N 膜的 X 射线衍射图中出现了  $111_{Cu}$  的衍射峰. 但是, 在 Cu 含量为 2.0% 的超硬质 Ti-Cu-N 膜的 X 射线衍射图中尚无  $111_{Cu}$  的衍射峰出现. 这可能是因为在 Cu 含量较低的薄膜中形成的 Ti(Cu)N 固溶体

或 Cu 相的量太少 [10].

图 3b 示出不同 Cu 含量薄膜中  $Cu_{2p}$  的 X 射线光电电子谱图. 图中的峰值 932.7 eV ( $Cu_{2p_{3/2}}$ ) 和 952 eV ( $Cu_{2p_{1/2}}$ ) 清楚地表明, 该系列 Ti-Cu-N 薄膜中的 Cu 为金属态, 不存在 Cu-N 和 Ti-Cu 键.

图 4 为不同 Cu 含量 Ti-Cu-N 膜的选区电子衍射图. 它由 TiN 衍射环和 Cu 晶体衍射斑构成, 证实了 Ti-Cu-N 膜为 TiN 晶体和 Cu 晶体的复合膜.

图 5 示出 Cu 含量为 2.0% 的超硬质 Ti-Cu-N 薄膜的断面 FESEM 图. 从图可见, 超硬质 Ti-Cu-N 薄膜具有柱状晶结构且表面光滑.

图 6 示出 Ti-Cu-N 薄膜的晶粒尺寸 (柱状晶直径) 与 Cu 含量的关系 (晶粒尺寸是根据图 3a 中  $200_{TiN}$  积分宽度 [11] 计算出来的). 从图可见: Cu 含量小于 2.0% 时, 薄膜晶粒尺寸保持在 23 nm 左右; Cu 含量为 2.0% 时, 超硬质 Ti-Cu-N 薄膜的晶粒尺寸为 19 nm; Cu 含量大于 2.0% 后, 薄膜的晶粒尺寸逐渐下降.

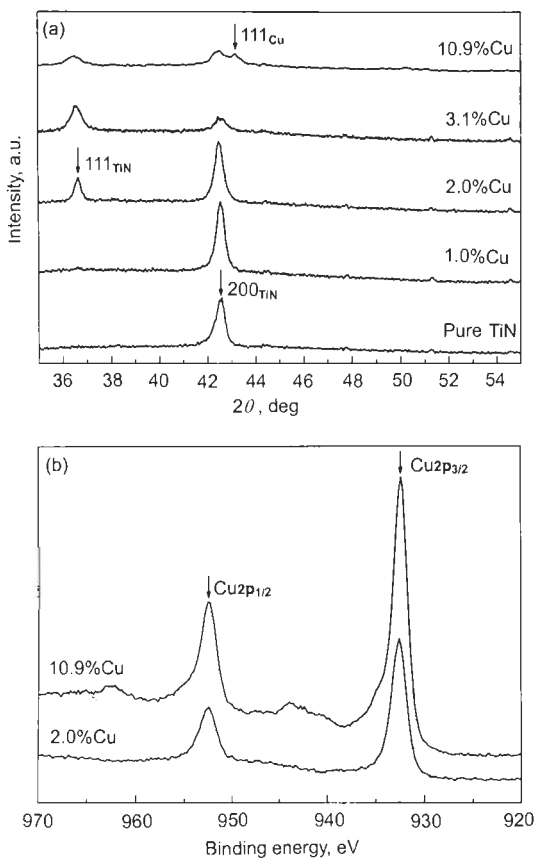


图 3 不同 Cu 含量的 Ti-Cu-N 薄膜的 XRD 和 XPS 图

Fig.3 RD patterns measured by  $\theta-2\theta$  method (a) and XPS (b) of the Ti-Cu-N films with different contents of Cu

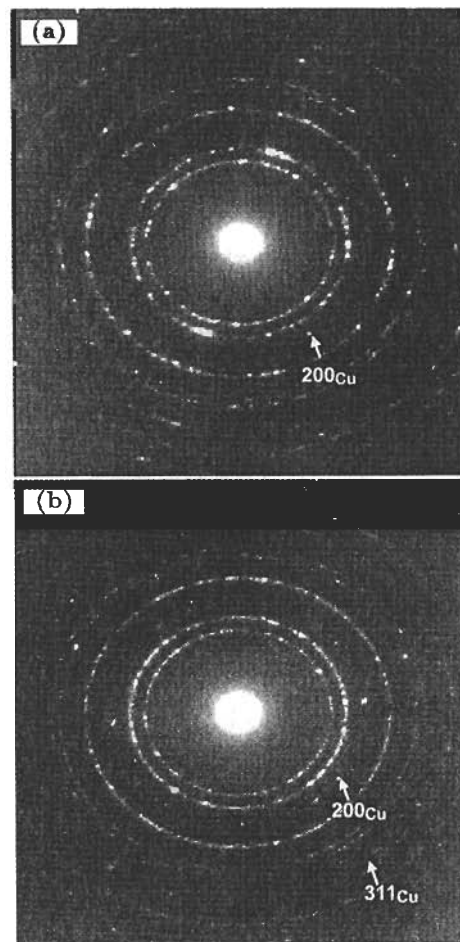


图 4 不同 Cu 含量的 Ti-Cu-N 薄膜的电子衍射图

Fig.4 Electron diffraction patterns of the Ti-Cu-N films containing 2.0%Cu (a) and 10.9%Cu (b)

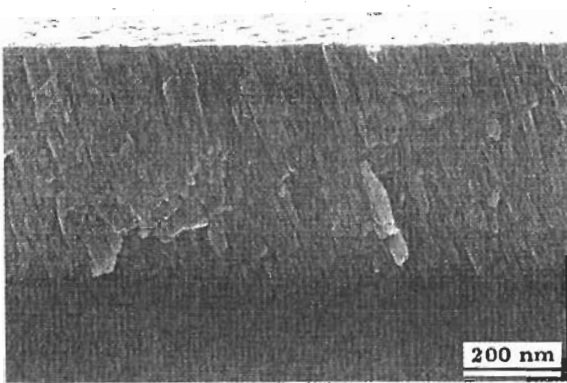


图5 超硬质 Ti-Cu-N 薄膜的断面场发射扫描电镜照片

Fig.5 FESEM image observed on the cross section of the superhard Ti-Cu-N film (2.0%Cu)

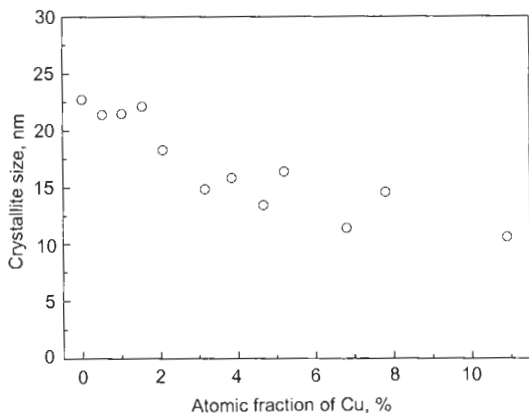


图6 Ti-Cu-N 薄膜的晶粒尺寸与 Cu 含量的关系

Fig.6 Crystallite size of TiN in Ti-Cu-N films as a function of Cu content

### 3 讨论

文献 [12] 表明, 在没有高密度低能离子束辐照条件下, 利用磁控溅射装置所沉积的 Ti-Cu-N 薄膜硬度不超过 32, 最硬的 Ti-Cu-N 膜具有 TiN(111) 择优生长面。而本研究中, 在高密度低能离子束辐照条件下, 所沉积的 Ti-Cu-N 薄膜硬度可达 42, 超硬质 Ti-Cu-N 膜具有 TiN(100) 择优生长。这表明在高密度低能离子束辐照条件下, 薄膜表面微观局部的生长条件接近于 TiN 膜生长的热力学平衡的条件 [13], 有利于薄膜结构致密化 [13] 和 Cu 晶体析出形成超硬质纳米复合物。

Musil 等 [7-10] 最初认为, 在过渡金属氮化物 (MeN) 薄膜中添加 2% 左右软金属 (Me') 合成的薄膜具有超硬特性, 是由于形成了薄层非晶软金属 (a-Me') 包覆纳米晶过渡金属氮化物 (nc-MeN) 的纳米复合结构。然而, 他们随后的研究 [14] 表明, 该类超硬质薄膜中的结构为少量软金属纳米晶 (nc-Me') 分散于氮化物晶粒之间。由于在 Musil 等合成的超硬质 nc-MeN/nc-Me' 纳米复合薄膜中存在较大的残余压应力 ( $\approx 12$  GPa) [7], 薄膜的超硬

特性不能完全归结于薄膜的纳米复合结构 [6]。

本研究的结果表明, Cu 含量为 2.0% 的 Ti-Cu-N 薄膜具有超硬特性, 硬度 HV 达到了 42, 而且残余压应力小于 1.2 GPa。由于残余压应力每增加 1.0 GPa, TiN 膜的硬度 HV 通常增加 2—3 [15], 因此本研究中的超硬现象不是残余压应力造成的。

Myung 等 [16] 认为, 添加少量 Cu 可以极大地提高 TiN 薄膜的硬度, 这是由于形成了更细的 TiN 晶粒。然而图 6 表明, 本研究中薄膜硬度的提高与 TiN 晶粒尺寸并没有密切关系。文献 [17—19] 在研究陶瓷纳米复合物时发现, 在  $Al_2O_3$  的基体中散布 Cu 或 Ni 或 W 纳米晶可以提高复合物的硬度。在本研究中, XRD、XPS、TEM 和 FESEM 的分析表明, Cu 含量为 2.0% 的超硬质 Ti-Cu-N 薄膜为 nc-TiN/nc-Cu 纳米复合膜, 呈柱状晶结构。研究表明, 在应力作用下过渡金属氮化物薄膜柱状晶间存在的裂纹开始扩展而导致薄膜失效 [20]。故本文作者认为, 添加少量的 Cu, 纳米 Cu 晶体分布在纳米 TiN 柱状晶间, 缩短了沿柱状晶间存在的裂纹的长度或降低了缺陷的密度。根据 Griffith 理论 [21], 这将提高材料的断裂强度和硬度。然而, 进一步增加 Cu 含量 (>2.0%), 一方面相对比较的 Cu 晶体形成, 受力时容易变形; 另一方面, 纳米 TiN 晶粒间弥散分布的纳米 Cu 晶体减少。因此, Cu 含量进一步增加时薄膜硬度显著下降。

### 4 结论

高密度 ( $\approx 2.0$  mA/cm<sup>2</sup>)、低能量 ( $\approx 20$  eV) 离子束辐照磁控溅射镀 Ti-Cu-N 薄膜时, 添加少量 Cu 可以极大地提高 Ti-Cu-N 薄膜的硬度。当 Cu 含量为 2.0% 时, Ti-Cu-N 薄膜具有超硬特性, 薄膜硬度 HV 达到了 42。

XRD、XPS、TEM 和 FESEM 分析表明, 超硬质 Ti-Cu-N 薄膜为 nc-TiN/nc-Cu 纳米复合膜, 呈柱状晶结构。由于薄膜的残余压应力小于 1.2 GPa, 因此可以认为薄膜的超硬特性源于薄膜的纳米复合结构。

### 参考文献

- [1] Li S Z, Shi Y L, Peng H R. *Plasma Chem Plasma Process*, 1992; 12: 287
- [2] Vepřek S, Reiprich S. *Thin Solid Films*, 1995; 268: 64
- [3] Vepřek S, Reiprich S, Li S Z. *Appl Phys Lett*, 1995; 66: 2640
- [4] Vepřek S. *Thin Solid Films*, 1998; 317: 449
- [5] Vepřek S, Niederhofer A, Moto K, Bolom T, Männling H D, Nesládek P, Dollinger G, Bergmaier A. *Surf Coat Technol*, 2002; 133-134: 152
- [6] Vepřek S, Argon A S. *J Vac Sci Technol*, 2002; 20B: 650
- [7] Musil J, Zeman P, Hrub H, Mayrhofer P H. *Surf Coat Technol*, 1999; 120-121: 179
- [8] Zeman P, Čerstvý R, Mayrhofer P H, Mitterer C, Musil J. *Mater Sci Eng*, 2000; A289: 189

- [9] Musil J, Karvanková, Kasl J. *Surf Coat Technol*, 2000; 139: 101
- [10] Musil J, Hrub H, Zeman P, Zeman H, Čerstv R, Mayrhofer P H, Mitterer C. *Surf Coat Technol*, 2001; 142-144: 603
- [11] Klug H P, Alexander L E. *X-Ray Diffraction Procedures*. New York: Wiley, 1974: 661
- [12] Li Z G, Miyake S, Kumagai M, Saito H, Muramatsu Y. *Surf Coat Technol*, 2004; 183: 62
- [13] Greene J E, Sundgren J E, Hultman L, Petrov L, Bergstrom D B. *Appl Phys Lett*, 1995; 67: 2928
- [14] Musil J, Vlček J, Zeman P, Setsuhara Y, Miyake S, Konuma S, Kumagai M, Mitter C. *Jpn J Appl Phys*, 2002; 41: 6529
- [15] Karlsson L, Hultman L, Johansson M P, Sundgren J E, Ljungcrantz H. *Surf Coat Technol*, 2000; 126: 1
- [16] Myung H S, Lee H M, Shaginyan L R, Han J G. *Surf Coat Technol*, 2000; 163-164: 591
- [17] Oh S T, Sekino T, Niihara K. *J Eur Ceram Soc*, 1998; 18: 31
- [18] Kim B S, Lee J S, Sekino T, Choa Y H, Niihara K. *Scr Mater*, 2001; 44: 2121
- [19] Sekino T, Niihara K. *Nanostruct Mater*, 1995; 6: 663
- [20] Luo Q, Rainforth W M, Münz W D. *Wear*, 1999; 225-229: 74
- [21] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. New York: John Wiley and Sons, 1976: 765