

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.03.008

## 直流反应磁控溅射 $\text{CrN}_x$ 功能装饰涂层的研究\*

张 栋, 孙丽丽, 郑 贺, 汪爱英

(中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 215201)

**摘 要:** 采用反应磁控溅射制备不同氮气流量下的  $\text{CrN}_x$  膜, 观察薄膜颜色的变化, 采用球盘式摩擦磨损仪、台阶仪、金相显微镜测试薄膜的耐磨性能, 并采用 X 射线衍射技术、场发射扫描电镜观测薄膜的相成份以及微观形貌。研究表明, 随着氮气含量的增加, 薄膜颜色由银灰色逐渐过渡为深灰色, 薄膜相结构由单相  $\text{Cr}_2\text{N}$  转变为  $\text{Cr}_2\text{N}$  和  $\text{CrN}$  混合相继而转变为单相  $\text{CrN}$ , 当氮气流量为  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  以及  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  时薄膜表现出良好的耐磨性。采用高氮气流量的工艺镀中间层, 低氮气流量的工艺镀表面层, 复合薄膜的耐磨性大幅度提高, 同时能够获得美观的银灰色外观。

**关键词:** 反应磁控溅射;  $\text{CrN}_x$ ; 耐磨性

中图分类号: TG174.44; TB43 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)03-0038-04

### Study of Magnetron Reactive Sputtering $\text{CrN}_x$ Decoration Films with Functional Protection

ZHANG Dong, SUN Li-li, ZHENG He, WANG Ai-ying

(Ningbo Institute of Material Technology & Engineering Chinese Academy of Sciences, Ningbo Zhejiang 315201)

**Abstract:**  $\text{CrN}_x$  films were deposited by direct current reactive magnetron sputtering at various nitrogen flow rates. Color of the films was investigated, the tribological properties, phase composition and surface morphology of the  $\text{CrN}_x$  films were investigated by pin on disk system, step-height tester, metallurgical microscope, XRD, and SEM. The results showed that, as the increase of nitrogen flow rates, the film color changed from silver gray to dark gray, phase composition transformation from  $\text{Cr}_2\text{N}$  to mixture of  $\text{Cr}_2\text{N}$  and  $\text{CrN}$  then to  $\text{CrN}$  single-phase. The  $\text{CrN}_x$  films deposited at the  $\text{N}_2$  flux of  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  and  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  exhibit good wear resistance. Multilayered films which exhibit good wear resistance and had silver gray color for decoration were composed of a low nitrogen flux buffer layer and a high nitrogen flux surface layer.

**Key words:** reactive magnetron sputtering;  $\text{CrN}_x$ ; wear resistance

## 0 引 言

随着生活水平的不断提高, 人们对金属装饰件的美观性和耐磨性提出了更高的要求。传统电镀铬工艺不仅对环境造成严重污染, 而且耐磨性也无法满足更高层次的要求。文中对反应磁控溅射沉积  $\text{CrN}_x$  功能装饰薄膜开展研究, 该工艺技术绿色无污染, 得到的薄膜致密性好, 粗糙度小, 表面光洁, 同时又具备优异的耐磨性能, 使得装饰薄膜在增加美观性的同时又具备优异的功能特性。

许多研究表明, 直流反应磁控溅射沉积  $\text{CrN}_x$  薄膜时, 氮气流量对薄膜的颜色以及性能有很大的影响<sup>[1-6]</sup>。文中主要采用直流反应磁控溅射技术, 研究了不同氮气流量下获得的  $\text{CrN}_x$  薄膜的颜色、耐磨性能、成分以及微观结构的变化。根据氮气流量对上述参数的影响, 设计合理的工艺获得既美观又具有优异耐磨性能的  $\text{CrN}_x$  薄膜。

## 1 试 验

### 1.1 试样制备

试验设备为自主研发的大面积离子束混合磁控溅射镀膜机, 靶材采用纯金属铬靶 (99.99%), 衬底材料为硅片以及载玻片。将基片清洗干净后装

收稿日期: 2010-03-27; 修回日期: 2010-04-28

基金项目: \*浙江省科技攻关项目 (2008C21055); 浙江省重大科技专项 (2009C11SA550048)

作者简介: 张栋(1983—), 女(汉), 山西运城人, 工程师, 硕士生。

入夹具固定于炉腔中,当本底真空度达到 $3 \times 10^{-3}$  Pa时,向炉内通入一定量的Ar气,开启线性离子束电源,同时向基材加100 V的脉冲负偏压,使Ar离子束刻蚀基材10 min,脉冲电源的频率为350 KHz,占空比为38.6%。开始镀膜前先对靶材表面进行自清洗,具体操作步骤为向炉内通入一定量的Ar气,关闭磁控溅射源的挡板,开启磁控溅射电源,待溅射电压稳定后,打开挡板开始镀膜。镀膜过程中,Ar与N<sub>2</sub>以不同的比例通入炉内,Ar气通入量固定为 $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,N<sub>2</sub>通入量分别为10、15、20、 $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,磁控溅射电源的电流为2.5 A,采用直流脉冲偏压电源向基材加100 V的负偏压,不同工艺下的镀膜时间均为30 min。

## 1.2 性能测试

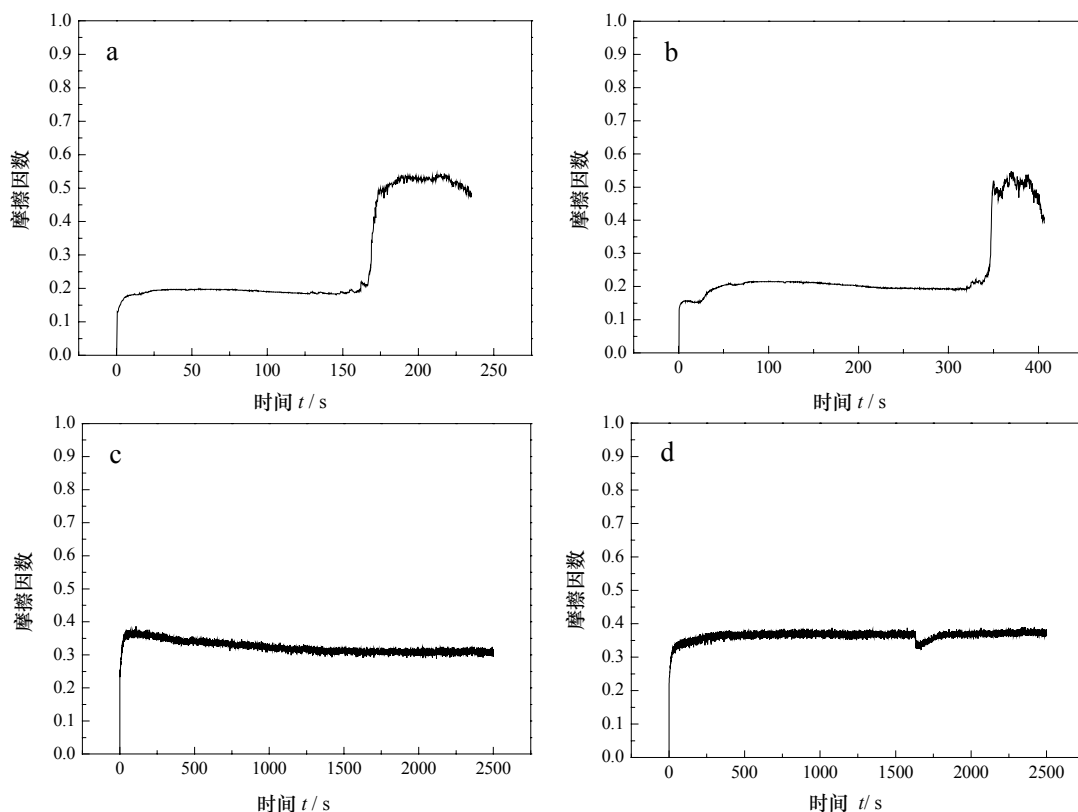
采用韩国J&L Tech.公司JLTB-02球盘式摩擦磨损仪测试硅片表面镀膜后的摩擦因数,采用美国辛耘科技工程有限公司Alpha-Step IQ台阶仪测试薄膜厚度以及磨损以后磨痕的深度,采用德国Leica公司DM2500 M金相显微镜观察薄膜磨损以后磨痕和磨屑的形貌;采用德国布鲁克公司D8 Advance X

射线衍射仪测试载玻片表面薄膜的相成分;采用日立公司S-4800场发射扫描电镜观察硅片表面薄膜的微结构形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的耐磨性能

采用台阶仪测试4种工艺下的薄膜厚度,4个样品的膜厚差异不大,约为 $1 \mu\text{m}$ 。采用相同的摩擦磨损测试条件对4个样品进行测试,测试载荷为3 N,样品以320 r/min的转速高速旋转与SiC对偶球对磨,测试时间为40 min,室温为 $15^\circ\text{C}$ ,湿度50%。图1为氮气流量分别为10、15、20、 $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下硅片表面镀膜后的摩擦因数动态曲线。由图1中得到,当氮气流量为 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时,薄膜与SiC对偶球对磨的平均摩擦因数为0.2,3 min后摩擦因数急剧上升,膜层被磨穿。氮气流量为 $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时,薄膜的平均摩擦因数为0.2,对磨6 min后膜层被磨穿。在以上两个工艺参数下,薄膜的耐磨性能均不太理想。当氮气流量为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时,薄膜的平均摩擦因数为0.35,在40 min测试过程中,摩擦因数稳定,膜层未被磨穿。



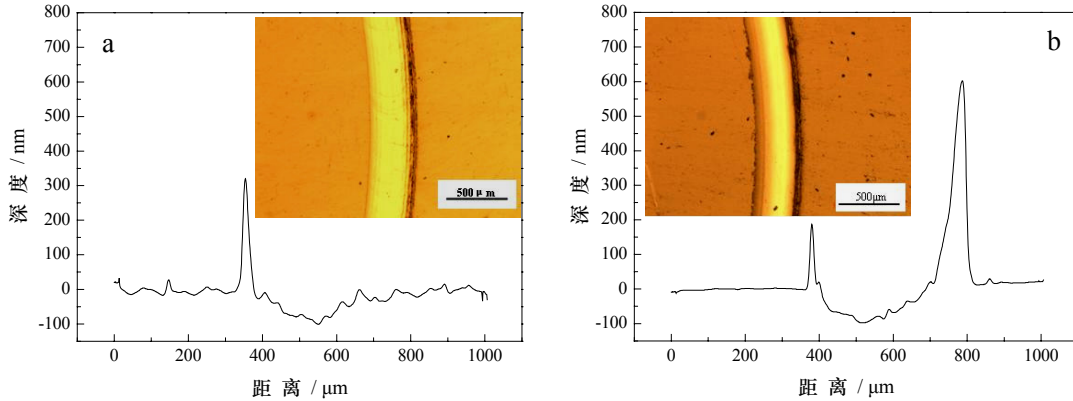
(a)  $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (b)  $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (c)  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (d)  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

图1 不同N<sub>2</sub>流量下CrN<sub>x</sub>膜的摩擦因数曲线

Fig.1 Friction coefficient of CrN<sub>x</sub> films at different nitrogen flow rates

为了进一步研究 $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 氮气流量下获得薄膜的耐磨性能,采用金相显微镜观察其磨损后的磨痕形貌,并采用台阶仪测试其磨损

试验后的磨痕深度,测试结果如图2所示。测试结果表明,两个样品的磨痕深度均不超过 $100\text{ nm}$ ,表现出优异的耐磨性能。



(a)  $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  (b)  $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

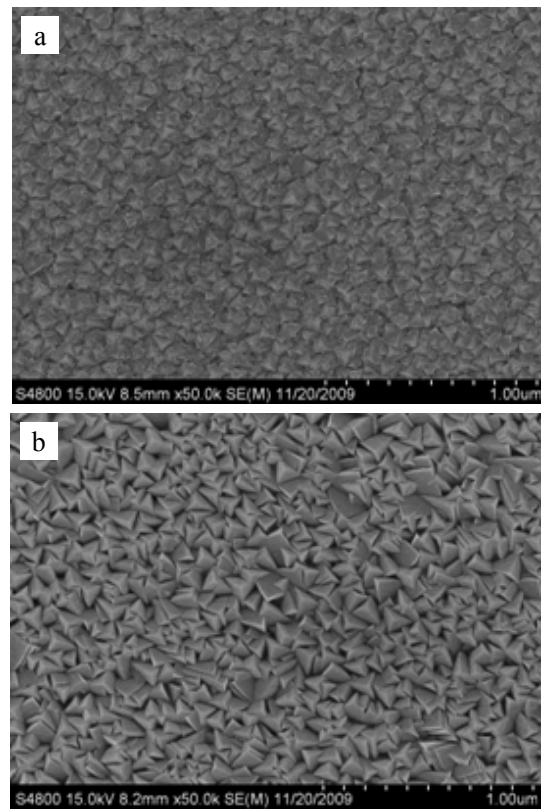
图2 不同 $\text{N}_2$ 流量下的 $\text{CrN}_x$ 膜磨痕形貌及深度测试曲线

Fig.2 Grinding crack patten and depth of  $\text{CrN}_x$  films at different nitrogen flow rates

2.2 涂层的相结构以及微观形貌测试

图3为氮气流量分别为 $10、15、20$ 和 $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下载玻片表面镀膜后的X射线衍射图谱。由图中可见,氮气流量为 $10\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $15\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 时,薄膜由单相 $\text{Cr}_2\text{N}$ 组成,但上述两个流量下所获得的薄膜的衍射峰强度均很弱,表明薄膜的晶体趋向度较差,一定程度上可能以非晶态为主。之后当氮气流量大于 $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ,薄膜由单相 $\text{CrN}$ 相组成,随氮气流量逐渐增加, $\text{CrN}(111)$ 衍射峰逐渐增强,薄膜趋于 $(111)$ 择优取向。

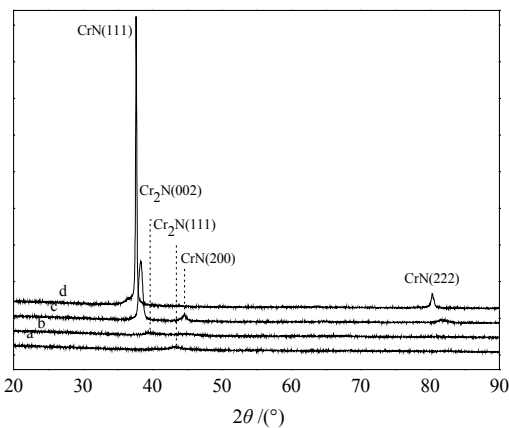
图4为氮气流量为 $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 获得的薄膜的表面微观形貌。结合上一节薄膜的耐磨



(a)  $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  (b)  $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

图4 不同 $\text{N}_2$ 流量获得 $\text{CrN}_x$ 膜的SEM照片

Fig.4 SEM images of  $\text{CrN}_x$  films at different nitrogen flow rates



(a)  $10\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  (b)  $15\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  (c)  $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  (d)  $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

图3 不同 $\text{N}_2$ 流量的 $\text{CrN}_x$ 膜XRD图谱

Fig.3 XRD spectrum of  $\text{CrN}_x$  films at different nitrogen flow rates

性能测试结果,可以推断,当氮气流量为 $20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 时,薄膜结晶性更好,主要由单相 $\text{CrN}$ 组成,表现出较优异的耐磨性能。

### 2.3 纳米多层功能装饰薄膜设计

试验结果表明,随着氮气含量的增加,薄膜颜色由银灰色逐渐过渡为深灰色。当氮气流量较小时,薄膜具有美观的银灰色但耐磨性能却不够,为得到既美观又耐磨的功能性装饰薄膜,设计了纳米多层氮化铬薄膜体系。首先在基体表面沉积300 nm厚度的纯铬打底层,然后沉积800 nm氮化铬中间层,氮气流量为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,最后沉积150 nm氮化铬表面层,氮气流量为 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。薄膜的颜色由表面层工艺参数决定,显示出银灰色,采用上文同样的测试条件对该样品进行摩擦磨损测试,所得摩擦因数曲线如图5所示。可见,复合膜层表现出表面层的摩擦因数,在测试的40 min内始终小于0.2,测试一段时间后甚至有所减小,在1500~2500 s的薄膜平均摩擦因数仅为0.15左右,远低于传统电弧离子镀CrN薄膜的摩擦因数,整个测试过程中膜层未呈现被磨穿的现象,显示薄膜具有优异的抗磨损性能。

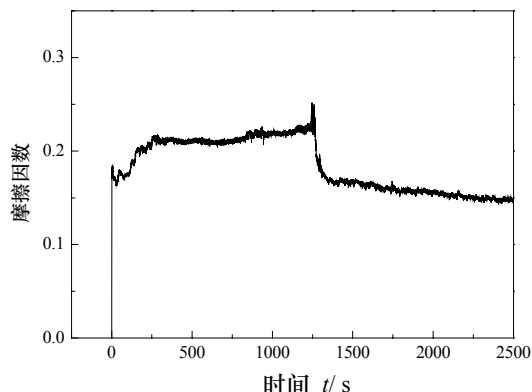


图5 纳米多层 CrN<sub>x</sub> 膜的摩擦因数曲线

Fig.5 Friction coefficient of multilayered films

采用金相显微镜观察样品磨损测试后的磨痕形貌,并采用台阶仪测试其磨痕深度,结果如图6所示。测试结果表明,样品的磨痕深度约为60 nm,中间过渡层起到了良好的支撑作用,使复合薄膜整体具备良好的耐磨性,由于表层摩擦因数较低,薄膜整体的耐磨性甚至优于中间层。上述多层薄膜体系工艺获得了理想的功能装饰CrN<sub>x</sub>涂层。

### 3 结论

采用直流反应磁控溅射技术,研究了不同氮气流量下制备的CrN<sub>x</sub>薄膜的颜色、耐磨性能、成分以及微观结构的变化,得出以下结论:随着氮气含量的增加,薄膜颜色由银灰色逐渐过渡为深灰色。薄膜相结构由单相Cr<sub>2</sub>N转变为单相CrN。当氮气流量

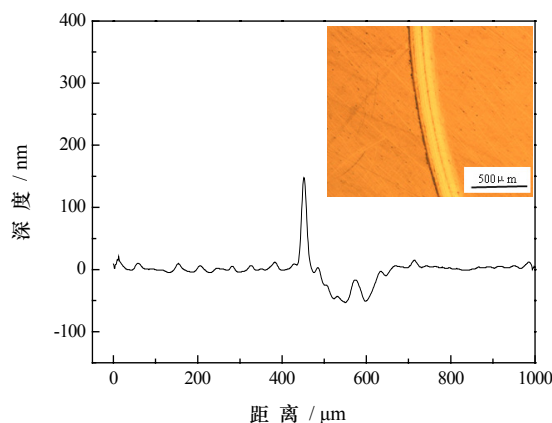


图6 纳米多层 CrN<sub>x</sub> 膜磨损测试后的磨痕形貌及深度测试曲线

Fig.6 Grinding crack patten and depth of multilayered films

为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 以及 $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时,薄膜主要由单相CrN组成,耐磨性能较好,但是颜色较深。为了获得既具有银灰色外观,又具有良好耐磨性的涂层,采用高氮气流量的工艺镀中间过渡层,低氮气流量的工艺镀表面层,最终获得了颜色美观、耐磨性能良好的理想功能装饰CrN<sub>x</sub>涂层材料。

### 参考文献:

- [1] 田俊红. 磁控溅射制备 CrN<sub>x</sub> 薄膜及其结构和性能研究 [J]. 真空与低温, 2007, 13(3): 159-162.
- [2] 李戈扬, 张俊秋, 韩增虎, 等. 氮分压对 CrN<sub>x</sub> 薄膜相结构与力学性能的影响 [J]. 电子显微学报, 2002, 21(5): 629-630.
- [3] 钟彬, 苟伟, 李国卿, 等. 氮气含量对 CrN<sub>x</sub> 薄膜相结构及摩擦磨损性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2007, 28(3): 134-137, 144.
- [4] Junhua Xu, Hiroyuki Umehara, Isao Kojima. Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r. f. magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2002, 201: 208-218.
- [5] 石永敬, 龙思远, 方亮, 等. 反应磁控溅射沉积工艺对 Cr-N 涂层微观结构的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 260-265.
- [6] Seok J W, Jadeed N M, Lin R Y. Sputter-deposited nanocrystalline Cr and CrN coatings on steels [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 138: 14-22.

作者地址: 浙江宁波庄市大道519号A-307 215201

Tel: 150 5842 5590

E-mail: zhangd@nimte.ac.cn