

# 调制周期对磁控溅射 $\text{WB}_2/\text{CrN}$ 多层薄膜力学性能的影响

范迪, 雷浩, 郭朝乾, 宫骏, 孙超

(中国科学院金属研究所 材料表面工程研究部, 沈阳 110016)

**摘要:** **目的** 研究调制周期对磁控溅射  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  多层膜结构及性能的影响。**方法** 通过双靶直流磁控溅射法, 在硅片、石英玻璃片及不锈钢上, 制备  $\text{AlB}_2$  型  $\text{WB}_2$  薄膜与  $\text{CrN}$  薄膜及其多层复合薄膜, 采用 X 射线衍射及扫描电子显微镜对其相结构及形貌进行观察和分析, 使用维氏显微硬度仪及划痕仪对多层膜的硬度及膜基结合力进行研究。**结果** 磁控溅射  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  多层薄膜呈现出柱状生长趋势, 且层状结构明显, 仅当调制周期大于 317 nm 时, 多层膜中才出现  $\text{WB}_2$  晶体的衍射峰。**结论** 多层膜中的  $\text{WB}_2$  薄膜在本实验条件下的临界结晶厚度大于 150 nm。随着调制周期的减小,  $\text{CrN}$  层生长取向发生由 (200) 晶面向多晶面的转变,  $\text{WB}_2$  层生长取向由 (101) 晶面向 (001) 晶面转变。多层膜硬度随调制周期的减小大体呈下降趋势, 在调制周期为 317 nm 时达到最大值。结合力变化趋势与硬度相反,  $\text{CrN}$  层及多层界面有助于复合薄膜膜基结合强度的提高。

**关键词:** 多层膜; 调制周期; 磁控溅射; 硬度; 结合力;  $\text{WB}_2$

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0156-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.024

## Effects of Modulation Period on Mechanical Properties of Magnetron Sputtered $\text{WB}_2/\text{CrN}$ Multilayer Films

FAN Di, LEI Hao, GUO Chao-qian, GONG Jun, SUN Chao

(Research Department of Material Surface Engineering, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of modulation period on structure and properties of magnetron sputtered  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  multilayer films.  $\text{AlB}_2$  type  $\text{WB}_2$  and  $\text{CrN}$  films as well as corresponding multilayer composite films were deposited on silicon chip, quartz glass sheet and stainless steel, respectively in the method of dual targets DC magnetron sputtering. Phase structure and morphology were observed and analyzed with X ray diffractometer and scanning electron microscope, and hardness and film adhesion of the multilayer films were studied with Vickers microhardness tester and scratch tester. Magnetron sputtered  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  multilayer films tended to grow in columnar mode and had obvious stratified structure. Diffraction peaks of  $\text{WB}_2$  crystal were present only in the multilayer films when modulation period was over 317 nm. Critical crystallization thickness of  $\text{WB}_2$  film in the multilayer films was over 150 nm in this experiment. Growth orientation of  $\text{CrN}$  monolayer changed from (200)

收稿日期: 2017-02-21; 修订日期: 2017-05-12

Received: 2017-02-21; Revised: 2017-05-12

作者简介: 范迪 (1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

**Biography:** FAN Di (1990—), Male, Ph.D. candidate, Research focus: materials surface engineering.

通讯作者: 雷浩 (1973—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为薄膜制备技术。

**Corresponding author:** LEI Hao (1973—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: thin film deposition technology.

crystal plane to multiple crystal planes, and WB<sub>2</sub> layer from (101) to (001) as the modulation period decreased. Hardness of the multilayer films decreased as the modulation period decreased in general, and reached the maximum when the modulation period was 317 nm. Adhesion showed a reversed variation trend against hardness. CrN layer and multilayer interfaces contributed to film adhesion improvement of composite films.

**KEY WORDS:** multilayer film; modulation period; magnetron sputtering; hardness; adhesion; WB<sub>2</sub>

在硬质涂层领域,过渡族金属硼化物薄膜不仅具有传统硬质涂层高硬度、耐磨损的特点,还兼有高化学惰性、高导电导热及磨损自润滑等特性<sup>[1-3]</sup>。AlB<sub>2</sub>型 WB<sub>2</sub>薄膜于 2013 年由 Jiang 等<sup>[4]</sup>通过磁控溅射法首次制备成功,其硬度达到超硬范围。Liu 等<sup>[5-6]</sup>通过掺杂 C、N 元素等方式使其磨损系数降低,进一步优化了其力学性能。另一方面,硼原料成本在中国相对低廉,PVD 薄膜制备方法绿色无污染,这些都使得 AlB<sub>2</sub>型 WB<sub>2</sub>薄膜表现出极大的应用潜力,受到研究者的广泛关注。然而,高沉积温度(680 ℃)<sup>[4]</sup>引起的高应力状态,影响了 AlB<sub>2</sub>型 WB<sub>2</sub>涂层在一些应用型基底上的应用,主要表现在膜基结合强度低,服役耐久性差,因此在工业推广中具有一定的局限性。

构建多层膜结构可以利用两种或多种薄膜的优势互补,实现提升薄膜系统整体性能的目的<sup>[7-9]</sup>,近年来在防护涂层领域被广泛应用。对于硬质涂层,多层薄膜结构可以在保证涂层硬度的前提下,提升薄膜体系的韧性,加强膜基结合力。CrN 薄膜因具备良好的韧性和耐腐蚀性能,且本身具有较高的硬度,经常应用于多层膜结构中<sup>[10-14]</sup>,成为硬质复合薄膜的组成相,而作为多层结构中的最小重复性单元厚度的调制周期则是影响薄膜体系性能的关键参数之一<sup>[15]</sup>。在本工作中,重点研究了调制周期对直流磁控溅射法制备的 WB<sub>2</sub>/CrN 多层膜各组分结构及多层膜综合力学性能的影响。

1 实验

1.1 涂层制备

利用沈阳科学仪器厂的 JGP450 超高真空双靶磁控溅射系统,在不锈钢、石英玻璃和硅片上分别制备

了 WB<sub>2</sub>/CrN 单层及多层薄膜。不锈钢基片经 400 至 2000 目的金相砂纸研磨,用粒度为 2.5 μm 的金刚石抛光液抛光至镜面后,与硅片一同置入丙酮液浸泡 15 min,再经 10 min 酒精浸泡及冲洗后,利用氩气喷枪吹干,迅速装入溅射腔体。

磁控溅射系统腔体结构如图 1 所示,直径为 70 mm、厚度为 5 mm 的 Cr 靶(纯度为 99.9%)与 WB<sub>2</sub>靶(纯度为 99.9%)分别放置于靶位 A、B 两处,置于加热托盘上的基片可在两靶正对平面内做往复圆弧运动,通过控制在不同靶位的停留时间,即可获得不同调制周期的多层薄膜。

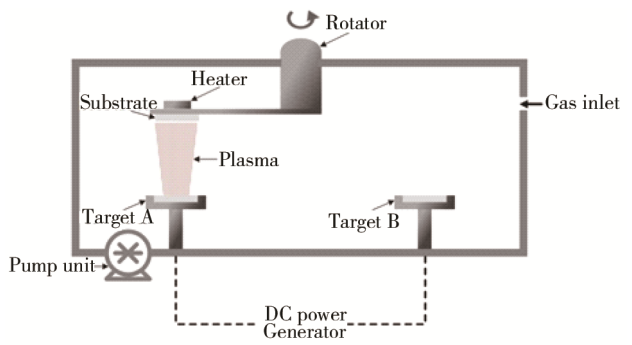


图 1 双靶磁控溅射薄膜沉积系统示意  
Fig.1 Schematic diagram of the dual targets magnetron sputtering system

当腔体真空抽至 10<sup>-3</sup> Pa 时,加热基片至 500 ℃,当真空抽至 5×10<sup>-4</sup> Pa 时,通入高纯氩气(纯度为 99.999%),沉积 CrN 时,还需通入高纯氮气(纯度为 99.999%)。为防止共溅射,两靶独立工作。为增强膜基结合力,基片上加载-50 V 偏压。本工作共设计沉积 5 组厚度约为 1.6 μm,单层膜厚度比例为 1,周期数为 1、5、8、10、35 的多层膜,下文中依次编号为 1<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>,具体沉积参数如表 1 所示。

表 1 磁控溅射 WB<sub>2</sub>/CrN 多层膜沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of magnetron sputtered WB<sub>2</sub>/CrN multilayer films

靶材	靶基距/cm	气体流量(sccm)		功率/W	停留时间/s				
		氩气	氮气		1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
WB <sub>2</sub>	5.5	0.75		160	1330	266	133	80	32
Cr	6.0	0.50	0.25	120	1050	210	105	63	25

## 1.2 形貌结构观察及性能测试

采用 INSPECT-F50 型扫描电子显微镜 (SEM) 的二次电子及背散射模式, 观察分析薄膜的截面形貌和测量涂层的厚度。采用 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪 (XRD,  $\text{CuK}\alpha$ ) 分析涂层的相结构, 管电压为 50 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围为  $20^\circ \sim 90^\circ$ , 扫描步长为  $0.02^\circ$ , 扫描速度为  $4 (^\circ)/\text{min}$ 。

采用 LM 247AT 型全自动数字显微硬度计测量涂层的显微硬度, 载荷为 10 g, 加载时间为 15 s。采用 MFT-4000 划痕仪对膜基结合强度进行测量, 设置终止载荷为 60 N, 加载速率为 60 N/min, 划痕长度为 6 mm, 结合光学显微镜对划痕形貌进行观察, 判定膜基结合力大小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 截面形貌分析

图 2 为在二次电子 (a—e) 及背散射 (f) 条件下观察到的  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  多层膜截面形貌。5 组涂层厚度均约为  $1.6 \mu\text{m}$ , 因靶材独立工作, 避免了共溅射现象, 涂层层状结构明显, 经过对 SEM 图形测量, 5 组涂层调制周期分别为 1600、317、216、131、47 nm。随着调制周期的增加, 调制周期与设计厚度差距增大。这是由于在相同功率下, 靶材的沉积速率先随着溅射时间的增加而增加, 一段时间后达到稳定。由于两种薄膜的导电性差异导致电荷积累不同, 造成了 SEM 成像差异, 较亮的为  $\text{WB}_2$  层, 较暗的为 CrN 层。

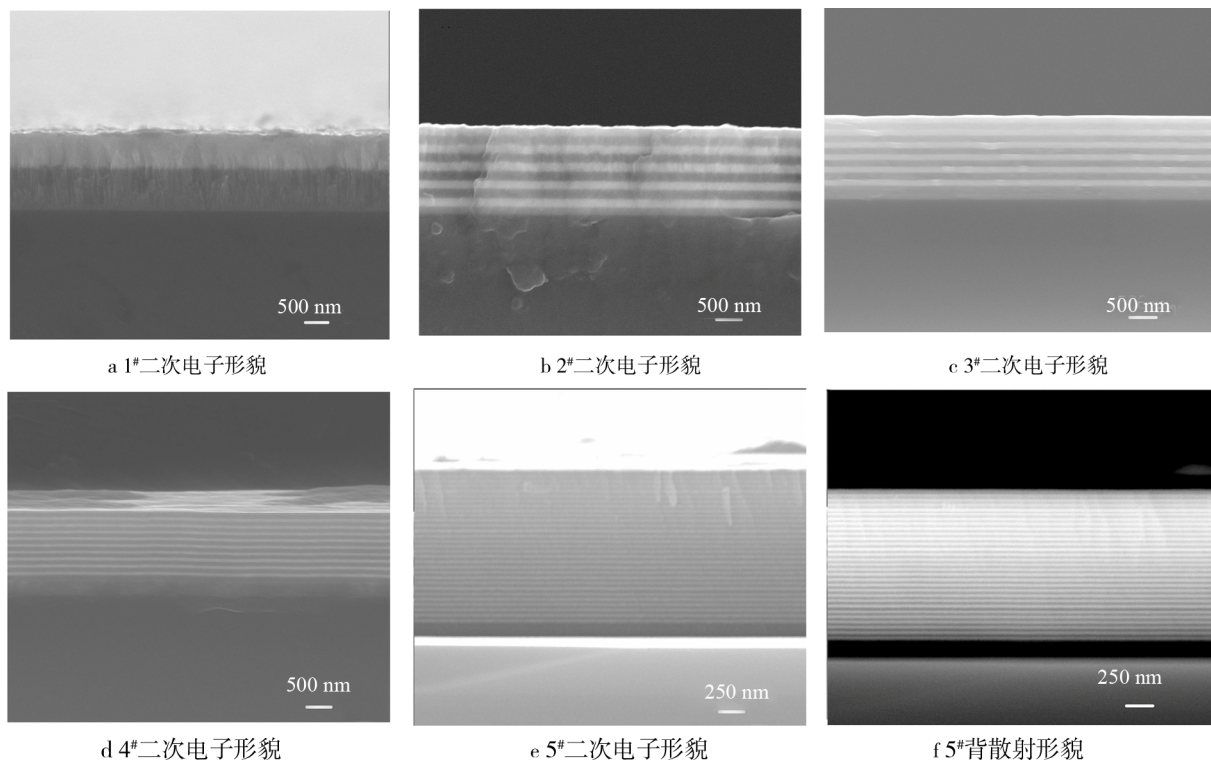


图 2  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  多层薄膜截面形貌

Fig.2 Cross section images of  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  multilayer films: (a)—(e) 1#—5# morphology in SE mode, (f) 5# morphology in BSE mode

观察 1#、2#样品的二次电子扫描图可知, 薄膜生长方式为柱状晶生长, 界面处存在柱状晶结构贯穿的现象。3#—5#样品截面在 40 000 倍的放大倍率下较平滑, 无明显表面起伏, CrN 层呈现超细晶生长, 而  $\text{WB}_2$  层呈现非晶生长状态。 $\text{WB}_2$  与 CrN 较大的原子序数差异, 使背散射模式较二次电子模式能更清晰地观察到层状结构, 通过背散射模式进一步确定了小调制周期 (5#) 多层膜的界面及周期厚度, 从 5#样品 80 000 倍放大倍率的背散射截面扫描图 (图 2f) 可知, 单层厚度约为 25 nm 的多层膜界面依然锐利。

### 2.2 多层膜相结构分析

图 3 为不同调制周期  $\text{WB}_2/\text{CrN}$  薄膜在石英玻璃基底上的 XRD 图谱, 可知除 2#样品外, CrN 薄膜的衍射主峰始终为 (200) 晶面, 但随着样品调制周期的减小, 主峰呈现不断宽化的趋势。这是由于单层膜厚度的降低意味着在下一层薄膜覆盖之前, 原子扩散的时间随之减少, 结晶程度的降低及晶粒细化引起了衍射峰的宽化。在 2#样品中, CrN 薄膜发生了由 (200) 择优取向向无择优取向转变, 同时在 (111)、(220)、

(311) 等多个晶面出现了衍射峰。这主要是因为相对于 1<sup>#</sup>样品, 2<sup>#</sup>样品中的 CrN 单层薄膜受到上下两层 WB<sub>2</sub> 薄膜的共同作用, 且两样品中 WB<sub>2</sub> 的结晶状况差异较大, 多层膜界面使 CrN 单层薄膜的应力状态发生了变化。而相对于 3<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>样品, 2<sup>#</sup>样品 CrN 薄膜中的原子扩散时间较长, 能充分实现不同晶面方向的生长。

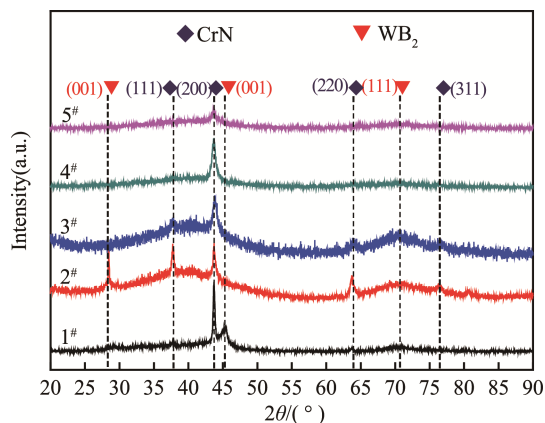


图 3 WB<sub>2</sub>/CrN 多层薄膜 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of WB<sub>2</sub>/CrN multilayer films

另一方面, WB<sub>2</sub> 的衍射峰只出现在 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>样品中, 在 WB<sub>2</sub> 薄膜厚度小于 150 nm 的涂层中 (3<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>), 未观察到 X 射线衍射峰, 这可能是由于在 500 °C 的温度下, 3<sup>#</sup>及后续样品中, WB<sub>2</sub> 薄膜的厚度小于其临界结晶厚度。1<sup>#</sup>样品中的 WB<sub>2</sub> 单层呈 (101) 晶面取向, 而在 2<sup>#</sup>样品中沿 (001) 方向生长。多层膜结构一定程度上释放了 WB<sub>2</sub> 薄膜的高压应力, 本实验结果与笔者前期工作<sup>[16]</sup>中出现的压应力状态下 WB<sub>2</sub> 膜倾向于 (101) 晶面生长的现象一致, 同时, 多层膜中的界面结构复杂, W、B 原子可能在界面处与其他元素化合, 造成 WB<sub>2</sub> 薄膜表面原子或 (和) 离子浓度降低, 根据 Lee 等人提出的模型<sup>[17]</sup>, 在这种情况下, 晶体更容易在具有较低表面能的 (001) 晶面生长。

### 2.3 多层膜硬度及膜基结合力分析

图 4 为不锈钢基底上, WB<sub>2</sub>、CrN 单层和不同调制周期多层膜的硬度及膜基结合强度变化趋势。结果表明, 多层复合薄膜的硬度介于单层 WB<sub>2</sub> 与 CrN 薄膜之间, 且随着调制周期的减小, 大体上呈下降趋势。周期为 317 nm 时, 多层膜的硬度达到最大值, 为 2930HV。由于多层膜界面能使裂纹偏转, 导致在显微硬度的测量过程中, 压痕压入深度较浅, 测量硬度值略微偏高, 因此 2<sup>#</sup>样品和 5<sup>#</sup>样品的相对周期数较小, 界面较少的 1<sup>#</sup>样品和 4<sup>#</sup>样品有少量提升。而当调制周期从 317 nm 降至 216 nm 时, 硬度出现大幅下降, 结合前述 XRD 分析, 这是因为复合涂层中的硬质 WB<sub>2</sub> 结晶相减少甚至消失所致。此外, 由 Hall-petch

关系可知, 晶粒尺寸与强度在一定范围内成反比<sup>[18]</sup>, 2<sup>#</sup>样品硬度较高的另一个原因可能是晶粒细化与多取向晶粒间的晶界强化作用。膜基结合力与硬度的变化趋势相反, 由于较高的沉积温度及较大的膜基热膨胀系数差异, AlB<sub>2</sub> 型 WB<sub>2</sub> 薄膜在不锈钢基底上具有较大的压应力, 即使在偏压作用下, 膜基结合力仅为 7.5 N, 通过与 CrN 薄膜复合成多层薄膜后, 膜基结合力随调制周期的减小而增加, 这是因为随着单层薄膜厚度的减小, 能阻挡断裂裂纹扩展的界面数量不断增加, 复合薄膜的韧性得到增强, 特别是当调制周期从 317 nm 降至 216 nm 时, 膜基结合力从 18.7 N 提升至 32.5 N, 同时多层膜硬度也有较大的损失。

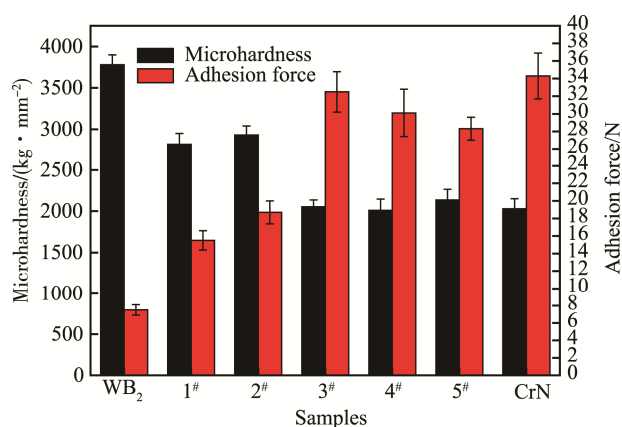


图 4 WB<sub>2</sub>/CrN 多层薄膜显微硬度及膜基结合强度随调制周期变化趋势

Fig.4 Microhardness and film-substrate adhesion force of WB<sub>2</sub>/CrN multilayer

### 3 结论

1) 当调制周期大于 317 nm 时, 多层膜中出现 WB<sub>2</sub> 的结晶相, 说明 AlB<sub>2</sub> 型 WB<sub>2</sub> 薄膜在本实验条件下存在一个不小于 150 nm 的临界结晶厚度。

2) WB<sub>2</sub>/CrN 多层膜中, CrN 薄膜生长取向在调制周期为 317 nm 时, 由于单层应力状态及相邻 WB<sub>2</sub> 涂层结晶状态的改变, 生长方向发生由 (200) 晶面向多晶面转变。WB<sub>2</sub> 涂层由于应力状态及原 (离) 子浓度的变化, 随着调制周期的减少, 呈现出择优取向由 (101) 晶面到 (001) 晶面的转变。进一步减小调制周期, WB<sub>2</sub> 呈非晶态。

3) 多层膜硬度随调制周期的减小大体呈下降趋势, 在调制周期为 317 nm 左右时达到最大值 (2930HV), 结合力变化趋势与硬度相反, CrN 层及多层界面有助于复合薄膜膜基结合强度的提高。

### 参考文献:

- [1] HAO X, XU Y, WU Z, et al. Low-compressibility and



- Hard Materials  $\text{ReB}_2$  and  $\text{WB}_2$ : Prediction from First-principles Study[J]. *Physical Review B*, 2006(74): 224112.
- [2] WANG M, LI Y, CUI T, et al. Origin of Hardness in  $\text{WB}_4$  and Its Implications for  $\text{ReB}_4$ ,  $\text{TaB}_4$ ,  $\text{MoB}_4$ ,  $\text{TcB}_4$  and  $\text{OsB}_4$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2008(93): 101905.
- [3] CUMBERLANDR W, WEINBERGER M B, GILMAN J J, et al. An Ultra-incompressible, Hard Material[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005(127): 7264—7265.
- [4] JIANG C L, PEI Z L, LIU Y M, et al. Preparation and Characterization of Superhard  $\text{AlB}_2$ -type  $\text{WB}_2$  Nanocomposite Coatings[J]. *Physica Status Solidi(a)*, 2013 (210): 1221—1227.
- [5] LIU Y M, DENG D Y, LEI H, et al. Effect of Nitrogen Content on Microstructures and Mechanical Properties of  $\text{WB}_2(\text{N})$  Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015(31): 1217—1225.
- [6] LIU Y M, PEI Z L, GONG J, et al. Effect of Carbon Content on Microstructures, Mechanical and Tribological Properties and Thermal Stability in WBC Films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016(271): 276—285.
- [7] HOLLECK H, SCHIER V. Multilayer PVD Coatings for Wear Protection[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1995(76): 328—336.
- [8] ZHU Lin, WANG Jin-wu, LIU Zhuang, et al. Preparation of Novel Composite Barrier Films by Magnetron Co-sputtering on PP Substrate[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(9): 73—76.
- [9] 龚海飞, 邵天敏.  $\text{TiN/Ti}$  多层膜韧性对摩擦学性能的影响[J]. *材料工程*, 2009(9): 26—31.  
GONG Hai-fei, SHAO Tian-min. Influence of Toughness on Tribological Performance of  $\text{TiN/Ti}$  Multilayer Coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009(9): 26—31.
- [10] OU Y X, LIN J, TONG S, et al. Wear and Corrosion Resistance of  $\text{CrN/TiN}$  Superlattice Coatings Deposited by a Combined Deep Oscillation Magnetron Sputtering and Pulsed DC Magnetron Sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2015(351): 332—343.
- [11] YANG Q, HE C, ZHAOL R, et al. Preferred Orientation and Hardness Enhancement of  $\text{TiN/CrN}$  Superlattice Coatings Deposited by Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Scripta Materialia*, 2002(46): 293—297.
- [12] SOARES T P, AGUZZOLI C, SOARES G V, et al. Physicochemical and Mechanical Properties of Crystalline/Amorphous  $\text{CrN/Si}_3\text{N}_4$  Multilayers[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013(237): 170—175.
- [13] ARIAS D F, GOMEZ A, VELEZ J M, et al. A Mechanical and Tribological Study of  $\text{Cr/CrN}$  Multilayer Coatings[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015(160): 131—140.
- [14] ZHOU S Y, YAN S J, HAN B, et al. Influence of Modulation Period and Modulation Ratio on Structure and Mechanical Properties of  $\text{TiBN/CrN}$  Coatings Deposited by Multi-arc Ion Plating[J]. *Applied Surface Science*, 2015 (351): 1116—1121.
- [15] 张文勇, 孙德恩, 裴晨蕊, 等. 调制周期对  $\text{CrAlN/ZrN}$  纳米多层膜韧性的影响[J]. *表面技术*, 2016, 45(1): 55—61.  
ZHANG Wen-yong, SUN De-en, PEI Chen-rui, et al. Effect of Modulation Period on Toughness of  $\text{CrAlN/ZrN}$  Nano-multilayer Films[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(1): 55—61.
- [16] LIU Y M, JIANG C L, PEI Z L, et al. Microstructure and Properties of  $\text{AlB}_2$ -type  $\text{WB}_2$  Thin Films Deposited by Direct-current Magnetron Sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014(245): 108—116.
- [17] LEE D N. A Model for Development of Orientation of Vapour Deposits[J]. *Journal of Materials Science*, 1989 (24): 4375—4378.
- [18] MEYERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials[J]. *Progress in Material Science*, 2006(51): 427—556.