

学校编码: 10384
学号: 19820131152999

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

(W-Mo-Ni)N 复合薄膜的制备及其性能研究

Fabrication and Properties of (W-Mo-Ni)N Composite Thin
Film by Magnetron Sputtering

杨周斌

指导教师姓名: 杨思泽 教授
专 业 名 称: 电子与通信工程
论文提交日期: 2016 年 月
论文答辩时间: 2016 年 月
学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

过渡金属氮化物由于其优异的综合性能,在现代工业中已被广泛的应用于机械加工,航天航空,微电子等领域。氮化钨和氮化钼薄膜具备较高的硬度和耐磨性,其热稳定性良好,耐腐蚀性强。在一般情况下,复合薄膜往往具有单一薄膜所不具备的综合性能,具有更强的实用性。在氮化物复合薄膜中,当薄膜中加入原子分数为 15% - 20% 铜或镍等软质相元素时,薄膜的韧性更好硬度更高,因此,本文采用原子比为 40:40:20 的钨钼镍合金作为靶材,利用磁控溅射设备,制备具有高硬度、高耐磨性、综合性能良好的钨钼镍复合氮化膜。

本实验采用 304 不锈钢和单晶硅作为基底,在高真空 (10^{-3}Pa) 条件下,以氩气作为放电气体,氮气作为反应气体,通过改变实验参数(溅射功率、溅射时间、氮气流量等),研究不同的实验参数对钨钼镍复合薄膜的显微结构和机械性能的影响。

利用射频磁控溅射技术,可在较低的温度下,在不锈钢和单晶硅基底上制备钨钼镍复合薄膜,其中,镍元素主要以固溶体的形式存在于薄膜中。实验参数(溅射功率、气体流量、溅射时间)的变化会对薄膜的相组成,成分和硬度产生影响。

实验结果表明:(1) 采用适当的实验参数制备的薄膜表面平整,致密度高,薄膜未发现明显缺陷,当溅射功率过高时,薄膜表面会有大颗粒金属熔滴氮化物形成;(2) 较低的溅射功率和较高的溅射功率均不利于薄膜中硬质相的形成,当溅射功率为 150 W 时,薄膜的硬度最大,达 29.61 GPa;(3) 氮气流量的变化对薄膜的相组成和硬度均有一定的影响,当氮气流量为 25 sccm 时,薄膜中出现 $(\text{WMo})\text{N}_x$ 固溶体,固溶体的出现使得薄膜的硬度显著增大;(4) 随着溅射时间的延长,薄膜中钼的氮化物的转变形式为: $\delta - \text{MoN} \rightarrow \gamma - \text{Mo}_2\text{N} (200) \rightarrow \gamma -$

Mo₂N (211), 且薄膜的厚度随着溅射时间的延长呈线性增长。

关键词: 磁控溅射; 复合薄膜; 结构和硬度。

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Transition metal nitrides have excellent comprehensive performance, and they have been widely used in mechanical processing, aerospace, microelectronics and other fields in the modern industry. Tungsten nitride and molybdenum nitride thin film with high hardness and well wear resistance, its thermal stability and corrosion resistance are strong. In general, composite films tend to have better comprehensive performance which the single-phase films do not have, and tend to have stronger practicability. In the nitride composite films, when the film with the soft phase elements such as copper or nickel, the toughness and hardness of the film is higher. In this paper, we use the tungsten molybdenum nickel alloy (40:40:20 at%) as target material deposit the nickel molybdenum tungsten composite nitride film which of high hardness, high wear resistance and excellent comprehensive performance by use of RF magnetron sputtering system.

In this paper, we use 304 stainless steel and monocrystalline silicon as substrate. Under the condition of high vacuum (10^{-3} Pa), Argon as discharge gas and nitrogen as reaction gas. By changing the experimental parameters (sputtering power, sputtering time and nitrogen flow, etc.), we studies the effect of different experimental parameters on the microstructure and mechanical properties of tungsten molybdenum nickel composite membrane.

Tungsten molybdenum nickel composite membrane can be deposited on stainless steel and monocrystalline silicon substrate under the low temperature by using a RF magnetron sputtering technology. In the film, nickel mainly exists in the form of solid solution. Experimental parameters (sputtering power, sputtering time and nitrogen flow, etc.) have impacts on the phase composition, content and hardness of composite membrane.

The experimental results show that: (1) Using appropriate experimental parameters in deposit process, the surface of thin film is high density and not found obvious defect, When the sputtering power is too high, we can find the formation of large

particles metal droplet nitride on the surface of thin film; (2) Lower and higher sputtering power are unfavorable to the formation of the hard phase in the film, the hardness of film reach the highest point of 29.61 GPa when the sputtering power is 150 W ; (3) Fluctuation of nitrogen gas flow have certain influence on the phase composition and hardness of the film, when the nitrogen gas flow is 25 sccm, the (WMo)N_x solid solution take shape in the film, and the hardness of film is higher; (4) With the extension of sputtering time, the transformation forms of the molybdenum nitride in the film is: $\delta - \text{MoN} \rightarrow \gamma - \text{Mo}_2\text{N} (200) \rightarrow \gamma - \text{Mo}_2\text{N} (211)$, and the thickness of the film is linear growth as the extension of sputtering time.

Key word: RF magnetron sputtering; composite membrane; microstructure and hardness.

目 录

| | |
|------------------------------|------------|
| 摘 要 | I |
| Abstract | III |
| 第一章. 绪 论 | 1 |
| 1.1 引 言..... | 1 |
| 1.2 国内外研究进展..... | 2 |
| 1.3 常用的薄膜制备工艺..... | 3 |
| 1.3.1 化学气相沉积 | 4 |
| 1.3.2 离子镀 | 4 |
| 1.3.3 离子束注入 | 5 |
| 1.3.4 溅射沉积 | 6 |
| 1.3.5 薄膜制备的其他方法 | 7 |
| 1.4 本文选题的意义及主要内容..... | 7 |
| 参考文献..... | 9 |
| 第二章. 磁控溅射技术发展概述 | 13 |
| 2.1 平衡磁控溅射..... | 14 |
| 2.1 非平衡磁控溅射..... | 15 |
| 2.2 闭合场非平衡磁控溅射..... | 16 |
| 2.3 脉冲磁控溅射..... | 19 |
| 2.4 可变场强磁控溅射..... | 24 |
| 2.5 复合表面技术..... | 25 |
| 参考文献..... | 29 |
| 第三章. 磁控溅射的原理及特点 | 32 |
| 3.1 磁控溅射的基本原理..... | 32 |
| 3.2 磁控溅射装置..... | 36 |
| 3.3 磁控溅射中的等离子体分布..... | 37 |
| 3.4 靶材的侵蚀..... | 40 |
| 3.5 溅射原子的沉积和传输..... | 41 |
| 3.6 中性气体在溅射过程中的作用..... | 44 |
| 本章小结..... | 46 |

| | |
|------------------------------------|-----------|
| 参考文献..... | 47 |
| 第四章. 薄膜的制备及表征方法..... | 49 |
| 4.1 实验设备..... | 49 |
| 4.2 样品的预处理..... | 50 |
| 4.3 薄膜的制备..... | 50 |
| 4.4 薄膜的表征方法..... | 51 |
| 4.4.1 X 射线衍射 (XRD) | 51 |
| 4.4.2 薄膜的表面形貌及成分分析 | 51 |
| 4.4.3 纳米硬度测量 | 52 |
| 第六章. 实验参数对薄膜的结构及性能的影响..... | 53 |
| 5.1 溅射功率对薄膜结构和性能的影响..... | 53 |
| 5.1.1 溅射功率对薄膜相组成的影响 (XRD 分析) | 53 |
| 5.1.2 溅射功率对薄膜结构的影响 (SEM 分析) | 54 |
| 5.1.3 溅射功率对薄膜成分的影响 (EDS 分析) | 56 |
| 5.1.4 溅射功率对薄膜硬度的影响 | 57 |
| 5.2 氮气流量对薄膜的结构和性能的影响..... | 58 |
| 5.2.1 氮气流量对薄膜相组成的影响 (XRD 分析) | 58 |
| 5.2.2 氮气流量对薄膜结构的影响 (SEM 分析) | 59 |
| 5.2.3 氮气流量对薄膜成分的影响 (EDS 分析) | 61 |
| 5.2.4 氮气流量对薄膜硬度的影响 | 62 |
| 5.3 溅射时间对薄膜的结构和性能的影响..... | 63 |
| 5.3.1 溅射时间对薄膜相组成的影响 (XRD 分析) | 63 |
| 5.3.2 溅射时间对薄膜结构的影响 (SEM 分析) | 64 |
| 5.3.3 溅射时间对薄膜成分的影响 (EDS 分析) | 66 |
| 5.3.4 溅射时间对薄膜硬度的影响 | 67 |
| 总 结 | 68 |
| 致 谢 | 69 |

Contents

| | |
|---|------------|
| Abstract(Chinese) | I |
| Abstract(English) | III |
| Chapter 1 Exordium | 1 |
| 1.1 Introduction..... | 1 |
| 1.2 Overseas and Domestic Research Status | 2 |
| 1.3 Methods of Preparing Thin Film..... | 3 |
| 1.3.1 Chemical Vapor Deposition(CVD) | 4 |
| 1.3.2 Ion Plating | 4 |
| 1.3.3 Ion Beam Injection | 5 |
| 1.3.4 Sputtering Deposition | 6 |
| 1.3.5 Other Methods | 7 |
| 1.4 Meaning and research contents of the topic..... | 7 |
| References | 9 |
| Chapter 2 Outline of Magnetron Sputtering Technology | 13 |
| 2.1 Balance Magnetron Sputtering..... | 14 |
| 2.1 Unbalance Magnetron Sputtering | 15 |
| 2.2 Closed-Field Unbalance Magnetron Sputtering..... | 16 |
| 2.3 Pulsed Magnetron Sputtering..... | 19 |
| 2.4 Variable Feld Strength Magnetron Sputtering | 24 |
| 2.5 Duplex Surface Engineering | 25 |
| References | 29 |
| Chapter 3 Principle and characteristics of Magnetron Sputtering .. | 32 |
| 3.1 Principle of Magnetron Sputtering..... | 32 |
| 3.2 Device of Magnetron Sputtering..... | 36 |
| 3.3 The Distribution of Plasma in Magnetron Sputtering Process..... | 37 |
| 3.4 Erosion of Target Material | 40 |
| 3.5 Transport and Deposition of Sputtered Atoms..... | 41 |
| 3.6 Role of Neutral Gas In The Sputtering Process | 44 |
| Chapter Summary | 46 |

| | |
|--|-----------|
| References | 47 |
| Chapter 4 Preparation and Characterization of Thin Films | 49 |
| 4.1 Experiment Device..... | 49 |
| 4.2 Sample Pretreatment | 50 |
| 4.3 Preparation of Thin Films | 50 |
| 4.4 Characterization Methods of Thin Film..... | 51 |
| 4.4.1 X-ray Diffraction (XRD) | 51 |
| 4.4.2 The Analysis of Surface Morphology and Composition | 51 |
| 4.4.3 Nano-Hardness Measurement | 52 |
| Chapter 5 Effect of Experimental Parameters on The Structure and Properties of Thin Films | 53 |
| 5.1 Effect of Sputtering Power on The Structure and Properties of Films | 53 |
| 5.1.1 Effect of Sputtering Power on Film Phase | 53 |
| 5.1.2 Effect of Sputtering Power on Structure of Film | 54 |
| 5.1.3 Effect of Sputtering Power on Components of Film | 56 |
| 5.1.4 Effect of Sputtering Power on Hardness of Film | 57 |
| 5.2 Effect of Nitrogen Flow on The Structure and Properties of Films | 58 |
| 5.2.1 Effect of Nitrogen Flow on Film Phase | 58 |
| 5.2.2 Effect of Nitrogen Flow on Structure of Film | 59 |
| 5.2.3 Effect of Nitrogen Flow on Components of Film | 61 |
| 5.2.4 Effect of Nitrogen Flow on Hardness of Film | 62 |
| 5.3 Effect of Sputtering Time on The Structure and Properties of Films | 63 |
| 5.3.1 Effect of Sputtering Time on Film Phase | 63 |
| 5.3.2 Effect of Sputtering Time on Structure of Film | 64 |
| 5.3.3 Effect of Sputtering Time on Components of Film | 66 |
| 5.3.4 Effect of Sputtering Time on Hardness of Film | 67 |
| Summary | 68 |
| Acknowledgements | 69 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章. 绪 论

1.1 引 言

最近几十年，薄膜制备技术无处不在，几乎涉及了所有重要产业^{1,2}。半导体工业^{3,4}，光电子器件^{5,6}，光学器件^{7,8}，航天航空领域^{9,10}，机床制造工业^{11,12}等几乎都离不开薄膜制备技术。与此同时，越来越多的薄膜制备方法得到发展和应用。为防腐蚀而采用的喷涂技术^{13,14}，在溶胶凝胶过程中使用的旋涂法^{15,16}，将阴极氧化法用于装饰用品的加工^{17,18}。在真空条件下，通过对缓冲气体流量的控制及真空度的控制，可以有效避免杂质的掺入和粒子的散射。

目前，也有大量的文献描述了薄膜制备的方法和过程，阐述了薄膜的性能特点及应用。过渡金属氮化物薄膜，尤其是铬基金属氮化物由于其具有较高的耐磨性和耐腐蚀性通常作为保护层¹⁹⁻²¹。钼和钨和铬是同一主族，钼的氮化物表现出良好的耐磨性，而钨的氮化物则表现出较高的硬度^{22,23}。文献²⁴⁻²⁹中也提到很多关于氮化膜的制备方法。在众多制备薄膜的技术方法中，磁控溅射技术可以在低的基底温度条件下大规模的制备氮化膜，因此在工业镀膜中，磁控溅射技术得到广泛的应用³⁰⁻³²。

在硬质薄膜的制备中，复合薄膜通常会表现出更加优异的性能，由于钨的氮化物有较高的硬度，而钼的氮化物耐磨性较好。文献 [33] 和 [34] 中将复合薄膜中的氮化物相分为硬质相和软质相，根据文献，在复合薄膜中，铬，钼，钨等元素的氮化物为硬质相，这些相的存在能有效提高薄膜的硬度和耐磨性，而铜，镍等元素的氮化物为软质相，这些相的存在能有效提高薄膜的韧性和弹性模量，而且当软质相的原子比在 15% 到 20% 时，薄膜的显微结构最为理想。因此本文采用钨钼镍（原子比为 40:40:20）合金作为靶材，制备出综合性能良好的复合

薄膜。

1.2 国内外研究进展

随着工业技术的不断发展，人们对材料的要求也越来越高，这就对加工材料的工具提出了越来越高的要求。薄膜制备工艺的不断发展和完善，并在加工工具表面镀上硬质薄膜，使得材料加工技术得到飞跃式发展。加工工具，如切削刀具等表面涂层，具有高硬度，高耐磨性，高韧性，高热稳定性等优点，极大的提高了切削工具的使用寿命和使用效力。正是由于硬质薄膜材料具有诸多的优点，使其在机械加工，汽车制造，工程建设，模具工业等都得到了越来越广泛的应用。一般来说，工件表面厚度为几个微米量级的覆盖层可称之为薄膜，几十个微米以及以上的覆盖层可称之为涂层。

常见的二元氮化物硬质薄膜材料有氮化钛，氮化铬，氮化锆等，最早得到人们认可并广泛使用的硬质薄膜材料是氮化钛薄膜材料，目前，氮化钛的制备技术已经很成熟，其应用也被证实能有效的提高工件的使用寿命。氮化铬薄膜材料的厚度可达几十个微米，且耐磨性能出色。氮化锆薄膜材料的硬度较高，热稳定性和耐腐蚀性好，具有良好的综合性能。

在随后的发展中，多元的复合过渡金属氮化物逐渐进入人们的视野，主要包括 TiCN, TiAlN, CrTiAlN 等。该类薄膜的制备主要是利用复合表面技术，如先对工件进行渗氮处理，而后采用物理气相沉积如磁控溅射等方法制备单层或多层的过渡金属氮化物薄膜，在工件表面形成带有过渡层的复合薄膜。

近几年，纳米复合硬质薄膜制备技术得到发展。由于纳米材料的单位质量和比表面积与普通的固体材料有所不同，会产生表面效应和体积效应，使得纳米材料具备有普通的固体材料所不具备的特殊性能。目前，在纳米复合薄膜的研究中

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.