

TiN 涂层应用及研究进展

何玉定, 胡社军, 谢光荣

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510643)

摘要: 综述了近年来 TiN 涂层的应用, 以及为改善 TiN 涂层性能而进行的多元合金化、多层涂层方面的研究工作, 并指出了 TiN 涂层的发展方向.

关键词: TiN 涂层; 多元涂层; 多层涂层; 耐磨性

中图分类号: TG174. 444

文献标识码: A

文章编号: 1002-7162(2005)02-0032-06

TiN 是一种高硬度、耐磨蚀、应用广泛的涂层材料, 已成为国内外硬质涂层研究的热点. TiN 开始应用于切削工具工业涂层, 但最近它的应用已扩展到其它领域, 如摩擦(轴承和齿轮)、装饰和光学领域, 以及微电子学领域. 目前常用的制备 TiN 的 PVD 方法有阴极电弧法、溅射法等. 由于 TiN 的柱状晶结构及在空气中使用时在 500℃ 以上抗氧化能力变差, 仍限制了它的应用领域. 国内外在消除柱状晶结构及改善高温抗剥离、抗氧化方面进行了大量的研究工作, 主要方法有合金法、多层膜共沉积法. 本文拟综述 TiN 的应用及改性方面的研究成果.

1 TiN 涂层的应用

1.1 机械工业

TiN 是低速切削工具理想的涂层材料, 可以减轻切削刃边材料的附着, 降低切削力, 增大进刀量, 提高加工精度, 维持切削几何的稳定, 改善工件的表面质量. 此外, TiN 也是磨损部件的理想涂层, 特别是由于其低的粘着倾向拓宽了在许多磨损系统中的应用. 因此 TiN 广泛应用于成形技术工具涂层, 例如汽车工业中薄板成形工具的涂层.

由于 TiN 涂层具有硬度高、耐腐蚀、不粘性好、化学稳定性好和摩擦系数低等优良性能, 大大改善了工模具的工艺性能和使用性能.

对于反应溅射沉积 Ti-N 系涂层, 形成的相取决于基材的温度. 图 1 为一亚稳态的 Ti-N 系相图^[1], 溅射

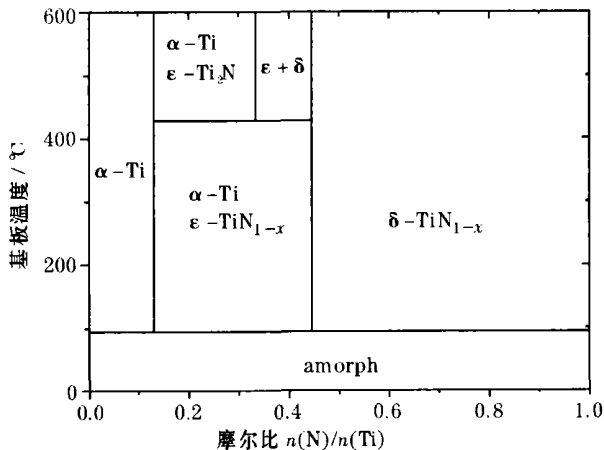


图 1 TiN 系亚稳的 PVD 相图

收稿日期: 200503231

作者简介: 何玉定(1962), 男, 副教授, 主要研究方向为硬质膜、功能膜.

涂层结构与沉积温度和 N 含量(N/Ti) 有关。

E- Ti_2N 相仅仅出现在高的沉积温度, 只适应于作高速钢和渗碳钢的涂层, D- TiN 的晶格常数随 N 含量增加不断增大, 当摩尔比 $n(\text{N})/n(\text{Ti})$ 大约为 0.4 时硬度出现极大值, 这主要是由于形成了 E- Ti_2N 。很难获得 E- Ti_2N 单相组织, 因此对于给定的摩尔比出现了一个二相区 E- Ti_2N + D- TiN , 最大硬度大约为 3 500 HV_{0.05}。N 含量降低, 硬度显著减少。单相 D- TiN 含有较高的 N, 硬度值可以达到 2 400 HV_{0.05}。在实际应用中除了硬度外, 热稳定性也是很重要的。虽然 TiN 熔点高达 3 000 e, 但是在空气中使用温度达到 500 e 时, TiN 涂层容易剥落。 TiN 对钢有较好的摩擦行为, 可显著减少切削工具接触面的磨损, 因此适宜用作切削工具的涂层材料。对于热处理钢件, 压力为 230 MPa, 相对滑动速度为 0.6 m/s 的无润滑滑动摩擦, 通过 TiN 涂层可以将摩擦系数从 $\mu = 0.53$ 减至 $\mu = 0.45$ 。 TiN 涂层厚度一般为 3 μm 到 10 μm , 较薄的涂层有较好的结合强度, 较不容易产生剥落, 适宜于用作承受冲击载荷的工具涂层。这是因为在工具使用过程中会产生高的内部压应力, 将在接触面引起过载, 当涂层较厚时会在涂层和基体间发生剪切断裂。因此, 对与磨损有关的部件, 涂层厚度限制在大约 5 μm 。

1.2 塑料、纺织及医学工业

TiN 涂层可广泛应用于塑料工业和织物加工工业。作为挤压模具和注射模具的涂层可显著地改善这些工具的使用寿命和表面质量。此外使工件容易挤出或成形, 减小对工件的损伤, 增加这些设备的使用次数。同样的作用, 在纺织工业中 TiN 可作为针、导线轮等部件的涂层。在塑料工业中, TiN 可用作塑料注射模具的涂层, 例如聚苯乙烯光盘注射模涂层, PMMA 制造的冲压工具涂层, 以及由聚碳酸酯和软性 PVC 制造的各种部件。特别地作为 PVC 注射模具涂层, TiN 不仅提高了耐磨损性能, 且能防腐蚀, 因为 Ti 对氯离子和氧化性酸有较好的腐蚀抗力。事实上已有研究表明即使是不锈钢通过应用 TiN 涂层可大大改善其耐蚀抗力^[2]。塑料中的添加剂, 例如着色剂和增塑剂, 在这些材料的加工过程中, 因为它们经常会发生化学反应或释放出氯离子, 会引起腐蚀问题。由于好的腐蚀抗力, TiN 也可作为装饰涂层, 特别是因为它的金黄色, 可作仿金镀层。

与银、镍等其它金属相比, 钛能耐体液的腐蚀, 也较少会引起过敏症, TiN 也可用作医学用途, 除了可用作有切割、剪切、摩擦、磨损作用的医疗器械的涂层外, 也适合作夹子、钳子、牙托等的涂层。此外, 由于 TiN 有好的磨损抗力, 在医疗产品和药理学产品的生产和使用过程中也可减小污染问题。

1.3 微电子工业

当器件特征尺寸缩小到深亚微米以下时, 将铜互连应用到集成电路技术中, 可以解决铝及其合金作为金属互连时遇到的严重的可靠性问题。但是又遇到了铜污染的问题。由于铜是间隙杂质, 即使是在很低的温度下也可以迅速地在 Si 和 SiO_2 中扩散, 而且 Cu 在 Si 中又是深能级杂质, Cu 扩散进入 Si 或 SiO_2 中会影响器件的少数载流子寿命和结的漏电流, 使器件的性能变坏, 甚至失效。此外, 当 Cu 沉积到 Si 片后经 200 e 退火 30 min 便会形成高阻的铜硅化物, 而且 Cu 与 SiO_2 的粘附性较差。为了解决 Cu 污染和形成高阻铜硅化物及 Cu 与 SiO_2 粘附性较差等问题, 必须增加扩散阻挡层, 阻止 Cu 向 Si 或 SiO_2 中扩散。在过渡金属的一氮化物中, TiN 是电阻率最低的涂层之一, 被广泛用来作为超大规模集成电路(ULSI)中的扩散阻挡层^[3]。然而在 500 e 以上, TiN 会氧化形成 TiO_2 , 导致性能恶化^[4]。具有亚稳态 NaCl 结构的 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 大大改善了阻挡层性能, 并且改善了化学稳定性, 其高温抗氧化性较 TiN 大 4 倍^[5]。因此 $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜是 IC 器

件技术中潜在的较佳的扩散阻挡层材料^[6,7]。文献[8]在掺杂B的Si基片上沉积 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜,通过直流磁控反应溅射方法,使用Ti-Al合金(摩尔比 $n(Ti)/n(Al) = 90/10$)作为靶材, N_2 作为反应气体,研究了氮气流速和偏压对 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜电阻的影响,探讨了 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜作为Cu和Si的扩散阻挡层的可行性。

2 TiN涂层的合金化

通过在二元合金TiN中添加Al,大大提高了薄膜的硬度,可达到3 000 HV_{0.05},同时显著减少了加有涂层的切削工具的磨损。氧化试验证明了(Ti,Al)N较TiN有较好的耐剥落性,从而显示出较好的磨损抗力^[9]。此外,由于在空气中可形成保护性的 Al_2O_3 层,减少涂层的进一步氧化,从而可将使用温度提高到700℃左右。与TiN比较,(Ti,Al)N可得到较细的晶粒组织,减弱柱状生长,从而可改善其电化学腐蚀抗力。

通过加入第三元素C,形成同样是面心立方结构的Ti(C,N),可提高涂层的硬度,获得优异的磨损抗力。在对氧化硅的摩擦磨损试验中,Ti(C,N)的耐磨损抗力是TiN的8倍^[10]。在间歇式切削加工中,切削工具承受大的冲击载荷和热震动,Ti(C,N)由于有高的硬度和绝热特性,显示出优异的性能^[11]。

Tanaka^[12]等用阴极电弧离子镀方法,在WC-Co基体上沉积不同 $n(Al):n(Ti):n(Si)$ 摩尔比的Al-Ti-Si-N涂层,该涂层具有与(Ti,Al)N薄膜同样的柱状结构,但柱状晶尺寸较小,具有立方 B_1 晶体结构的Al-Ti-Si-N薄膜有较高的硬度(与(Ti,Al)N薄膜比较),显著改善了在空气中温度高至1100℃的高温抗氧化性。本底真空 4×10^{-3} Pa,基板预热到450℃,氮气气压为2~5 Pa,基板偏压为-50V,沉积速率为0.045 Lm/min,电弧电流为100 A。随着Al/Si含量增加,结构会发生变化。 $n(Al+Si)/n(Al+Ti+Si) \setminus 0.61$ 时,薄膜结构从TiAlN的立方 B_1 结构转变成AlN型的六方结构。与用溅射方法合成的TiN薄膜相比,阴极电弧法获得的薄膜结构较致密,较少缺陷,较少的柱状结构。

TiN是迄今应用最广的硬质涂层,但是TiN有较低的氧化阻力,因此恶化了涂覆TiN的EMC(Epoxy Molding Compound)的磨损抗力^[13]。有研究表明^[14],Ti-Cr-N涂层有低的表面粗糙度,高的热稳定性和高的硬度。由于有Cr的存在,在空气中加热至950℃时,TiN涂层完全从基板上剥离,而Ti-Cr-N涂层仍粘着基板,添加Cr提高了抗氧化能力。氧化物层的成分以及氧化速率强烈依赖 $(Ti_{1-x}Cr_x)_N$ 涂层中Cr的含量^[15]。在 $(Ti_xCr_{1-x})N_{0.4}$ 涂层中,当 $x = 0.3$ 时,氧化钛与氧化铬共存,当 $x = 0.2$ 时,表面覆盖一层氧化铬,类似于CrN涂层,涂层有高的硬度、高的抗氧化性和高的磨损抗力。对EMC,三元涂层的粗糙度、晶体结构、硬度和摩擦性能强烈依赖Cr的含量,添加Cr显著地提高了TiN涂层的氧化抗力,提高了耐磨损性^[16]。

近来Ti-B-N系统由于表现出优异的机械性能,已成为TiN研究领域中的一大热点^[17]。在一定成分范围内,TiBN涂层的耐磨性较TiN或CrN涂层好3倍以上^[18];其硬度超过50 GPa^[19];TiBN涂层高的硬度来源于其纳米复合结构^[20]。纳米复合涂层晶粒尺寸在10 nm或更小,晶粒中的原子数与晶界区域中的原子数相当,甚至更少^[21],这种结构也使涂层具有高的热稳定性^[22]。J. F. Pierson^[23]等采用烧结 TiB_2 为靶材(纯度>99.5%),Ar- N_2 混合工作气体,用DC磁控溅射方法,在32CrMoV13钢基体上沉积了TiBN薄膜。 N_2 流量为2 mL/min或4 mL/min时形成了面心立方结构的TiBN,进一步加大 N_2 流速,形成TiN薄膜。不论 N_2 流量多大,形成的

薄膜均具有纳米复合结构, 平均晶粒尺寸约为 2~ 3 nm.

有试验表明, 加入稀土元素后的多弧离子镀 TiN 涂层的结合力、抗高温氧化的能力、孔隙率、耐磨性、硬度等指标, 与未加入稀土元素的 TiN 涂层相比, 都有了明显的改善. 添加稀土元素 Ce 形成的 Ti(Ce)N 膜层, 大大提高了膜层与基体的结合力, 并且 Ti(Ce)N 膜中 TiN 相沿 (111) 密排面的择优取向使涂层具有良好的抗氧化性和致密性.

3 TiN 多层膜沉积

由于好的磨损阻力和对钢的不粘结性, TiN 广泛用于轴承、齿轮及切削工具的保护涂层. 但是当 TiN 与基材的晶体结构不同、晶格常数相差大、应变能大时, TiN 晶核是岛状生长的, TiN 涂层主要长成柱状晶结构, 这些柱状晶边界成为裂纹产生的源头, 导致 TiN 涂层的早期失效^[24, 25]. 采用增加过渡层的多层膜结构能改善 TiN 涂层的性能. 多层涂层可分为 3 类: 一类是具有有限单层数的涂层, 绝大多数多层涂层属这一类, 如 TiN/TiC/TiN 多层、TiC/(Ti, Al)N 多层. 这种结构可中断各单层柱状晶的生长, 并聚结不同的材料. 第二类由具有不同结构的单层多周期交替排列而成, 如 TiC/TiB₂ 多层. 这种多层结构存在大量的中间界面体积可以消散能量, 同时也可抑制柱状晶的生长. 第三类是超点阵涂层, 其特点是层数多, 各单层材料属同种结构, 化学键相近, 原子半径相近, 点阵常数相近, 且各单层极薄, 仅几纳米, 如 TiC/TiN、TiN/VN、TiN/NbN 超点阵. 这种超点阵涂层是一种与各单层材料不直接相关的全新涂层, 由于增加了大量的界面, 减小了晶粒尺寸, 消除了孔隙, 增加了涂层的硬度和韧性, 而且相对低的残余压应力有利于提高涂层的结合力, 涂层的综合性能得到改善.

M. M. Lacerda^[26]等通过引入不同材料的纳米薄层与 TiN 薄膜交替沉积, 迫使 TiN 重新形核, 以获得一个细小、具有等轴晶微观组织的 TiN 涂层, 周期性地干扰 TiN 涂层的生长.

Y. H. Chen^[27]等通过双阴极非平衡反应磁控溅射方法获得 TiN/Si_x 多层涂层, 利用无定形的 Si_x 周期性地干扰 TiN 涂层的生长, 消除了 TiN 的柱状结构, 得到的 TiN/Si_x 多层涂层 (TiN 层厚 2 nm, Si_x 层厚 0.5 nm, 基板偏压 -80~ -90 V), 界面光滑, 显示出细的等轴晶结构, 最高硬度超过 45 GPa. 如此高的硬度是由于晶粒尺寸细小, 压制了位错的运动和增殖.

4 展望

消除 TiN 涂层的柱状晶结构, 得到整个涂层厚度内均为细的等轴晶的显微组织, 对 TiN 涂层走向工业化应用是非常有意义的, 可望大大提高 TiN 涂层的摩擦行为. TiN 涂层的合金化及多层膜共沉积, 均能改善 TiN 涂层的柱状晶结构. TiN 多层涂层生产工艺复杂, 所需设备昂贵. 加入 B 或其它第三合金元素对 TiN 进行合金化, 改善涂层的界面结构和微观组织, 消除柱状晶组织, 获得具有纳米晶的 TiN 多元涂层, 可望大大改善 TiN 涂层的性能, 进一步拓宽其应用领域, 实现广泛的工业化应用.

参考文献:

- [1] Knotek O, Schrey A. Handbook of Thin Film Process Technology [M]. IOP Publishing Ltd, Institute of Physics, The Physics Building, Suite 1035, Independence Square, Philadelphia, PA 19106, USA, 1995.
- [2] Knotek O, Löffler F, Schrey A, et al. Corrosion resistance of TiN coating [J]. Surface Modification Technology, 1992,

(5): 212225.

- [3] Rha S K, Lee W J, Lee S Y, et al. Correlation between microstructure and barrier properties of TiN thin films used Cu interconnects [J]. Mater. Res., 1992, 12: 3367.
- [4] Lii D F. High temperature wear behaviour of ion plating TiN coating [J]. Mater. Sci., 1998, 33: 2137.
- [5] Shew B Y, Huang J L, Lii D F. Oxidation behavior of TiAlN film prepared by ion beam assisted deposition [J]. Am. Ceram. Soc., 1999, 82: 696.
- [6] Tanaka Y, Gur T M, Kelly M, et al. Barrier behavior of TiAlN film [J]. Thin Solid Films, 1993, 228: 238.
- [7] Petrov I, Mojab E, Adibi F, et al. TiAlN film as a diffusion barrier between copper and silicon [J]. Vac. Sci. Technol., 1993, A11(1): 11.
- [8] Lii D F, Huang W K, Tsai W T, et al. Investigation of $Ti_{1-x}Al_xN$ films as diffusion barrier between Cu and Si [J]. Surface Engineering, 2001, 17(4): 292299.
- [9] McIntyre D, Greene J E, Hakansson G, et al. Deposition and characterization of (Ti, Al)N coatings using unbalanced magnetron sputtering [J]. Appl. Phys., 1990, 67: 1542.
- [10] Ghosh S K, Kohler M S. Mechanical and tribological properties of Ti(C, N) coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 54/55: 462469.
- [11] Su Y L, Kao W H. Optimum multilayer TiN/TiCN coatings for wear resistance and actual application [J]. Wear, 1998, 223(2): 1192130.
- [12] Tanaka Y, Ichimiya N, Onishi Y, et al. Structure and properties of AlTiSiN coatings prepared by the cathodic arc ion plating method for high speed cutting applications [J]. Surf. Coatings Technol., 2001, 142/147: 212221.
- [13] Zhang W H, Hsieh J H. Tribological behavior of TiN and CrN coatings sliding against an epoxy molding compound [J]. Surf. Coatings Technol., 2000, 130: 242247.
- [14] Massiani Y, Gravier P, Marchetti F. Corrosion behaviour in acid solution of (Ti, Cr) N_x films deposited on glass [J]. Thin Solid Films, 1995, 261: 202208.
- [15] Otani Y, Hofmann S. High temperature oxidation behaviour of $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ coatings [J]. Thin Solid Films, 1996, 287: 188.
- [16] Hsieh J H, Zhang W H, Li C, et al. Characterization of $(Ti_xCr_{0.16-x})N_{0.4}$ coatings and their tribological behaviors against an epoxy molding compound [J]. Surf. Coatings Technol., 2001, 142/147: 3312337.
- [17] Wiedemann R, Weihnacht V, Oettel H. Structure and mechanical properties of amorphous TiB₂N coatings [J]. Surf. Coatings Technol., 1999, 116/119: 302.
- [18] Heau L, Terrat J P. Ultrahard TiB₂N coatings obtained by reactive magnetron sputtering of a TiB₂ target [J]. Surf. Coatings Technol., 1998, 108/109: 332.
- [19] Mitterer C, Losbichler P, Hofer F, et al. Nanocrystalline hard coatings within the quasibinary system TiN/TiB₂ [J]. Vacuum, 1998, 50: 313.
- [20] Veprék S. Nanocrystalline TiBN and related compounds [J]. Vac. Sci. Technol., 1999, A17: 2401.
- [21] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings [J]. Surf. Coatings Technol., 2000, 125: 322.
- [22] Nesladek P, Veprék S. Nanoscale TiBN films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Phys. Stat. Sol., 2000, A177: 53.
- [23] Pierson J F, Bertran F, Bauer J P, et al. Structure and electrical properties of sputtered titanium boronitride films [J]. Surf. Coatings Technol., 2001, 142/144: 9062910.
- [24] Polonsky I A, Chang T P, Keer L M, et al. An analysis of the effect of hard coatings on near surface rolling contact fatigue initiation induced by surface roughness [J]. Wear, 1997, 208: 204.
- [25] Polonsky I A, Chang T P, Keer L M, et al. A study of rolling contact fatigue of bearing steel coated with physical vapor deposition TiN films: coating response to cyclic contact stress and physical mechanisms underlying coating effect on the

fatigue life [J] . Wear, 1998, 215: 191.

[26] Lacerda M M, Chen Y H, Zhou B, et al. The microstructure and mechanical properties of TaN/ TiN and TaWN/ TiN [J]. Vac. Sci. Technol. , 1999, A17: 2915.

[27] Chen Y H, Lee K W, Chiou W A, et al. Synthesis and structure of smooth superhard TiN/ SiN_x multilayer coatings with an equiaxed microstructure [J] . Surf. Coatings Technol. , 2001, 142/147: 2092214.

Application and Research Development of TiN Coating

HE Yu²ding, HU She²jun, XIE Guang²rong

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

Abstract: Recent applications of TiN coating are summarized in this paper. Effect of ternary element addition on its properties is presented. The behaviors of multilayer coatings including TiN film are introduced. The future development trend of TiN coating is expected.

Key words: TiN coating; multielement coating; multilayer coating; wear resistance

(上接第 15 页)

A New Method of Directional Solidification of In²situ Cu²Cr Alloy

LI Lin²sheng, CHEN Xian²chao, LI Wo²guang, YU Ye²qiu

(Faculty of Material and Energy , Guangdong University of Technology , Guangzhou 510643, China)

Abstract: Methods of producing high²strength and high²electrical conductivity copper alloys are reviewed in this paper. It is pointed out that Cu²Cr alloy in²situ composite material with directional solidification structure made by heated mold continuous casting has good properties, for it utilizes the high electrical conductivity of copper matrix and high strength of the chromium phase, and it will be widely used in industry.

Key words: copper alloys; high strength; high electrical conductivity; in²situ composites; heated mold continuous casting; directional solidification