

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710020151.3

[51] Int. Cl.

B32B 33/00 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

[43] 公开日 2008年8月20日

[11] 公开号 CN 101244644A

[22] 申请日 2007.2.16

[21] 申请号 200710020151.3

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 杨俊峰 刘庆 王伟国 王先平

王建新 方前锋

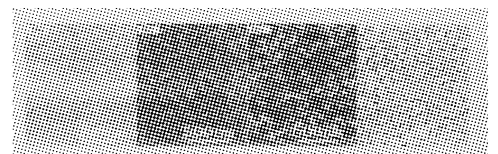
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称

钼基氮化物复合硬质薄膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种钼基氮化物复合硬质薄膜及其制备方法。材料为基底上覆有钼基金属氮化物或钼基非金属氮化物构成的纳米复合硬质薄膜，该薄膜的晶粒尺度为 5~40nm、膜的厚度为 1~5 μm，薄膜中钼元素与置换元素间的摩尔百分比为 50~94%:6~50%；方法为 (a) 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台中，靶材中的金属钼与置换物间的面积比为 1~8:8~1，靶材与基底间的距离为 40~80mm；(b) 待真空室的真空度 $\leq 8 \times 10^{-4}$ pa、基底温度达 300~500℃ 后，使真空室处于氩氮混合气氛下，溅射 30~120min，制得钼基氮化物复合硬质薄膜。它可广泛地用于对材料进行防护，以十分显著地改善材料的耐磨性和提高耐用度。



1、一种钼基氮化物复合硬质薄膜，包括基底，其特征在于所说基底上覆有钼基金属氮化物或钼基非金属氮化物构成的纳米复合硬质薄膜，所说纳米复合硬质薄膜的晶粒尺度为 5~40nm、膜的厚度为 1~5 μ m，薄膜中钼元素与置换元素间的摩尔百分比为 50~94%: 6~50%。

2、根据权利要求 1 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜，其特征是钼基金属氮化物为钼铝氮化物或钼钛氮化物或钼钨氮化物。

3、根据权利要求 1 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜，其特征是钼基非金属氮化物为钼硅氮化物或钼碳氮化物。

4、根据权利要求 1 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜，其特征是基底为金属基底或陶瓷基底或半导体基底或超导体基底。

5、根据权利要求 1 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法，包括用常规方法获得基底，其特征在于是按以下步骤完成的：

(a) 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台中，其中，靶材中的金属钼与置换物间的面积比为 1~8: 8~1，靶材与基底间的距离为 40~80mm；

(b) 待真空室的真空度 $\leq 8 \times 10^{-4}$ pa、基底温度达 300~500 $^{\circ}$ C后，使真空室处于氩氮混合气氛下，溅射 30~120min，制得钼基氮化物复合硬质薄膜。

6、根据权利要求 5 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法，其特征是置换物为金属铝或金属钛或金属钨或非金属硅或非金属碳。

7、根据权利要求 5 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法，其特征是氩氮混合气氛为氩气与氮气间的流量比为 1~4: 4~1、工作气压为 0.5~2Pa。

8、根据权利要求 5 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法，其特征是溅射功率为 90~160W。

9、根据权利要求 5 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法，其特征是溅射结束后停止加热基底，关闭氩氮混合气，保持分子泵抽真空，待基底温度 $\leq 99^{\circ}$ C后停止抽真空，自然真空下冷却至室温。

10、根据权利要求 5 所述的钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法，其特

征是在将基底置于磁控溅射设备真空室内的样品台中之前，先对其进行抛光和清洗。

钼基氮化物复合硬质薄膜及其制备方法

技术领域 本发明涉及一种硬质薄膜及其制备方法，尤其是钼基氮化物复合硬质薄膜及其制备方法。

背景技术 现代工业的快速发展对材料的性能提出了越来越高的要求，利用硬质薄膜进行材料防护是提高材料性能的一种经济适用的途径。例如，在高速钢或硬质合金制造的切削刀具和模具等部件上沉积单层、多层或复合的硬质薄膜，对于改善其耐磨性和提高耐用度的效果十分显著。目前，常见的涂层大致可以分为三种，一为钛基硬质薄膜涂层，包括氮化钛（TiN）、碳化钛（TiC）、钛的碳氮化合物（TiCN）、钛铝氮化物（TiAlN）等；它们已经在工具、模具、装饰等行业得到了日益广泛的应用，但仍然不能满足许多难以加工的材料，如高铝硅合金、各种有色金属及其合金、工程塑料、非金属材料、陶瓷复合材料等的使用要求。二为金刚石薄膜，因其极高的硬度、弹性模量和极佳的化学稳定性，从20世纪80年代开始，它就一直受到世界各国的广泛重视；用化学气相沉积法制备金刚石薄膜的工艺已相对成熟，但是该薄膜在制备时对设备的要求却非常的苛刻，致使制造的成本昂贵，而且存在着与硬质合金的结合力很差这一技术难题。三为类金刚石薄膜，它有很多类似与金刚石的性质，像较高的硬度、低的摩擦系数等；可是该薄膜在沉积过程中由于有很大的内应力而使膜厚受到限制，而且在应用过程中热稳定性差、容易石墨化。

多晶氮化钼（MoN_x）薄膜是近年来发展起来的一种使用化学气相沉积法（CVD）制备的新型薄膜，该薄膜具有良好的高熔点、高电导率、高的比表面积、好的化学稳定性。它已被广泛地应用于微电子、半导体、机械加工以及催化等领域。然而，MoN_x薄膜及其制备方法也存在着不足之处，首先，薄膜的硬度、抗氧化温度较低，摩擦系数偏高，其中，硬度仅为18~19GPa，抗氧化温度低于350℃，摩擦系数高于0.4，以致于其应用范围在一定程度上受到了较大的限制；其次，制备方法虽有着较高的沉积速率的优点，却也有着难以克服的缺陷，一是工艺处理温度要求高，易造成材料抗弯强度下降，二是薄

膜内部呈拉应力的状态，易导致工具使用时产生微裂纹，三是工艺排放的废气和废液会造成较大的环境污染，与目前大力提倡的绿色制造理念相抵触。

发明内容 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处，提供一种有着较高的硬度和抗氧化温度，以及低摩擦系数的钼基氮化物复合硬质薄膜。

本发明要解决的另一个技术问题为提供一种低温、环保型的钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法。

为解决本发明的技术问题，所采用的技术方案为：钼基氮化物复合硬质薄膜包括基底，特别是所说基底上覆有钼基金属氮化物或钼基非金属氮化物构成的纳米复合硬质薄膜，所说纳米复合硬质薄膜的晶粒尺度为 5~40nm、膜的厚度为 1~5 μ m，薄膜中钼元素与置换元素间的摩尔百分比为 50~94%: 6~50%。

作为钼基氮化物复合硬质薄膜的进一步改进，所述的钼基金属氮化物为钼铝氮化物或钼钛氮化物或钼钨氮化物；所述的钼基非金属氮化物为钼硅氮化物或钼碳氮化物；所述的基底为金属基底或陶瓷基底或半导体基底或超导体基底。

为解决本发明的另一个技术问题，所采用的另一个技术方案为：钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法包括用常规方法获得基底，特别是它是按以下步骤完成的：(a) 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台中，其中，靶材中的金属钼与置换物间的面积比为 1~8: 8~1，靶材与基底间的距离为 40~80mm；(b) 待真空室的真空度 $\leq 8 \times 10^{-4}$ pa、基底温度达 300~500 $^{\circ}$ C后，使真空室处于氩氮混合气氛下，溅射 30~120min，制得钼基氮化物复合硬质薄膜。

作为钼基氮化物复合硬质薄膜的制备方法的进一步改进，所述的置换物为金属铝或金属钛或金属钨或非金属硅或非金属碳；所述的氩氮混合气氛为氩气与氮气间的流量比为 1~4: 4~1、工作气压为 0.5~2Pa；所述的溅射功率为 90~160W；所述的溅射后停止加热基底，关闭氩氮混合气，保持分子泵抽真空，待基底温度 $\leq 99^{\circ}$ C后停止抽真空，自然真空下冷却至室温；所述的在将基底置于磁控溅射设备真空室内的样品台中之前，先对其进行抛光和清

洗。

相对于现有技术的有益效果是，其一，对制得的钼基氮化物复合硬质薄膜分别使用场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X-射线衍射仪和 X-射线光电子能谱仪进行表征与测试后，从得到的扫描电镜照片、透射电镜照片、X-射线衍射谱图和 X-射线光电子谱图可知，纳米复合硬质薄膜致密、无孔洞和裂纹，其由粒径为 5~40nm 的钼基金属氮化物或钼基非金属氮化物晶粒构成，膜的厚度为 1~5 μm ，纳米复合硬质薄膜中钼元素与置换元素间的摩尔百分比为 50~94%: 6~50%；其二，对制得的钼基氮化物复合硬质薄膜分别使用纳米硬度计、热重分析仪和摩擦系数测试仪进行测试后，薄膜的硬度均大于 25GPa，抗氧化温度均大于 600 $^{\circ}\text{C}$ ，摩擦系数均小于 0.30，上述三项性能的指标均远优于多晶氮化钼薄膜；其三，制备方法所需的设备少、工艺简单易操作，成膜的温度低，对基底不会产生任何不良的影响，制备过程清洁无污染，制备的周期短、成本低、安全性好，适于大规模的工业化生产。

作为有益效果的进一步体现，一是钼基金属氮化物优选钼铝氮化物或钼钛氮化物或钼钨氮化物。其中，钼铝氮化物中铝的加入，是利用铝的自钝化性质，在空气中金属元素会被缓慢氧化，形成一薄层氧化物，但是有的氧化物非常疏松，产生裂纹，对进一步的氧化起不到抑制作用，而铝则会形成非常致密的氧化物，它能阻止进一步氧化，这种性质叫做自钝化性质，正是利用了铝的自钝化性质在薄膜表面形成一薄层非晶的致密的氧化物，阻止薄膜的进一步氧化，从而提高抗氧化温度，增强抗氧化性，同时由于 Al 能置换 Mo_2N 中的部分 Mo 原子，由固容强化理论知，薄膜的硬度和强度都会得到改善。钼钛氮化物或钼钨氮化物中钛或钨的加入，是通过多相复合增加晶界密度，提高界面数，从而抑制晶粒长大，细化晶粒，增强薄膜的综合性质；二是钼基非金属氮化物优选钼硅氮化物或钼碳氮化物。其中，钼硅氮化物中 Si 的加入可以细化晶粒提高致密性，同时非晶的氮化硅弥散在晶界处，由弥散强化理论和细晶强化理论知薄膜的性能会有很大的改善。钼碳氮化物中 C 的加入，C-C 键中主要包括两种键 sp^2 和 sp^3 ，当 sp^2 键占主要地位的时候表现出很好的石墨的润滑特性，当 sp^3 键占主要地位的时候表现出金刚石的特性，而且非晶的氮化碳也能弥散到晶界，起到弥散强化的作用，从而提高材料的

硬度和降低摩擦系数；三是基底可为金属基底或陶瓷基底或半导体基底或超导体基底，使基底的选择有了较大的余地和灵活性，并使本发明薄膜的适用范围大大的扩展了；四是氩氮混合气氛优选为氩气与氮气间的流量比为 1~4: 4~1、工作气压为 0.5~2Pa，确保了薄膜的形成和膜质的优异；五是溅射后停止加热基底，关闭氩氮混合气，保持分子泵抽真空，待基底温度 $\leq 99^{\circ}\text{C}$ 后停止抽真空，自然真空下冷却至室温，在不降低膜质的情况下减小了制备的成本。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的说明。

图 1 是本发明制备方法中由金属钼与置换物构成的复合靶的一种基本结构示意图，图中的 Mo 为金属钼，M 为置换物；

图 2 是用日本 JEOL 公司的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察由钼铝氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$) 构成的纳米复合硬质薄膜表面形貌后拍摄得到的 SEM 照片，其中，(a) 图中的 $x=0.06$ 、(b) 图中的 $x=0.12$ 、(c) 图中的 $x=0.25$ 、(d) 图中的 $x=0.33$ 。由图可看出，薄膜表面致密、无孔洞和裂纹，晶粒尺寸为 8~32nm；

图 3 是用 Phillips X'Pert 型 X-射线衍射 (XRD) 仪测试图 2 所示的纳米复合硬质薄膜后得到的 XRD 谱图，其中，图中的横坐标为 2θ 角度、纵坐标为衍射强度。由图可知，薄膜为面心立方结构；

图 4 是用日本 JEOL 公司的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察由钼钛氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$) 构成的纳米复合硬质薄膜表面形貌后拍摄得到的 SEM 照片，其中，(a) 图中的 $x=0.53$ 、(b) 图中的 $x=0.47$ 、(c) 图中的 $x=0.26$ 。由图可看出，薄膜表面致密、无孔洞和裂纹，晶粒尺寸为 15~28nm；

图 5 是用 Phillips X'Pert 型 X-射线衍射 (XRD) 仪测试图 4 所示的纳米复合硬质薄膜后得到的 XRD 谱图，其中，图中的横坐标为 2θ 角度、纵坐标为衍射强度。由图可知，薄膜由面心立方结构 TiN, Mo_2N 构成；

图 6 是用日本 JEOL 公司的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察由钼钨氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{N}$) 构成的纳米复合硬质薄膜表面形貌后拍摄得到的 SEM 照片，其中，(a) 图中的 $x=0.61$ 、(b) 图中的 $x=0.44$ 、(c) 图中的 $x=0.28$ 。由图可看出，薄膜表面平整，致密。晶粒尺寸为 5~24nm；

图 7 是用 Phillips X'Pert 型 X-射线衍射 (XRD) 仪测试图 6 所示的纳米复合硬质薄膜后得到的 XRD 谱图, 其中, 图中的横坐标为 2θ 角度、纵坐标为衍射强度。由图可知, 薄膜为面心立方结构 Mo_2N , WN 构成;

图 8 是用 JEM-200CX 型透射电子显微镜 (TEM) 观察由钼硅氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$) 构成的纳米复合硬质薄膜表面形貌后拍摄得到的高分辨率 TEM 照片, 其中的 $x=0.19$ 。由图可看出, 薄膜的表面特别致密;

图 9 是用 Phillips X'Pert 型 X-射线衍射 (XRD) 仪测试由钼硅氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$) 构成的纳米复合硬质薄膜后得到的 XRD 谱图, 其中, 横坐标为 2θ 角度, 纵坐标为衍射强度。图中的 a 曲线的 $x=0.04$ 、b 曲线的 $x=0.19$ 、c 曲线的 $x=0.33$;

图 10 是用 Escalabmk2 型 X-射线光电子能谱 (XPS) 仪测试由钼硅氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$) 构成的纳米复合硬质薄膜表面形貌后拍摄得到的高分辨率 XPS 谱图, 其中的 $x=0.19$;

图 11 是用日本 JEOL 公司的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察由钼碳氮化物 ($\text{Mo}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$) 构成的纳米复合硬质薄膜表面形貌后拍摄得到的 SEM 照片, 其中, (a) 图中的 $x=1$ 、(b) 图中的 $x=0.46$ 、(c) 图中的 $x=0.7$ 。由图可看出, 薄膜表面致密、无孔洞和裂纹, 晶粒尺寸为 $5\sim 40\text{nm}$;

图 12 是用 Phillips X'Pert 型 X-射线衍射 (XRD) 仪测试图 11 所示的纳米复合硬质薄膜后得到的 XRD 谱图, 其中, 图中的横坐标为 2θ 角度, 纵坐标为衍射强度;

图 13 是用 Escalabmk2 型 X-射线光电子能谱 (XPS) 仪测试由钼碳氮化物 ($\text{Mo}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$) 构成的纳米复合硬质薄膜表面形貌后拍摄得到的高分辨率 XPS 谱图。

具体实施方式 首先用常规方法制得或从市场购得商业化的金属铝、金属钛、金属钨、非金属硅和非金属碳, 以及金属基底、陶瓷基底、半导体基底和超导体基底。

实施例 1: 按以下步骤依次完成制备: a) 在将基底置于磁控溅射设备真空室内的样品台之前, 先对其进行抛光和清洗。之后, 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台

中；其中，置换物为金属铝，基底为金属基底。靶材中的金属钼与置换物金属铝间的面积比为 1: 8，靶材与基底间的距离为 40mm。b) 待真空室的真空度为 8×10^{-4} pa、基底温度达 300℃后,使真空室处于氩氮混合气氛下,溅射 120min; 其中,氩氮混合气氛为氩气与氮气间的流量比为 1: 4、工作气压为 0.5Pa, 溅射功率为 90W。溅射后停止加热基底, 关闭氩氮混合气, 保持分子泵抽真空, 待基底温度为 99℃后停止抽真空, 自然真空下冷却至室温。制得如图 2 中的 (a) 图和图 3 中的 $x=0.06$ 曲线所示的由钼铝氮化物 ($Mo_{1-x}Al_xN$) 构成的钼基氮化物复合硬质薄膜。经测试, 复合硬质薄膜的硬度为 34GPa, 抗氧化温度为 750℃, 摩擦系数为 0.25。

实施例 2: 按以下步骤依次完成制备: a) 在将基底置于磁控溅射设备真空室内的样品台中之前, 先对其进行抛光和清洗。之后, 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台中; 其中, 置换物为金属铝, 基底为金属基底。靶材中的金属钼与置换物金属铝间的面积比为 3: 7, 靶材与基底间的距离为 50mm。b) 待真空室的真空度为 7×10^{-4} pa、基底温度达 350℃后,使真空室处于氩氮混合气氛下, 溅射 95min; 其中, 氩氮混合气氛为氩气与氮气间的流量比为 2: 3、工作气压为 0.9Pa, 溅射功率为 110W。溅射后停止加热基底, 关闭氩氮混合气, 保持分子泵抽真空, 待基底温度为 95℃后停止抽真空, 自然真空下冷却至室温。制得如图 2 中的 (b) 图和图 3 中的 $x=0.12$ 曲线所示的由钼铝氮化物 ($Mo_{1-x}Al_xN$) 构成的钼基氮化物复合硬质薄膜。经测试, 复合硬质薄膜的硬度为 38GPa, 抗氧化温度为 720℃, 摩擦系数为 0.23。

实施例 3: 按以下步骤依次完成制备: a) 在将基底置于磁控溅射设备真空室内的样品台中之前, 先对其进行抛光和清洗。之后, 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台中; 其中, 置换物为金属铝, 基底为金属基底。靶材中的金属钼与置换物金属铝间的面积比为 5: 5, 靶材与基底间的距离为 60mm。b) 待真空室的真空度为 5×10^{-4} pa、基底温度达 400℃后,使真空室处于氩氮混合气氛下, 溅射 75min; 其中, 氩氮混合气氛为氩气与氮气间的流量比为 2.5: 2.5、工作气压为 1.3Pa, 溅射功率为 130W。溅射后停止加热基底, 关闭氩氮混合气, 保持

分子泵抽真空，待基底温度为 93℃后停止抽真空，自然真空下冷却至室温。制得如图 2 中的(c)图和图 3 中的 $x=0.25$ 曲线所示的由钼铝氮化物($\text{Mo}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$)构成的钼基氮化物复合硬质薄膜。经测试，复合硬质薄膜的硬度为 35GPa，抗氧化温度为 710℃，摩擦系数为 0.22。

实施例 4: 按以下步骤依次完成制备: a) 在将基底置于磁控溅射设备真空室内的样品台中之前, 先对其进行抛光和清洗。之后, 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台中; 其中, 置换物为金属铝, 基底为金属基底。靶材中的金属钼与置换物金属铝间的面积比为 7: 3, 靶材与基底间的距离为 70mm。b) 待真空室的真空度为 3×10^{-4} pa、基底温度达 450℃后, 使真空室处于氩氮混合气氛下, 溅射 50min; 其中, 氩氮混合气氛为氩气与氮气间的流量比为 3: 2、工作气压为 1.8Pa, 溅射功率为 145W。溅射后停止加热基底, 关闭氩氮混合气, 保持分子泵抽真空, 待基底温度为 91℃后停止抽真空, 自然真空下冷却至室温。制得如图 2 中的(d)图和图 3 中的 $x=0.33$ 曲线所示的由钼铝氮化物($\text{Mo}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$)构成的钼基氮化物复合硬质薄膜。经测试, 复合硬质薄膜的硬度为 31GPa, 抗氧化温度为 730℃, 摩擦系数为 0.20。

实施例 5: 按以下步骤依次完成制备: a) 在将基底置于磁控溅射设备真空室内的样品台中之前, 先对其进行抛光和清洗。之后, 将由金属钼与置换物构成的靶材和基底分别置于磁控溅射设备真空室内的阴极上和样品台中; 其中, 置换物为金属铝, 基底为金属基底。靶材中的金属钼与置换物金属铝间的面积比为 8: 1, 靶材与基底间的距离为 80mm。b) 待真空室的真空度为 1×10^{-4} pa、基底温度达 500℃后, 使真空室处于氩氮混合气氛下, 溅射 30min; 其中, 氩氮混合气氛为氩气与氮气间的流量比为 4: 1、工作气压为 2Pa, 溅射功率为 160W。溅射后停止加热基底, 关闭氩氮混合气, 保持分子泵抽真空, 待基底温度为 90℃后停止抽真空, 自然真空下冷却至室温。制得近似于如图 2 中的(d)图和图 3 中的 $x=0.33$ 曲线所示的由钼铝氮化物($\text{Mo}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$)构成的钼基氮化物复合硬质薄膜。经测试, 复合硬质薄膜的硬度为 32GPa, 抗氧化温度为 720℃, 摩擦系数为 0.21。

再分别选用作为基底的陶瓷基底或半导体基底或超导体基底或金属基

底，重复上述实施例 1~5：

当置换物选用金属钛时，同样制得如或近似于图 4 中的 (a) 图、(b) 图、(c) 图和图 5 中相应的 XRD 曲线所示的由钼钛氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{N}$) 构成的钼基氮化物复合硬质薄膜；经测试，复合硬质薄膜的硬度分别为 35GPa、32GPa、39GPa、33GPa 和 31GPa，抗氧化温度分别为 780℃、730℃、760℃、720℃和 690℃，摩擦系数分别为 0.23、0.22、0.25、0.23 和 0.21。

当置换物选用金属钨时，同样制得如或近似于图 6 中的 (a) 图、(b) 图、(c) 图和图 7 中相应的 XRD 曲线所示的由钼钨氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{N}$) 构成的钼基氮化物复合硬质薄膜；经测试，复合硬质薄膜的硬度分别为 30GPa、33GPa、28GPa、32GPa 和 34GPa，抗氧化温度分别为 700℃、705℃、710℃、680 和 350℃，摩擦系数分别为 0.23、0.22、0.26、0.21 和 0.23。

当置换物选用非金属硅时，同样制得如或近似于图 8、图 9 中的 a 曲线、b 曲线、c 曲线和图 10 中的曲线所示的由钼硅氮化物 ($\text{Mo}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$) 构成的钼基氮化物复合硬质薄膜；经测试，复合硬质薄膜的硬度分别为 30GPa、35GPa、31GPa、39GPa 和 34GPa，抗氧化温度分别为 710℃、730℃、700℃、720℃和 760℃，摩擦系数分别为 0.20、0.25、0.21、0.24 和 0.27。

当置换物选用非金属碳时，同样制得如或近似于图 11 中的 (a) 图、(b) 图、(c) 图、图 12 中的 $x=1$ 曲线、 $x=0.46$ 曲线、 $x=0.7$ 曲线和图 13 中的 $x=1$ 曲线、 $x=0.46$ 曲线、 $x=0.7$ 曲线所示的由钼碳氮化物 ($\text{Mo}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$) 构成的钼基氮化物复合硬质薄膜；经测试，复合硬质薄膜的硬度分别为 35GPa、32GPa、28GPa、37GPa 和 34GPa，抗氧化温度分别为 650℃、660℃、600℃、730℃和 710℃，摩擦系数分别为 0.20、0.22、0.18、0.24 和 0.23。

显然，本领域的技术人员可以对本发明的钼基氮化物复合硬质薄膜及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

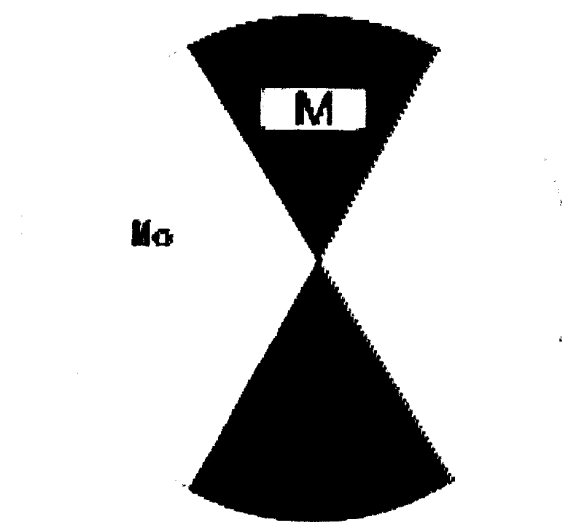


图 1

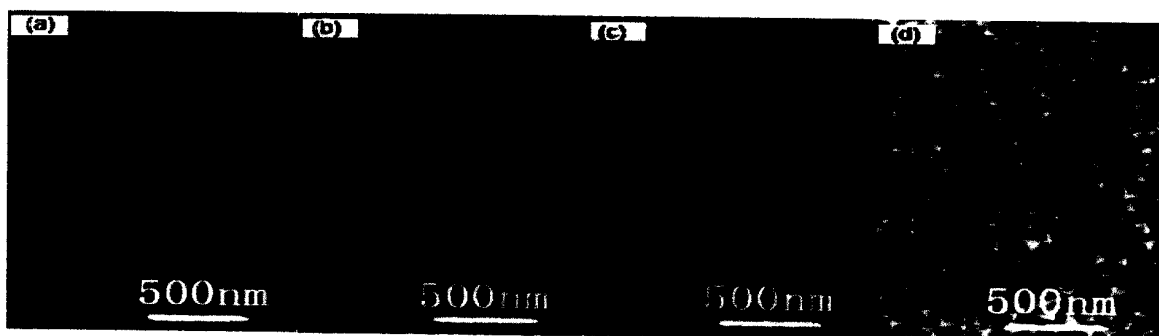


图 2

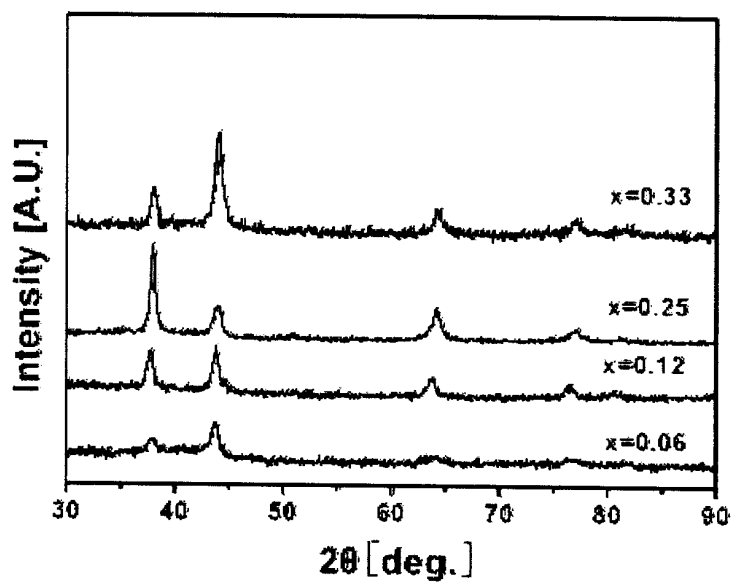


图 3

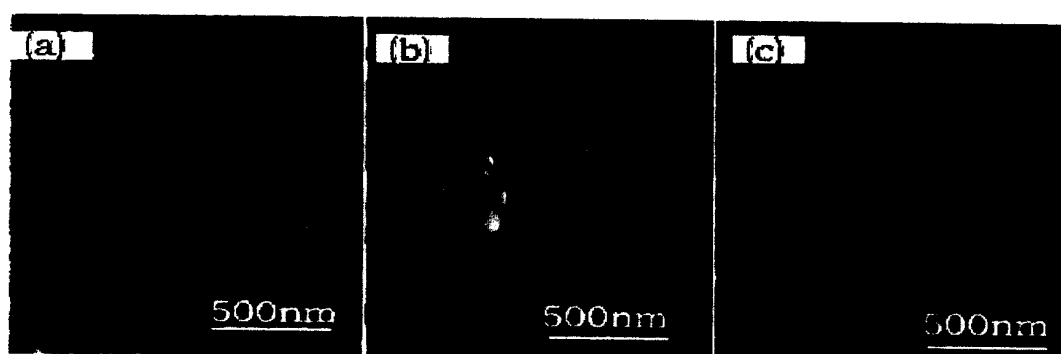


图 4

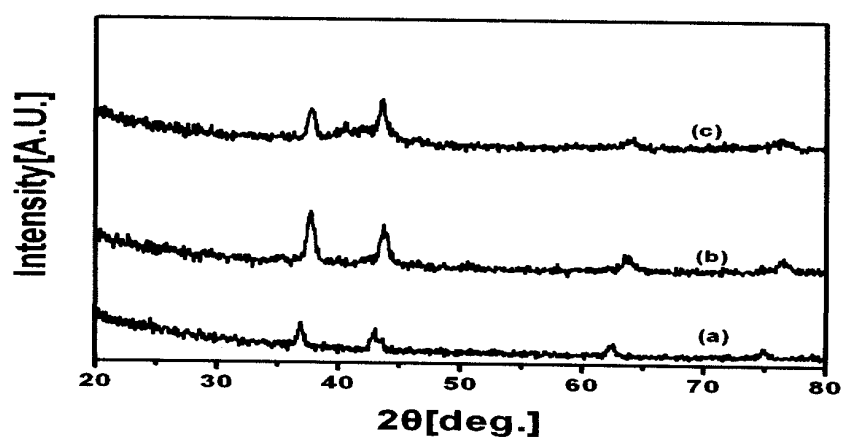


图 5

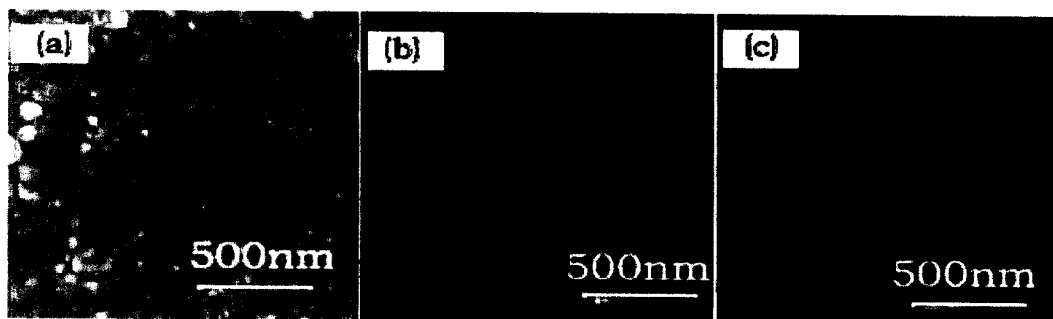


图 6

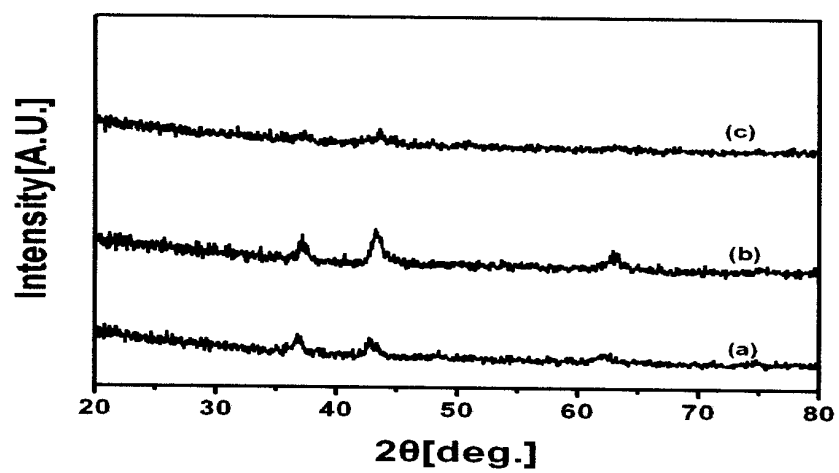


图 7

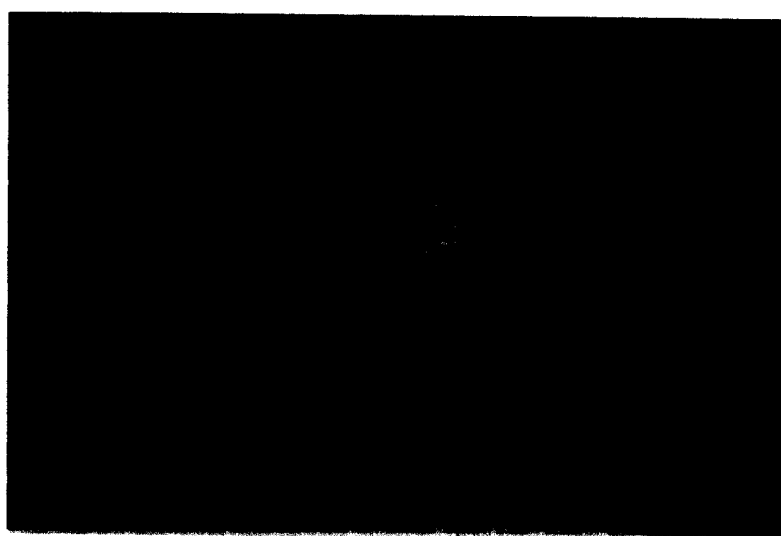


图 8

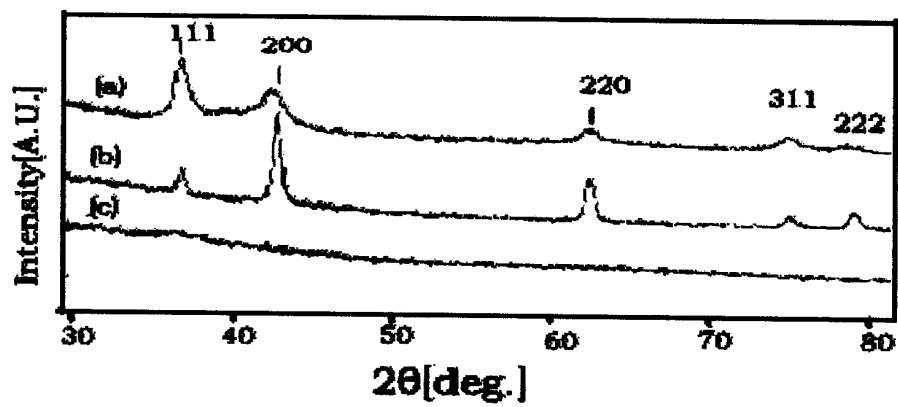


图 9

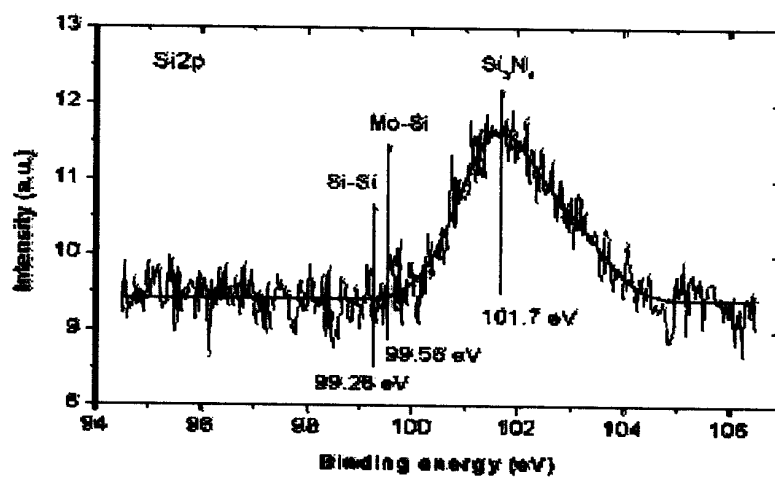


图 10

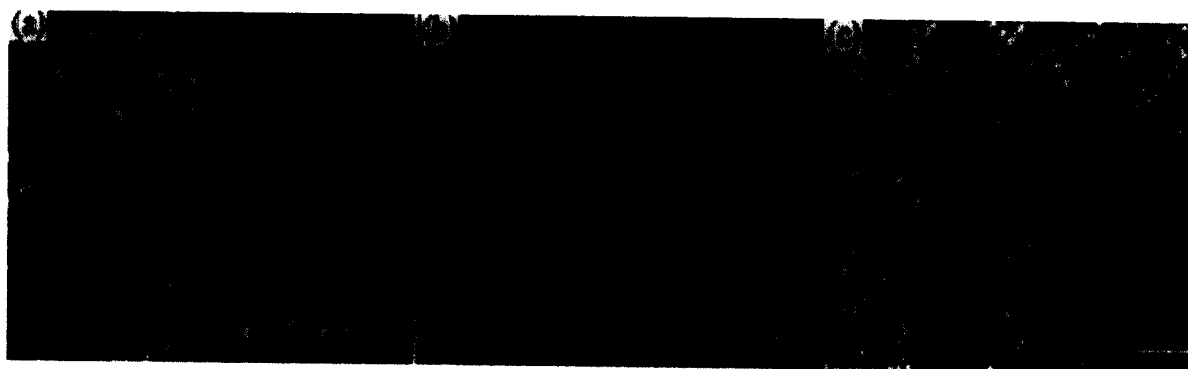


图 11

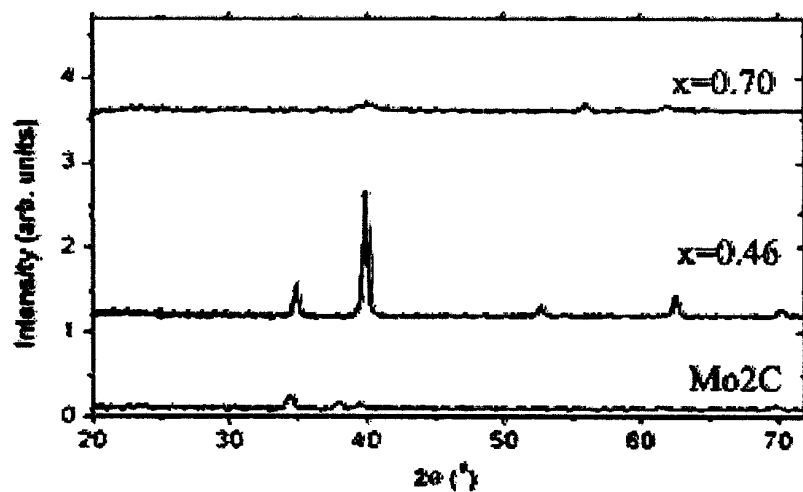


图 12

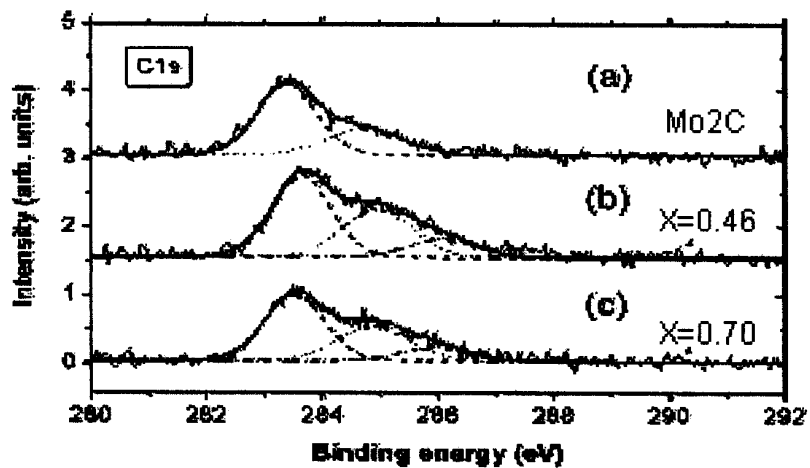


图 13