

Diss. ETH No. 13832

# **MOCVD and Tribological Properties of Thin Zirconium Carbonitride Films**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH  
for the degree of  
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

CHRISTIAN PETER ALLENBACH

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH

MSc Corrosion of Engineering Materials, Imperial College, London (UK)

born on March 20, 1970

citizen of Reichenbach im Kandertal BE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. N.D. Spencer, examiner

Prof. Dr. L.J. Gauckler, co-examiner

Dr. M. Morstein, co-examiner

Zurich 2000

## Abstract

In this work, novel metal-organic (MO) precursors were used in a chemical vapour deposition (CVD) process to deposit zirconium-based, hard, wear-resistant coatings at moderate temperatures on HSS tool steel for low-friction tribological and cutting applications.

Initially, the suitability of the four precursors  $\text{Zr}(\text{NEtMe})_4$  (TEMAZ),  $\text{Zr}(\text{pyrr})_4$  (TPyrrZ),  $\text{Zr}(\text{pip})_4$  (TPZ), and the binuclear complex  $\text{Zr}_2(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_4$  (TBUZ) for the MOCVD process was assessed based on their volatility and thermochemical stability.

These metal-organic compounds allow deposition of zirconium carbonitride films in the temperature range of 400-600°C using a system pressure of 500 Pa or lower, ammonia as reactant gas, and  $\text{H}_2$  carrier gas. The coatings were characterised with respect to their chemical composition by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The chemical composition and growth rates of the films were found to be largely depending on the precursor used and the deposition parameters chosen, especially the amount of ammonia reactant gas. Coating microhardness was measured using a Knoop-type indenter. A larger amount of both oxygen and adventitious carbon impurities was found to correlate with a decrease in film hardness. Smooth, predominantly columnar or domed coating microstructures were evaluated from scanning electron microscopy (SEM) cross-sectional and plan-view images. The small surface roughness was confirmed by stylus profilometry.

The dry-sliding friction behaviour of selected ZrCN coatings deposited between 450 and 500°C on polished HSS disks was evaluated versus various pin materials, such as 100Cr6 bearing steel, Hastelloy C-22, TiAl6V4, AlMg4, and a copper alloy using a pin-on-disk set-up. A range of industry-standard hard PVD and CVD coatings was commercially deposited on the same steel substrate material for comparison. These coatings, ZrN, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, TiAlCN + WC/C, WC/C, diamond-like carbon (DLC) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as well as plain polished HSS steel, were then systematically tribotested versus the various pin materials.

The friction evaluation shows that the ZrCN films prepared by our MOCVD process markedly reduce the coefficient of dry-sliding friction compared to uncoated steel, for all investigated counterbody materials. Depending on the pin material, a considerable reduction of the friction coefficient of up to 50% was also obtained relative to all commercial coatings except DLC. Under our test conditions—dry air at room temperature—the wear rates of the industrial coatings are negligible, whereas the ZrCN coatings, due to their lower hardness, exhibit noticeable wear. Profilometry of the wear track cross-section was used for the wear rate assessment. Material transfer from the pin to the coating and *vice versa* was determined by Imaging-XPS. SEM images were taken to document the wear tracks and debris formed.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neuartige metallorganische (MO) Verbindungen zur chemischen Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapour Deposition, CVD) eingesetzt, um bei mittleren Abscheidetemperaturen zirkonbasierte, harte und verschleissfeste Schichten auf HSS Werkzeugstahl abzuscheiden. Mögliche Anwendungsgebiete sind Systeme mit geringen Reibungskoeffizienten und spanende Bearbeitung.

In einem ersten Schritt wurde die Eignung der vier Precursoren  $\text{Zr}(\text{NEtMe})_4$  (TEMAZ),  $\text{Zr}(\text{pyrr})_4$  (TPyrrZ),  $\text{Zr}(\text{pip})_4$  (TPZ), und  $\text{Zr}_2(\mu\text{-N}^i\text{Bu})_2(\text{NH}^i\text{Bu})_4$  (TBUZ, zweikernige Verbindung) für den Einsatz im MOCVD Prozess abgeklärt. Dabei wurde die Verdampfbarkeit und thermochemische Stabilität der Precursoren untersucht.

Mit diesen metallorganischen Precursoren lassen sich bei Temperaturen von 400-600°C, einem Systemdruck von 500 Pa oder tiefer und unter Verwendung von Ammoniak als Reaktandgas sowie Wasserstoff als Trägergas Zirkonkarbonitridfilme abscheiden. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Chemische Zusammensetzung und Filmwachstumsrate hängen stark von dem verwendeten Precursor und den gewählten Abscheideparametern ab, vor allem von der zugeführten Menge Ammoniak. Die Mikrohärtigkeit der Schichten wurde nach Knoop bestimmt. Eine grössere Menge an Sauerstoff oder graphitischem Kohlenstoff in der Schicht korreliert sehr stark mit einer Abnahme der Schichthärte. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) konnte gezeigt werden, dass die Schichten eine vorwiegend glatte, kolumnare Mikrostruktur aufweisen.

Das Reibverhalten ausgewählter Zirkonkarbonitridschichten, abgeschieden zwischen 450 und 500°C auf polierten HSS-Stahlsubstraten, wurde in ungeschmiertem Zustand gegen zahlreiche Stiftwerkstoffe (100Cr6 Lagerstahl, Hastelloy C-22, TiAl6V4, AlMg4 und eine Kupferlegierung) mit einem Stift-Scheibe Tribometer untersucht. Eine Auswahl kommerzieller Schichtmaterialien wurde zu Vergleichszwecken mittels CVD- und PVD-Verfahren auf identischem Substratmaterial abgeschieden. Diese Schichten, ZrN, TiN, TiCN, TiAlN, TiAlCN, TiAlCN + WC/C, WC/C, diamantartiger Kohlenstoff (Diamond-

Like Carbon, DLC) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sowie unbeschichteter, polierter HSS Stahl wurden systematisch gegen alle Stiftwerkstoffe im Tribometer getestet.

Die Untersuchung des Reibungsverhaltens zeigte, dass die in dieser Arbeit hergestellten ZrCN-Schichten, abgeschieden mittels MOCVD, im Vergleich zum unbeschichteten Stahl den Trockenreibungskoeffizienten gegen sämtliche Stiftwerkstoffe deutlich reduzieren. In Abhängigkeit des Stiftmaterials wurde für die ZrCN-Schichten eine Reduktion des Reibungskoeffizienten um bis zu 50% gegenüber den kommerziell erhältlichen Beschichtungen, mit Ausnahme von DLC, verwirklicht. Unter den gewählten Versuchsbedingungen – trockene Luft bei Zimmertemperatur – waren die Verschleissraten der kommerziellen Schichten vernachlässigbar oder nicht detektierbar, während die ZrCN-Schichten aufgrund ihrer geringen Härte deutlichen Verschleiss aufwiesen. Mittels Profilometrie der Verschleissspur wurde die Verschleissrate bestimmt. Materialübertrag vom Stift zur Schicht und umgekehrt wurde mittels Imaging-XPS untersucht. Die Verschleissspur und der Abrieb wurden mit REM Aufnahmen dokumentiert.