

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.12.005

工艺参数对磁控溅射 TiN 膜结构的影响

王槐乾, 姜宏伟, 王方标, 黄海亮, 左桂鸿, 王 丹, 郑友进*

(牡丹江师范学院, 牡丹江 157000)

摘要: 为研究工艺参数在磁控溅射中对 TiN 薄膜生长的影响, 通过改变工艺参数使用直流磁控溅射设备在 N_2 流量 5 sccm, N_2 压强为 5 Pa 生长 TiN 薄膜。采用射频磁控溅射法在 N_2 流量 5 sccm, N_2 压强 5 Pa 等生长参数下, 制备了 TiN 薄膜。采用电子扫描显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行了分析, 结果显示样品具有纳米级 TiN 薄膜的基本特征。实验表明, 气氛中过多 Ti 原子的存在, 影响了 Ti 原子和 N 原子的结合, 也不利于 TiN 薄膜的生长。

关键词: 磁控溅射; TiN; 微观形貌

中图分类号: TB742 **文献标识码:** A

The Effect of Process Parameters on the Structure of Magnetron Sputtering TiN Films

WANG Huaqian, JIANG Hongwei, WANG Fangbiao, HUANG Hailiang, ZUO Guihong,
WANG Dan, ZHENG Youjin*

(Mudanjiang Normal College, Mudanjiang 157000, China)

Abstract: To study the effect of process parameters on the growth of TiN films in magnetron sputtering, the TiN film was grown by changing the process parameters using a DC magnetron sputtering apparatus at a flow rate of N_2 of 5 sccm and a pressure of N_2 of 5 Pa. TiN films were prepared by RF magnetron sputtering at growth parameters of N_2 flow rate 5 sccm and N_2 pressure 5 Pa. The samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The results show that the samples have the basic characteristics of nano-scale TiN films. Experiments show that the presence of excessive Ti atoms in the atmosphere affects the bonding of Ti atoms and N atoms, and is also detrimental to the growth of TiN films.

Keywords: magnetron sputtering; TiN; microstructure

氮化钛薄膜因其具有高硬度、高耐磨性、高化学稳定性以及漂亮的金属光泽等许多优点受到人们的广泛关注^[1]。在金属表面镀 TiN 薄膜可以提高

其硬度^[2], 达到提高耐磨性能的目的。TiN 薄膜可以减轻切削刃边材料的附着, 提高切削力, 改善工件的表面质量, 成倍增加切削工具的使用寿命和耐

收稿日期: 2019-06-16

修回日期: 2019-09-17

通信作者: 郑友进, email: zyjmsy@163.com

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LH2019E126); 黑龙江省教育厅项目(1352ZD002); 牡丹江师范学院创新创业特色项目项目(CY2018020)

用度。因此,TiN薄膜被广泛用于低速切削工具、高速钢切削、木板切削刀具和钻头的涂覆上^[3]。

TiN是第一个产业化并广泛应用的硬质薄膜材料^[4]。TiN薄膜主要采用微波法,电弧离子镀和射频磁控溅射等方法制备。其中,电弧离子镀技术沉积速率高,粒子入射能量大,可制备结构致密、结合强度高的涂层,但始终存在表面大颗粒的难题^[5]。磁控溅射法制备的薄膜,膜层针孔少、组织致密、内应力小、不易产生微裂纹^[6]。磁控溅射法沉积薄膜时,影响磁控溅射低温过程的主要工艺因素是刻蚀轰击时间和功率大小,以及基体温度。改变工艺参数提升TiN薄膜的质量,降低生产成本就显得重要。Vaz等^[7]首位应用反应溅射方法制备TiN薄膜。磁控溅射技术可以在低温进行,使所制备的刀刀具涂层具有良好的切削效果,能适用耐热合金钢、不锈钢、钛、铝、镍、钴及其合金等难加工材料加工^[8]。磁控溅射技术在提高刀刀具产品质量上具有重要意义,已广泛用于工业生产^[9]。王有欣等^[10]采用直流反应磁控溅射法在玻璃片上制备了TiN薄膜,研究不同溅射时间条件与薄膜透光性以及耐腐蚀性之间的关系。生产薄膜的工艺条件要求高,降低工艺要求可以使这项技术更好工业应用。张栋^[11]等研究了偏压对反应磁控溅射TiN薄膜结构以及性能的影响,随着基体偏压增加,薄膜中缺陷和空位减少,形成结构稳定的面心立方NaCl结构,并由(111)择优取向转变为(200)择优取向。人们也关注了氮氩流量比量比对磁控溅射TiN薄膜生长织构的影响^[12-13]。影响薄膜形成的原因往往是复杂的,为了解决生产中可能会出现的问题,需要对工艺参数对TiN薄膜形成的影响进行更深入的研究。

1 实验

1.1 薄膜的制备

TiN薄膜采用多靶磁控溅射设备制备。靶材为高纯Ti靶,规格 $\Phi 60 \times 5$ mm,以高纯 N_2 为反应气体,使用p型(100)取向单面抛光硅基片(尺寸 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)做衬底,实验之前用无水乙醇对硅基片进行超声波清洗,保持硅片表面洁净,本底真空 1.0×10^{-4} Pa, N_2 流量为5 sccm, N_2 压强为5 Pa。

1.2 实验参数

实验按照表1中的参数进行试验,实验分为3组,在基底温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,溅射功率为600 W条件下,开展了时间分别为1 h、3 h的实验;在时间为2 h,溅射功率为600 W的条件下,开展了基底温度分别为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的实验。在时间为2 h,基底温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,开展了溅射功率分别为200 W、1000 W的实验。溅射完成后,样品随炉冷却。反应结束后依次关闭溅射装置,气阀,电源,等待基片冷却至室温时将薄膜取出密封保存标号记号。

表1 工艺参数

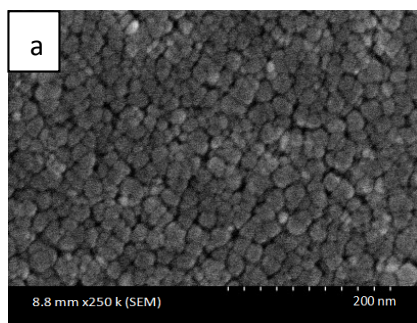
编号	溅射功率/W	时间/h	基底温度/ $^\circ\text{C}$
a	600	2	300
b	600	2	200
c	600	2	100
d	200	2	300
e	1000	2	300
f	600	1	300
g	600	3	300

2 结果与讨论

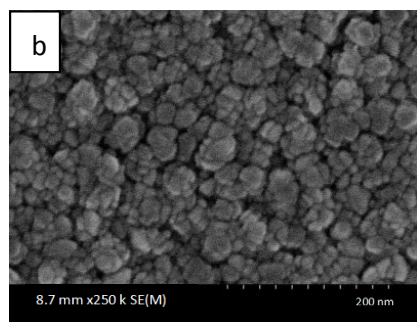
2.1 SEM分析

图1是一组改变衬底温度的实验的SEM图片。由图1(a)可知,基底温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,晶粒尺寸约20 nm左右,晶粒尺寸均匀,晶粒为球形,晶粒相互靠近,晶粒表面平整。温度升高到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,晶粒明显变大,由图1(b)图可知,晶粒尺寸约20~40 nm左右,晶粒处于团聚状态,晶粒呈菜花状,晶粒之间间距较大、晶粒松散,晶粒表面不平整,小晶粒之间可以看到有晶界。衬底温度继续升高到 $300\text{ }^\circ\text{C}$,晶粒尺寸比 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时反而略有缩小,但晶粒已经变成颗粒,即高温下晶粒内原子距离进一步拉近,由于晶粒融合过程从表面能大的尖角处开始,晶粒表面多有棱角,如图1(c)。

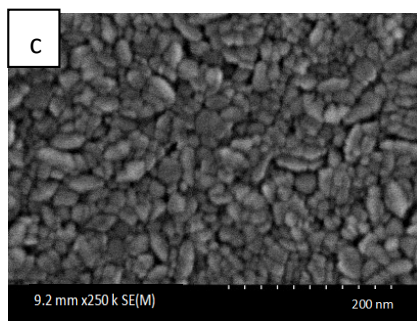
在衬底温度较低情况下,薄膜小岛迁移能力相对较弱,形成的晶粒较小,组成晶粒的团簇较为稀松,类似于芝麻球,但晶粒较为均匀。温度升高后,晶粒融合能力变强,晶粒在进一步长大的同时,团簇内的原子也同步融合,但由于温度的烧结的动力还不够强,只是在临近晶粒间发生烧结作用,从而形成了较为明显的晶界,结合后的晶粒可以看出结



(a) 100 °C



(b) 200 °C



(c) 300 °C

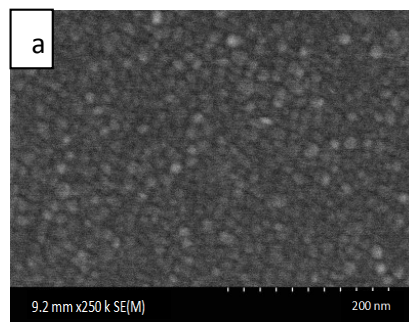
图1 不同基底温度条件下生长的TiN
薄膜形貌

合前的形状,在200 °C的条件下,薄膜生长具有晶粒长大、团簇融合的特征。继续升温,由于晶粒尺寸已经相对比较大,温度提供的扩散动力不足以对晶粒产生影响,所以晶粒的尺寸没有增长,之所以出现晶粒尺寸变小的结果,是因为温度升高引起团簇内原子扩散加剧,导致团簇进一步融合,使得密度发生变化,晶粒变得更加致密。但从300 °C样品晶粒多棱角结构来看,衬底温度还不足以提供晶粒进一步改善表面结构的动能,使晶粒处于亚稳结构状态。

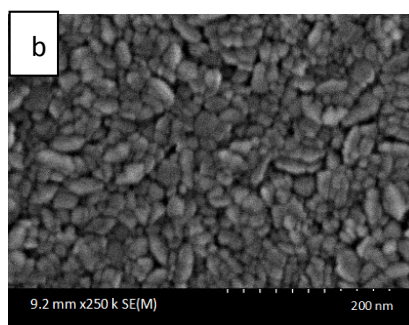
基于改变衬底温度的实验来看,衬底温度对TiN薄膜的生长提供迁移动力,可以促进晶粒生长,还可以促进原子团融合。通过衬底温度,可以对结构做选择性的调整。

在不同的溅射功率下,TiN薄膜的变化更加明显,从图2中可以看出溅射功率对晶粒生长的直接影响,从靶材溅射出来的原子数量越多,晶粒生长的堆积作用越明显,晶粒尺寸也明显增大。

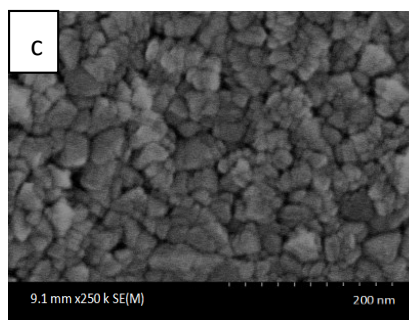
图2(a)的样品,晶粒尺寸约10 nm,晶粒呈球形且均匀,说明200 W溅射功率下,参与结合的原子



(a) 200 W



(b) 600 W



(c) 1000 W

图2 不同功率条件下生成的TiN薄膜
形貌

数量不足,凝结的原子团难以捕获到更多的原子团。当溅射功率增加到600 W,溅射功率增加了3倍,晶粒尺寸也增加了3~4倍。从图2(b)晶粒的表面光洁程度看,晶粒内团簇的融合很好,表面致密,溅射所提供的生长原子可以有序充足供应。对于600 W这个功率水平,TiN薄膜的生长过程,所需原子可以有效的被提供。溅射功率为1000 W时,图2(c)中晶粒尺寸又有了成倍的增加,但晶粒的品相却比较差,出现较大块“菜花状”晶粒,这应该是生长原子过度供应造成的,此时溅射功率较强,一方面溅射出原子数量增加,一方面出射原子的能量也相应较高,这就造成一面是晶粒正常的生长,一面是一些原子的结合,形成多种规格晶粒同时生长的局面。溅射功率提高后,溅射原子对生长基团和晶粒的冲击作用会增强,有可能对生长提供阻碍性的干扰作用,影响晶粒或原子团的团聚。

从图3可以看出,溅射时间对TiN薄膜的形貌影响不大,相应的过程基本是一个线性放大的过程。由于影响薄膜生长的溅射功率、气压、气体流量、衬底温度等参数不变,相应的生长过程没有被改变,不存在某种机制的选择性强化。

2.2 XRD分析

图4为上述工艺参数下制备的TiN薄膜的XRD图。TiN薄膜中主要存在(111)、(200)两个衍射峰,从衍射峰的宽度来看,TiN薄膜具有纳米晶的特征。TiN薄膜的生长由表面能、应变能和界面能控制^[14]。对于面心立方结构的TiN,(200)面为表面能最低的晶面,(111)面为应变能最低的晶面^[15]。

对于图4 XRD图谱中的a、b、c三条曲线,对应衬底温度变化的三个样品,可以观察到,随着温度的降低(200)峰的高度略有上升,(111)峰增高明显,半高宽逐渐增加,温度降低,基片上的原子团具有的能量少,晶粒沿着应变能最低的(111)面生长。衬底温度的变化对两个面的生长有所影响,高温条件下,(111)面的生长受到一定的抑制。

图4中曲线d、a、e对应于溅射功率变化的三个样品。溅射功率增加,(111)面的衍射峰呈降低的趋势。(200)面衍射峰在曲线a中最强,对应溅射功率为600W,而在1000 W对应的曲线e中,(200)面的衍射峰趋于消失。单独考察曲线d,溅射功率低时,TiN薄膜(111)面和(200)面基本处于同步发展

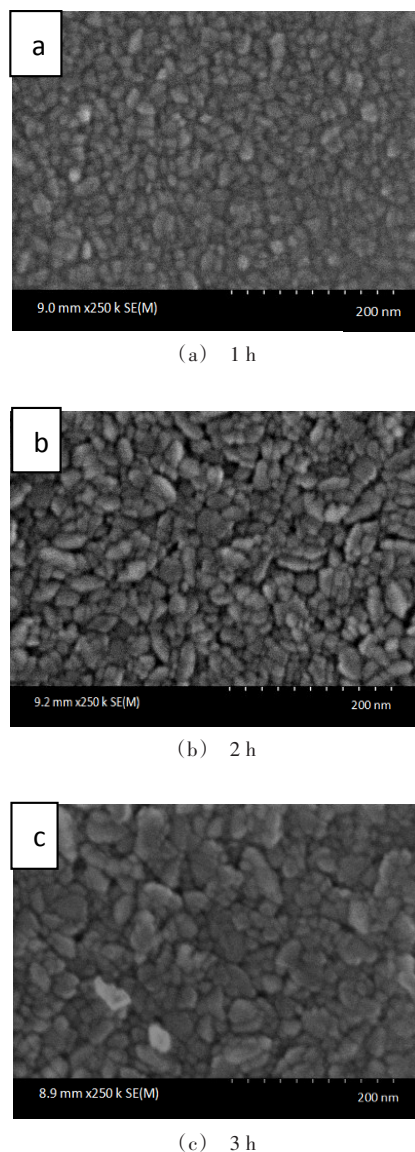


图3 不同溅射时间下生长的TiN薄膜形貌

的水平,强度都不高。单独考察曲线e,可以看出(111)面和(200)面衍射峰基本消失,曲线e的这两个衍射峰在七个样品里也是最弱的。总的来看,过低或过高的溅射功率都不利于Ti原子和N原子的结合。功率较低时,溅射出来的Ti原子量比较少,影响Ti原子和N原子的结合,也影响基片上原子团的凝聚和结合。过高的溅射功率,会导致过量的Ti原子存在,富余的Ti原子并没有生成更多的TiN,相反富余的Ti原子可能通过碰撞,导致已经结合的TiN解离。

图4中曲线a、f、g对应于溅射时间变化的三个样品。曲线f中(200)衍射峰最高,曲线g中(111)衍射峰最高。薄膜生长时间短,薄膜表面易于调节,获得较低的表面能状态,因而(200)面的生长有所加强。薄膜生长时间变长后,晶粒尺寸变大,应变能增强,所以更有利于(111)面的生长。从薄膜生长时间变化的实验可以看出,不同生长时间,薄膜晶粒处于不同的结构状态,(200)面和(111)面的竞争会发生变化。

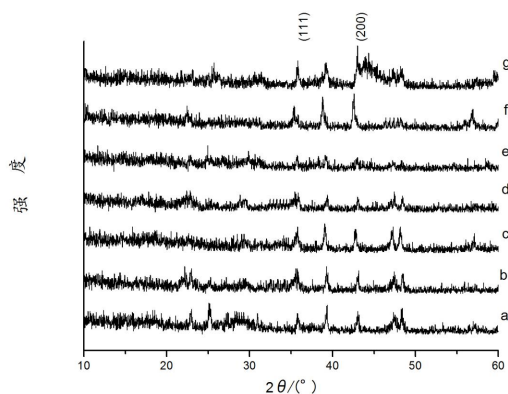


图4 TiN薄膜的XRD

(a)300℃;(b)200℃;(c)100℃;(d)200W;(e)1000W;
(f)1h;(g)3h

3 结论

采用射频磁控溅射法在 N_2 流量5 sccm, N 压强5 Pa等生长参数下,制备了TiN薄膜。结果显示样品具有纳米级TiN薄膜的基本特征。结论如下:

(1)衬底温度和溅射时间的变化,对TiN薄膜(111)面和(111)面的生长产生不同影响,可以对薄膜结构做选择性调整。

(2)适当的溅射功率,可增加溅射出来的Ti原子数量和能量,促进晶粒的生长,也促进TiN团簇的融合;过高的溅射功率会导致各种结合状态的团聚过程加强,不利于薄膜构建精细化结构,过多且能量较高的Ti原子会存在对基团或晶粒的冲击作用,干扰相应的结合过程,使晶粒结晶化程度下降。

参考文献

[1] Vera E E, Vite M, Lewis R, et al. A Study of the wear performance of TiN, CrN and WC/C coatings on different

steel substrates [J]. Wear, 2011, 271 (9-10): 2116 - 2124.

[2] Wayan D, Hiroshi U, Jean Q, et al. Clearance wear and normal force of TiN-coated P30 in cutting hardboards and wood-chip cement boards [J]. Holz RohWerkst, 2008, 66:89-97.

[3] 季鑫,宓一鸣,周细应. TiN 薄膜制备方法、性能及其应用的研究进展[J]. 热加工工艺, 2009, 4:81-84.

[4] Vaz F, Rebouta L, Goudeau P, et al. Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: the effect of bias voltage and temperature [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147:274-249.

[5] 宋慧瑾,鄢强,李玫. 金属氮化物和碳化物硬质涂层的研究及应用进展[J]. 材料导报, 2014, 28 (24): 491-493.

[6] 侯翔,王铁钢,刘源. 电弧离子镀 TiN 涂层沉积工艺研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16:72-77.

[7] Lee S Y, Kim S D, Hong Y S. Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of electro hydrostatic actuator pump parts [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193 (1/3):266-271.

[8] 白秀琴,李健. 磁控溅射 TiN 薄膜低温沉积技术及其摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2006, 5:15-21.

[9] 刘齐成,刘培英,陶冶. CVD法与PCVD法TiN薄膜研究[J]. 材料工程, 2000, 12:22-25.

[10] 王有欣,毛明旭,王英才. 直流磁控溅射法在玻璃基片上制备TiN薄膜[J]. 中国表面工程, 2013, 26:60-65.

[11] 张栋,孙丽丽,汪爱英. 偏压对反应磁控溅射TiN薄膜结构以及性能的影响[J]. 真空, 2011, 48:55-57.

[12] 成靖文,范洪远,田颖萍. 氮气流量对反应磁控溅射TiN薄膜微结构与力学性能的影响[J]. 硬质合金, 2012, 29:203-207.

[13] 谢启,付志强,岳文. N_2 流量对等离子体增强磁控溅射TiN涂层的影响[J]. 表面技术, 2017, 46:161-167.

[14] Zhou T, Liu D W, Zhang Y, et al. Microstructure and hydrogen impermeability of titanium nitride thin films deposited by direct current reactive magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 44-50.

[15] Depla D, Buyle G, Haemers J, et al. Discharge voltage measurements during magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200:4329-4338.