

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.002

## 石墨表面磁控溅射钛膜的结构与工艺参数研究

杨 岭, 潘应君\*, 郑世恩, 朱星宇

(武汉科技大学 材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** 为解决石墨表面制备的不粘涂层结合力低的问题, 可采用钛薄膜作为过渡层以提高结合力。本文采用磁控溅射技术在石墨基片表面制备钛薄膜, 通过优化溅射工艺参数, 提高钛薄膜的附着力。通过正交试验设计研究溅射功率、溅射气压和沉积时间对钛薄膜组织结构、表面粗糙度以及附着力的影响。利用扫描电镜(SEM)等分析了钛薄膜的微观形貌、物相结构及表面粗糙度, 进行划格试验评估了薄膜的附着力。研究得到优化工艺参数为: 溅射功率 200 W, 溅射气压 1.2 Pa, 沉积时间 50 min。薄膜微观呈现岛状结构, 颗粒尺寸约 150 nm。钛薄膜为密排六方  $\alpha$ -Ti 结构, 沿(002)晶面择优生长, 这可能与石墨基体的片层状结构有关。溅射工艺参数的优化可以有效提高钛薄膜与石墨基体的附着力。

**关键词:** 磁控溅射; 钛薄膜; 石墨; 工艺参数; 附着力; 粗糙度

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

## Structure and process parameters of titanium films prepared by magnetron sputtering on graphite

Yang Ling, Pan Yingjun\*, Zheng Shien, Zhu Xingyu

(College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of low binding force of non-stick coating prepared on graphite surface, titanium film can be used as transition layer to improve the binding force. Titanium films were prepared on graphite substrate by magnetron sputtering. The adhesion of titanium films was improved by optimizing sputtering process parameters. The effects of sputtering power, sputtering pressure and deposition time on microstructure, surface roughness and adhesion of Ti films were investigated by orthogonal experiment. The microstructure, phase structure and surface roughness of Ti films were analyzed by different methods such as SEM, and the adhesion of Ti films was evaluated by lattice test. The optimized process parameters are as follows: sputtering power 200 W, sputtering pressure 1.2 Pa, deposition time 50 min. The microstructure of the film presents an island structure, and the particle size is about 150 nm. The titanium films have a dense hexagonal  $\alpha$ -Ti structure and grow along the (002) crystal plane preferentially, which may be related to the lamellar structure of the graphite matrix. The optimization of sputtering process parameters can effectively improve the adhesion between titanium

收稿日期: 2022-05-16

修回日期: 2022-06-21

作者简介: 杨岭(1997—), 男, 硕士研究生, email: 1102735477@qq.com

通信作者: 潘应君, email: hbwhpyj@163.com

基金项目: 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室青年资金(2018QN04) 和武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金(FMRUlab17-7)

film and graphite matrix.

**Keywords:** magnetron sputtering; titanium film; graphite; process parameters; adhesion; roughness

石墨因其良好的导电性、导热性和耐高温性能<sup>[1]</sup>,十分适合作为电磁感应加热的发热体材料<sup>[2-3]</sup>,在感应加热炊具中使用石墨内胆具有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。炊具内胆表面通常需制备聚四氟乙烯(PTFE)不粘涂层,但石墨与不粘涂层材料的润湿性差且热膨胀系数相差较大,导致涂层附着力不足从而降低使用寿命<sup>[5-6]</sup>。为增加涂层与基体的结合强度,可引入缓冲过渡层,以降低热膨胀系数差异,减少内应力对涂层附着力的影响<sup>[7-8]</sup>。Ti作为活性金属元素,对石墨有良好的润湿性,其热膨胀系数介于石墨与PTFE之间,在石墨基体和表面PTFE涂层之间制备一层Ti过渡层可降低涂层与基体之间的内应力,改善表面润湿性,从而提高结合强度<sup>[9-12]</sup>。目前的钛薄膜制备方法主要包括电镀、化学气相沉积和物理气相沉积等<sup>[13]</sup>。磁控溅射技术属于物理气相沉积的一种,可镀薄膜种类广泛,膜基结合力高,镀膜过程稳定可控,相比于电镀和化学镀,磁控溅射对环境污染更小,更加安全可靠<sup>[14]</sup>。

基体材料对薄膜的生长过程与组织结构具有不同的影响<sup>[15]</sup>,目前使用磁控溅射技术制备钛薄膜的相关研究一般以单晶硅或玻璃作为基体材料,而在石墨基体表面使用磁控溅射镀钛薄膜的研究还比较少<sup>[16]</sup>。磁控溅射工艺参数对薄膜形貌、组织结构、结合强度以及力学性能也有着直接影响<sup>[17-19]</sup>。本文采用磁控溅射技术在石墨基体表面制备钛薄膜,通过设计正交实验研究了溅射功率、溅射气压和沉积时间对钛薄膜的组织结构、表面粗糙度以及附着力的影响,实现镀膜工艺参数的优化,本文制备的钛薄膜可作为石墨与不粘涂层之间的过渡层,以提高涂层的结合力,为解决后续制备的不粘涂层存在的附着力差等问题提供研究方向。

## 1 实验

### 1.1 薄膜制备

采用FJL500型高真空多功能磁控与离子溅射系统制备钛薄膜,靶材为厚度5 mm、直径60 mm的Ti靶,将石墨棒切割成厚度2 mm、直径30 mm的石墨圆片作为基体材料。镀膜前先将石墨基片用

600 # ~ 2000 #砂纸依次打磨,抛光后使用无水乙醇、丙酮超声清洗10 min,烘干后放入溅射室。镀膜机采用射频电源,将溅射室本底真空抽至 $8.6 \times 10^{-4}$  Pa,然后通入Ar气预溅射10 min清洗基片表面。调整靶材与基体间距为48 mm,Ar流量40 sccm,溅射温度为室温,设定好其他工艺参数后开始沉积Ti薄膜。

以溅射功率、溅射气压和沉积时间为因素,每个因素确定3个水平值,进行三因素三水平正交试验,具体数值如表1所示。镀膜样品经过后续检测分析,得到溅射工艺参数对薄膜组织结构和附着力的影响规律,从而优化工艺参数,采用最佳工艺参数制备薄膜样品。

表1 正交试验因素水平表

Tab.1 Factor level of orthogonal test

水平值	溅射功率/W	溅射气压/Pa	沉积时间/min
1	150	1.2	25
2	200	1.6	50
3	300	1.9	75

### 1.2 表征方法

采用Bruker Dimension ICON型原子力显微镜(AFM)观察薄膜表面二维及三维形貌,表征薄膜表面粗糙度,测量区域面积为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。采用Nova 400 Nano型场发射扫描电子显微镜(SEM)对薄膜表面和截面形貌进行表征,电压15 kV,通过在样品背面切割并使其脆断得到样品截面,并对试样进行溅射喷金。对截面样品SEM照片进行测量得到薄膜厚度。采用SEM附带的能谱仪(EDS)对截面处进行线扫描分析,表征膜基界面处的元素成分变化。采用X-Pert MPD Pro型X射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,使用Cu靶( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ),扫描角度 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。使用划格法对薄膜样品进行附着力测试,试验方式为用单刃刀具以直角网格图形切割薄膜表面穿透至基体,使用3M Scotch 610测试胶带紧密覆盖切割表面并迅速拉起,通过薄膜脱离面积评定附着力等级。评级分为0~5级,0级为完好无损,直至5级为脱落面积超过65%,对于一般性用途,前三级可评定为通过<sup>[20]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

9 组样品的正交试验结果见表 2,其中括号内数字表示每个因素的水平值。附着力和粗糙度极差分析见表 3,其中  $K$  为每个因素对应水平的测试结果平均数, $R$  为极差。

2.1.1 工艺参数对薄膜附着力的影响

由表 3 中的数据可知,正交试验设定的工艺参数对薄膜附着力影响最大的为沉积时间,溅射气压对薄膜附着力影响次之,溅射功率影响最小,对薄膜附着力影响从大到小的顺序为:沉积时间>溅射气压>溅射功率。薄膜附着力随着溅射功率的增加表现为先增大后减小,随着溅射气压和沉积时间的增加而不断减小。

较低的溅射功率下电离出来的氩离子能量和数量较低,导致溅射出的靶材原子相应较少,原子的形核和堆积速率较低,薄膜沉积速率低,薄膜表面更容易出现孔洞等缺陷,降低附着力。溅射功率的提高使薄膜沉积速率增大,靶材原子逐渐填充空隙,提高了薄膜的致密程度,有利于附着力的提高。溅射功率过大会导致靶材原子的溅射能量过高,容易在薄膜内部产生较大的内应力从而导致附着力降低<sup>[21]</sup>。

溅射气压的提高使得溅射出的靶材原子更容易与气体分子碰撞,靶材原子的能量在碰撞过程中不断减少,部分靶材原子无法到达基体表面,从而导致薄膜沉积速率减小,薄膜附着力降低。

随沉积时间的延长,薄膜厚度会不断增加,薄膜内部的缺陷相应积累增多,薄膜的内应力增大从而降低附着力。由附着力测试结果可知,沉积时间增加到 50 min 时,附着力下降程度不大,沉积时间增加到 75 min 时,薄膜附着力下降严重。

2.1.2 工艺参数对薄膜表面粗糙度的影响

从表 3 数据可以看出,工艺参数对薄膜表面粗糙度影响最大的为溅射气压,次之为溅射功率,影响最小的为沉积时间,对薄膜粗糙度影响从大到小的顺序为:溅射气压>溅射功率>沉积时间。薄膜粗糙度随着溅射功率的增加表现为先减小后增大,随着溅射气压的增大而减小,而沉积时间的增加则导致薄膜粗糙度出现增大现象。

图 1 为正交试验的 9 组样品表面 AFM 三维形貌,可以看出,Ti 薄膜的微观表面表现为岛状形貌,

表 2 正交试验结果

Tab.2 Orthogonal test results

样品 编号	溅射功 率/W	溅射气 压/Pa	沉积时 间/min	附着 力/级	粗糙度 $R_a$ / nm
1	150 (1)	1.2 (1)	25 (1)	0	55.6
2	150 (1)	1.6 (2)	50 (2)	1	49.9
3	150 (1)	1.9 (3)	75 (3)	3	46.1
4	200 (2)	1.2 (1)	75 (3)	2	53.7
5	200 (2)	1.6 (2)	25 (1)	0	22.6
6	200 (2)	1.9 (3)	50 (2)	1	35.0
7	300 (3)	1.2 (1)	50 (2)	0	61.7
8	300 (3)	1.6 (2)	75 (3)	4	45.1
9	300 (3)	1.9 (3)	25 (1)	1	36.2

表 3 极差分析

Tab.3 Range analysis

分析项		溅射功 率/W	溅射气 压/Pa	沉积时 间/min
附着力/级	$K_1$	1.33	0.67	0.33
	$K_2$	1.00	1.67	0.67
	$K_3$	1.67	1.67	3.00
	$R$	0.67	1.00	2.67
粗糙度 $R_a$ /nm	$K_1$	50.5	57.0	38.1
	$K_2$	37.1	39.2	48.9
	$K_3$	47.6	39.1	48.3
	$R$	13.4	17.9	10.8

岛状颗粒总体分布较为均匀,颗粒延纵向生长,部分岛状颗粒尺寸较大。由薄膜生长的扩散原理可知,溅射出来的靶材原子在基体表面沉积,以二维方式生长,随着沉积时间的延长,原子不断互相迁移并形核长大,以岛状方式进行生长,并最终形成岛状的微观结构<sup>[22]</sup>。

工艺参数的变化对薄膜表面形貌具有一定影响,沿图 1 纵向对比,结合粗糙度极差分析可知,溅射功率较低时,如图 1(a)、(b)、(c),岛状结构较为明显,部分颗粒互相团聚形成大尺寸颗粒,使得表面粗糙度较高,随着溅射功率的增加,如图 1(d)、(e)、(f),单位时间内到达基体表面的靶材原子数目增多,低谷和孔隙被逐渐填充,岛与岛之间互相扩散,从而减小了表面粗糙度。溅射功率过大,如图 1(g)、(h)、(i),则使得岛状颗粒生长速度加快,大尺寸颗粒增多导致粗糙度增大。

沿图 1 横向对比,如图 1(a)、(d)、(g),溅射气压较小时,靶材原子与气体分子碰撞较少,以较高的能



量轰击并沉积在基体表面,沉积速率较高,原子逐渐堆积并长大形成岛状颗粒。溅射气压的增大损耗了靶材原子的能量,降低沉积速率,岛状颗粒纵向生长速度放缓,表面纵向起伏度减小,从而使粗糙度不断减小,如图1(c)、(f)、(i)。

随沉积时间的增加,薄膜厚度不断增加,岛之间不断扩散合并,岛状颗粒尺寸增大,且薄膜内部生长不均匀导致的缺陷增多,导致表面粗糙度逐渐增大,但沉积时间对粗糙度的影响相对溅射气压和溅射功率来说不明显。

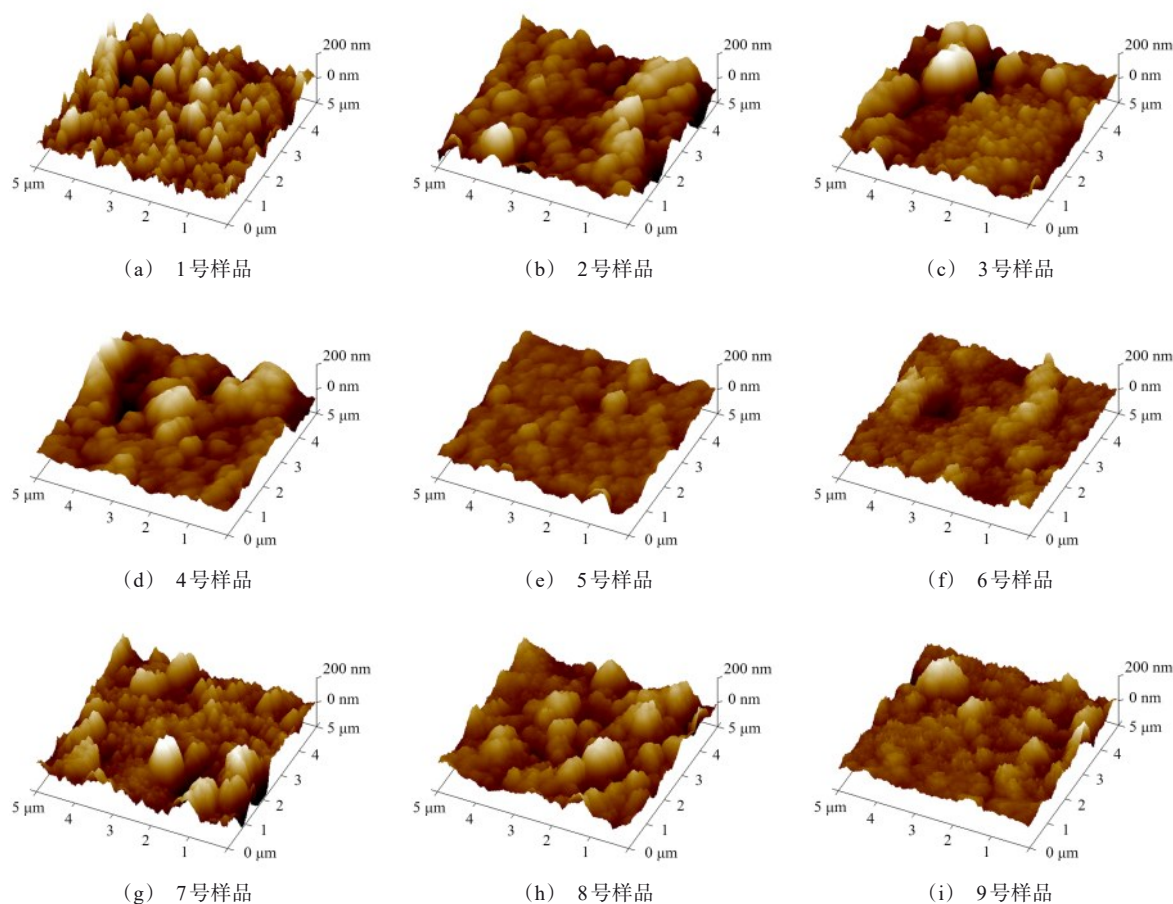


图1 不同工艺参数制备的Ti薄膜表面AFM形貌

Fig.1 AFM images of Ti films prepared by different process parameters

## 2.2 采用优化工艺参数制备的Ti薄膜组织结构

在磁控溅射镀膜过程中,溅射功率和溅射气压对薄膜沉积速率影响较大,确定沉积速率后一般通过改变沉积时间来调整薄膜厚度。由于本文制备的Ti薄膜作为石墨基体与表面不粘涂层之间的过渡层,起到改善涂层与基体之间的结合性能的作用。一定厚度的过渡层有利于缓冲涂层与基体间的热膨胀系数差异,降低界面应力。根据正交试验结果与极差分析,综合考虑得到优化工艺参数为:溅射功率200 W、溅射气压1.2 Pa、沉积时间50 min。使用该参数制备的钛薄膜在附着力测试中无任何脱落,评

估为0级。

### 2.2.1 薄膜表面及截面形貌

使用优化后的工艺参数制备的Ti薄膜表面及截面SEM形貌见图2。从图2(a)可以看出,薄膜表面平整,结构致密,起伏很小,部分区域出现空隙,没有裂纹缺陷,较亮的小颗粒在表面均匀分布。在溅射过程中,靶材的钛原子被溅射出来并沉积在基体表面,随着沉积的原子数目增多,原子之间互相迁移结合形成临界晶核,以岛状方式生长,逐渐连接形成钛薄膜。图中的白色颗粒为钛原子择优形核生长而形成的岛状颗粒,黑色的空隙则为薄膜生长过程中

尚未连接的部分所形成。由图 2(b)可以看出,薄膜与基体结合紧密,薄膜厚度均匀,结合界面无孔洞、分层、裂纹等缺陷,通过截面图片测得薄膜厚度约为  $1.3\ \mu\text{m}$ 。

薄膜表面 AFM 形貌见图 3。从图 3(a)可以看出,薄膜表面岛状颗粒尺寸总体十分均匀,表面起伏度较低,少量大尺寸岛状颗粒由小尺寸颗粒经过扩散迁移,团聚长大形成,可以推测这些大尺寸岛状颗粒即为图 2(a)中的白色颗粒。由 AFM 分析软件计算得到薄膜表面粗糙度  $R_a$  为  $31.5\ \text{nm}$ 。图 3(b)显示了更大倍数下的表面形貌,可以看出各岛状颗粒紧密排列,分布均匀,尺寸差异较小。由 AFM 分析软件测量颗粒的表面尺寸,取三个不同区域测量并取

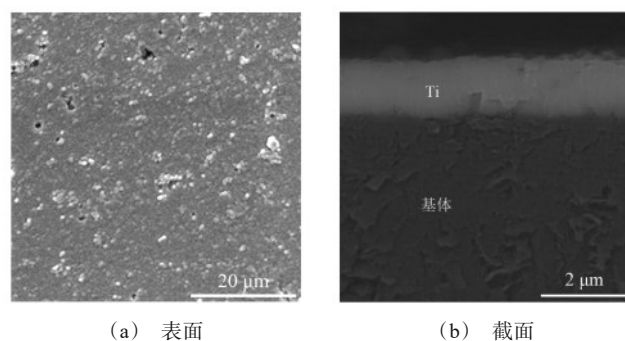


图 2 Ti 薄膜的表面及截面 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of top and cross-sectional of Ti film

平均值,如图 3(c),得到颗粒表面尺寸约为  $150\ \text{nm}$ 。

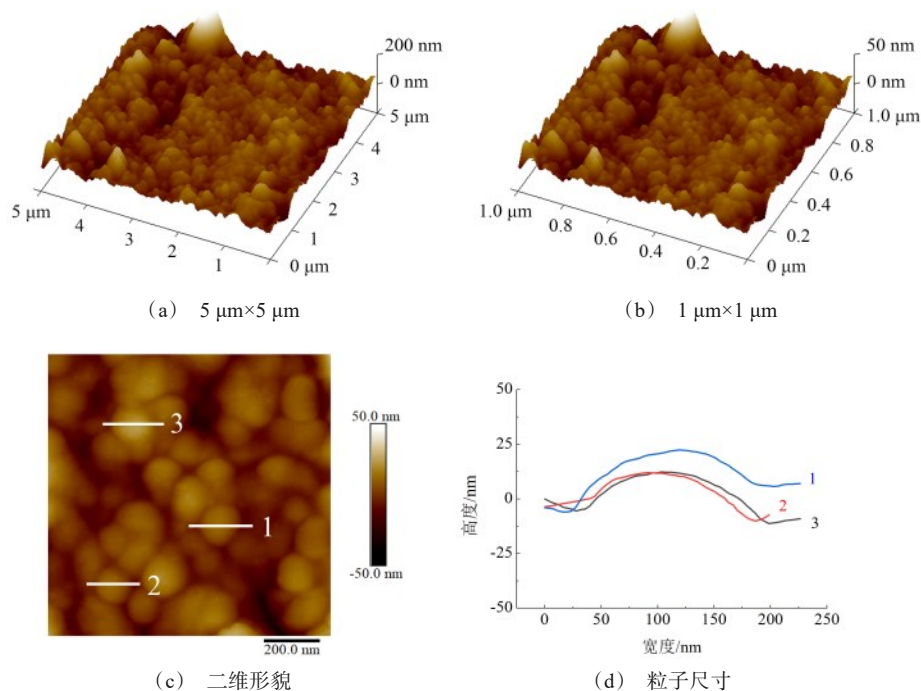


图 3 Ti 薄膜表面 AFM 形貌和粒子尺寸

Fig.3 AFM images of Ti films surface and particle size

### 2.2.2 薄膜的物相结构与成分

图 4 为薄膜样品的 XRD 衍射谱,图中的 G 表示石墨(graphite)。可以看出,镀膜样品由基体材料多晶石墨和 Ti 薄膜组成,由于薄膜厚度较薄,X 射线强度较大从而穿透表面到达石墨基体。图中强度最高的衍射峰出现在  $2\theta = 26.37^\circ$  处,为石墨的(002)晶面,表明了石墨的典型六边形层状结构。

除了石墨基体的衍射峰之外,仅出现了  $2\theta = 37.72^\circ$  处的 Ti 衍射峰,对应密排六方(hcp)结构  $\alpha$ -Ti 的(002)晶面,表明了 Ti 的择优生长取向。随着溅射功率增大,沉积的 Ti 原子在基体表面互相迁移,在合适的位置形核并沿自由能更小的(002)晶面择优生长,衍射峰逐渐增强,而其他晶面的生长趋势减弱直至衍射峰消失。并且由于石墨基体沿

(002)晶面的层状结构特性,Ti原子更趋向于沿晶格失配度小的晶面形核生长,因此Ti薄膜表现出明显的择优取向,即沿(002)晶面的纵向柱状晶结构,图3的表面形貌也表明了这种晶粒结构<sup>[23]</sup>。

晶粒尺寸减小会导致衍射峰发生宽化,图中Ti

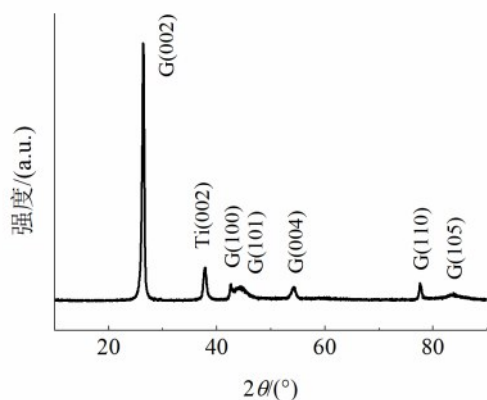
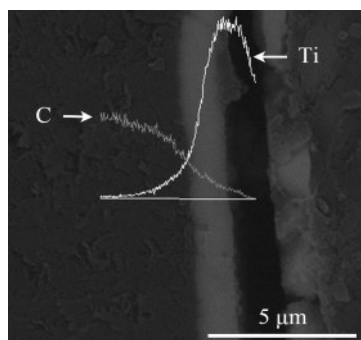


图4 Ti薄膜的XRD图

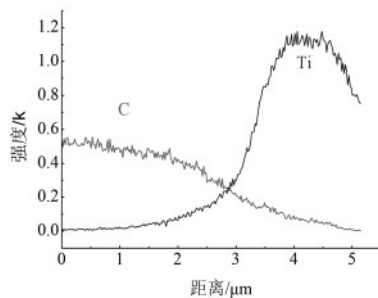
Fig.4 XRD pattern of Ti film

的衍射峰具有一定宽度,根据谢乐(Scherrer)公式,结合XRD分析软件计算出晶粒沿002晶面的尺寸为139 nm,与图3使用AFM测得的尺寸相近。此外,图中Ti的002晶面衍射峰对应的 $2\theta$ 值略低于标准Ti粉末的(002)晶面衍射峰 $2\theta$ 值 $38.42^\circ$ ,表明薄膜内可能存在残余应力,残余应力的存在使得晶格发生畸变,Ti衍射峰向小角度方向偏移表明薄膜内残余应力由拉应力占主导。薄膜与基体的热膨胀系数差异、晶格失配、晶粒长大均会导致内应力的产生。

图5为薄膜截面的EDS线扫描结果,可以看出,碳和钛元素的含量在薄膜与基体界面处发生明显变化,且元素含量不是突变而是有一个渐变过程。磁控溅射过程中,靶材钛原子以高能状态溅射到石墨基体表面,部分原子在动能作用下进入基体内部,两种元素互相扩散,从而在界面位置产生成分交叉,元素呈现梯度分布,这种结构有利于提高薄膜与基体间的结合强度,增加薄膜的附着力。



(a) 线扫描



(b) 元素曲线

图5 Ti薄膜截面EDS线扫描结果

Fig.5 EDS line scanning result of cross-section of Ti film

### 3 结论

(1) 溅射工艺参数的优化可以有效提高钛薄膜与石墨基体的附着力,优化工艺参数为:溅射功率200 W,溅射气压1.2 Pa,沉积时间50 min。

(2) 钛薄膜与石墨基体的附着力良好,划格试验结果为0级。薄膜厚度约1.3 μm,薄膜表面平整,无裂纹等缺陷,表面粗糙度 $R_a$ 为31.5 nm。薄膜表面形成岛状结构,颗粒表面尺寸约为150 nm。

(3) 钛薄膜为密排六方(hcp)  $\alpha$ -Ti结构,沿(002)晶面择优生长,这可能与石墨基体的层状结构有关。薄膜内部存在残余应力。薄膜与基体结合界面发生元素扩散,有利于提高薄膜的附着力。

### 参考文献

- [1] 韩永军. 高强石墨基复合材料的低成本制备与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- [2] 袁静兰, 张有忱, 谭晶. 非接触式电磁感应加热及其应

- 用[J]. 工业加热, 2016, 45(3): 33-37.
- [3] 罗文忠, 沈军, 肇恒跃, 等. 电磁感应加热条件下不同发热体中磁场分布研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(22): 95-98.
- [4] 黄永俊, 蓝海凤, 李少杰, 等. 电磁电饭锅内胆材料技术的发展现状[J]. 中国材料进展, 2018, 37(6): 469-475.
- [5] 李兴航, 曹达华, 李康, 等. 石墨内胆、石墨炊具及表面涂层处理方法: CN, 201710304940.3[P]. 2018-11-13.
- [6] 周永, 孔翠翠, 李晓伟, 等. Ti/Al过渡层对共掺杂类金刚石薄膜性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 268-275.
- [7] E Vassallo, R Caniello, A Cremona, et al. Titanium interlayer to improve the adhesion of multilayer amorphous boron carbide coating on silicon substrate[J]. Applied Surface Science, 2013(266): 170-175.
- [8] 张俊, 王胜民, 赵晓军. 机械镀 Zn-Ti 复合镀层的组织及性能[J]. 材料保护, 2021, 54(1): 94-99.
- [9] Tao Z H, Guo Q G, Gao X Q, et al. The wettability and interface thermal resistance of copper/graphite system with an addition of chromium[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 128(1-2): 228-232.
- [10] Kong N, Wei B Y, Li D S, et al. A study on the tribological property of  $\text{MoS}_2/\text{Ti-MoS}_2/\text{Si}$  multilayer nanocomposite coating deposited by magnetron sputtering[J]. RSC Advances, 2020, 10(16): 9633-9642.
- [11] 刘仕福, 沈以赴, 王少刚. 石墨表面钛金属化微观组织分析[J]. 焊接学报, 2005, 12: 89-92.
- [12] 胡厅, 万红, 华叶, 等. 石墨表面 TiC 梯度涂层的制备及结构调制[J]. 材料导报, 2019, 33(1): 74-77.
- [13] 洪波. 钼圆片表面磁控溅射镀镍薄膜的工艺、结构及性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学材料与冶金学院, 2016.
- [14] 刘闯, 周晖, 张凯锋, 等. 调制比对磁控溅射 Ti/TiN 多层膜组织结构和结合力的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(5): 212-217.
- [15] Liu J N, Wang H D, Xing Z G, et al. Characterization of the mechanical behavior and fatigue property for Ti Films by nanoscale dynamic-mechanical-analysis[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(6): 1938-1945.
- [16] Chen A Y, Bu Y, Tang Y T, et al. Deposition-rate dependence of orientation growth and crystallization of Ti thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2015(574): 71-77.
- [17] 洪波, 潘应君, 张恒, 等. 钼合金磁控溅射镀镍薄膜工艺及后续热处理[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 23-28.
- [18] 靳巧玲, 王海斗, 李国禄, 等. 基于纳米压痕和纳米冲击技术研究溅射功率对 Ti 薄膜力学性能的影响[J]. 机械工程学报, 2018, 54(2): 117-124.
- [19] 吴浩, 夏延秋, 吴礼宁, 等. 磁控溅射碳/铜复合涂层在脂润滑下的载流摩擦学性能研究[J]. 材料保护, 2021, 54(11): 10-14.
- [20] 国家质量技术监督局. GB/T 9286-1998 色漆和清漆漆膜的划格试验[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [21] 王鸿, 王金淑, 李春, 等. 磁控溅射参数对钛薄膜结构及阳极氧化的影响[J]. 北京工业大学学报, 2013(2): 264-268.
- [22] 王海斗, 董美伶, 崔秀芳, 等. 不同厚度纳米 Ti 薄膜的力学性能[J]. 材料工程, 2015(11): 50-56.
- [23] 曹慧, 张发, 郭玉利. AZ31 镁合金表面低偏压磁控溅射 TiAlN 薄膜的结构与耐蚀耐磨性能[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 118-122.