

磁控溅射制备钛基薄膜研究进展

迟迅¹, 宋长虹¹, 鲍君峰^{2,3}, 高陟⁴, 任鑫明⁴, 马北越⁴

- (1. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043;
2. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083;
3. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
4. 东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 磁控溅射技术是制备钛基薄膜常用的方法。本文综述了磁控溅射法的基本原理、特点及方法种类, 并总结了磁控溅射法制备 TiO₂、TiN、TiC 薄膜和 Ti 复合薄膜的最新研究进展, 最后展望了磁控溅射技术制备 Ti 基薄膜的发展方向。

关键词: 磁控溅射; 钛基薄膜; 研究进展

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)06-0003-05

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.02.003

Research Progress of Titanium-based Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

Xun Chi¹, Changhong Song¹, Junfeng Bao^{2,3}, Zhi Gao⁴, Xinming Ren⁴, Beiyue Ma⁴

- (1. AECC Shenyang Liming Aero-engine Co., Ltd, Shenyang 110043;
2. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;
3. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract: Magnetron sputtering technology is a common method for preparing Ti-based thin films. The basic principles, characteristics and types of magnetron sputtering technology are reviewed in this paper. The latest research progress in the preparation of TiO₂, TiN, TiC thin films and Ti composite thin films by magnetron sputtering is summarized. Finally, the development direction of Ti-based thin films prepared by magnetron sputtering technology is prospected.

Key words: Magnetron sputtering; Titanium-based film; Research progress

0 引言

磁控溅射是上世纪 70 年代发展起来的物理气相沉积技术, 可以实现低温、低气压环境下高速、大面积的镀膜。磁控溅射具有设备简单、易于控制、

对基体材料损伤小、镀膜附着力强等优点, 广泛用于材料表面改性和新镀层的开发应用^[1]。目前, 学者在磁控溅射的新工艺的开发、已有设备的优化、新型薄膜的制备等方面进行了大量的研究。但总结磁控溅射技术制备某一类薄膜的文献较少。

基于此, 本文综述了近几年学者利用磁控溅射技术制备钛基薄膜研究的进展, 希望可以对从事此方面的相关学者给予一定的参考。

1 磁控溅射的工作原理、特点及工艺参数

1.1 磁控溅射的工作原理

在真空环境下对氩气外加一个电场, 使得电子在飞向基片的过程中与氩原子发生碰撞, 电离出大量的氩正离子和新的电子。新电子飞向基片, 氩离子在电场作用下以高能量轰击阴极靶材, 使靶材发生溅射。在溅射粒子中, 中性的靶原子或分子在基片上沉积, 形成薄膜, 而电离产生的二次电子受基片和靶材间电场和环形磁场的作用, 在靶材表面的等离子体区域内围绕靶面作圆周运动, 且在运动过程中可反复与氩原子发生碰撞, 电离出大量的氩离子来轰击靶材。经过多次碰撞后电子的能量逐渐降低, 摆脱磁力线的束缚, 远离靶材, 最终沉积在基片上或真空室内壁上。因此磁控溅射就是在溅射法的基础上外加磁场来束缚和延长二次电子的运动路径, 提高了氩气的电离率并能够循环利用电子的能量。在磁控溅射工作过程中可通过更换靶源和离子源, 改变电流方向, 调节电压大小等方法来制备目标产物^[2, 3]。

1.2 特点及方法

相较于一般的溅射技术, 磁控溅射可以有效控制电子运动, 产生更大更稳定的离子流, 提高了溅射速率和沉积速度。磁控溅射所需的气压和电压更低, 能量利用效率更高; 二次电子因受磁场洛伦兹力作用远离基片, 制备的薄膜更为纯净, 延长的二次电子运动时间可减少电子撞击基片所传递的能量, 避免了基片温度过高。但是由于磁控溅射工作过程中靶磁场不均匀可能会导致靶材局部消耗, 因此, 磁控溅射法对靶材的利用率不高。

磁控溅射法可以分为直流磁控溅射法和射频磁控溅射法。直流磁控溅射法装置简单、方便操作、已获工业广泛应用, 常用于制备金属或合金薄膜。但在轰击绝缘体靶材时, 直流磁控溅射法因靶材表面离子电荷无法中和, 导致靶面电位升高, 进而导致无法连续放电甚至放电停止。射频磁控溅射法对靶材没有限制, 在制备绝缘体薄膜时, 通

过外加高频电源扩大内部电容, 可实现回流。但是高频电源昂贵且设备复杂, 工业上很少使用^[4, 5]。

1.3 工艺参数

磁控溅射所涉及的工艺参数有: 所用的溅射功率(通过控制电压和电流)、靶材种类、真空度、保护气体种类、磁场强弱等。各工艺参数因所制备薄膜种类的差异而不同。

2 磁控溅射制备钛基薄膜研究现状

2.1 TiO₂ 基薄膜

TiO₂ 是一种白色两性金属化合物, 工业上可从金红石、板钛矿和锐钛矿中提纯 TiO₂。TiO₂ 具有无毒性、化学稳定性好、熔点高、热稳定性好等优点, 在太阳能电池、涂料、光催化薄膜、耐火材料、橡胶等领域有着重要的应用。TiO₂ 还是一种性能优异的半导体材料, 具有良好的光学和电学性质, 可用于制备半导体光催化剂^[7, 8]。光催化技术是指在催化剂的作用下, 利用光辐射将有机污染物分解为 CO₂、H₂O 等毒性较低的小分子物质的过程。TiO₂ 具有金红石相、板钛矿相、锐钛矿相三种晶型, 其中锐钛矿相具有更好的光催化能力, 金红石相次之, 而板钛矿相活性最低。这说明 TiO₂ 的晶型结构影响其性质。TiO₂ 薄膜的光催化性能还受氧钛比、结晶性等因素的影响^[9, 10]。

利用磁控溅射法制备 TiO₂ 光催化薄膜时, 要综合考虑溅射功率和工作压等因素的影响。在工艺参数方面, 张盼盼等^[11]发现磁控溅射功率和薄膜退火后处理对 TiO₂ 薄膜的性能影响较大。溅射功率会影响等离子体传递到基体表面的能量, 进而影响 TiO₂ 的结晶状态。溅射功率为 2400W 时, 薄膜晶体分布均匀、晶粒尺寸大。退火操作会提高 TiO₂ 薄膜的结晶性能, 但是可能会导致锐钛矿晶型部分向金红石相转化。

在 TiO₂ 晶型转化方面, 梅海林等^[12]发现退火后处理可实现 TiO₂ 非晶态向结晶态以及锐钛矿相 - 金红石相的转化。当退火温度为 500℃时, 锐钛矿相开始向金红石相转化。700℃时完全转化为金红石相。但是退火温度升高对薄膜形貌影响不大。因此可以通过改变退火温度来控制所需的 TiO₂ 晶型。Liu 等^[13]认为提高溅射功率虽然可以

加快沉积速率并提高结晶度,但是基体上大量的Ti-O键生成会提高基体温度,因此要根据所用基体的耐受温度来选择最佳溅射功率。此外,基体的升温规律一般是先增加后稳定,因此,提前预热使基体到达稳定温度有利于薄膜的结晶化。

与锐钛矿型相比,金红石型的介电常数更高,该相薄膜多用作光学减反射膜^[14]。制备金红石型TiO₂薄膜时往往需要对基体加负偏压或加热来提供晶型转化所需的能量。Simionescu等^[15]用射频磁控溅射技术制备了金红石型TiO₂薄膜,通过提高射频功率增加溅射产量,增加工作室真空度来增加离子运动时间,使得大量高能量离子在基体上缓慢沉积,满足了金红石TiO₂相形核的能量。虽然该方法操作简易、能量损失少、所制得的薄膜质量高,但是薄膜制备的时间很长,设备能量损耗大。

将Co元素掺入TiO₂中可使其具有铁磁性,可用于磁性半导体材料的开发。Quiroz等^[16]用TiO₂和Co为靶材,用直流磁控溅射法制备了TiO₂/Co双层薄膜。研究发现,采用两种靶材层叠堆放并控制各自的溅射时间,可以制备出TiO₂/Co多层薄膜。通过XRD分析可知,经退火处理后,双层薄膜膜中TiO₂为金红石相而多层薄膜中为锐钛矿相。多层薄膜中TiO₂层与Co层存在相互渗透的现象,样品面内磁各向同性。

TiO₂薄膜也是一种性能优秀的耐腐蚀薄膜。Kania等^[17]对比了磁控溅射法和溶胶-凝胶沉淀法制备的TiO₂薄膜在镁基高熵合金上的抗腐蚀能力。研究发现,两种方法制备的TiO₂薄膜均可有效提高Mg基合金表面的耐腐蚀能力。其中,磁控溅射法在抗电化学腐蚀表现更好,因为磁控溅射可以赋予TiO₂薄膜更高的腐蚀电位值,而溶胶-凝胶沉淀法制备的TiO₂薄膜对林格溶液的抗腐蚀性更好。

2.2 TiN 薄膜

TiN具有高熔点、高硬度、高温稳定性良好、高导电性、密度小等优点,金属表面镀TiN薄膜可以提高其硬度和抗腐蚀能力。TiN薄膜镀在切削工具上可以提高刀刃的切削力,增加切削工具的使用寿命和耐用度。此外,TiN薄膜在集成电路、

光学元件、轴承齿轮、航空航天等领域都有广泛的应用。磁控溅射制备TiN薄膜的靶材一般用高纯Ti靶,反应气体选用氮气。当Ti原子被轰击到基体上时,利用其携带的能量与氮气分子发生反应,在基体表面原位生成TiN薄膜^[18,19]。

王槐乾等^[20]研究了溅射功率、溅射时间和基底温度等工艺参数对TiN薄膜质量的影响。研究发现,基底温度从100℃升至300℃,薄膜晶粒先变大再略微缩小,说明基底温度的提升可以促进晶粒融合,提高结晶化程度。略微缩小可能是因为温度升高加剧了晶体团簇现象,使晶粒密度增大。溅射功率的增大为晶粒结晶提供了足够的能量,在溅射功率为600 W时,薄膜质量最佳。但是当溅射功率为1000 W时,会导致晶粒过大生长,使得很多钛原子来不及与氮气反应,影响薄膜质量。溅射时间延长会增加薄膜厚度,但对薄膜性能影响不大。

Lu等^[21]研究了氮含量对TiN薄膜性能的影响。他们通过改变工作区Ar与N₂的比例来调节薄膜中氮的含量,对比Ar/N₂从10:1减少到10:15的不同TiO₂薄膜的性能。研究发现,TiN薄膜的沉积速率和厚度均随着N含量的增大而降低。微观分析认为,N含量的增加会减弱Ti-N的生成,过量N原子会占据TiN晶格位置,导致晶格常数增大,结晶能力下降。并且发现随着N含量的增加,薄膜的热扩散性能也随之下降。因此氮含量要控制在适当的值。王槐乾等^[22]发现随着N₂气压的上升,晶粒尺寸变小,堆积更紧密,可以根据N₂分压来调节晶粒形貌。N₂分压过大会导致粒子溅射,这与Lu等^[19]的结果相一致。

王玉龙等^[23]研究添加负偏压对TiN薄膜的微观结构的影响。研究发现,当负偏压从50 V升高至200 V时,晶粒边界逐渐形成,在200 V时晶界最为明显。薄膜的厚度随着负偏压的增大而减小,但减小幅度不明显。薄膜的结合强度、表面硬度和弹性模量均随负偏压升高先升高后降低。这是因为过高的偏压会使原子携带能量过高,原子撞击基体会将原本附着的原子击飞出去。同时薄膜中热应力增大,使结合性能下降。当实验负偏压值为150 V时,薄膜性能最佳。

2.3 TiC 薄膜

TiC 具有高强度、高硬度、耐化学腐蚀性好、摩擦系数低、高温稳定性好、生物兼容性好等特点。将 TiC 涂覆到金属或合金表面上能大大增加基材使用寿命。磁控溅射法是制备 TiC 薄膜较为常用的方法。靶材可以选择碳靶和钛靶双靶材,也可以用纯钛靶和反应气反应合成 TiC 薄膜^[24]。

Abegunde 等^[25]用射频磁控溅射法制备了 TiC 薄膜,并研究了溅射功率、溅射时间和衬底温度对薄膜性能的影响。研究发现,对于溅射功率为 150W 和 200W 制备的样品,随着溅射功率、衬底温度和溅射时间的增加,晶粒尺寸减小。晶粒尺寸的减小可归因于高溅射功率、高的温度和较长的溅射时间下薄膜的表面均匀性。但是,对于 250W 功率下制备的样品,晶粒尺寸会随着功率、时间和温度的升高而增加。溅射功率的改变会影响晶核的形成速度,影响晶体的生长方式。在 250 W 高溅射功率下,TiC 呈现双层膜结构,使得其具有最高的硬度。Rani 等^[26]用直流磁控溅射法制备了 TiC 薄膜,并研究了碳离子的加入对薄膜性能的影响。研究发现,碳离子的加入使 TiC 薄膜的硬度和杨氏模量急速下降,粗糙度略微提高。这是因为高能碳离子的冲撞会使 TiC 晶格产生大量的缺陷,而且碳离子携带的能量有利于 TiC 的缺陷晶格向非晶化转变。但是碳离子的加入使薄膜的耐磨性得到了提高,这是因为大量无定型碳的引入使薄膜的摩擦系数显著降低。因此,碳离子的加入虽然牺牲了薄膜的强度,但提高了其抗磨损能力。Djafer 等^[27]通过改变负偏压和工作气压对比了 TiC 和 Ti 两种靶材对 TiC 薄膜性能的影响,研究发现,随着负偏压的升高两种 TiC 薄膜微晶尺寸都减小,其中 Ti 为靶材的微晶尺寸下降幅度更大,这可能与沉积过程中的离子撞击和原子溅射有关。随着工作气压的增大,两种 TiC 薄膜的电阻率都升高。这是因为实验选 CH₄ 为反应气体,使 TiC 薄膜中有 C-H 键存在。以 Ti 为靶材的 TiC 薄膜的电阻率明显小于以 TiC 为靶材的样品。在硬度方面,以 TiC 为靶材的薄膜随着工作气压的升高硬度降低,在低压区硬度较好。以 Ti 为靶材薄膜的硬度随气压升高先升高后降低,在

高压区硬度较高。

2.4 Ti 复合薄膜

在 Ti 基薄膜加入其它元素或者在其他薄膜中引入 Ti 元素来提高薄膜性能是一种常用的方法。采用多重靶技术或反应磁控溅射法等可实现复合薄膜制备。朱明海等^[28]采用双靶磁控溅射法制备了 TiO₂-ZnO 复合薄膜,研究发现,双靶共同溅射时,双靶磁场会相互影响,使溅射电子运动紊乱,导致溅射率降低。此外,双靶溅射出的 Ti 和 Zn 原子会发生碰撞,损失部分能量。因此,双靶制备复合涂层需要更大的溅射功率,且随着溅射功率的增加,复合薄膜的沉积速率升高,洁净度更高。MoS₂ 具有良好的自润滑性,多用于航天润滑材料。但 MoS₂ 的抗氧化和抗腐蚀能力较差,限制了其广泛应用。关晓艳等^[29]利用磁控溅射法制备了 MoS₂/Ti 复合薄膜,发现 Ti 对于薄膜晶体结构起到了支撑作用,其硬度远高于纯 MoS₂ 薄膜。随着 Ti 含量的增加,MoS₂/Ti 复合薄膜的抗氧化性、承载能力和耐磨性都得到了加强,但是过多的 Ti 加入会阻碍 MoS₂ 晶核的生长,所以 Ti 加入量不宜过高。张慧桥等^[30]用磁控溅射法在钛合金上制备了 Ti-Cu-N 复合薄膜并测试了其组织结构和抗菌性。在制备过程中,先用氩气作为保护气,在钛合金表面沉积 Ti-Cu 膜,然后按氩气:氮气=1:1 的比例通入氮气反应,可以提高薄膜的结合能力。Ti-Cu-N 复合薄膜的杀菌性能优秀,杀菌率可达 99.83%。杀菌作用归因于 Cu²⁺ 破坏了细菌膜表面蛋白质结构,使其丧失活性。

3 结论

综上所述,磁控溅射是一种方便、高效的沉积技术,已有不少磁控溅射技术实现了工业化应用。但是,诸如靶材利用率低、溅射等离子体不稳定、无法溅射高磁性材料等问题限制了其在一些特定领域的应用。因此,未来磁控溅射技术仍有很大的发展空间和应用前景。

Ti 基材料的出现为行业的发展带来的新的机遇。但是 Ti 的提取技术因成本问题而无法实现工业化。成本问题也限制了 Ti 基薄膜的应用,许多性能优异的 Ti 基薄膜技术成果始终保留在实验室

里。相信未来可以通过探寻经济有效的工艺方法、加强 Ti 基薄膜技术与工业实际需求之间的联系以及制备新型 Ti 复合薄膜等方式,提高 Ti 薄膜技术的应用范围。

参考文献

- [1] 张继成, 吴卫东, 许华, 等. 磁控溅射技术新进展及应用[J]. 材料导报, 2004, 18(4): 56-59.
- [2] 郝晓亮. 磁控溅射镀膜的原理与故障分析[J]. 电子工业专用设备, 2013, (6): 57-60.
- [3] 李玉阁, 袁海, 蒋智韬, 等. 高功率调制脉冲磁控溅射沉积 NbN 涂层特征工艺参数研究[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 302-308.
- [4] 于翔, 刘阳, 王成彪, 等. 新型等离子体磁控溅射技术[J]. 金属热处理, 2007, 32(2): 34-38.
- [5] 童洪辉. 物理气相沉积硬质涂层技术进展[J]. 金属热处理, 2008, 33(1): 91-93.
- [6] 王志, 袁章福, 郭占成. 金属钛生产工艺研究进展[J]. 过程工程学报, 2004, 4(1): 89-96.
- [7] Vahl A, Veziroglu S, Henkel B, et al. Pathways to tailor photocatalytic performance of TiO₂ thin films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. Materials, 2019, 12(17):2840.
- [8] Tălu T, Achour A, Solaymani S, et al. Micromorphology analysis of TiO₂ thin films by atomic force microscopy images: The influence of postannealing[J]. Microscopy Research and Technique, 2020, 83(5): 457-463.
- [9] Kavaliunas V, Krugly E, Sriubas M, et al. Influence of Mg, Cu, and Ni dopants on amorphous TiO₂ thin films photocatalytic activity. 2020, 13(4): 886.
- [10] Zheng Y, Pan Z, Wang X. Advances in photocatalysis in China[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(3): 524-535.
- [11] 张盼盼, 丁龙先, 张帅拓. 工艺参数对磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜结晶性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 48-52.
- [12] 梅海林, 唐立丹, 王冰, 等. 磁控溅射 TiO₂ 薄膜的相结构转变温度[J]. 金属热处理, 2016, 41(9): 48-51.
- [13] Liu J D, Zhang X, He Y F, et al. A simple route to prepare anatase TiO₂ film onto polyimide substrate by DC pulsed magnetron sputtering[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 243: 122678.
- [14] 姚丽峰. 超大面积减反射光学薄膜的生产工艺及性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2003.
- [15] Simionescu O G, Romanițan C, Tutunaru O, et al. RF magnetron sputtering deposition of TiO₂ thin films in a small continuous oxygen flow rate[J]. Coatings, 2019, 9(7): 442.
- [16] Quiroz H P, Silván M M, Dussan A, et al. TiO₂ and Co multilayer thin films via DC magnetron sputtering at room temperature: interface properties[J]. Materials Characterization, 2020, 163: 110293.
- [17] Kania A, Pilarczyk W, Szindler M M. Structure and corrosion behavior of TiO₂ thin films deposited onto Mg-based alloy using magnetron sputtering and sol-gel[J]. Thin Solid Films, 2020, 701: 137945.
- [18] Liu H Y, Deng Q Y, Ma D L, et al. The uniformity of TiN films deposited on the inner surfaces of a hemispherical workpiece by high-power pulsed magnetron sputtering[J]. International Journal of Modern Physics B, 2019, 33(28): 1950329.
- [19] Silve F C D, Tunes M A, Edmondson P D, et al. Grid assisted magnetron sputtering deposition of nitrogen graded TiN thin films[J]. Applied Sciences, 2020, 2(5): 885.
- [20] 王槐乾, 姜宏伟, 王方标, 等. 工艺参数对磁控溅射 TiN 膜结构的影响[J]. 电镀与精饰, 2019, 42(12): 20-24.
- [21] Lu G Y, Yu L H, Ju H B, et al. Influence of nitrogen content on the thermal diffusivity of TiN films prepared by magnetron sputtering[J]. Surface Engineering, 2020, 36(2): 1-7.
- [22] 王槐乾, 姜宏伟. 磁控溅射反应法制备 TiN 纳米薄膜[J]. 真空, 2019, 56(4): 37-39.
- [23] 王玉龙, 张豪, 冉小玉, 等. 偏压对磁控溅射 TiN 涂层微观结构及性能的影响[J]. 江西科技师范大学学报, 2019, (6): 36-39.
- [24] Fogarassy Z, Oláh N, Cora I, et al. The structural and mechanical characterization of TiC and TiC/Ti thin films grown by DC magnetron sputtering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(7): 2886-2892.
- [25] Abegunde O O, Akinlabi E T, Oladijo O P. Influence of sputtering parameters on the structural and mechanical properties of TiC thin film coating[J]. Applied Surface Science, 2020, 520: 146323.
- [26] Rani R, Kumar N, Kumar D D, et al. Improvement in wear resistance of C⁺ ion implanted DC magnetron sputtered TiC film[J]. Tribology International, 2016, 104: 121-130.
- [27] Djafer A Z A, Saoula N, Madaoui N, et al. Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets[J]. Applied Surface Science, 2014, 312: 57-62.
- [28] 朱明海, 陈广彬, 冯禹, 等. 磁控溅射制备 Ti-Zn-O 复合薄膜及其光学性质研究[J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2014, 37(1): 48-51.
- [29] 关晓艳, 王立平, 张广安, 等. 磁控溅射沉积高承载、低摩擦 MoS₂/Ti 复合薄膜[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(3): 259-265.
- [30] 张慧桥, 黄晓波, 田伟红, 等. 表面 Ti-Cu-N 纳米薄膜溅射沉积及其抗菌性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 1-5.