

直流磁控溅射法在玻璃基片上制备 TiN 薄膜

王有欣¹, 毛明旭¹, 王英才¹, 单玉桥²

(1. 辽宁科技大学 机械学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 东北大学 材冶学院, 沈阳 110006)

摘 要: 采用直流反应磁控溅射法在玻璃片上制备了 TiN 薄膜, 研究不同制备工艺条件与薄膜性能之间的关系。用紫外-可见分光光度计测试了不同沉积时间和 N₂ 流量条件下 TiN 薄膜透光率; 用 X 射线衍射仪分析了不同 N₂ 流量和溅射功率条件下 TiN 薄膜结构; 用扫描电镜(SEM)观察了 TiN 薄膜的表面腐蚀形貌, 用恒电位仪对 TiN 薄膜的耐腐蚀性进行了分析。结果表明: 当沉积时间为 2 min, N₂ 流量为 15 mL/min 时, 在可见光区有较高的透光率, 在近红外区的透光率很低; 当 N₂ 流量为 15 mL/min, 溅射功率为 4 kW 时, TiN 薄膜的结晶最致密; 当溅射功率为 4 kW 时, TiN 薄膜具有较好的耐腐蚀性。

关键词: TiN 薄膜; 直流反应磁控溅射; 透光率; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)02-0061-05

Preparation of TiN Thin Films by DC Reactive Magnetron Sputtering

WANG You-xin¹, MAO Ming-xu¹, WANG Ying-cai¹, SHAN Yu-qiao²

(1. Mechanical College, University of Science and Technology Liaoning, An'shan 114051, Liaoning; 2. School of material and metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006)

Abstract: TiN thin films are plated by DC(direct current, DC) reactive magnetron sputtering on glass substrate. The relationships between the technical conditions of manufacture and the properties of the thin films are studied. The transmittance of TiN thin films with different deposition times and N₂ flow is analyzed by using visible spectrophotometer and ultraviolet radiation. The crystal structure of TiN thin films with different N₂ flow and sputtering power is studied by XRD, and the corrosion surface morphology of TiN thin films is observed by SEM. Finally, the corrosion resistance is analyzed by controlled rectifier. Experiment shows that there is a high transmittance in visible region and a low transmittance in infrared region when the deposition time is 2 min and the N₂ flow are 15 mL/min; the crystal of TiN thin films is very compact and well-proportioned when the sputtering power is 4 kW and the N₂ flow is 15 mL/min; the films show good corrosion resistance when the sputtering power is 4 kW.

Key words: TiN film; DC reactive magnetron sputtering; transmittance; corrosion resistance

0 引 言

近年来, 硬质薄膜材料被广泛应用于现代制造业。TiN 薄膜是应用最为广泛的薄膜材料之一, 因其高硬度、低摩擦因数等优良的综合力学性能, 被广泛用作刀具等的耐磨改性层。关于 TiN 薄膜光学性能方面的研究, 最早是通过改变工艺参数来调整 TiN 薄膜的颜色, 增加其作为装

饰膜层的颜色选择范围^[1]。目前, TiN 薄膜的制备方法大体可分为: 物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)等。磁控溅射是应用最广泛、工艺最成熟的透明导电膜制备技术^[2]。该法制备出的薄膜与衬底具有良好的附着力且结构致密, 所需温度也比其他镀膜技术低^[3]。

文中主要研究利用 TiN 薄膜用于太阳光谱

收稿日期: 2012-12-17; 修回日期: 2013-03-11

作者简介: 王有欣(1977-), 男(汉), 辽宁鞍山人, 讲师, 硕士; 研究方向: 表面处理与改性

网络出版日期: 2013-03-26 16:02; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130326.1602.009.html>

引文格式: 王有欣, 毛明旭, 王英才, 等. 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(2): 61-65.

选择性透射膜的光学特性,即在可见光区有较高的透光率,同时在近红外的透光率很低。如果将其镀在建筑物的玻璃上,那么冬天既可以防止室内的暖流通过玻璃流失出去;夏天又可以防止烈日炎炎的红外线透进来,以较少的能源和材料获得比基体材料更高的性能,具有显著的节能节材效果^[4],因此有着广泛的应用前景。

1 试验方法

1.1 试验仪器

多功能真空镀膜设备(沈阳市超高真空应用技术研究所)的主要参数:工作真空度为 5×10^{-4} Pa,

直流磁控溅射电源为 10 kW/1 000 V。

1.2 薄膜制备

采用多功能真空镀膜机制备 TiN 薄膜,分别以 99.99%Ar 和 99.99%N₂ 作为溅射气体和反应气体,靶材为金属 Ti 靶,基片为经过严格清洗的载玻片(25.4 mm×76.2 mm×1.1 mm),并经无水乙醇脱水处理后烘干。工作时,真空室的本底真空度小于 5.0×10^{-4} Pa,靶材与基片间的距离为 80 mm,溅射前,在纯 Ar 下预溅射 10 min 清洗靶材,当辉光放电的颜色变为蓝色,可认为靶材清洗干净,然后通入 N₂ 进行反应溅射制备 TiN 薄膜,工艺参数如表 1 所示。

表 1 磁控溅射制备 TiN 薄膜的工艺参数

Table 1 Parameters of the TiN thin films with magnetron sputtering

Vacuum degree/Pa	Argon gas pressure/Pa	Argon flow/(mL · min ⁻¹)	Current /mA	Voltage /V
5×10^{-4}	1.2	15	1200	150

对 TiN 薄膜的光学性能进行研究,必须要严格控制其膜厚,而厚度与溅射时间的关系最为密切,不同溅射时间条件下 TiN 薄膜的厚度如表 2 所示。

表 2 不同溅射时间下 TiN 薄膜的厚度

Table 2 Thickness of the TiN thin films with different sputtering time

Sputtering time/min	0.5	1.5	2	3
Thickness/nm	50	140	210	320

1.3 性能表征

采用 756PC 型紫外—可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司)对 TiN 薄膜的透光率进行测试,测试仪器的波长测试范围为 200~1 100 nm,扫描步长为 1 nm,扫描方式为快速扫描;利用 PW3040/60 型 X 射线衍射仪(荷兰 PANALYTICAL B. V 公司)分析薄膜晶体结构,测试条件为电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 10°/min,步宽 0.02,扫描角度区间为 5°~90°;利用 SSX-550 型扫描电镜(日本岛津公司)分析了薄膜的表面形貌;利用电化学阻抗谱(EIS)法研究了薄膜在质量浓度为 3.5% NaCl 溶液中点蚀过程中的电化学行为,频率范围为 100 kHz~10 MHz,交流激励信号幅值为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 TiN 薄膜的光学性质

2.1.1 不同沉积时间下 TiN 薄膜的透光率

对溅射功率 4 kW,衬底温度 400 ℃,Ar 气流量 10 mL/min,N₂ 流量 15 mL/min,沉积时间分别为 0.5、1、1.5、2 和 3 min 制备的薄膜进行透光率测试,结果如图 1 所示。

由图 1 可见,TiN 薄膜在可见光波长范围内(380~780 nm)有较高的透光率,而在近红外和紫外波长部分的透光率较低。不同沉积时间下制

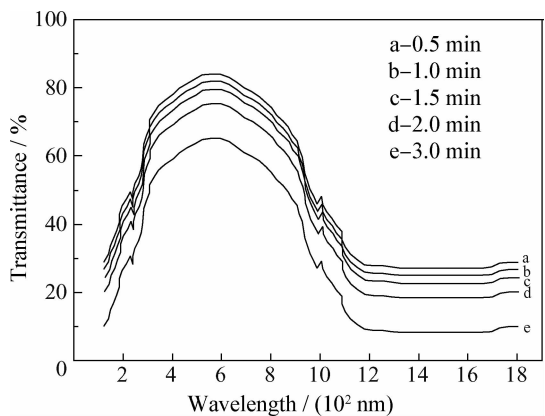


图 1 不同沉积时间下 TiN 薄膜的透光率

Fig.1 Transmittance of TiN film at different deposition time

备的 TiN 薄膜其可见光透光率都在 60% 以上,在 2 min 以内的透光率甚至可达 80%。随着时间增加,TiN 薄膜的厚度逐渐增加,薄膜的透光率逐渐变差,从图 1 可看出,当沉积时间超过 3 min 时,TiN 薄膜的透光率将会小于 60%。

2.1.2 不同 N₂ 流量下 TiN 薄膜的透光率

对溅射功率 4 kW,衬底温度 400 °C,沉积时间 2 min,Ar 气流量 10 mL/min,N₂ 流量分别为 10、15、20、25 和 30 mL/min 制备的薄膜进行透光率测试,结果如图 2 所示。

由图 2 可见,当 N₂ 流量大于或小于 15 mL/min 时,TiN 薄膜的透光率都呈现出了下降趋势。因为磁控反应溅射 TiN 薄膜是由靶上溅落的并粘附在基片上的 Ti 原子与被激活的 N 原子在基片上反应所生成^[5]。由于 N₂ 在与 Ti 原子反应时需分解成 N 原子,因而 Ti-Ti 结合比 Ti-N 反应快得多,故 N₂ 含量不足时,就会使生成的 TiN 薄膜中包含更多的 Ti 原子而造成 N 原子在晶格中的缺位,使 TiN 薄膜透光率降低,透明度变差。当 N₂ 过量时,由于 Ar 气含量的相对不足将迅速降低 Ti 原子的溅落,到达基片的 Ti 原子相应减少,导致 TiN 薄膜中的 Ti 原子在晶格中缺位,也使薄膜透光率降低。

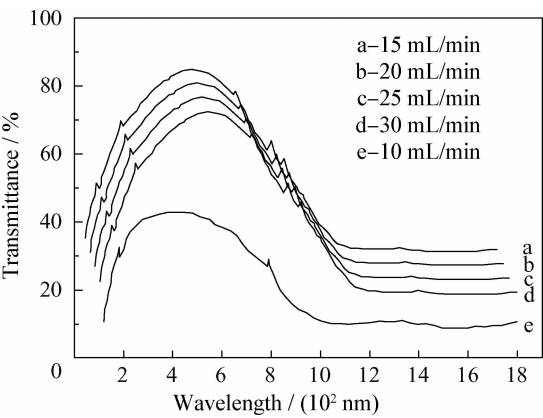


图 2 不同 N₂ 流量下 TiN 薄膜的透光率
Fig. 2 Transmittance ratio of the TiN film with different flux of N₂

2.2 TiN 薄膜的结构

2.2.1 不同 N₂ 流量的影响

图 3 为溅射功率 4 kW,沉积时间 2 min,衬底温度 400 °C,Ar 气流量 10 mL/min,N₂ 流量分别为 10、15 和 30 mL/min 的 TiN 薄膜 XRD 谱分析。

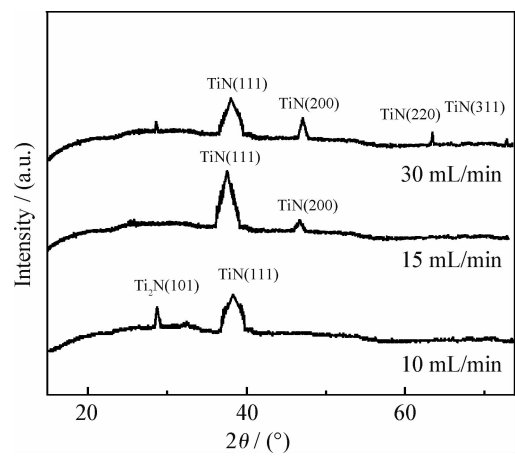


图 3 N₂ 流量分别为 10、15 和 30 mL/min 时的 TiN 薄膜 XRD 谱
Fig. 3 XRD of TiN film with N₂ flux of 10,15 and 30 mL/min

由图 3 可见,不同 N₂ 流量下制得的 TiN 薄膜均具有 (111) 择优取向。N₂ 流量为 10 mL/min 时,出现了杂质峰 Ti₂N (101); 当 N₂ 流量为 15 mL/min 时, TiN 薄膜具有强烈的 (111) 择优取向,仅有一个很小的 TiN (200) 取向; 当 N₂ 流量为 30 mL/min 时,薄膜还能继续吸收 N 原子,而多余的 N 原子将以填隙的方式进入 TiN 晶格并大量富聚于晶格边界,使薄膜缺陷增多,产生了 (200)、(220) 及 (311) 取向,薄膜趋向无定型结构。

2.2.2 不同溅射功率的影响

图 4 为沉积时间 2 min,Ar 气流量 10 mL/min,N₂ 流量 15 mL/min,溅射功率分别为 4 kW 和 4.5 kW 的 TiN 薄膜 XRD 谱分析。

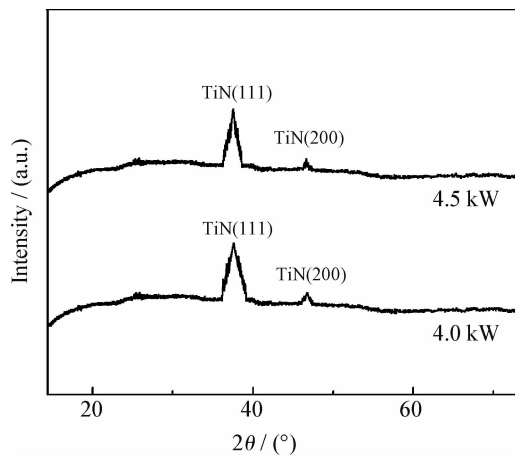


图 4 不同溅射功率下制备的 TiN 薄膜 XRD 谱
Fig. 4 XRD of the TiN thin films with different sputtering power

由图 4 可见,所制备的薄膜都具有 (111) 取向,

在 38°左右都出现了(111)衍射主峰,但 4.5 kW 时制备的 TiN 薄膜的衍射主峰的半峰宽度略有减小,是由于晶粒比较粗大造成的。当溅射功率为 4 kW 时,TiN 薄膜晶粒较细小。

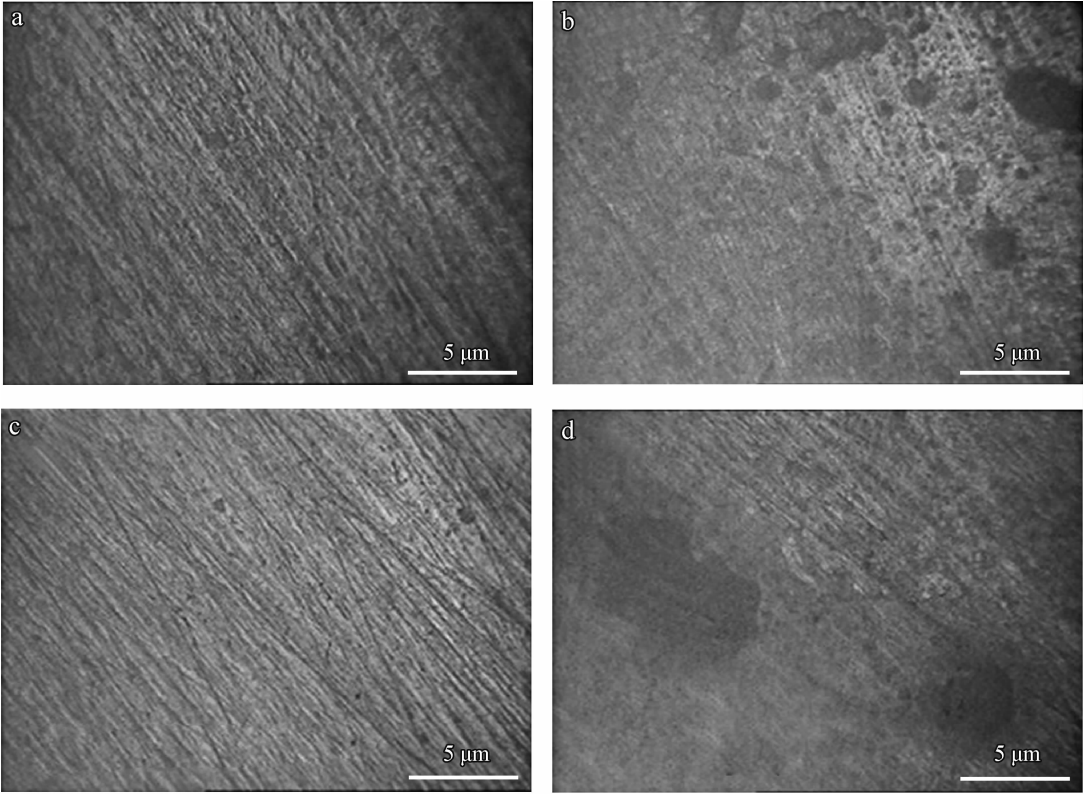
2.3 TiN 薄膜的耐腐蚀性

2.3.1 浸泡试验

图 5 为衬底温度 400 ℃、N₂ 流量 15 mL/min、沉积时间为 2 min、溅射功率分别为 4.5、4 和 3 kW 的 TiN 薄膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 48 h 后的表面形貌。

由图 5 可见,溅射功率为 4 kW 薄膜表面几乎看不到变化,表面依旧光亮。溅射功率为 4.5 kW

的薄膜样品腐蚀最为严重,表面出现了连续不断的腐蚀锈斑,其次为 3 kW 的薄膜样品,表面也出现了几处腐蚀痕迹。因为影响薄膜耐腐蚀性的主要因素是薄膜的微观结构^[6],当溅射功率为 4.5 kW 时,沉积速率比较大,晶粒的生长会杂乱无章,使表面出现孔隙,腐蚀介质能够较快的渗入镀层到达界面,从而使镀层的屏蔽作用降低,薄膜的耐腐蚀性变差。当溅射功率为 3 kW 时,由于溅射功率太小,沉积速率不稳定,容易出现孔隙,导致薄膜的耐腐蚀性下降。当溅射功率为 4 kW 时,沉积速率比较稳定均匀,薄膜较致密。



(a) Before corrosion (b) 4.5 kW (c) 4 kW (d) 3 kW

图 5 不同溅射功率下的 TiN 薄膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡前后的表面形貌
Fig. 5 Surface morphologies of TiN thin films in 3.5% NaCl solution before and after sputtering with different power

2.3.2 电化学阻抗谱

在腐蚀行为的研究工作中,交流阻抗试验方法应用比较多,主要用来研究材料在各种环境中的耐腐蚀性能和腐蚀机理^[7-10]。

图 6 是溅射功率分别为 4.5、4 和 3 kW 时的 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱。由图可见,在溶液体系中的交流阻抗图都近似呈半圆,半圆的直径大小表明 TiN 薄膜溶解时电化学反应电阻

的大小,半径越大,说明电阻值越大,其抗腐蚀性越好。4 kW 时溶液体系的欧姆阻抗最大,表明薄膜的致密性好,对氧的扩散过程有较大的阻止作用,所以具有较好的抗腐蚀性能。3 kW 次之,抗腐蚀性最差的是溅射功率为 4.5 kW 时的 TiN 薄膜。此时,用肉眼已能观察到镀层上出现了少量的锈蚀,面积约为 1 mm²,占镀层面积的 5%左右。电化学阻抗结果表明,当 TiN 薄膜表

面有孔隙等缺陷时,腐蚀介质能够较快的渗入镀层到达界面,使镀层电阻迅速降低。阻抗图谱的结果与 3.5%NaCl 浸泡过的 TiN 薄膜表面形貌结果一致。

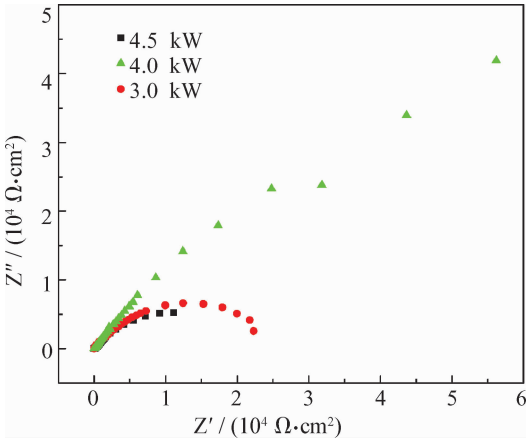


图 6 不同溅射功率下 TiN 薄膜在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱

Fig. 6 AC impedance table of TiN thin films in 3.5% NaCl solution with different power

3 结 论

(1) 采用直流反应磁控溅射法制备 TiN 薄膜,当沉积时间、N₂ 流量、溅射功率不同时对薄膜的透光率、晶粒结构和耐腐蚀性均有不同影响。

(2) 当溅射功率为 4 kW,沉积时间为 2 min, N₂ 流量为 15 mL/min 时制备的 TiN 薄膜具有对可见光的高透过率及对红外线高反射的特性,与传统的建筑玻璃相比,能够降低室内热能向室外的传递,使其具有良好的隔热效果,达到理想的节能作用。

参考文献

[1] 刘雄飞,涂国辉. 工艺参数对磁控溅射 TiN 薄膜成分影响的研究 [J]. 真空科学与技术, 1999, 19(3): 225-227.

[2] 高珊,谷景华,张跃. 溶剂热法制备铝掺杂的氧化锌透明导电薄膜 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(1): 55-60.

[3] 石素君,朱德亮,吕有明,等. 氩气退火对氢掺杂 AZO 薄膜电学性能的影响 [J]. 发光学报, 2012, 33(7): 742-746.

[4] 徐滨士,谭俊,陈建敏. 表面工程领域科学技术发展 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 1-12.

[5] 武田文雄. 用反应磁控溅射法制作轴向的 AlN 薄膜 [J]. 日本电气学会志, 1981, 101(9): 421-428.

[6] 吕艳红,孔庆花,吉利,等. 氮气流量对中频非平衡反应磁控溅射制备 CrAlN 薄膜性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 7-11.

[7] 扈显琦. 交流阻抗技术的发展与应用 [J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(2): 57-60.

[8] Robin A. Effect of temperature and concentration on electrochemical corrosion behaviour of Nb-20Ta alloy in sodium hydroxide solutions [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2005, 40(1): 51-56.

[9] Bozzini B, Fanigliulo A. An electrochemical investigation into the galvanic corrosion of carbon steel coupled to carbon fibers [J]. Materials and Corrosion, 2002, 53: 875-885.

[10] Kuznetsov Yu I, Vershok D B. Impedance of magnetite-coated steel electrodes [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2001, 37(3): 261-265.

作者地址: 辽宁省鞍山市高新区千山中路 185 号 114051
辽宁科技大学机械学院工程训练中心

Tel: (0412) 5929 318
E-mail: 493281112@qq.com