

磁控溅射技术制备氮化钛薄膜的研究进展

李昌恒¹, 刘奎仁¹, 魏世丞², 韩庆¹, 王博², 王玉江²

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

[摘要] 磁控溅射在氮化钛薄膜制备方面具有显著优势, 工艺参数对成膜质量影响显著。概述了氮化钛薄膜的晶体结构、物理性质及磁控溅射技术的工作原理及主要分类, 重点综述了溅射功率、溅射时间、基底偏压、沉积温度、溅射气压、氮分压等工艺参数对氮化钛薄膜组织结构、表面形貌、沉积速率、表面粗糙度、择优取向、电学性能、力学性能、耐磨损性能、耐腐蚀性能、析氢性能等的影响规律和作用机理。此外, 还就退火时间与退火温度对薄膜组织结构及电阻率的影响, 基底材料对薄膜沉积速率与表面粗糙度的影响, 以及靶材选取对薄膜的制备方式与成膜过程的影响等的研究与应用现状进行了介绍, 进而展望了磁控溅射技术在制备高质量氮化钛薄膜领域的发展趋势。

[关键词] 氮化钛薄膜; 磁控溅射; 工艺参数; 退火; 性能

[中图分类号] TG174.44 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2023.0041

[文章编号] 1001-1560(2023)02-0111-09

Research Progress of Titanium Nitride Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering Technology

LI Chang-heng¹, LIU Kui-ren¹, WEI Shi-cheng², HAN Qing¹, WANG Bo², WANG Yu-jiang²

(1. Institute of Metallurgy Engineering, Northeastern University, Shenyang 110057, China;

2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Magnetron sputtering technology has significant advantages in the preparation of TiN films. Technological parameters have an obvious impact on the quality of films. This paper summarized the crystal structure, physical properties of TiN films and the working principle and main classification of magnetron sputtering technology. In addition, the work expounded the laws of influence and mechanism of sputtering power, sputtering time, substrate bias voltage, deposition temperature, sputtering pressure and nitrogen partial pressure on organization structure, surface appearance, deposition rate, surface roughness, preferred orientation, electrical properties, mechanical properties, wear resistance, corrosion resistance, hydrogen evolution properties, etc. Besides, this paper also introduced the situation of research and application of annealing time and annealing temperature on the organization structure and resistivity of films, substrate materials on the deposition rate and surface roughness of films, targets selection on the preparation method and forming process of films. Furthermore, the development trend of magnetron sputtering technology in the preparation of high-quality TiN films was prospected.

Key words: TiN films; magnetron sputtering; technological parameters; anneal; properties

0 前言

随着我国制造业不断升级, 航空航天、精密制造、航海技术等获得长足发展, 对材料表面的力学性能、耐磨性能、耐腐蚀性能等提出越来越高的要求^[1,2]。高性能薄膜是提升材料表面服役性能的有效技术手段之

一^[3]。TiN 薄膜于 20 世纪 70 年代成为第一个实现产业化生产的薄膜, 因其优异的性能, 至今仍是科学工作者研究的热点。

TiN 是第 IVB 族过渡金属氮化物, 具有 NaCl 型的面心立方结构, 其中 Ti 原子占据面心立方晶格位置, N 原子占据面心立方八面体间隙位置^[4]。TiN 具有离子

[收稿日期] 2022-08-20

[基金项目] 国家科技重大专项(2017-VII-0012-0109)资助

[通信作者] 王玉江(1980-), 副研究员, 研究生导师, 主要研究方向为再制造与表面工程技术, 电话: 18810765728, E-mail: hitw-yj@126.com

键、金属键和共价键混合特性,既有优良的力学性能,又有异于金属的半导体导电性^[5]。

TiN 薄膜硬度高,熔点高,化学稳定性好,具有优异的电学性能、光学性能及良好的韧性与耐磨性^[6]。TiN 薄膜常用作刀具涂层以提升刀具性能和延长寿命^[7];当 Ti 与 Al 元素含量比接近 1 时,TiN 薄膜呈现出黄金般的色泽,可用作表壳、表带及其他日常用品的仿金镀层,起到耐磨与装饰的作用;此外,TiN 薄膜还可用作耐腐蚀涂层、光学反射层、太阳能选择性透射膜、微电子器件的扩散障碍层等^[8,9]。由于其优异的力学性能、电学性能及光学性能,TiN 薄膜在汽车、航空航天、微电子及卫生行业中具有广泛的应用价值^[10-14]。

目前,TiN 薄膜的制备方法有很多,包括磁控溅射(MS)、电弧离子镀(AIP)、脉冲激光沉积(PLD)、化学气相沉积(CVD)等^[15],采用磁控溅射技术制备的 TiN 薄膜具有表面平整度高,成分易控制,镀膜速率快,成膜质量好等优点。本文在简要介绍磁控溅射技术原理及分类的基础上,主要介绍了溅射功率、溅射时间、基底偏压、沉积温度、溅射气压、氮分压等关键工艺参数及退火工艺、基底材料、靶材成分设计等因素对 TiN 薄膜组织和性能的影响规律,为高质量 TiN 薄膜的制备提供参考。

1 磁控溅射技术原理及分类

磁控溅射技术的工作原理如图 1 所示,在真空条件下,以靶材为阴极,基底为阳极,Ar 在高压作用下电离产生高能 Ar^+ , Ar^+ 在电场作用下高速轰击靶材,溅射出大量的靶材原子,在基底上沉积形成薄膜。

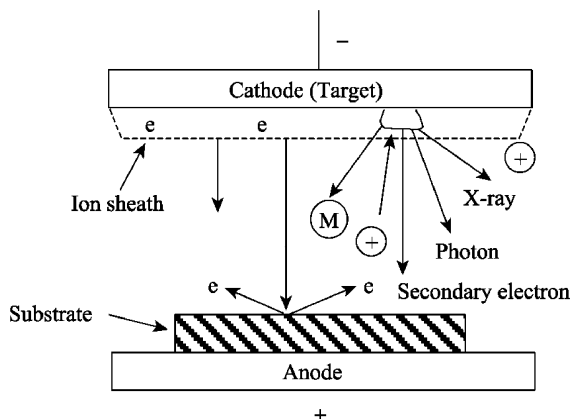


图 1 磁控溅射原理示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of magnetron sputtering principle^[16]

作为一种高效的薄膜沉积技术,磁控溅射已被成功应用于诸多方面,发展出了很多种类,总结的常见磁控溅射技术的特征与优缺点见表 1。

表 1 磁控溅射制备技术一览表^[17-19]

Table 1 List of magnetron sputtering preparation techniques^[17-19]

分类	特征	优点	缺点
平衡磁控溅射	磁场紧密,磁力线在靶材表面保持闭合	结构简单,应用广泛	膜基结合程度差,易形成多孔粗糙的柱状晶薄膜
非平衡磁控溅射	磁场较弱,部分磁力线可延伸至基底表面,常用于多靶系统	可沉积出大面积均匀致密的高质量薄膜	结构复杂
直流磁控溅射	采用直流电源,可溅射导体或半导体材料	工艺设备简单,已大量应用在工业上	溅射时易产生电弧,不稳定,靶材利用率低,成膜质量较差
射频磁控溅射	采用射频电源,能对任何材料进行溅射	溅射电流大,溅射速率高,膜基结合力强	电源结构复杂,设备昂贵
中频磁控溅射	采用交流中频电源(13.56 MHz),常用于产生靶溅射系统	靶材利用率高,溅射速度快,可杜绝“靶中毒”现象	电源结构复杂,设备昂贵
脉冲磁控溅射	采用脉冲电源,输出电压波形是非对称的双极性脉冲	溅射功率高,防止打弧,降低基底温度,提高沉积速率,成膜质量最好	电源结构复杂,设备昂贵
反应磁控溅射	通入反应气体,靶材与反应气体反应形成化合物	丰富了膜的种类,可沉积多元复合膜	易出现“靶中毒”,阳极消失现象

2 工艺参数对 TiN 薄膜组织和性能的影响

采用磁控溅射技术制备 TiN 薄膜的过程中,溅射功率、溅射时间、基底偏压、沉积温度、溅射气压、氮分压等工艺参数直接影响成膜质量。

2.1 溅射功率

溅射功率决定薄膜的沉积速率,同时对薄膜的结构和性能影响显著。杜宁乐^[20]研究了溅射功率对 TiN 薄膜硬度的影响,发现随溅射功率的升高,薄膜硬度先增大后减小。Xiao 等^[21]采用直流反应磁控溅射法在 Zr-4 基底上制备 TiN 薄膜,研究了溅射功率对膜基结合力的影响,发现随溅射功率的上升,膜基结合力先升高后降低。分析认为随着溅射功率的提高,TiN 晶粒尺寸增大,膜厚增加,薄膜晶化程度提高,此时薄膜硬度高,膜基结合力好;溅射功率继续增加,溅射原子能量进一步提高,速度更快,对薄膜的溅射作用增强,薄膜表面粗糙度变大,同时 TiN 晶粒尺寸过大,结晶性能下降,薄膜的硬度与膜基结合力下降。王世红^[22]研究了溅射功率对 TiN 薄膜耐腐蚀性能的影响,发现随着溅

射功率的增大,腐蚀电位升高,腐蚀电流与腐蚀速率降低,薄膜的耐腐蚀性能变好。分析认为较大溅射功率下薄膜形成了密排柱状晶结构,组织致密,薄膜耐腐蚀性能提高。刘冠威^[23]通过极化曲线研究了溅射功率对 TiN 薄膜电催化析氢性能的影响见图 2。

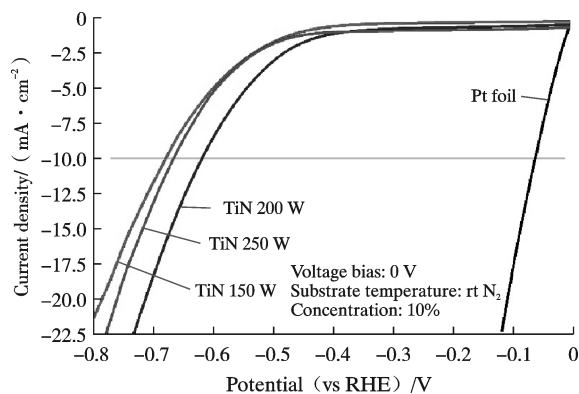


图2 不同溅射功率下 TiN 薄膜的极化曲线^[23]

Fig. 2 Polarization curves of TiN films at different sputtering powers^[23]

由图 2 可以看出,溅射功率为 200 W 时起始过电位绝对值与电流密度为 10 mA/cm²时的过电位绝对值均低于 150 W 和 250 W 时的过电位绝对值,即溅射功率为 200 W 时 TiN 薄膜电催化析氢性能最佳。分析认为电催化析氢性能与 TiN 薄膜(111)晶面的结晶性有

关,结合 XRD 谱显示溅射功率为 200 W 时 TiN 薄膜(111)晶面衍射峰强,(111)晶面结晶性能好,薄膜电催化析氢性能优异。

2.2 溅射时间

溅射时间对 TiN 薄膜的组织结构及性能也有不同程度的影响。Zhang 等^[24]采用直流反应磁控溅射技术在 316 不锈钢基体上制备 TiN 薄膜,研究了溅射时间对薄膜表面形貌和组织的影响规律。研究表明,溅射时间对薄膜表面形貌影响显著,当溅射时间为 3.0 h 时, TiN 薄膜表面呈均匀致密的胞状组织(见图 3a);当溅射时间为 4.5 h 时,晶粒形状为金字塔形,且组织松散,表面颗粒尺寸明显增大(见图 3b);当溅射时间为 5.0 h 时,锥体颗粒消失,薄膜表面光滑致密(见图 3c);溅射时间为 6.0 h 时, TiN 薄膜表面呈花椰菜状,致密但不均匀(见图 3d)。罗学萍等^[25]采用直流反应磁控溅射技术在 201 不锈钢基底上制备 TiN 薄膜,研究了溅射时间对结晶度的影响,发现随溅射时间的延长,薄膜的结晶度先降低后升高。顾宝宝^[26]研究了溅射时间对 TiN 薄膜组织结构的影响,发现溅射时间较短时,薄膜呈非晶态,无择优取向,随着溅射时间的延长,薄膜在(200)晶面择优生长。分析认为,当溅射时间较短时,溅射原子在基底表面迁移时间短,晶核大多为形状松散的岛状

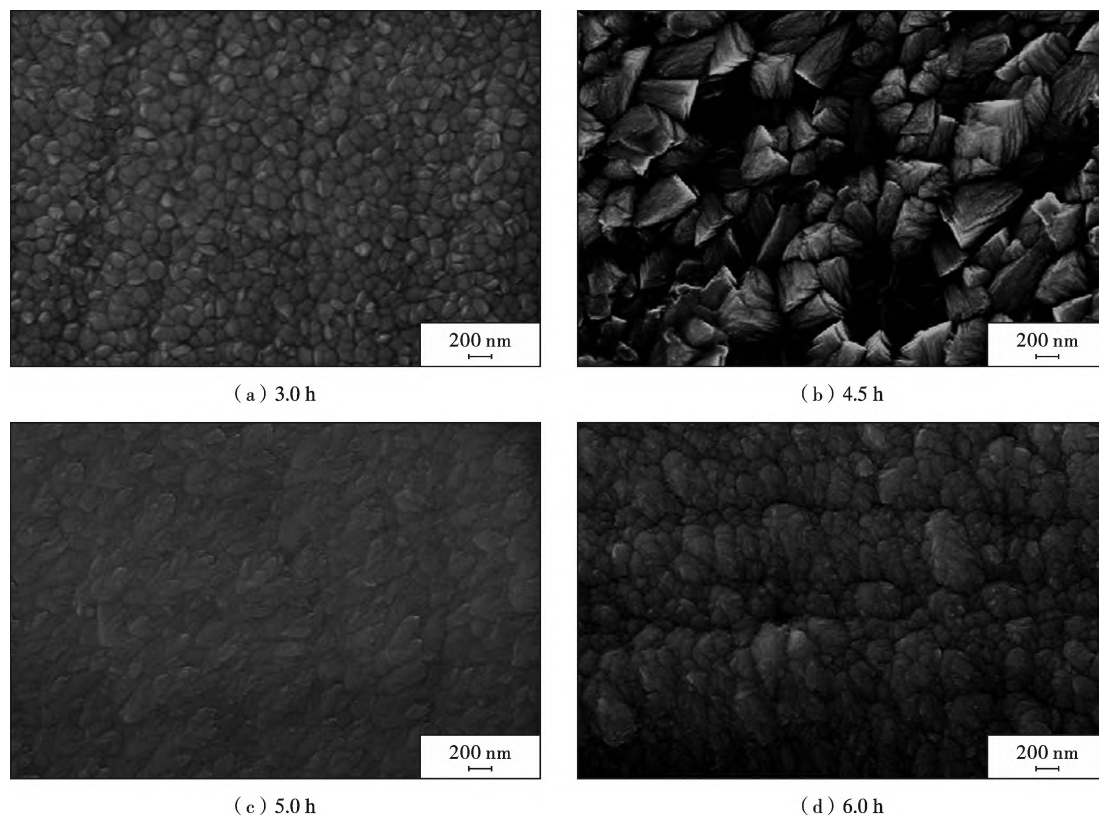


图3 不同溅射时间下 TiN 薄膜的表面 SEM 形貌^[24]

Fig. 3 Surface SEM images of TiN films at different sputtering times^[24]

结构,沉积粒子在基底上呈无序化生长,薄膜结晶性能差,呈非晶态,无择优取向;溅射时间延长,岛状晶核结构相互联结,薄膜以柱状晶生长,组织致密,缺陷减少,薄膜的结晶度提高,形成(200)择优取向生长。Çaha等^[27]研究了溅射时间对TiN薄膜耐腐蚀性能的影响,发现随着溅射时间的延长,TiN薄膜的耐腐蚀性能逐渐增强。分析认为延长溅射时间,TiN薄膜的厚度增加,孔隙率减小,形成致密的柱状晶结构,有利于耐蚀性能的提升。同时,化学性能稳定的Ti₂N相含量随溅射时间的延长而增加^[28,29],是薄膜耐腐蚀性能提高的原因之一。

2.3 基底偏压

在TiN薄膜的制备过程中,基底偏压也是一个重要的工艺参数,它会影响TiN薄膜的沉积速率、力学性能及结合强度。张金林^[30]研究了基底偏压对TiN薄膜沉积速率的影响,当偏压为-50,-85,-120 V和-155 V时,薄膜厚度分别为0.77,1.01,1.04,0.88 μm,即随偏压升高,TiN薄膜的沉积速率先升高后降低。分析认为,偏压较小时,溅射粒子能量低,基底表面沉积原子迁移率低,Ti原子与N原子结合能力差,沉积速率小;偏压升高,溅射粒子能量增大,沉积原子迁移率提高,增加了Ti原子与N原子结合几率,沉积速率升高;偏压继续升高,Ar⁺溅射效果增强,离子轰击加剧,基底表面已生成的薄膜原子被溅射出来^[31,32],导致薄膜沉积速率下降。徐成俊^[33]研究了基底偏压对TiN薄膜显微硬度的影响规律,结果如图4所示,发现硬度值随偏压升高先增大后减小。分析认为,偏压升高能增大溅射粒子的能量,提高溅射粒子的速度,使薄膜表面均匀、平整,致密度增加,此外薄膜在(111)晶面择优生长,文献^[34]指出,TiN薄膜在(111)晶面择优生长时力学性能好,因此薄膜显微硬度值高;当偏压继续升高时,溅射粒子能量更高,沉积原子迁移能力增强,薄膜生长不再受表面能与应变能的限制,多个晶面都得到充分生长,此时薄膜无择优取向,力学性能下降,硬度值减小。曹殿鹏等^[35]研究了基底偏压对膜基结合力的影响,结果表明,结合力随偏压的增加先增大后减小。分析认为在一定范围内增大偏压,能增大溅射粒子的能量,提高溅射粒子的速度,形成致密的TiN薄膜,有利于提高膜基结合力,但当偏压过大时,溅射粒子轰击靶材的能量过高,基底表面沉积温度升高,增大了薄膜的热应力,膜基结合力又会降低。

2.4 沉积温度

在溅射过程中,沉积温度会影响沉积原子在薄膜

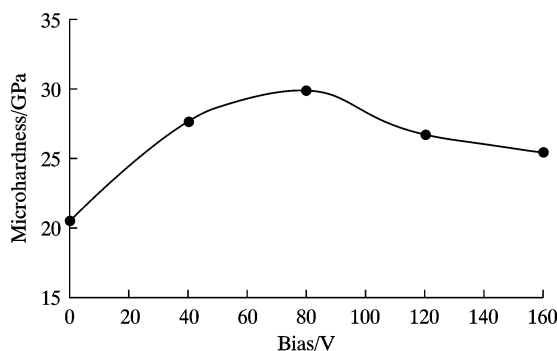


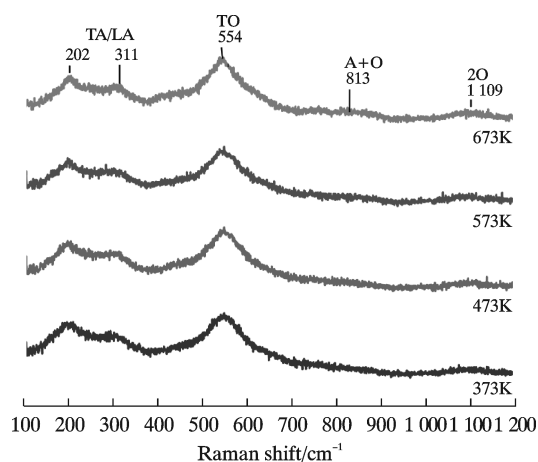
图4 不同偏压下TiN薄膜的显微硬度^[33]

Fig. 4 Microhardness of TiN films at different bias pressures^[33]

表面的形核和生长过程,从而影响薄膜的组织与性能^[16]。肖畅飞等^[36]研究了沉积温度对薄膜组织结构的影响,发现当沉积温度为200℃时,TiN薄膜随机生长;当沉积温度为300℃时,薄膜沿(111)晶面择优生长;当沉积温度为400℃时,薄膜的多个晶面均得到稳定生长。分析认为沉积温度较低时,能量不足以支持溅射原子在基底上自由的迁移与扩散,原子在沉积位置随机形核长大,无生长取向;随着温度的升高,沉积原子获得能量,扩散能力增强,在基底能量较低的位置形核生长,形成(111)择优取向;继续提高温度,沉积原子能量继续升高,迁移能力进一步增强,原先稳定在基底低能量位置的原子随动能升高逐渐摆脱原位,随机迁移到其他位置上,可在基底任意位置形核生长,此时薄膜的多个晶面都得到充分生长,无明显择优取向。马群超^[37]研究了沉积温度对TiN薄膜质量的影响,图5为不同沉积温度下TiN薄膜的Raman光谱,显示随沉积温度的升高,拉曼峰的强度降低,文献^[38]报道,拉曼峰强度减弱代表N空位和Ti空位减少,说明TiN薄膜中的缺陷(这里主要指N空位和Ti空位)减少,薄膜质量得到提高。Jithin等^[39]研究了沉积温度对TiN薄膜电阻率的影响,发现随沉积温度的升高,电阻率呈下降趋势。由文献^[40,41]可知,TiN薄膜(200)晶面的衍射峰强度与电阻率之间存在相关性,沉积温度升高使薄膜在(200)晶面得到充分生长,TiN薄膜沿(200)晶面生长时具有更好的电学性能;其次,沉积温度升高使薄膜晶粒尺寸增大,薄膜内部缺陷密度降低,局部无序度及内应力减小,这些变化降低了电子的散射几率,提高了薄膜的导电性^[42];此外,较高沉积温度下制备的薄膜表面光滑平整,粗糙度低,这些都有利于降低薄膜的电阻率^[43]。

2.5 溅射气压

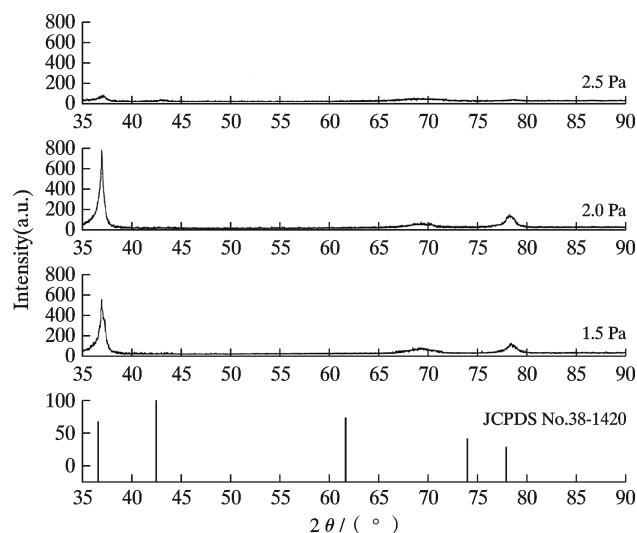
溅射气压对TiN薄膜的制备有重要影响,它可以通过减少或增加溅射原子与气体分子的撞击频率来影

图5 不同沉积温度下TiN薄膜的Raman谱^[37]Fig. 5 Raman diagrams of TiN films at different deposition temperatures^[37]

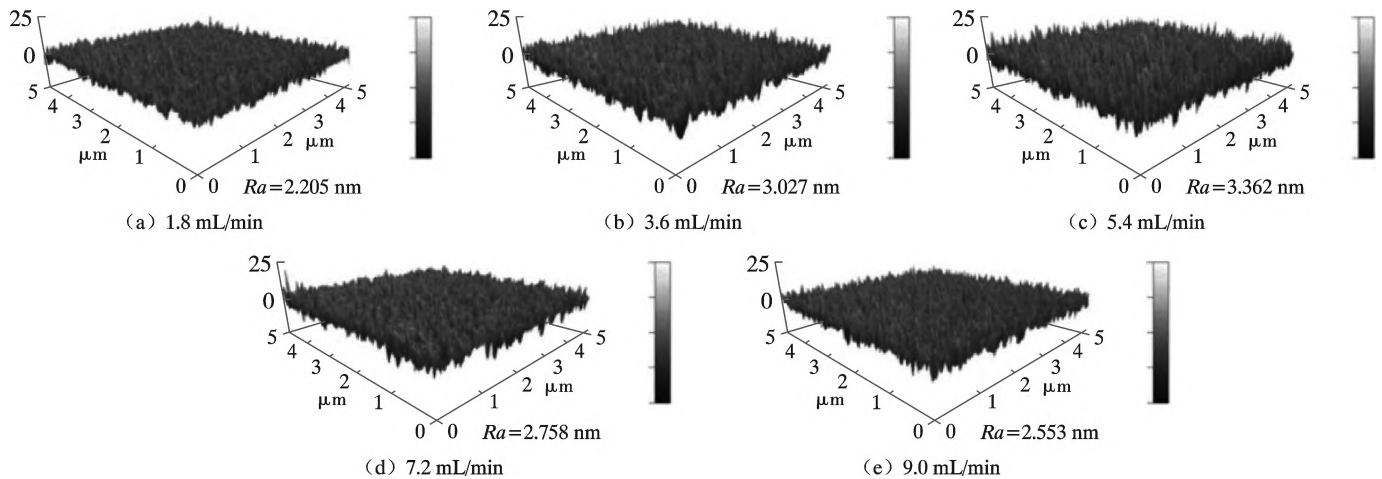
响薄膜的沉积速率,并对TiN薄膜性能产生影响。王男^[44]研究了溅射气压对TiN薄膜颜色的影响,发现溅射气压较低时,薄膜呈金黄色,随着溅射气压升高,薄膜颜色加深,逐渐趋于棕红色。分析认为高压加剧了Ti原子与气体分子的碰撞,使其损失能量,导致部分Ti原子无法与N原子结合,最终形成富氮的TiN薄膜,薄膜颜色变深。王静^[45]研究了溅射气压对TiN薄膜组织结构的影响,图6为不同溅射气压下TiN薄膜的XRD谱,可以看出,不同溅射气压下的薄膜都具有(111)择优取向,溅射气压在1.5~2.0 Pa变化时,衍射峰强度升高。研究认为随溅射气压升高,气体散射几率增加,等离子体能量降低,沉积原子在基底表面上的迁移率与移动能力降低^[46,47],薄膜继续在应变能最低的(111)晶面择优生长;当溅射气压达到2.5 Pa时,衍射峰强度急剧降低,推测由于溅射气压过高,大大提高了气体散射并降低了离子能量,导致TiN薄膜结晶度降低。Li等^[48]采用直流反应磁控溅射法在Si基底上制备了TiN薄膜,研究了溅射气压对TiN薄膜电阻率的影响,发现随着溅射气压升高,TiN薄膜的电阻率增大。分析认为溅射气压增大,使Ti原子与气体分子发生过多碰撞,导致Ti原子损失能量,同时气体散射增加,二者共同作用使到达基底表面的Ti原子数目降低,也降低了其在薄膜表面的迁移能力,薄膜的结晶度低,导电性变差,电阻率升高。

2.6 氮分压

采用磁控溅射技术制备TiN薄膜,通常是以Ti为靶材,N₂为反应气体,氮分压(即氮氩比例)对TiN薄膜的组织与性能会产生显著影响。Lu等^[49]研究了氮氩含量比对TiN薄膜厚度的影响,发现随着氮含量的升

图6 不同溅射气压下TiN薄膜的XRD谱^[45]Fig. 6 XRD patterns of TiN films at different sputtering pressures^[45]

高,薄膜厚度减小。分析认为在总压确定的情况下,提高N₂含量,导致Ar分压降低,靶材收集Ar⁺的效率降低,沉积速率减慢,薄膜厚度减小。Kimura等^[50]采用高功率脉冲磁控溅射法制备TiN薄膜,研究了氮含量对TiN薄膜硬度和弹性模量的影响,发现随氮含量升高,TiN薄膜硬度和弹性模量先增大后减小。分析认为当氮含量较低时,溅射出的N原子数目少,N/Ti小于1,TiN薄膜结晶度低,力学性能差;随着氮含量升高,N与Ti元素含量比接近1,生成的TiN薄膜有明显的择优取向,结晶度高,力学性能好;氮含量继续升高,氮分压降低,真空室内Ar⁺数目降低,粒子轰击Ti靶的频率降低,等离子体密度减小,溅射原子在薄膜表面的沉积与扩散减慢,薄膜致密度下降,力学性能下降。Zhou等^[51]采用直流反应磁控溅射技术制备TiN薄膜,研究了氮含量对薄膜晶粒尺寸的影响,发现随着氮含量的增加,晶粒尺寸逐渐减小。分析认为氮含量增加减弱了高能Ar⁺的轰击作用,降低了沉积原子的迁移率,导致晶粒尺寸减小^[41]。Wei等^[52]研究了氮含量对薄膜表面粗糙度(Ra)的影响,图7为不同N₂流量(1.8~9.0 mL/min)下TiN薄膜的AFM图,由图可知,随N₂流量增加,Ra先从2.205 nm增大到3.362 nm,然后又减小到2.553 nm,这一结果可解释为:随着氮含量增加,溅射粒子之间的碰撞变得频繁,动量减小的溅射粒子分散在基底表面,保证了足够的时间使晶核生长,薄膜表面粗糙度增加^[53];氮含量继续增加,真空室中溅射到基底表面的Ti原子产生二次溅射,又使薄膜表面粗糙度降低。

图7 不同 N_2 流量下 TiN 薄膜的 AFM 图^[52]Fig. 7 AFM diagrams of TiN films at different N_2 flow rates^[52]

3 其他因素对 TiN 薄膜组织与性能的影响

除了溅射功率、溅射时间、基底偏压、沉积温度、溅射气压、氮分压等磁控溅射工艺参数会影响 TiN 薄膜的组织与性能,还有一些其他的因素,如退火、基底材料种类、靶材成分等也会对 TiN 薄膜组织与性能产生显著影响。

3.1 退火

采用磁控溅射技术制备的 TiN 薄膜结晶度低,内部存在压应力、热应力及缺陷,故常对制备的 TiN 薄膜进行退火处理,以消除应力及缺陷,改善组织结构。Zaitsev 等^[54]研究了退火温度对 TiN 薄膜组织结构的影响,发现低温退火时,薄膜沿(111)晶面择优生长;当退火温度升高到 700 °C 时,薄膜释放的热能足以维持(220)晶面生长,薄膜转变为沿(220)晶面择优生长;随着退火温度进一步升高, TiN 薄膜呈现(111)、(200)、(220)和(311)取向的多晶结构,说明退火过程中释放的热量足以满足低指数晶面的生长。退火过程中,薄膜中的原子通过扩散进行重新排列,提高了薄膜的结晶度。Kavitha 等^[55]研究了退火温度对 TiN 薄膜表面粗糙度的影响,发现随着退火温度升高,薄膜的表面粗糙度增大。Ponon 等^[56]研究了退火温度与退火时间对 TiN 薄膜电阻率的影响,发现电阻率随退火温度的升高和退火时间的延长而降低。退火会导致沉积态非晶材料的再结晶和晶体生长,分析认为随退火温度的升高及退火时间的延长, TiN 薄膜的晶化程度增加,晶粒尺寸的增加会减少晶界处散射导电电子的数量,进而降低电阻率。

3.2 基底材料

制备 TiN 薄膜时,基底材料也是需要考虑的因素。

基底材料的选择有很多,常见的有玻璃基底、Si 基底、合金基底等,改变基底材料不影响 TiN 薄膜的择优取向,但会对薄膜的表面粗糙度、沉积速率及性能产生影响。Gu 等^[57]采用直流反应磁控溅射技术在 Si 基底和玻璃基板上制备 TiN 薄膜,研究了基底材料对薄膜的影响,发现与玻璃基底相比, Si 基底上制备的 TiN 薄膜沉积速率更高,薄膜表面粗糙度更低,电阻率更低,具有更好的晶体生长性能。分析认为 Si 基底与 TiN 薄膜之间的晶格匹配更好,因此有利于获得高质量的 TiN 薄膜。朱秀榕^[58]采用直流反应磁控溅射法在 Si(111)基底和 Si(100)基底上制备 TiN 薄膜,发现在 Si(111)基底上制备的薄膜颗粒更小、更圆润,粗糙度更低。

3.3 靶材

采用磁控溅射技术制备 TiN 薄膜时,最常见的方法是以 Ti 为靶材, Ar 为工作气体, N_2 为反应气体,采用反应磁控溅射法制备。以金属 Ti 为靶材,降低了靶材成本,并且可以通过控制溅射气压、氮分压等来改善 TiN 薄膜的组织与性能,但在溅射过程中, N_2 可能会与靶材发生化学反应,在靶材表面生成绝缘介质层,造成溅射速率骤降,表面弧光放电的“靶中毒”现象^[8],为此需要控制溅射功率与反应气体流量,尽量避免“靶中毒”。另一种方法是以 TiN 为靶材,只通入工作气体 Ar。采用此种方法无需反应气体 N_2 ,此时的溅射是单纯的物理溅射过程,无化学反应生成,可彻底避免“靶中毒”现象,并且通过预先改变靶材中 Ti 与 N 的比例,可设计制备 Ti_xN_{1-x} 薄膜。

4 结论与展望

在 TiN 薄膜的各项制备技术中,磁控溅射技术以

其特有的优越性,一方面可通过优化磁控溅射工艺参数,制备出性能优异的 TiN 薄膜;另一方面随着溅射电源的进步,磁场的优化,内部设计的不断改善,磁控溅射技术本身也在快速发展。因此,采用磁控溅射技术制备 TiN 薄膜仍有巨大的研究潜力,其未来的发展方向主要集中在如下几个方面:

(1) 优化工艺参数,目前大多数研究者侧重从单个工艺参数角度去研究,但各工艺参数之间互相影响,关系复杂,因此应充分考虑这方面因素,研究工艺参数间的作用规律,探明工艺参数与薄膜组织结构和性能的关系,优化实验设计;

(2) 改善工艺,降低成本,研发新型磁控溅射技术,在保持磁控溅射技术原有优点的情况下,克服靶材利用率低、“靶中毒”、等离子体不稳定等缺点;

(3) 拓展应用,氮化钛薄膜除了用作装饰、防腐、刀具防护以外,挖掘其潜力,对新功能进行开发,可望应用在更多领域,如磁性薄膜、超导薄膜、氢催化薄膜等。

[参 考 文 献]

- [1] SUN Z P, HE G Y, MENG Q J, et al. Corrosion mechanism investigation of TiN/Ti coating and TC4 alloy for aircraft compressor application[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2020, 171(6): 256-267.
- [2] CAO X, HE W, HE G, et al. Sand erosion resistance improvement and damage mechanism of TiAlN coating via the bias-graded voltage in FCVA deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 378: 125 009.
- [3] ZHANG M, CHENG Y, XIN L, et al. Cyclic oxidation behaviour of Ti/TiAlN composite multilayer coatings deposited on titanium alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 166: 108 476.
- [4] 况 婷. 磁控溅射法制备 TiN 颜色薄膜的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
KUANG T. Study on preparation of TiN color films by magnetron sputtering[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [5] 张 朋, 苏晓磊, 唐显琴, 等. 磁控溅射法制备 TiN 薄膜及其性能研究[J]. 材料保护, 2020, 53(9): 76-81.
ZHANG P, SU X L, TANG X Q, et al. Preparation of TiN Films by Magnetron Sputtering Method and Evaluation of Their Properties[J]. Materials Protection, 2020, 53(9): 76-81.
- [6] 李学瑞, 曹 振, 于公奇, 等. 氮氩流量比与基底温度对射频溅射 TiN 薄膜性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(23): 1 776-1 780.
LI X R, CAO Z, YU G Q, et al. Effects of N₂/Ar flow ratio and substrate temperature on properties of RF-sputtered TiN film[J]. Electroplating & Finishing, 2021, 40(23): 1 776-1 780.
- [7] KOSTRIN D K. Single-layer and multi-layer wear-resistant coatings[J]. Vakuum in Forschung und Praxis, 2019, 31(2): 32-35.
- [8] JIN J, HE Z, ZHAO X. Effect of Al content on the corrosion resistance and conductivity of metal nitride coating in the cathode environment of PEMFCs[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 245: 122 739.
- [9] ZHANG M, NIU Y, XIN L, et al. Studies on corrosion resistance of thick Ti/TiN multilayer coatings under solid NaCl-H₂O-O₂ at 450 °C[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 19 274-19 284.
- [10] ELMKHAH H, ATTARZADEH F, FATTAH-ALHOSSEINI A, et al. Microstructural and electrochemical comparison between TiN coatings deposited through HIPIMS and DCMS techniques[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 735: 422-429.
- [11] KAINZ C, SCHALK N, TKADLETZ M, et al. The effect of B and C addition on microstructure and mechanical properties of TiN hard coatings grown by chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 2019, 688: 137 283.
- [12] ARIF M, SAUER M, FOELSKE-SCHMITZ A, et al. Characterization of aluminum and titanium nitride films prepared by reactive sputtering under different poisoning conditions of target[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A Vacuum Surfaces and Films, 2017, 35(6): 061 507.
- [13] KAINZ C, SCHALK N, TKADLETZ M, et al. Microstructure and mechanical properties of CVD TiN/TiBN multilayer coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 370: 311-319.
- [14] SHUAI J, ZUO X, WANG Z, et al. Erosion behavior and failure mechanism of Ti/TiAlN multilayer coatings eroded by silica sand and glass beads[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 80: 179-190.
- [15] SOUSA V F C, DA S, PINTO G F, et al. Characteristics and Wear Mechanisms of TiAlN-Based Coatings for Machining Applications: A Comprehensive Review[J]. Metals, 2021, 11(2): 260.
- [16] 王 博, 魏世丞, 王玉江, 等. 磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 257-264.
WANG B, WEI S C, WANG Y J, et al. Titanium -oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering Method[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 257-264.
- [17] 徐万劲. 磁控溅射技术进展及应用(上)[J]. 现代仪器, 2005(5): 1-5.
XU W J. Progress and application of magnetron sputtering

- technology (Part 1)[J]. Modern Instrument, 2005(5): 1-5.
- [18] 徐万劲. 磁控溅射技术进展及应用(下)[J]. 现代仪器, 2005(6): 9-14.
- XU W J. Progress and application of magnetron sputtering technology (Part 2)[J]. Modern Instrument, 2005(6): 9-14.
- [19] 李 芬, 朱 颖, 李刘合, 等. 磁控溅射技术及其发展[J]. 真空电子技术, 2011(3): 49-54.
- LI F, ZHU Y, LI L H, et al. Review on Magnetron Sputtering Technology and Its Development[J]. Vacuum Electronics Technology, 2011(3): 49-54.
- [20] 杜宁乐. 反应磁控溅射制备 TiN 及 TiAlN 薄膜与性能研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2018.
- DU N L. Preparation and properties of TiN and TiAlN thin films by reactive magnetron sputtering[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2018.
- [21] XIAO W W, DENG H, ZOU S L, et al. Effect of roughness of substrate and sputtering power on the properties of TiN coatings deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 509: 542-549.
- [22] 王世红. 磁控溅射制备氮化钛及其复合薄膜材料的耐腐蚀性研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2008.
- WANG S H. Study on corrosion resistance of titanium nitride and its composite thin films prepared by magnetron sputtering[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2008.
- [23] 刘冠威. TiN 氢催化膜磁控溅射制备与氢传输性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- LIU G W. Preparation and hydrogen transport properties of TiN hydrogen catalyzed films by magnetron sputtering[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [24] ZHANG H, LUO C G, DUO S W, et al. Effect of deposition time on hardness and bonding strength of magnetron sputtered TiN coatings on 316 stainless steel[J]. Key Engineering Materials, 2017, 726: 303-307.
- [25] 罗学萍, 赖 奇. 不锈钢表面溅射沉积氮化钛薄膜的结构与性能分析[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(6): 52-56.
- LUO X P, LAI Q. Structure and Properties of TiN Thin Film Deposited on Stainless Steel Surface by Sputtering[J]. Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(6): 52-56.
- [26] 顾宝宝. 磁控溅射制备玻璃基 TiN 增硬薄膜及其性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- GU B B. Preparation and properties of glass-based TiN hardening films by magnetron sputtering[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [27] ÇAHA I, ALVES A C, AFFONÇO L J, et al. Corrosion and tribocorrosion behaviour of titanium nitride thin films grown on titanium under different deposition times[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 878-888.
- [28] FOSSATI A, BORGIOLI F, GALVANETTO E, et al. Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in nitric acid solutions[J]. Corrosion Science, 2004, 46(4): 917-927.
- [29] SCERRI A, BUHAGIAR J, BANFIELD S, et al. Corrosion behaviour of triode plasma diffusion treated and PVD TiN-coated Ti-6Al-4V in acidified aqueous chloride environments[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 280: 185-193.
- [30] 张金林. 磁控溅射金属增韧的 TiN/AlN 纳米多层膜制备与性能研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2012.
- ZHANG J L. Preparation and properties of magnetron sputtering metal-toughened TiN/AlN nano multilayers[D]. Shenyang: Shenyang University, 2012.
- [31] OLBRICH W, KAMPSCHULTE G. Superimposed pulse bias voltage used in arc and sputter technology[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 59(1-3): 274-280.
- [32] DEBAJYOTI B, ARNAB G, SOUMYA G, et al. Effect of target frequency, bias voltage and bias frequency on microstructure and mechanical properties of pulsed DC CFUBM sputtered TiN coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(21): 3 684-3 697.
- [33] 徐成俊. 磁控溅射 TiN 及 ZrN 薄膜的特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- XU C J. Properties of TiN and ZrN films by magnetron sputtering[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005.
- [34] 刘 倩. 磁控溅射法制备氮化钛薄膜及其结构与电性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2009.
- LIU Q. Microstructure and electrical properties of titanium nitride films prepared by magnetron sputtering[D]. Nanchang: Nanchang University, 2009.
- [35] 曹殿鹏, 邹树梁, 肖魏魏, 等. 预处理和溅射工艺参数对铝合金表面 TiN 涂层膜/基结合强度的影响[J]. 原子能科学技术, 2018, 52(11): 2 095-2 100.
- CAO D P, ZOU S L, XIAO W W, et al. Influence of Pre-treatment and Sputtering Parameter on Film/Base Bond Strength of TiN Coating on Zirconium Alloy Surface[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, 52(11): 2 095-2 100.
- [36] 肖畅飞, 邹树梁, 唐德文, 等. 沉积温度对直流磁控溅射 TiN 薄膜结构和表面形貌的影响[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2017, 31(4): 86-89.
- XIAO C F, ZOU S L, TANG D W, et al. Effect of Deposition Temperature on Structure and Surface Morphology of TiN Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering[J]. Journal of University of South China (Natural Science), 2017, 31(4): 86-89.
- [37] 马群超. TiN 及其掺杂/复合薄膜的制备与研究[D]. 郑

- 州: 郑州大学, 2019.
- MA Q C. Preparation and study of TiN and its doped/composite thin films [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [38] STOEHR M, SHIN C S, PETROV I, et al. Raman scattering from TiN_x ($0.67 \leq x \leq 1.00$) single crystals grown on MgO (001) [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110 (8): 083 503.
- [39] JITHIN M A, LAKSHMI G K, VIKRAM G, et al. Pulsed DC magnetron sputtered titanium nitride thin films for localized heating applications in MEMS devices[J]. Sensors and Actuators: A. Physical, 2018, 272: 199–205.
- [40] MENG L J, SANTOS M. Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 90(1/2): 64–70.
- [41] ARSHI N, LU J, YUN K J, et al. Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(2/3): 839–844.
- [42] LAL K, MEIKAP A K, CHATTOPADHYAY S K, et al. Electrical resistivity of titanium nitride thin films prepared by ion beam-assisted deposition[J]. Physica B Physics of Condensed Matter, 2001, 307(1–4): 150–157.
- [43] LIANG H L, JIN X, ZHOU D Y, et al. Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 2 642–2 647.
- [44] 王 男. 磁控溅射制备超薄 TiN 薄膜电极[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- WANG N. Ultrathin TiN film electrode was prepared by magnetron sputtering [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [45] 王 静. 反应磁控溅射金属/TiN 多层膜及金属掺杂 TiN 薄膜的制备与特性[D]. 延边: 延边大学, 2012.
- WANG J. Preparation and properties of metal/TiN multilayers and metal doped TiN films by reactive magnetron sputtering[D]. Yanbian: Yanbian University, 2012.
- [46] WITTMER M. Properties and microelectronics applications of thin films refractory metal nitrides[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1985, 3(4): 1 797–1 803.
- [47] THORNTON, JOHN A. The microstructure of sputter-deposited coatings[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1986, 4(6): 3 059–3 065.
- [48] LI H Y, LIU Y Z, GAO B X, et al. Highly (200)-preferred orientation TiN thin films grown by DC reactive magnetron sputtering[J]. American Journal of Physics and Applications, 2017, 5(3): 41–45.
- [49] 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, 2019, 36(1): 1–7.
- [50] KIMURA T, YOSHIDA R, MISHIMA T, et al. Preparation of TiN films by reactive high-power pulsed sputtering Penning discharges[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2018, 57(6S2): 06JE02.1–06JE02.6.
- [51] 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 (Pt. A): 44–50.
- [52] WEI B B, LIANG H F, ZHANG D F, et al. Magnetron sputtered TiN thin films toward enhanced performance supercapacitor electrodes[J]. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2018, 7(2): 1–9.
- [53] WUHRER R, KIM S, YEUNG W Y. Effect of nitrogen partial pressure on the surface morphology and properties of reactive dc magnetron sputtered (Ti, Al) N coatings [J]. Scripta Materialia, 1997, 37(8): 1 163–1 169.
- [54] ZAITSEV S V, VASHCHILIN V S, PROKHORENKOV D S, et al. Influence of annealing temperature on the microstructure and morphology of TiN films synthesized by dual magnetron sputtering [J]. Technical Physics, 2018, 63 (8): 1 189–1 193.
- [55] KAVITHA A, KANNAN R, REDDY P S, et al. The effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of Titanium Nitride (TiN) thin films prepared by DC magnetron sputtering with supported discharge[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27 (10): 10 427–10 434.
- [56] PONON N K, APPLEBY D, ARAC E, et al. Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films[J]. Thin Solid Films, 2015, 578(Mar.2): 31–37.
- [57] GU P, ZHU X H, LI J T, et al. Influence of substrate and Ar/N_2 gas flow ratio on structural, optical and electrical properties of TiN thin films synthesized by DC magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(12): 9 893–9 900.
- [58] 朱秀榕. 氮化钛薄膜的制备及其光、电性能的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- ZHU X R. Preparation of titanium nitride thin films and their photoelectrical properties[D]. Nanchang: Nanchang University, 2008.

[编校:董 雪]