

文章编号:1673-0062(2017)04-0086-04

## 沉积温度对直流磁控溅射 TiN 薄膜结构和表面形貌的影响

肖畅飞<sup>1,2</sup>, 邹树梁<sup>1,2\*</sup>, 唐德文<sup>1,2</sup>, 李奎江<sup>1,2</sup>, 刘昌福<sup>1,2</sup>

(1.南华大学 机械工程学院,湖南 衡阳 421001; 2.南华大学 核设施应急安全技术  
装备湖南省重点实验室,湖南 衡阳 421001)

**摘要:**利用直流磁控溅射技术,在锆合金基体表面上研究不同基体温度对沉积 TiN 薄膜的影响.分别采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜(SEM)对 TiN 薄膜结构、表面形貌和截面形貌进行了研究.研究表明:TiN 薄膜在不同沉积温度下晶格取向是不同的;200 °C 时,TiN 为随机取向;300 °C 时,TiN 薄膜以(111)为择优取向;400 °C 时,薄膜晶化质量不断提高,最后逐渐趋于稳定.300 °C 时,薄膜的致密性与均匀性较好,表面无明显缺陷.

**关键词:**磁控溅射;锆合金;氮化钛;沉积温度

**中图分类号:**TG178 **文献标志码:**B

## Effect of Deposition Temperature on Structure and Surface Morphology of TiN Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering

XIAO Chang-fei<sup>1,2</sup>, ZOU Shu-liang<sup>1,2\*</sup>, TANG De-wen<sup>1,2</sup>,  
LI Kui-jiang<sup>1,2</sup>, LIU Chang-fu<sup>1,2</sup>

(1.School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;  
2.Hunan Provincial Key Laboratory of Emergency Safety Technology and Equipment for  
Nuclear Facilities, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The effects of different substrate temperatures on the TiN thin films were investigated on the surface of zirconium alloy by DC magnetron sputtering. The structure, surface morphology and cross-sectional morphology of TiN films were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the lattice orientation of TiN thin films is different at different deposition temperatures. At 200 °C, the orientation

收稿日期:2017-08-21

基金项目:核设施退役和核泄漏安全处理技术及装备研发(02072012KIT01)

作者简介:肖畅飞(1991-),男,硕士研究生,主要从事机械工程方向的研究.E-mail:1225992322@qq.com.\* 通讯作者:邹树梁,E-mail:zousl2013@126.com

were random; At 300 °C, the (111) plane is the preferred one; At 400 °C, the crystallization quality of the thin film increases firstly and then becomes stable. At 300 °C, TiN thin film was more compact and uniform.

**key words:** magnetron sputtering; Zircaloy; TiN; deposition temperature

## 0 引言

磁控溅射作为物理气相沉积中最普遍常用的一种<sup>[1-2]</sup>,制备涂层致密性好,膜基结合力强,常被用于金属表面改性研究<sup>[3]</sup>.氮化钛是一种陶瓷材料,具有较好的稳定性、耐腐蚀性<sup>[4-5]</sup>、耐磨性等优良特性,是涂层制备的热门材料<sup>[6]</sup>.它表面呈金黄色,常被用作仿金涂层材料<sup>[7]</sup>.

锆合金以其热中子吸收性低,合适的强度和韧性等,而被用作核电站反应堆核燃料包壳材料.2011年日本福岛核电事故发生后,提高核燃料元件的耐事故能力成为研究者的关注重点<sup>[8-10]</sup>,提高锆合金在极端环境下的使用寿命和延缓事故的发生时间就显得尤为重要.本文利用磁控溅射,将氮化钛直接溅射到锆合金基体上,形成一层氮化钛薄膜,锆合金在氮化钛薄膜的保护下,在高温高压环境下的耐腐蚀性和抗氧化能力得到增强.

本文在不同沉积温度下在锆合金表面制备了氮化钛薄膜,主要分析了不同沉积温度对氮化钛薄膜结构和表面形貌的影响,为进一步提高锆合金包壳管的耐用性提供理论依据.

## 1 实验

### 1.1 试样制备

本实验的基体材料为锆合金,尺寸为20 mm×20 mm×2 mm;靶材使用氮化钛陶瓷靶,纯度为99.5%,直径Φ76.2 mm,厚度3 mm;溅射气体为纯氩气,纯度为99.99%;采用北京泰科诺科技有限公司生产的TSU-650硬质薄膜镀膜机.

镀膜前将锆合金块状试样经金刚石砂纸100#、180#、400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#逐级磨抛,W3.5金相砂纸上精磨;使用氧化铬抛光粉(粒度小于等于0.1 μm)进行机械抛光;去离子水清洗,分别在丙酮,无水乙醇中超声清洗10 min.

具体步骤:将试样放至试样架,本底真空抽至 $6.5 \times 10^{-3}$  Pa,三次实验分别加热到200 °C、300 °C、400 °C.镀膜开始前进行偏压清洗,清洗偏压900 V,通入氩气,流量为160 mL/min,偏压清洗10 min.降低偏压至100 V,降低氩气流量使腔室

气压降至1 Pa,打开电流开关开始镀膜,设置功率为600 W;溅射时间为10 h.结束镀膜后,关闭加热、氩气流量、电流、偏压,开始自动停真空.待设备停止抽真空,基体温度降至室温,取出制备完成的试样,进行检测表征.

### 1.2 检测方法

采用日本SHIMADZU XRD-6100型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析,扫描角度为 $4^\circ/\text{min}$ ,扫描角度为 $20^\circ \sim 90^\circ$ ;采用德国ZEISS EVO 18扫描电镜进行表面形貌和截面观察,加速电压(EHT)15 kV,工作距离12 mm,表面形貌采用二次电子,截面形貌采用背散射电子.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相组成

图1为不同温度下TiN涂层的XRD图谱.如图1所示,TiN涂层的衍射图谱中出现了锆合金基体的衍射峰,并在溅射过程中,氮与基体中的锆形成了 $\text{ZrN}_{0.28}$ ,但衍射峰较弱.

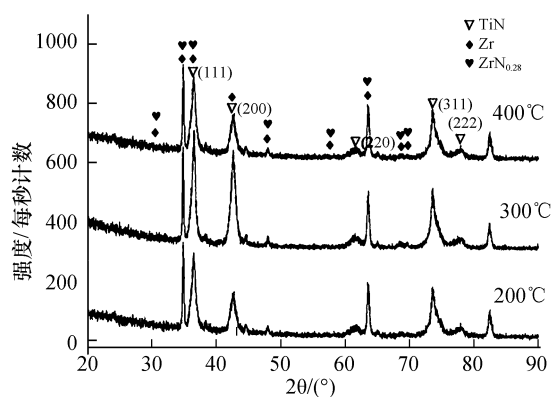


图 1 不同沉积温度下涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns for TiN films prepared at different deposition temperatures

TiN 薄膜晶向的择优取向引入标准谱进行判断.由图 1 中的信息可知,在 200 °C ~ 400 °C 的范围内,沉积得到的 TiN 薄膜在(111)晶面、(200)晶面、(220)晶面、(311)晶面、(222)晶面都出现了衍射峰,其中(111)和(200)晶向,高出标准衍射谱中对应的晶面的相对强度很多.在 200 °C、

300 °C、400 °C时,TiN 薄膜在(111)、(200)晶面的相对强度比值分别为 292/141、364/319、456/339.而在标准谱(PDF#38-1420)中,TiN 在(111)和(200)晶面的相对强度的比值为 72/100,明显小于前三者,所以所制样品都为(111)取向.其中 200 °C时,(111)取向最为明显.

这是由于在温度升高过程中,原子获得迁移能增加,在基体表面活动能力增强,可以扩散到能量较低的位置上生长形核,表现为(111)面择优取向;沉积温度升高原子获得的迁移能进一步增强,(111)面择优取向趋于稳定<sup>[11]</sup>.

## 2.2 表面形貌

图 2 所示为分别在 200 °C、300 °C、400 °C 温度下沉积的氮化钛薄膜.经过比较分析可以看出:在 200 °C 时,沉积物比较集中,且成堆聚集,出现

较大块“堆状”沉积物,且在“堆状”物周围薄膜明显不均匀;在 300 °C 时,薄膜均匀性明显改善,“堆状”沉积物尺寸明显变小,薄膜表面均匀;在 400 °C 时,随着温度升高,“堆状”沉积物明显变少,表面薄膜致密,但薄膜表面均匀性降低,较为凹凸不平.分析此现象,在温度较低时,溅射出的原子获得迁移能较低,随机沉积在基体表面,因而容易形成“堆状”聚集,当温度升高时,沉积原子获得更高的迁移能,迁移率随之增加,使颗粒在膜表面的横向运动更加充分,能在较低位置聚集,填补基体表面的磨痕,使得薄膜表面显得更加均匀.当温度进一步升高时,原子获得的迁移能进一步增强,在较低位置沉积后再次发生迁移,附着在较高位置,从而使得薄膜表面呈现类似“磨痕”的形貌<sup>[12]</sup>.

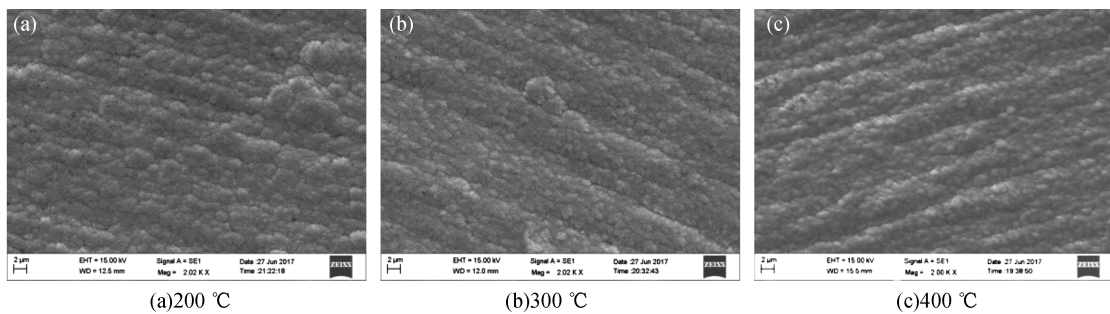


图 2 不同沉积温度下氮化钛薄膜的 SEM 表面形貌照片

Fig.2 SEM micrographs of TiN films prepared at different deposition temperatures

## 2.3 截面形貌

图 3 所示分别为 200 °C、300 °C、400 °C 温度下,沉积氮化钛薄膜的截面形貌,厚度分别为 8.17  $\mu\text{m}$ 、6.56  $\mu\text{m}$ 、9.34  $\mu\text{m}$ .可以看出 200 °C 时,氮化钛薄膜边缘起伏不平,表面缺陷较为明显但薄膜相对致密;300 °C 时薄膜边缘明显平坦光滑,几乎没有缺陷,膜层致密,空洞较少;400 °C 时,膜

厚均匀,表面较不平坦,且膜层中间隙较多.截面的情况基本和物相分析保持一致,温度引起溅射原子迁移能的变化,使得在形成薄膜时产生不同形貌.从截面厚度可知,温度在 200 ~ 400 °C 变化时,薄膜沉积速率先减小后增大,其中 400 °C 时最大,200 °C 时次之,300 °C 时最小,可见,温度对薄膜质量影响较明显.

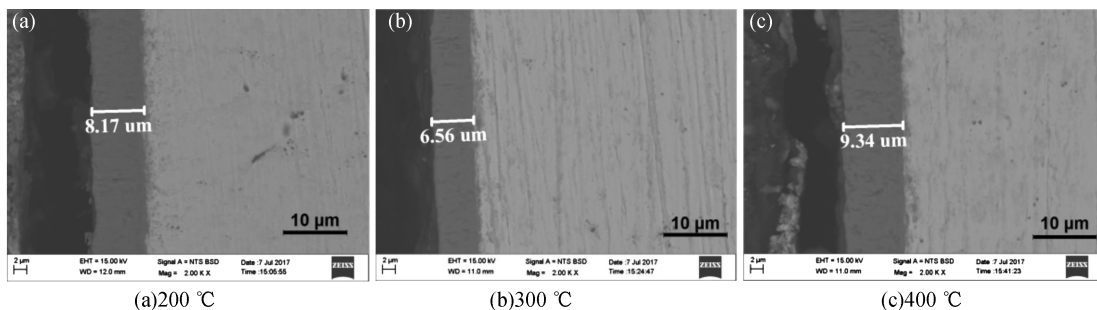


图 3 不同沉积温度下氮化钛薄膜 SEM 截面形貌

Fig.3 SEM micro-sectional morphologies of TiN films prepared at different deposition temperatures

### 3 结 论

1) 在沉积温度不同,制备的氮化钛薄膜均以(111)晶面为择优取向。

2) 氮化钛薄膜表面形貌因沉积温度不同而不同,200 °C时表面“堆状”沉积物较多,随温度升高,沉积物表面均匀性、薄膜致密性均有明显改善。

3) 薄膜沉积速率先减小后增大,其中400 °C时最大,200 °C时次之,300 °C时最小。200 °C、300 °C和400 °C下,沉积薄膜厚度分别为8.17 μm, 6.56 μm和9.34 μm。

#### 参考文献:

- [1] KELLY P J, ARNELL R D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications[J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159-172.
- [2] BRAEUER G, SZYSZKA B, VERGOEHL M, et al. ChemInform abstract: magnetron sputtering-milestones of 30 years[j]. Cheminform, 2011, 42(10): 1354-1359.
- [3] OU K L. Integrity of copper-hafnium, hafnium nitride and multilayered amorphous-like hafnium nitride metallization under various thickness[J]. Microelectronic engineering, 2006, 83(2): 312-318.
- [4] HWANG C C, JUANG M H, LAI M J, et al. Effect of rapid-thermal-annealed TiN barrier layer on the Pt/BST/Pt capacitors prepared by RF magnetron co-sputter technique at low substrate temperature[J]. Solid state electronics, 2001, 45(1): 121-125.
- [5] 胡敏, 刘莹. 沉积温度对磁控溅射 Ti/TiN 多层膜光学和电学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2010, 34(8): 30-32, 49.
- [6] 高福毅, 陈玉强, 彭鸿雁, 等. 直流磁控溅射法在 Mg-Li 合金表面沉积 TiN 薄膜提高合金抗腐性的研究[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2010(1): 13-16.
- [7] 王尧. 物理气相沉积法制备 TiN 薄膜的性能及应用研究[J]. 世界有色金属, 2016(9): 114, 116.
- [8] OTT L J, ROBB K R, WANG D. Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during normal operation and under DB and BDB accident conditions[J]. Journal of nuclear materials, 2014, 448(1/2/3): 250-533.
- [9] 杨红艳, 张瑞谦, 彭小明, 等. 锆合金包壳表面涂层研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 69-77.
- [10] 李兆营, 公衍生, 田永尚, 等. 沉积温度对射频磁控溅射 TiN 薄膜结构和表面形貌的影响[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(12): 39-41.
- [11] 钟一昌. 磁控溅射 TiN 基涂层制备与性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
- [12] 宋惠, 刘智勇, 唐纬虹, 等. 沉积工艺参数对磁控溅射 AlSn20Cu 涂层性能的影响[J/OL]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(6): 1-3 (2017-10-31). <http://kns.cnki.net/kcms/detail/33.1331.TJ.20171031.1424.006.html>. DOI: 10.14024/j.cnki.1004-244x.20171031.003.