

文章编号: 1004-0609(2004)08-1264-05

磁过滤等离子体制备 TiN 薄膜中 沉积条件对薄膜织构的影响^①

张玉娟^{1, 2}, 吴志国², 张伟伟², 李 鑫², 阎鹏勋², 刘维民¹, 薛群基¹

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;

2. 兰州大学 等离子体与金属材料研究所, 兰州 730000)

摘 要: 在室温条件下, 利用自行设计的平面“S”形磁过滤等离子体设备, 在(111)面单晶硅上制备 TiN 薄膜, 通过改变基底偏压和反应气体成分, 即通过改变氮气和氩气的气体流量来改变沉积离子的能量和密度, 从离子轰击的角度研究了沉积条件对 TiN 薄膜织构的影响。对薄膜的表面形貌进行观察, 用($\theta \sim 2\theta$)和 1.5° 掠入射 2 种 X 射线衍射方法对薄膜晶体结构和晶面取向进行了分析, 对薄膜进行了电子衍射研究。结果显示磁过滤等离子体制备的 TiN 薄膜表面平整光滑, 颗粒尺寸为 20~70 nm, 且基底偏压和氩气流量的增大促使薄膜发生(111)面的择优取向, 且(111)晶面与膜表面平行, 而在高氩气流量的情况下, (200)和(220)面在薄膜平面也发生了定向排列。

关键词: 氮化钛; 磁过滤等离子体; 薄膜织构

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Effect of deposition parameters on texture of TiN films deposited by filtered cathodic arc plasma

ZHANG Yujuan^{1, 2}, WU Zhiguo², ZHANG Weiwei², LI Xin²,

YAN Peng-xun², LIU Weimin¹, XUE Qunji¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China;

2. Institute for Plasma and Metal Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: TiN thin films were deposited on (111) silicon substrate at room temperature by using self-made filtered cathodic arc plasma system. The ion energy and density bombarding onto the films surfaces were changed by adjusting the negative substrate bias and N₂ and Ar gas flux. The effect of deposition parameters on the texture of TiN films was studied on the view of ion bombardment. The atomic force microscope and X-ray diffraction were employed to characterize the microstructure and morphology of the TiN thin films. The results show that the TiN thin films deposited by filtered cathodic arc plasma are very smooth, and the particle sizes of the TiN is 20~70 nm. And with increasing negative voltage and Ar flux, the preferred crystalline orientation is on the denser (111) orientation. Comparing the two modes of($\theta \sim 2\theta$) and grazing angle incidence(1.5°), it finds that the orientate plane (111) parallels the film surface under high Ar flux, and the (220) and (200) orientate in the plane of film.

Key words: TiN; filtered cathodic arc plasma; film texture

TiN 薄膜是一种用途广泛的硬质涂层, 由 PVD 和 CVD 等多种方法制得^[1, 2]。由于 TiN 薄膜

都存在晶面的择优取向现象, PVD 制备的 TiN 薄膜最常见的择优取向为(111)面择优取向, 但随着

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10074022)

收稿日期: 2003-12-01; 修订日期: 2004-03-08

作者简介: 张玉娟(1976-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 阎鹏勋, 电话: 0931-8912661; E-mail: pxyan@lzu.edu.cn

生长条件的不同, 择优取向的晶面会发生变化, 例如随着偏压的增大, 择优取向面会从(200)面变为(111)面^[3], 因而增加薄膜的厚度也会使择优取向晶面由(200)面转变为(111)面^[4]。对形成择优取向的研究, 从应用角度来讲也很有意义, 例如作为抗磨涂层, (111)面择优取向的 TiN 薄膜抗磨性能最好^[5]。

由于磁过滤阴极弧等离子体沉积技术(FCAP)有着高的离化率和沉积离子能量, 有利于提高薄膜质量以及与基底结合力, 可以有效地消除阴极弧等离子体中的大颗粒粒子和中性粒子, 几乎可以得到 100% 纯净的纯离子。因此, 采用磁过滤技术, 消除等离子体中宏观粒子, 可以得到更为光滑、坚硬、致密、均匀的薄膜, 从而可以使阴极弧技术应用到更高要求的领域如光学、微电子学、半导体工业、磁盘防护及摩擦学等^[6~11]。

本文作者自行设计制造了平面“S”型磁过滤等离子体装置, 可以有效地消除阴极弧等离子体中的大颗粒粒子和中性粒子, 使沉积薄膜材料的表面光滑, 结构致密, 颗粒细小而均匀。并利用该技术在室温下沉积了性能良好的纳米结构的 TiN 薄膜, 薄膜织构随着沉积的不同而发生变化。本文作者从轰击离子的能量和密度角度讨论了沉积条件对薄膜织构的影响, 即改变基底偏压和反应气体成分(控制不同氮气、氩气气体流量)对薄膜织构的影响。

1 实验

磁过滤等离子体装置如图 1 所示, 其基本原理是用磁螺线管产生的磁场改变带电离子的运动方向, 通过对离子束的引流, 在基底上沉积成膜, 大

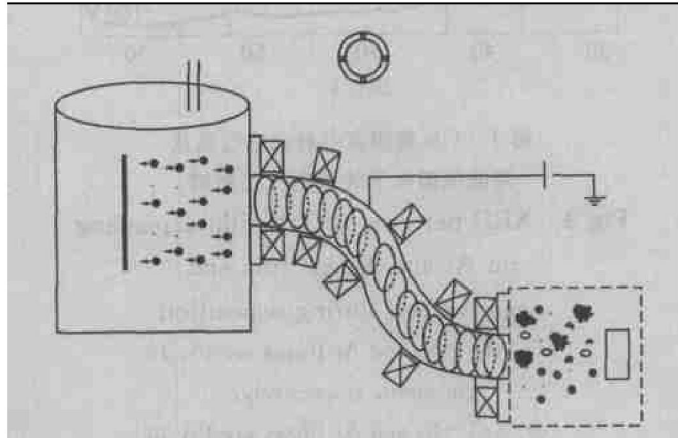


图 1 磁过滤等离子体沉积系统

Fig. 1 Diagram of filtered cathodic arc plasma source system

颗粒和中性粒子挡在管壁上。将平面“S”型弯管与其他的 60°、90°弯管相比^[12], “S”型弯管可以更好地将大颗粒和中性粒子过滤掉, 几乎全部以化合物形式成膜。用一继电器代替手动带动弧源的引弧系统, 使引弧针可以连续自动引弧, 产生的离子弧可以稳定几个小时, 有利于减少成膜缺陷, 制备出均匀的薄膜材料。

沉积 TiN 薄膜的基底为(111)面单晶硅(厚度 552 μm), 经丙酮和乙醇超声各清洗 10 min 后, 烘干, 放入真空室。所用阴极靶为高纯钛靶(纯度为 99.96%), 所用气体为高纯氮气和氩气(纯度均为 99.999%, 均由质量流量计控制)。引弧前, 真空室气压为 -10^{-3} Pa, 氮气和氩气气体流量分别为 50 和 0 cm^3/min ; 45 和 5 cm^3/min ; 40 和 10 cm^3/min 。对于氮气和氩气气体流量分别为 50 和 0 cm^3/min 的一组, 引弧时, 氩气流量为 5 cm^3/min , 待弧稳定后, 在 5 min 内逐渐将氩气降为 0 cm^3/min , 放电时, 气压为 0.2~1.0 Pa。放电电压为 40 V, 弧电流是 90 A, 磁过滤线圈中电流为 40 A。基底负偏压由 -100 V 变到 -400 V 时, 制得了不同基底偏压系列的薄膜。随着偏压由 -100 V 降低到 -400 V, 所得薄膜厚度也由 400 nm 减小到 200 nm, 且在沉积过程中, 用热电偶测其基底温度均低于 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用日本精工 SPA 400 型原子力显微镜测得薄膜的表面形貌。采用荷兰飞利浦的 X'pert-MRD 型 X 射线衍射仪对薄膜的晶体结构进行表征, $\text{CuK}\alpha$ 激发源, 薄膜附件, 平行光路, 用了 (θ ~2 θ) 和 1.5°掠入射 2 种模式。膜厚由 2206 型轮廓仪(哈尔滨刃具量具厂)测得, 薄膜的电子衍射谱由日本的 JEOL-2010 型透射电镜测得。透射样品的制备按照传统制作过程, 手工磨薄, 凹坑, 从基底那一面单面减薄, 反映的信息是近表面的晶体结构。

2 结果与讨论

图 2 所示为基底偏压 -100 V, 氮气和氩气的气体流量分别为 50 和 0 cm^3/min 和基底偏压 -400 V, 氮气和氩气气体流量分别为 40 和 10 cm^3/min 的沉积 TiN 薄膜原子力像。由图可以看出, 薄膜粒径分布均匀, 表面光滑, 两者表面的颗粒粒径差别较大, 图 2(a) 中的平均粒径是 70 nm, 图 2(b) 图中的平均粒径是 20 nm, 表面有较多皱褶, 但两者颗粒粗糙度差别不大, 粗糙度 R_a 分别是 1.02, 1.16 nm。在物理气相沉积薄膜的过程中, 来自于气相的粒子对薄膜表面产生轰击作用, 这种轰击作用对薄

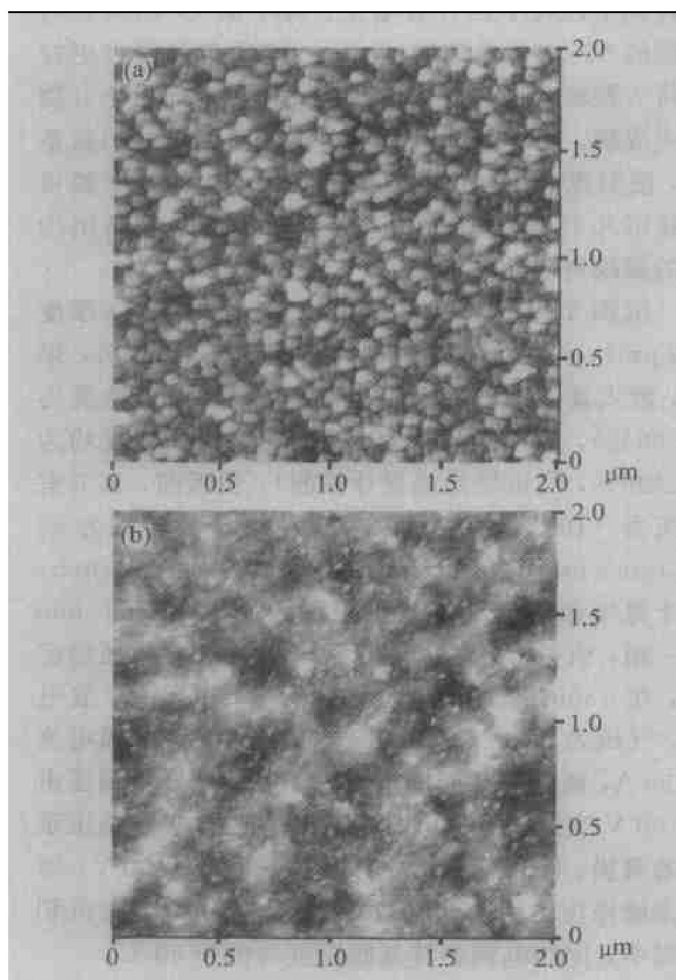


图 2 TiN 薄膜的原子力像

Fig. 2 AFM images of TiN film deposited

- (a) $-\text{N}_2$ and Ar fluxes are 50 and 0 cm^3/min , respectively, negative bias is -100 V ;
 (b) $-\text{N}_2$ and Ar fluxes are 50 and 10 cm^3/min , respectively, negative bias is -100 V

膜的生长动力学, 表面形貌, 晶体结构, 薄膜成分都会产生较大的影响^[5, 13]。本文作者利用磁过滤技术, 轰击表面的几乎全部是离子, 这种作用更明显。离子的轰击对薄膜生长的影响, 主要有以下两点: 1) 离子的轰击快速增加了二次核的数量, 抑止柱状晶的生长; 2) 轰击离子能量和密度的增加, 提高了表面吸附原子及核的动能, 进而提高了他们的扩散和移动能力。在本文中, 弧功率、放电气压及过滤管的磁场强度都保持不变, 增大基底偏压会提高轰击离子的能量, 而增加反应气体中氩气含量会提高轰击离子的密度^[14]。因此, 本文作者从离子轰击的角度讨论了沉积条件对薄膜表面形貌的影响。从原子力结果来看, 薄膜表面颗粒随着氩气含量的增加和基底偏压的增大, 粒径明显减小, 由于随着轰击离子能量和密度的增大, 成核密度也增大, 且

二次核的数量也迅速增加, 致使粒径减小。同时, 在小粒径样品的表面有许多皱褶。在高速高密度离子的轰击下, 产生刻蚀作用, 同时表面核及原子有较大的移动能力, 使表面产生这种效果, 但两者粗糙度相差不大, 说明小的粗糙度既需要小的粒径又需要表面平整。

图 3 所示为不同氮氩流量比和基底偏压下 TiN 薄膜的 X 射线衍射结果。由图可看出, 对于每种氮氩流量比, 都存在随着偏压增大, (111) 面随之择优取向的现象。在 -100 V 偏压下, 增加氮氩的气体流量, 也出现 (111) 面的择优取向。(111) 面的择优取向是在 1.5° 掠入射的模式下得到的, 发生衍射的布拉格面与样品表面所成的角度可通过方位角方程求得, 即各衍射晶面方向不同。为进一步确定晶面取向的方向, 采用了 $(\theta \sim 2\theta)$ 模式, 在此种模式中, 发生衍射的晶面都与样品表面平行。将两种模式的结果对比示于图 4 中。由图可看出, 在高氩气含量的条件下, (111) 面择优取向且与薄膜表面平行, 在 -100 V 偏压时, 也出现此种情况。在低氩气含量的情况下, (111) 面和 (220) 面同时择优取向与表面平行。

对于薄膜的择优取向问题有多种理论解释, 但

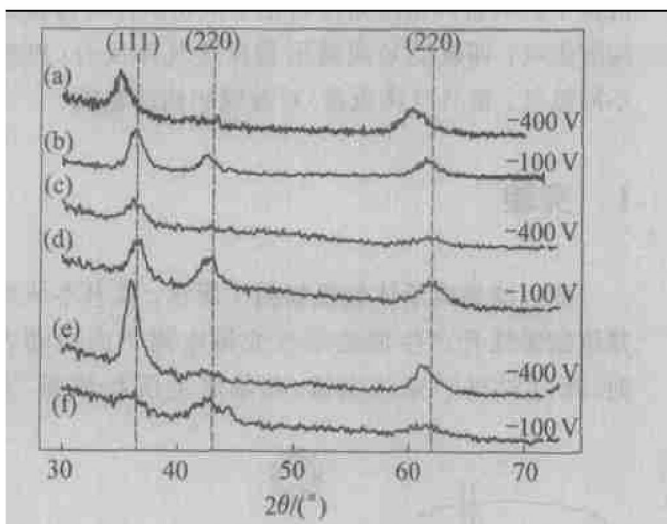


图 3 TiN 薄膜在各种反应气氛及基底负偏压下的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of TiN film depending on Ar and N_2 gas flux and negative bias during deposition

- (a), (b) $-\text{N}_2$ and Ar fluxes are 40, 10 cm^3/min , respectively;
 (c), (d) $-\text{N}_2$ and Ar fluxes are 45, 10 cm^3/min , respectively;
 (e), (f) $-\text{N}_2$ and Ar fluxes 50, 0 cm^3/min , respectively

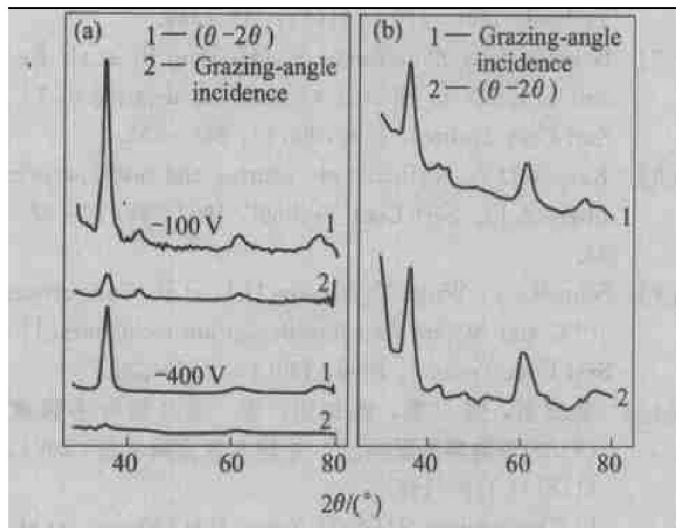


图 4 不同反应气氛及基底负偏压下
TiN 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of TiN film deposited
under different Ar and N₂ flux and
negative bias with two modes

- (a) —N₂ and Ar fluxes are 40, 10 cm³/min, respectively;
(b) —N₂ and Ar fluxes are 50, 0 cm³/min, respectively

目前被大家普遍接受的是薄膜能量最小化理论^[15-17]。薄膜总能量由界面能、表面能和弹性应变能组成,体系一旦选定,界面能受沉积条件影响较小。在低应力情况下,弹性应变能较小,表面能决定薄膜的总能量,此时表面能较小的晶面择优生长,但此时,薄膜往往含有空洞和柱状晶,柱状晶界面贡献了较大的表面能。当薄膜有较大应力时,弹性应变能就成为薄膜总能量的决定因素,应变能最小的晶面就会择优生长。而应力也会随着膜厚的增加而增大,在薄膜沉积的开始阶段,厚度较小,应力较小,表面能往往决定薄膜总能量,表面能较小的晶面能择优生长。随着厚度的增加,应力增加,应变能就成为决定薄膜总能量的决定性因素,应变能较小的晶面择优生长。TiN 是 NaCl 型面心立方结构,存在明显的各向异性。经理论计算, TiN(100) 面的表面能最小,而各晶面的弹性模量比为: $E_{(100)}:E_{(110)}:E_{(111)} = 1:0.75:0.66$, 即(110) 和(111) 面有较小应变能,但(111) 面的应变能最小^[17, 18]。因此,当应力较小时,表面能最低的(100) 面择优取向,且与表面平行时,薄膜总能量最低。应力较大时,应变能最小的(111) 面择优取向,且与表面平行时,薄膜总能量最低。同时,离子的轰击产生较大的注入效应,使薄膜发生晶格畸变,产生较大应力,因此,增加轰击离子的能量和密度会提高薄膜应力^[19]。从图 3 可看出,提高基底

偏压和氮氩流量,均使峰位置向小角度偏移,说明产生较大应力。而在高氮氩气体流量时,偏移更明显,因而,发生(111) 面择优取向。由图 4 可看出,在低氮氩气体流量时,(111) 和(220) 面同时出现择优取向,而在高氮氩流量时,只有(111) 面择优取向,且与表面平行。由于在低氮氩气体流量时,应力较小,不足以显示(111) 面和(220) 面的弹性应变能的差异。各晶面垂直于薄膜的方向排列,在薄膜平面内的排列要通过电子衍射的结果来讨论。图 5

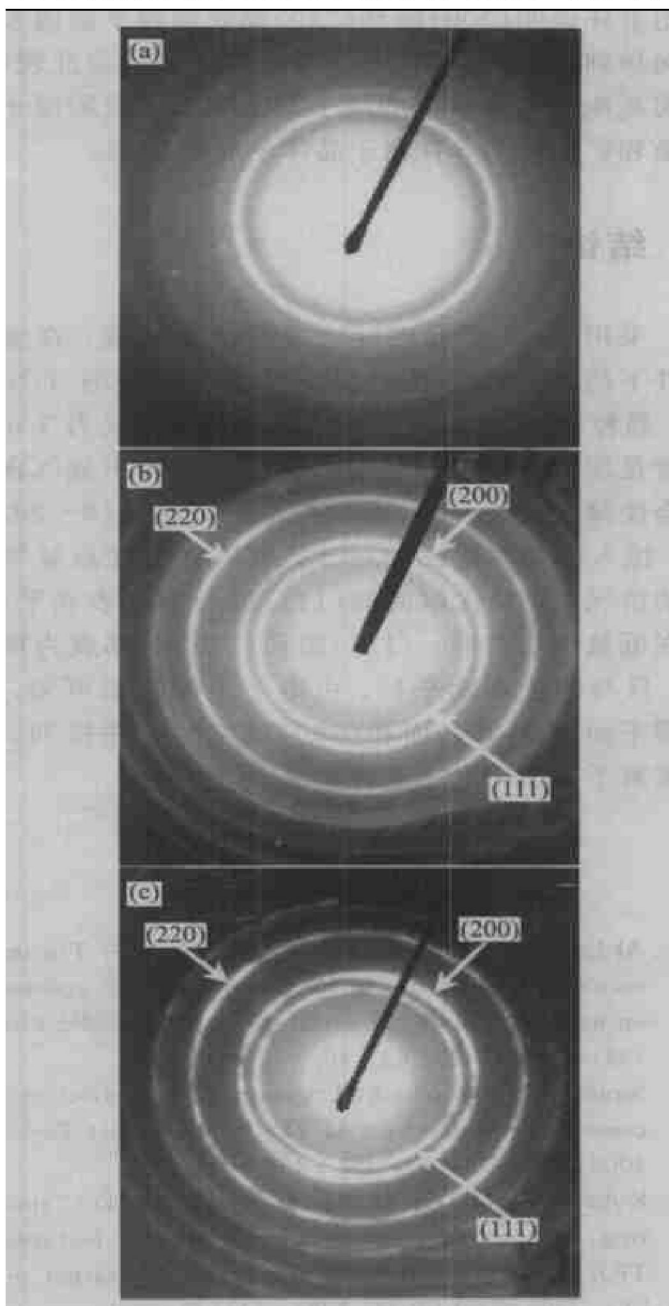


图 5 -400 V 偏压时薄膜的电子衍射图像

Fig. 5 Electron diffraction patterns of
TiN films at -400 V

- (a) —N₂ and Ar fluxes are 50, 0 cm³/min, respectively;
(b) —N₂ and Ar fluxes are 45, 5 cm³/min, respectively;
(c) —N₂ and Ar fluxes are 40, 10 cm³/min, respectively

所示为不同氮氩气体流量, -400 V 偏压时, 薄膜的电子衍射结果。由于电子束垂直于入射薄膜, 产生衍射的晶面都与薄膜表面垂直或近似垂直。通过图 4 和 5 的比较可以看出, 在纯反应气氛中, 衍射环不清晰, 呈晕状, 随着氩气含量的增加, 电子衍射环逐渐清晰, 且在高氮氩气体流量的情况下, (200) 面和(220) 面出现明显的弧状衍射环。由此看出, 氩气含量的增加和轰击离子密度的增大有利于薄膜晶体结构的生长, 而且弧状的(200) 面和(220) 面衍射环说明(200) 面和(220) 面在薄膜平面内发生定向排列, 图 5(a) 和(b) 的两个样品未出现此现象, 说明高能量和高密度的离子轰击增加了吸附原子的移动和扩散能力, 有利于晶体的有序排列。

3 结论

采用平面“S”形磁过滤等离子体装置, 在室温条件下的单晶硅基底上制备出性能较好的 TiN 薄膜, 晶粒细小均匀, 表面光滑, 粗糙度仅为 1 nm 。不管是增大基底偏压还是提高反应气体中氩气含量都会使薄膜发生(111) 面择优取向。通过($0\sim 2\theta$) 和 1.5° 掠入射 2 种模式的对比, 可以看出在高氩气含量的情况下, 择优取向的(111) 面与薄膜表面平行, 而在低氩气含量时, (111) 面和(220) 面都成为择优面, 且与薄膜表面平行。由电子衍射结果可知, 在薄膜平面内, (200) 面和(220) 面发生有序排列, 高密度离子轰击有利于有序晶体的生长。

REFERENCES

- [1] Al-Jaroudi M Y, Hentzell H T G, Gong S. The influence of titanium nitride reactive magnetron sputtering on hardened tool steel surfaces[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 195 (1-2): 63-76.
- [2] Stoiber M, Badische E, Lugmaire C. Low-friction TiN coatings deposited by PACVD[J]. *Surf Coat Technol*, 2003, 163-164(1): 451-456.
- [3] Kobayashi M, Doi Y. Reactive high rate D C sputtering: deposition rate, stoichiometry and features of TiO_x and TiN_x film with respect to the target mode[J]. *Thin Solid Films*, 1984, 111(3): 259.
- [4] Rickerby D S, Jones A M, Bellamy B A. Abrasive wear studies of nitrogen implanted aluminium and titanium[J]. *Surf Coat Technol*, 1989, 37(1): 31-36.
- [5] Veprek S. Plasma-induced and plasma-assisted chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 1985, 130(1-2): 135-154.
- [6] Anders A. Approaches to rid cathodic arc plasma of macro- and nanoparticles: a review[J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 120-121(1): 319-330.
- [7] Boxman R L, Zhitomirsky V, Alterkop B, et al. Recent progress in filtered vacuum arc deposition[J]. *Surf Coat Technol*, 1996, 86(1): 243-253.
- [8] Karpov D A. Cathodic arc sources and macroparticle filtering[J]. *Surf Coat Technol*, 1997, 96(1): 22-23.
- [9] Schuelke T, Witke T, Scheibe H J, et al. Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques[J]. *Surf Coat Technol*, 1999, 120(1): 226-232.
- [10] 李成名, 张勇, 曹尔妍, 等. 磁过滤对多弧镀(TiAl)N 薄膜的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S1): 179-182.
LI Cheng-ming, ZHANG Yong, CAO Er-yan, et al. Deposition and properties of high quality (TiAl)N hard coatings[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(S1): 179-182.
- [11] Yu L J, Wang X, Liu X H. Haemocompatibility of tetrahedral amorphous carbon films[J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 128-129(1): 484-488.
- [12] Anders A, Macgill R A. Twist filter for the removal of macroparticles from cathodic arc plasmas[J]. *Surf Coat Technol*, 2000, 133-134(1): 96-100.
- [13] Mayrhofer P H, Kunc F, Musil J, et al. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 415(1-2): 151-159.
- [14] Fritsche B, Chevrolleau T, Kourtev J, et al. Plasma diagnostic of an RF magnetron Ar/ N_2 discharge[J]. *Vacuum*, 2003, 69(1-3): 139-145.
- [15] McKenzie D R, Yin Y, Mcfall W D, et al. The orientation dependence of elastic strain energy in cubic crystals and its application to preferred orientation in titanium nitrides thin films[J]. *J Phys: Condens Matter*, 1996, 8(32): 5883-5890.
- [16] Oh U C, Je J H. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films[J]. *J Appl Phys*, 1993, 74(3): 1692-1696.
- [17] Pelleg J, Zevin L Z, Lungu S. Reactive sputter-deposited TiN films on glass substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 197(1-2): 117-128.
- [18] 张铭, 何家文. 用 Kroner 模型计算取向薄膜的弹性矩阵与 X 射线弹性常数[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(2): 198-201.
ZHANG Ming, HE Jia-wen. Elastic modulus of TiN film investigated with Kroner model and X-ray diffraction[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 198-201.
- [19] Davis C A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment[J]. *Thin Solid Films*, 1993, 226(1): 30-34.

(编辑 李艳红)