

Ti 稳定 N 的三元 Cu 合金薄膜

李晓娜^{1,2}, 赵丽荣¹, 郑月红¹, 董 闯^{1,2}

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

(2. 大连理工常州研究院有限公司, 江苏 常州 213164)

摘 要: 由于铜与氮不能生成稳定的化合物, 使得渗氮的方法不能用于提高铜的表面硬度。通过在 Cu 中添加能够稳定 N 的合金元素 Ti, 探索提高 Cu 表面硬度的有效方式。用磁控溅射法在 Si(100)基体上制备不同 Ti、N 含量的 Cu 膜, 对三元 Cu 合金膜进行微结构、硬度以及电阻率的分析。结果表明, 加入 Ti 可以使 N 以钛氮化合物的形式稳定存在于 Cu 薄膜中, 合金薄膜的硬度比纯 Cu 膜 (~3.5 GPa) 有了很大的提高, 特别是 Cu_{80.2}Ti_{9.8}N_{10.0} 薄膜在 400 °C/1 h 退火后硬度依然为 5.4 GPa。Ti、N 含量高的 Cu_{81.2}Ti_{9.9}N_{8.9} 薄膜的电阻率 (~660 μΩ·cm) 比 Cu_{88.5}Ti_{4.3}N_{7.2} 薄膜 (~123 μΩ·cm) 高很多, 但两薄膜的硬度却都约为 5.2 GPa, 所以, 薄膜中并不是 Ti、N 含量越高性能越好, 因此应该合理控制各组元含量。

关键词: Cu 合金; 薄膜; 磁控溅射; 硬度; 电阻率

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2366-07

Cu 是非常理想的导电材料, 但其强度较低, 在很多工作条件下, 硬度和耐磨性均达不到使用要求。而 Cu 合金作为电极或接触线材料时, 性能的要求就更加苛刻了。目前提高铜的强度及化学惰性通常采用适当合金化的方法, 但引入大量溶质, 必然带来导电率的下降。由此, 提高 Cu 的使用性能, 拓展其应用的核心问题是保持良好导电性的同时, 提高其强度、降低化学反应活性等。既然合金化本身会带来上述矛盾, 所以自然联想到, 如果进行 Cu 或 Cu 合金的表面强化, 就可以兼顾导电和其它性能。

在其它的合金体系中 (如 Fe), 可采用渗氮来提高表面硬度和耐磨性。渗入的氮一方面由表及里与铁形成不同含氮量的氮化铁, 一方面与其它元素结合形成各种合金氮化物, 如具有很高硬度、热稳定性和弥散度的氮化铝、氮化铬等, 从而达到提高表面硬度、耐磨性等目的^[1,2]。但铜氮化合物通常只在较低温度下稳定存在, 其热分解温度在 100~470 °C 之间^[3-5]。因此即使在通常的低温渗氮温度下 (480~550 °C 之间), Cu 与 N 也不能生成稳定的化合物, 显然这种渗氮处理的方法无法直接实施于 Cu。

因此本研究探索利用合金元素将 N 元素带入 Cu 薄膜中并使其稳定存在。因为 Ti 在 Cu 中有一定的固溶度, 且 Ti 可与 N 反应生成 TiN, Ti₂N 等硬质相, 其作用如

不锈钢渗氮中的合金氮化物。另外, TiN 是一种很好的导电材料, 其体材料电阻率在 10 μΩ cm 左右^[6], 甚至比金属 Ti 的电阻率还低, 体材料 TiN 的显微硬度为 21 GPa, 且它具有很高的化学稳定性和较好的抗氧化性, 其开始氧化的温度在 600 °C 左右。TiN 薄膜的研究还表明^[7], 当气氛中 N₂ 含量较少时, 薄膜中存在不饱和的 Ti₂N 相, 这种多相共存的结构可以显著地提高薄膜的显微硬度。同时薄膜硬度也与膜厚有一定的关系^[8], 随膜厚增加而变大。所以可以期望 Ti 和 N 引入 Cu 膜可以明显提高薄膜硬度, 同时对 Cu 膜的电阻率影响较小。TiN 薄膜还可以在 Cu 互连结构中用作扩散阻挡层^[9], 也就是说 TiN 可以阻挡 Cu 的扩散, 因此在 Cu 中引入 TiN 可以在提高 Cu 的硬度的同时提高其稳定性。

综上, 本实验采用磁控溅射法在单晶 Si(100)基体上制备 Cu-Ti-N 三元合金薄膜, 通过分析薄膜的微结构、硬度以及电阻率, 研究制备含氮 Cu 合金薄膜的可行性, 以期能将其最终应用于 Cu 的表面氮化处理。

1 实 验

采用 K07-072 型磁控溅射系统在单晶 Si(100)晶片上制备 Cu-Ti-N 三元薄膜。使用单个阴极靶, 由铜靶 (纯度 99.999%) 和镶嵌在靶主溅射区的 Ti 组合而成, 根据 Ti 含量对靶材进行编号 (1~6)。所有样品溅射功

收稿日期: 2015-09-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51271045); 江苏省自然科学基金 (BK20131138)

作者简介: 李晓娜, 女, 1972 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84708380-8302, E-mail: lixiaona@dlut.edu.cn

率为 100 W, 1~4 号靶溅射时间为 20 min, 5~6 号为 30 min, 溅射本底真空优于 8×10^{-4} Pa。通过控制镶嵌 Ti 的尺寸以及氮氩比 (1/15, 1/10, 1/5) 得到成分不同的薄膜。同时还制备了纯 Cu, Cu-Ti, Cu-N 薄膜作为参照。溅射态样品部分经不同温度 (200, 300, 400, 550 °C) 1 h 真空退火处理。采用 EPMA-1600 型电子探针测量薄膜成分, 用 ULVAC-PHI-700 型纳米扫描俄歇系统 (AES) 对薄膜成分进行深度剖析, 用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对薄膜化学状态进行分析, 用 RTS-9 型双电测四探针测量仪测定薄膜的方块电阻, 用 ET4000M 型台阶仪测定膜厚, 用 Bruker D8 Discover X 射线衍射仪 (XRD) 和 Philips Technai G² 透射电子显微镜 (TEM) 研究薄膜的微结构, 并用 FISCHERSCOPE HM2000 型微纳硬度计测量薄膜的硬度, 最大压入载荷 15 mN, 加载时间 20 s。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

表 1 为溅射态所有薄膜的 EPMA 结果, 本实验按照原子分数来表示薄膜成分。1 号溅射靶为纯铜靶, 2~6 号是铜钛组合靶, 镶嵌的 Ti 随编号增大而增多。由结果可知, 同一镶嵌靶溅射的 Cu(Ti,N) 薄膜比不含氮的 Cu(Ti) 薄膜中的 Ti 含量要少, 而且随氮分压增大

含氮薄膜中的 Ti 含量呈下降的趋势。这是由于溅射过程中氮分压越大, 氩气分压就越小, 由电离产生的轰击靶材的 Ar⁺ 越少, 从而导致溅射出的 Ti 变少。而薄膜中的 N 含量随氮分压增大而增加。由表 1 还可知, 铜靶上镶嵌的 Ti 越多, 相同氮氩比下薄膜中的 Ti 含量越大。证明用这个方法来控制薄膜中 Ti 含量是可行的。选择溅射态 Cu_{96.2}Ti_{0.4}N_{3.4}, Cu_{87.7}Ti_{0.6}N_{11.7} 薄膜进行 AES 的深度剖析 (如图 1), 显示薄膜中的 Ti 和 N 分布均匀。

对溅射态 Cu_{87.4}Ti_{3.4}N_{9.2} 薄膜进行 XPS 分析。图 2a 是其 Ti 2p 高分辨图谱。Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 2 个自旋轨道峰相隔 5.4 eV, 通常只标出 Ti 2p_{3/2} 峰。图中虚线位置是 Ti 在不同化学组态下的 Ti 2p_{3/2} 标准峰位, TiN 的结合能为 454.8 eV, Ti₂N 的结合能为 455.3 eV^[10-13]。实验测得的薄膜 Ti2p_{3/2} 峰在 451.5~457.5 eV 之间, 所以判断薄膜中有 TiN 和 Ti₂N 两相存在。图中的氧化物 (~458 eV)^[11] 和能损峰 (~456 eV)^[13] 是测量过程中不可避免出现的。图 2b 是溅射态 Cu_{87.4}Ti_{3.4}N_{9.2} 薄膜的 N 1s 高分辨图谱。N 1s 峰的结合能在 396.2~402.0 eV 之间。据 XPS 手册^[10] 可知, 该区间主要是氮化物的结合能。峰的跨度较大是因为在薄膜内 Ti_xN_y 的形式不是单一的, 在 TiN 中 N1s 的结合能为 395.9±0.2 eV^[14], Ti₂N 中 N 1s 的结合能为 399.7±0.2 eV^[15]。这 2 个结合

表 1 溅射态薄膜的 EPMA 结果

Table 1 EPMA results of the as-deposited films

No.	Ratio of N ₂ /Ar	Cu/at%	Ti/at%	N/at%	Sample
1	0	100	0	0	Cu
	1/15	94.5	0	5.5	Cu _{94.5} N _{5.5}
	1/10	92.4	0	7.6	Cu _{92.4} N _{7.6}
	1/5	87.5	0	12.5	Cu _{87.5} N _{12.5}
2	0	97.4	2.6	0	Cu _{97.4} Ti _{2.6}
	1/15	96.2	0.4	3.4	Cu _{96.2} Ti _{0.4} N _{3.4}
	1/10	91.1	0.3	8.6	Cu _{91.1} Ti _{0.3} N _{8.6}
	1/5	90.0	0.3	9.7	Cu _{90.0} Ti _{0.3} N _{9.7}
3	0	96.8	3.2	0	Cu _{96.8} Ti _{3.2}
	1/15	93.4	0.6	6.0	Cu _{93.4} Ti _{0.6} N _{6.0}
	1/10	91.3	0.5	8.2	Cu _{91.3} Ti _{0.5} N _{8.2}
	1/5	88.6	0.4	11.0	Cu _{88.6} Ti _{0.4} N _{11.0}
4	0	96.4	3.6	0	Cu _{96.4} Ti _{3.6}
	1/15	94.1	1.0	4.9	Cu _{94.1} Ti _{1.0} N _{4.9}
	1/10	91.8	0.8	7.4	Cu _{91.8} Ti _{0.8} N _{7.4}
	1/5	87.7	0.6	11.7	Cu _{87.7} Ti _{0.6} N _{11.7}
5	0	87.9	12.1	0	Cu _{87.9} Ti _{12.1}
	1/15	90.5	5.3	4.2	Cu _{90.5} Ti _{5.3} N _{4.2}
	1/10	88.5	4.3	7.2	Cu _{88.5} Ti _{4.3} N _{7.2}
	1/5	87.4	3.4	9.2	Cu _{87.4} Ti _{3.4} N _{9.2}
6	0	76.9	23.1	0	Cu _{76.9} Ti _{23.1}
	1/15	82.4	12.4	5.2	Cu _{82.4} Ti _{12.4} N _{5.2}
	1/10	81.2	9.9	8.9	Cu _{81.2} Ti _{9.9} N _{8.9}
	1/5	80.2	9.8	10.0	Cu _{80.2} Ti _{9.8} N _{10.0}

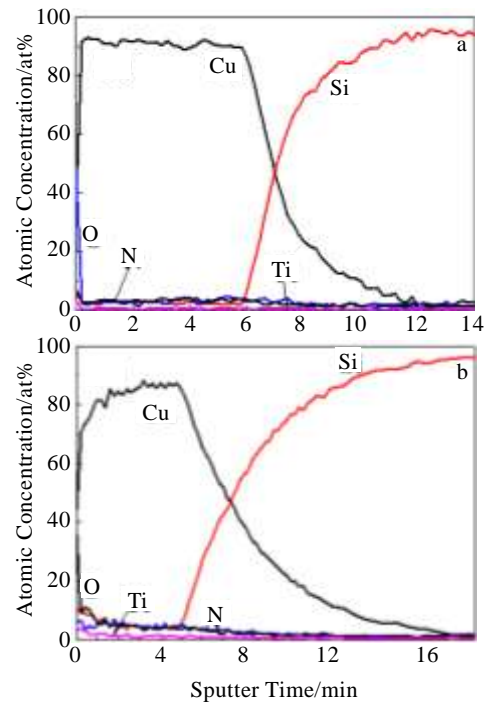


图 1 溅射态 Cu_{96.2}Ti_{0.4}N_{3.4}, Cu_{87.7}Ti_{0.6}N_{11.7} 薄膜的 AES 深度剖析图

Fig.1 AES depth profiles of Cu_{96.2}Ti_{0.4}N_{3.4} (a) and Cu_{87.7}-Ti_{0.6}N_{11.7} (b) films in as-deposited state

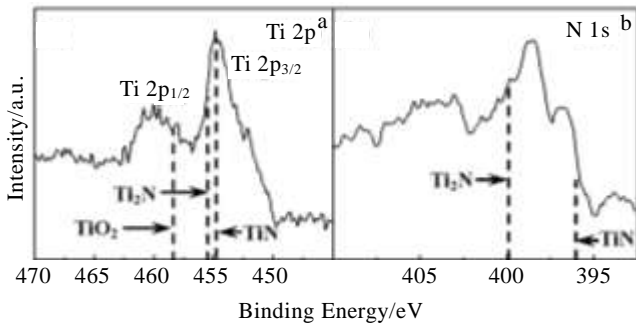


图 2 溅射态 $\text{Cu}_{87.4}\text{Ti}_{3.4}\text{N}_{9.2}$ 薄膜 XPS 的 Ti 2p 和 N 1s 高分辨图谱

Fig.2 Ti 2p (a) and N 1s (b) high resolution XPS spectra of the as-deposited $\text{Cu}_{87.4}\text{Ti}_{3.4}\text{N}_{9.2}$ film

能都处于本实验所含盖的峰值范围内，由此也可推断薄膜中存在 TiN 和 Ti_2N 。在这个区间内结合能为 399.9 ± 0.2 eV 的位置对应于吸附氮的结合能^[14]。

2.2 X 射线衍射分析 (XRD)

图 3 是溅射态所有薄膜的 XRD 图谱。图中标出了参比样品 Cu(Ti)薄膜的成分式，显示出从图 3a 到 3f Ti 含量由少到多的变化。为了突出每个图中氮分压变化对薄膜结构的影响，没有标出 Cu(Ti,N)薄膜的成分式，而是标出了分别对应的氮氩比。图 3a 是纯铜靶在不同氮氩比下沉积薄膜的 XRD 结果。由图可知，随氮分压的增大，Cu 峰明显向低角偏移，即 Cu 的晶格常数在逐渐变大，这是 N 进入到 Cu 晶格中晶格膨胀的结果。在氮氩比升高到 1/5 时，衍射峰的位置与 Cu_3N 的衍射峰相对应，此时薄膜中的 Cu 完全转变为 Cu_3N 。所以由纯 Cu 向 Cu_3N 的转化实际上就是 N 不断进入 Cu 晶格中占据晶格间隙位，达到一定含量后的必然结果。

图 3b、3c、3d 为 Ti 含量相对低的参比 Cu(Ti)薄膜和不同氮分压下的 Cu(Ti,N)薄膜的溅射态 XRD 图谱。衍射峰位变化规律与上述 Cu(N)薄膜的变化规律相似：随氮分压增大，Cu 峰向低角度偏移。氮氩比升高到 1/5 时，偏移到 Cu_3N 标准衍射峰的位置，此时薄膜中的主要相是 Cu_3N 。图中并没有看到钛氮化合物的衍射峰，因为这些薄膜中 Ti 含量较少，生成的钛氮化合物也较少。

图 3e 和 3f 是 Ti 含量相对较高的参比 Cu(Ti)薄膜和不同氮分压下的 Cu(Ti,N)薄膜的溅射态 XRD 图谱。此时，薄膜中 Cu 峰不随氮氩比的变化而偏移（表示进入 Cu 中的 N 非常有限），衍射峰中出现了明显的钛氮化合物，尤其是图 3f，Ti 含量最多的薄膜中主要相是 Cu、TiN、 Ti_2N 三相，还出现了少量的 Cu_4Ti ，且随氮氩比的增加，钛氮化合物衍射峰强度增加，说明

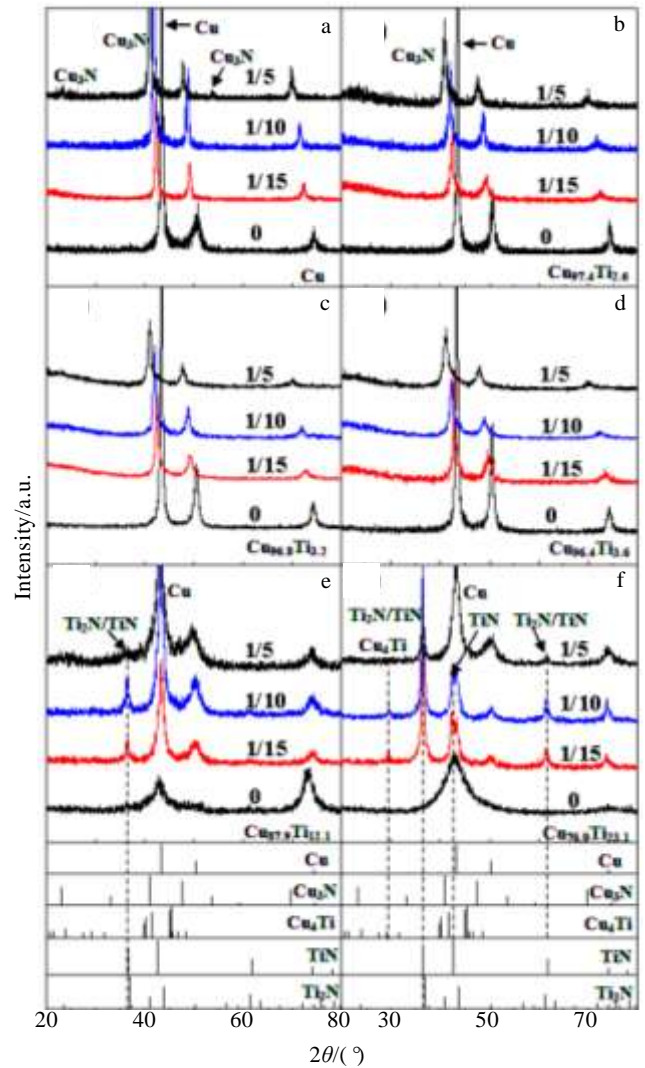


图 3 溅射态薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the as-deposited films

其含量也增加。因此，N 是与 Ti 优先化合的。

图 4 为氮化物峰最明显的 $\text{Cu}_{87.5}\text{N}_{12.5}$ 、 $\text{Cu}_{90.0}\text{Ti}_{0.3}\text{N}_{9.7}$ 、 $\text{Cu}_{88.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}_{11.0}$ 、 $\text{Cu}_{87.7}\text{Ti}_{0.6}\text{N}_{11.7}$ 、 $\text{Cu}_{88.5}\text{Ti}_{4.3}\text{N}_{7.2}$ 、 $\text{Cu}_{81.2}\text{Ti}_{9.9}\text{N}_{8.9}$ 薄膜真空退火 1 h 后的 XRD 图谱。当退火温度从 200 °C 到 400 °C 时， $\text{Cu}_{87.5}\text{N}_{12.5}$ 薄膜中 Cu_3N 衍射峰因为应力释放及少许 N 析出，略微向高角回复，说明在此温度区间内， Cu_3N 可以稳定存在（图 4a）。550 °C/1 h 退火后，XRD 谱中 Cu_3N 峰消失，只有 Cu 峰，表明 Cu_3N 在 400~550 °C 之间发生了分解，与文献[5]一致。Ti 含量较少的 $\text{Cu}_{90.0}\text{Ti}_{0.3}\text{N}_{9.7}$ 、 $\text{Cu}_{88.6}\text{Ti}_{0.4}\text{N}_{11.0}$ 、 $\text{Cu}_{87.7}\text{Ti}_{0.6}\text{N}_{11.7}$ 中主要相还是 Cu_3N ，所以其衍射峰随退火温度的变化规律与 $\text{Cu}_{87.5}\text{N}_{12.5}$ 薄膜一致（图 4b、4c、4d）。而 Ti 含量较高的 $\text{Cu}_{88.5}\text{Ti}_{4.3}\text{N}_{7.2}$ 、 $\text{Cu}_{81.2}\text{Ti}_{9.9}\text{N}_{8.9}$ 薄膜随温度升高到 550 °C，各组成相（Cu、TiN、 Ti_2N ）不变，钛氮化合物不随退火温度

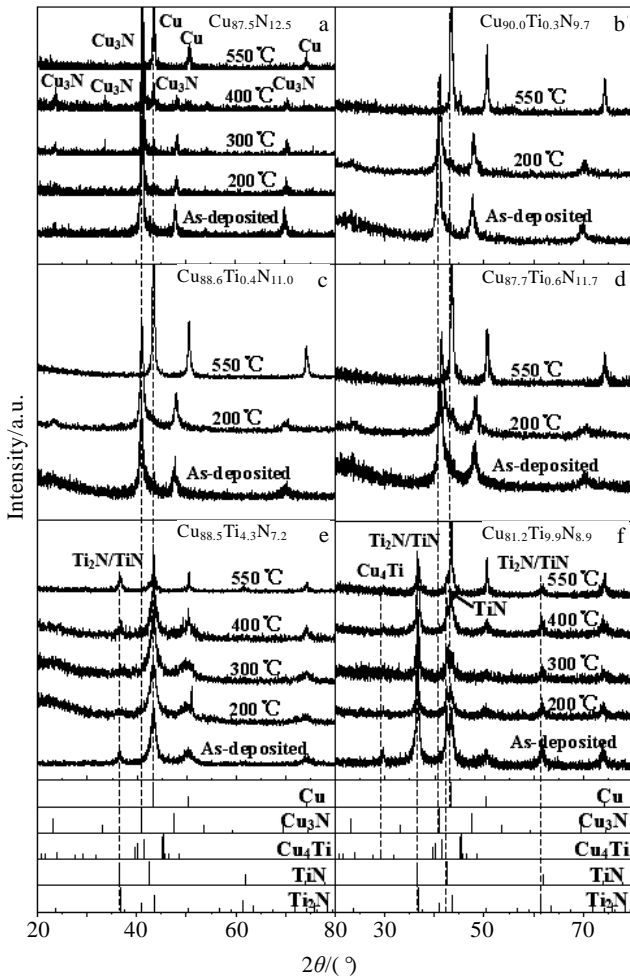


图 4 Cu_{87.5}N_{12.5}, Cu_{90.0}Ti_{0.3}N_{9.7}, Cu_{88.6}Ti_{0.4}N_{11.0}, Cu_{87.7}Ti_{0.6}N_{11.7}, Cu_{88.5}Ti_{4.3}N_{7.2} 和 Cu_{81.2}Ti_{9.9}N_{8.9} 薄膜退火 1 h 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the Cu_{87.5}N_{12.5} (a), Cu_{90.0}Ti_{0.3}N_{9.7} (b), Cu_{88.6}Ti_{0.4}N_{11.0} (c), Cu_{87.7}Ti_{0.6}N_{11.7} (d), Cu_{88.5}Ti_{4.3}N_{7.2} (e) and Cu_{81.2}Ti_{9.9}N_{8.9} (f) films annealed for 1 h

升高而分解 (图 4e 和 4f), 可见在 Cu 中加入 Ti 可以达到使 N 在薄膜中稳定存在的目的。

2.3 薄膜电阻率分析

图 5 是氮氩比为 1/10 时的 Cu(Ti,N)薄膜, 参比样品纯 Cu 和 Cu_{87.5}N_{12.5} 薄膜电阻率随退火温度的变化曲线。纯 Cu 经 200 °C/1 h 退火后, 晶粒合并生长, 晶格缺陷和应力消除, 电阻率从 5.9 μΩ·cm 下降到 5.1 μΩ·cm。当温度高于 200 °C 时, Cu 与基体 Si 反应生成高阻的 Cu₃Si, 此时的电阻率不再是其有效电阻率, 因此图中没有继续给出。参比样品 Cu_{87.5}N_{12.5} 薄膜在退火过程中 Cu₃N 不断析出 N, 其电阻率随退火温度升高而较大幅度下降, 从 166.8 μΩ·cm 下降到了 9.0 μΩ·cm。

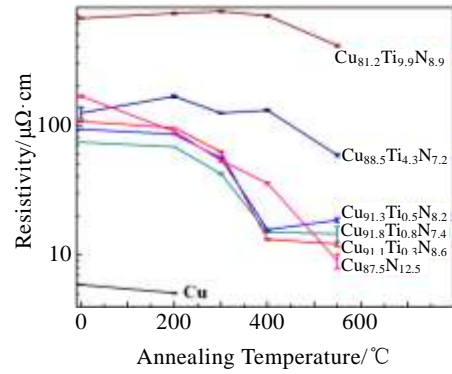


图 5 Cu, Cu(N)及 Cu(Ti, N)薄膜电阻率随退火温度的变化

Fig.5 Resistivity evolution of the Cu, Cu(N) and Cu(Ti, N) films as a function of annealing temperature

Ti 含量少的 Cu_{91.1}Ti_{0.3}N_{8.6}、Cu_{91.3}Ti_{0.5}N_{8.2}、Cu_{91.8}Ti_{0.8}N_{7.4} 薄膜中主相也是 Cu₃N, 其电阻率随退火温度的变化规律与 Cu_{87.5}N_{12.5} 相似, 但下降幅度大。而 550 °C/1 h 退火后电阻率的上升是因为膜基界面反应生成了 Cu₃Si (经 TEM 分析证明), 所以此温度的电阻率不再是有效电阻率。本研究在 Si 基片上制备薄膜是为了分析方便, 而薄膜最终应用于 Cu 表面, 所以在实际应用中不会有 Cu-Si 扩散生成 Cu₃Si 的问题。

Cu_{81.2}Ti_{9.9}N_{8.9}、Cu_{88.5}Ti_{4.3}N_{7.2} 薄膜电阻率在退火过程中随温度升高略微的下降。由元素混合焓^[16]可知: N 与 Cu 的混合焓为 -84 kJ/mol, N 与 Ti 的混合焓为 -190 kJ/mol, 所以 N 更容易与 Ti 结合。因此当薄膜中 Ti 含量足够高的时候, N 大多以钛氮化合物的形式存在, 而钛氮化合物在 550 °C 以下是稳定的, 主要由于退火使得应力消除, 电阻率随退火温度升高略微下降。Cu_{81.2}Ti_{9.9}N_{8.9} 薄膜由于 Ti 含量较高, 生成了 Cu₄Ti 且氮化钛增多, 所以电阻率整体比其它薄膜高。溅射态 Cu_{88.5}Ti_{4.3}N_{7.2} 的电阻率 (~123.5 μΩ·cm) 比 Cu_{87.5}N_{12.5} 的 (~166.8 μΩ·cm) 低, 因此, 在 Cu(N)薄膜的基础上加入适量的合金元素 Ti 不但明显提高硬度, 还会少许降低电阻率。

综上, 薄膜中 Ti 含量较少时能固定住的 N 较少, 在退火过程中 N 会不断析出, 电阻率下降明显, 而薄膜中 Ti 含量较高时, 薄膜的电阻率相对比较稳定, 表明 Ti 含量高时可以固定住更多的 N。

2.4 薄膜硬度分析

图 6 为所有薄膜的硬度。在薄膜表面至深 100 nm 处硬度值受表面效应的影响有较大波动。在 100~250 nm 之间出现平台, 此时的硬度值即为薄膜的实际硬度。平台后, 硬度又开始受基底影响而上升。表 2

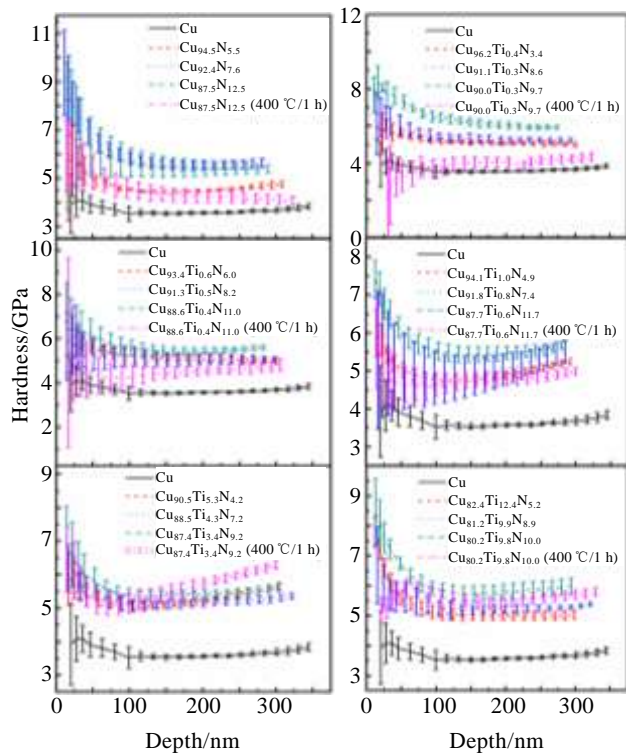


图 6 参比样品及 Cu(Ti, N)三元薄膜的硬度测试结果

Fig.6 Hardness result of the reference samples and Cu(Ti, N) films

中列出了从图中读出的硬度值。同一溅射靶制备的含氮薄膜，随氮氩比增大，薄膜硬度逐渐增大。这是因为薄膜中氮化物越多、固溶的 N 也越多，对薄膜产生的析出和固溶强化就越明显。而相同氮氩比下，薄膜的硬度并不是随 Ti 含量增加而单调增加的，特别是氮氩比为 1/5 时，所有靶材溅射得到的薄膜的硬度都相差不多。

Cu(Ti,N)薄膜硬化可能的原因有：钛氮化合物及 Cu₃N 生成，N 原子在薄膜内的固溶强化，以及薄膜中可能存在的纳米晶引起的细晶强化，这需要在透射电镜分析中验证。所以溅射态薄膜的硬度不一定随 Ti 含量增加而单调增加。

由于 550 °C/1 h 退火后部分样品膜基界面生成了 Cu₃Si，所以这时测得的硬度不再是薄膜的有效硬度，因此为了检测薄膜稳定性，对 400 °C/1 h 退火后的氮氩比为 1/5 的薄膜硬度进行了测量。结果显示，Cu_{87.5}N_{12.5} 薄膜退火后的硬度从 5.6 GPa 下降到了 3.8 GPa，说明 Cu-N 二元薄膜并不稳定，这时薄膜中的 Cu₃N 已经分解，这与 XRD 结果相符。

Cu_{90.0}Ti_{0.3}N_{9.7}、Cu_{88.6}Ti_{0.4}N_{11.0}、Cu_{87.7}Ti_{0.6}N_{11.7} 薄膜，退火后硬度也大幅度下降，是因为薄膜中 Ti 含量较少，只有少量钛氮化合物存在，N 主要是与 Cu 结合生成 Cu₃N，退火后 Cu₃N 分解以及 N 的析出造成了薄膜硬度的下降。而 Cu_{87.4}Ti_{3.4}N_{9.2}、Cu_{80.2}Ti_{9.8}N_{10.0} 薄膜退火后硬度只有少许下降，仍然保持在 5 GPa 以上，是因为薄膜中的 Ti 含量较大，大部分的 N 都是以钛氮化合物的形式存在，退火后薄膜硬度仍然能够保持在较高的水平，也说明 Ti 可以使 N 在薄膜中稳定存在。这两个样品退火中硬度少许下降是由于退火使薄膜应力释放、缺陷消除等造成的。

图 6 中所有含氮薄膜的硬度相比纯 Cu（约为 3.5 GPa）都有了较大程度的提高，尤其是 Ti、N 含量较高的 Cu_{80.2}Ti_{9.8}N_{10.0} 薄膜（400 °C/1h 退火后硬度仍然高达 5.4 GPa），说明 Ti 稳定 N 的铜合金薄膜可以显著提高薄膜的硬度。另外值得注意的是，Cu_{81.2}Ti_{9.9}N_{8.9} 薄膜的硬度与 Cu_{88.5}Ti_{4.3}N_{7.2} 的相差不多，大约都是 5.2 GPa，而 Cu_{81.2}Ti_{9.9}N_{8.9} 薄膜的电阻率（~660 μΩ·cm）比 Cu_{88.5}Ti_{4.3}N_{7.2} 的（~123 μΩ·cm）大得多，因此薄膜中并不是 Ti、N 含量越高性能越好，应该合理控制 Ti、N 含量。

2.5 薄膜透射电镜分析 (TEM)

图 7 为溅射态 Cu_{94.1}Ti_{1.0}N_{4.9} 薄膜截面的 TEM 明场像，暗场像和选区电子衍射花样。可见此时薄膜生长均匀，主要为柱状晶，晶界不是很清晰，这是由于薄膜中的 N 填充了柱状晶间隙。电子衍射结果显示，薄膜中的主要相是 Cu₃N，这与 XRD 的结果相符。另外还有少量的 TiN、Ti₂N，因为钛氮化合物的含量较

表 2 参比样品 Cu(N)及不同成分 Cu(Ti, N)薄膜的硬度
Table 2 Hardness of the Cu(N) and Cu(Ti, N) films (GPa)

No.	Ratio of N ₂ /Ar						1/5 (Annealing: 400 °C/1 h)
	1/15		1/10		1/5		
	Composition	Hardness	Composition	Hardness	Composition	Hardness	
1	Cu _{94.5} N _{5.5}	4.5	Cu _{92.4} N _{7.6}	5.6	Cu _{87.5} N _{12.5}	5.6	3.8
2	Cu _{96.2} Ti _{0.4} N _{3.4}	5.1	Cu _{91.1} Ti _{0.3} N _{8.6}	5.3	Cu _{90.0} Ti _{0.3} N _{9.7}	5.9	4.0
3	Cu _{93.4} Ti _{0.6} N _{6.0}	5.0	Cu _{91.3} Ti _{0.5} N _{8.2}	5.1	Cu _{88.6} Ti _{0.4} N _{11.0}	5.6	4.2
4	Cu _{94.1} Ti _{1.0} N _{4.9}	4.7	Cu _{91.8} Ti _{0.8} N _{7.4}	5.2	Cu _{87.7} Ti _{0.6} N _{11.7}	5.5	4.6
5	Cu _{90.5} Ti _{5.3} N _{4.2}	5.1	Cu _{88.5} Ti _{4.3} N _{7.2}	5.2	Cu _{87.4} Ti _{3.4} N _{9.2}	5.4	5.1
6	Cu _{82.4} Ti _{12.4} N _{5.2}	5.1	Cu _{81.2} Ti _{9.9} N _{8.9}	5.2	Cu _{80.2} Ti _{9.8} N _{10.0}	5.8	5.4

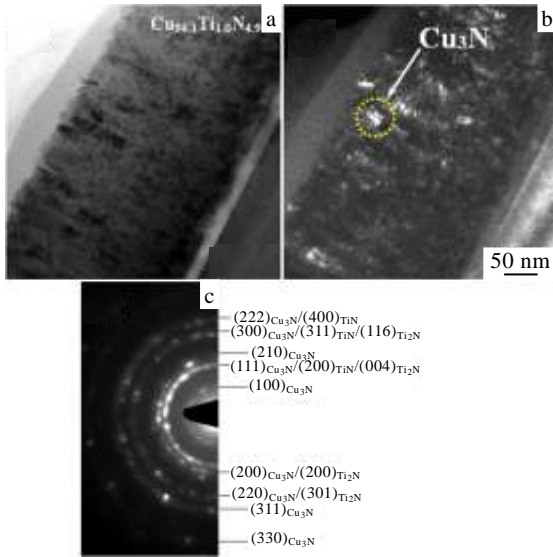


图 7 溅射态 $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$ 薄膜截面的 TEM 明场像, 暗场像和选区电子衍射花样

Fig.7 Cross-sectional TEM images of the as-deposited $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$ film: (a) bright field image, (b) dark field image, and (c) selected area electron diffraction pattern

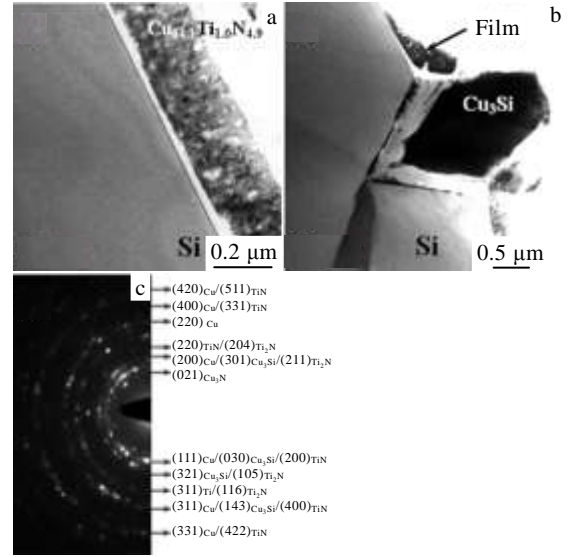


图 9 $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$ 薄膜 550 °C/1 h 退火后截面 TEM 形貌像, Cu_3Si 形貌像和选区电子衍射花样

Fig.9 TEM images of the 550 °C/1 h annealed film $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$: (a) cross-sectional TEM image, (b) Cu_3Si image, and (c) selected area electron diffraction pattern

少, 所以在 XRD 图谱中没出现钛氮化合物的峰。明、暗场像显示, 此时 Cu_3N 晶体很小, 尺寸在几纳米到十几纳米。图 8 是 $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$ 薄膜 200 °C/1 h 退火后截面的 TEM 分析结果, 此时薄膜内晶界依然不明显, 晶粒尺寸没有明显长大。电子衍射结果显示, 薄膜中仍然存在 Cu_3N 、 TiN 和 Ti_2N , 说明在此温度下薄膜是稳定的。

图 9 是 $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$ 薄膜 550 °C/1 h 退火后截面的 TEM 分析结果。形貌像显示薄膜中的晶界间隙明显, 这是由于 Cu_3N 完全分解 (电子衍射结果显示, 薄膜内已经不存在 Cu_3N , 只有 Cu 和少量 TiN 和

Ti_2N), 薄膜中的 N 大量析出。此时薄膜中的晶粒仍然没有明显的长大。这证实了 Cu_3N 确实不能稳定存在, 也解释了薄膜硬度在退火后大幅度下降的原因, 薄膜内仍然存在 TiN 和 Ti_2N , 说明 Ti-N 化合物在 550°C 退火依然可以稳定存在。此外, 在 TEM 观察中发现, 薄膜个别区域有 Cu_3Si 生成 (如图 9b), 导致膜基分离。

3 结 论

1) 在 Cu 膜中加入亲氮元素 Ti 后, 确实可以使 N 以钛氮化合物的形式稳定存在于 Cu 中, 且 Ti 含量越大, Cu 中稳定的 N 越多; Cu-Ti-N 薄膜的硬度也较纯 Cu 膜 (~3.5 GPa) 有很大的提高, 特别是 $\text{Cu}_{80.2}\text{Ti}_{9.8}\text{N}_{10.0}$ 薄膜即使在 400°C/1h 退火后硬度依然高达 5.4 GPa, 说明此法可以达到显著提高薄膜硬度的目的。

2) Ti、N 含量高的 $\text{Cu}_{81.2}\text{Ti}_{9.9}\text{N}_{8.9}$ 薄膜的电阻率 (~660 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 比 $\text{Cu}_{88.5}\text{Ti}_{4.3}\text{N}_{7.2}$ 薄膜 (~123 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 要高, 但是两者的硬度却相差不大, 都约为 5.2 GPa, 所以薄膜中并不是 Ti、N 含量越高性能越好, 需要合理控制各组元的含量。

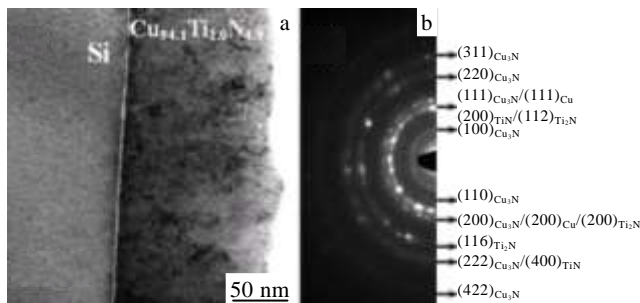


图 8 $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$ 薄膜 200 °C/1 h 退火后的截面 TEM 形貌像和选区电子衍射花样

Fig.8 Cross-sectional TEM image (a) and selected area electron diffraction pattern (b) of the $\text{Cu}_{94.1}\text{Ti}_{1.0}\text{N}_{4.9}$ film after annealing at 200 °C for 1 h

参考文献 References

[1] Jeong B Y, Kim M H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 137(2): 249
 [2] An Jingzhu(安敬竹). *Heat Treatment of Metals Abroad*(国外

- 金属热处理[J],1994, 15(4): 2
- [3] Asano M, Umeda K, Tasaki A. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1990, 29(10): 1985
- [4] Nosaka T, Yoshitake M, Okamoto A *et al. Applied Surface Science*[J], 2001, 169: 358
- [5] Maruyama T, Morishita T. *Applied Physics Letters*[J], 1996, 69(7): 890
- [6] Guo Ruisong(郭瑞松), Cai Shu(蔡舒), Ji Huiming (季惠明) *et al. Engineering Structural Ceramics*(工程结构陶瓷)[M]. Tianjin: Tianjing University Press, 2002: 209
- [7] Leng Yongxiang(冷永祥), Sun Hong(孙鸿), Xu Luxiang(徐禄祥) *et al. Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术)[J], 2003, 23(4): 295
- [8] Chou W J, Yu G P, Huang J H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 140(3): 206
- [9] Gupta A, Wang H, Kvit A *et al. J Appl Phys*[J] 2003, 93(9), 5210
- [10] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E *et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: a Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*[M]. Perkin-Elmer: Boca Raton, FL, 1992
- [11] Bertoti I, Mohai M, Sullivan J L *et al. Applied Surface Science*[J], 1995, 84(4): 357
- [12] Ramqvist L, Hamrin K, Johansson G *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1969, 30(7): 1835
- [13] Strydom I L, Hofmann S. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 1991, 56(2): 85
- [14] Saha N C, Tompkins H G. *Journal of Applied Physics*[J], 1992, 72(7): 3072
- [15] Yang Jianhua(杨建华), Zhang Tonghe(张通和), Ji Chengzhou(姬成周) *et al. Function Materials*(功能材料)[J], 1990, 6: 360
- [16] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817

N-Containing Ternary Cu Alloy Films Stabilized by Ti

Li Xiaona^{1,2}, Zhao Lirong¹, Zheng Yuehong¹, Dong Chuang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Changzhou Institute of Dalian University of Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: Since copper can not form stable compounds with nitrogen, the conventional surface hardening method can not be used to improve the surface hardness of copper. An effective method of improving the surface hardness of copper was explored by adding Ti which could stabilize N in Cu alloy films. The Cu alloy films containing different contents of Ti and N were deposited onto the Si (100) substrates by magnetron sputtering and their microstructure, hardness and resistivity were analyzed. The results suggest that the addition of Ti leads to stable N in Cu alloy films in the form of Ti-N compounds, and the hardness of the alloy films is improved compared with that of pure Cu film (~3.5 GPa). Particularly, the hardness of $\text{Cu}_{80.2}\text{Ti}_{9.8}\text{N}_{10.0}$ film is still 5.4 GPa even after annealing at 400 °C for 1 h. The resistivity of the $\text{Cu}_{81.2}\text{Ti}_{9.9}\text{N}_{8.9}$ film (~660 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) with large contents of Ti and N is much higher than that of $\text{Cu}_{88.5}\text{Ti}_{4.3}\text{N}_{7.2}$ film (~123 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), but their hardness is almost the same (~5.2 GPa). Therefore, Ti and N contents should be controlled properly when preparing Cu(Ti, N) films.

Key words: Cu alloy; film; magnetron sputtering; hardness; resistivity

Corresponding author: Li Xiaona, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84708380-8302, E-mail: lixiaona@dlut.edu.cn