

正反欧姆区间伏安特性对 TiN 薄膜 微观结构及性能的影响

郝娟, 蒋百灵, 杨超, 冯林, 张彤晖

(西安理工大学, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用脉冲控制模式将气体放电伏安特性由磁控溅射离子镀的“正欧姆”区间引入到“反欧姆”区间, 并在不同靶电流密度下制备了 TiN 薄膜。研究了正反欧姆区间伏安特性对薄膜微观结构及性能的影响。结果表明: 在靶电流密度 (I_d) 大于 0.2 A cm^{-2} 的反欧姆区间, 薄膜具有良好的表面质量和致密程度; 且薄膜的硬度和膜/基结合强度分别由正欧姆区间 I_d 为 0.11 A cm^{-2} 的 9.9 GPa 、 4.5 N 提升到反欧姆区间 I_d 为 0.38 A cm^{-2} 的 25.8 GPa 、 18 N 。

关键词: 反欧姆区; 靶电流密度; TiN 薄膜; 离子率

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2439-05

TiN 薄膜以其高硬度、优异的耐磨及耐腐蚀性、较高的化学稳定性和良好的力学性能等优点在当今工业领域中得到了广泛应用^[1]。目前, 多弧离子镀和磁控溅射离子镀为制备 TiN 薄膜的主流技术。多弧离子镀较高的沉积温度不仅造成基体二次回火影响基体性能, 且表面易产生微米级大颗粒影响成膜质量^[2]。而磁控溅射离子镀因沉积温度低、易实现多组分共溅射及可制备出表面光滑的高质量薄膜等优点, 引起了薄膜制备领域的广泛关注^[3-5]。但其气体放电伏安特性处于小电流密度的正欧姆区, 脱靶的低能中性原子在经过等离子区时仅有少量被电离, 造成靶材原子的离子化率极低 (不足 10%)^[6], 难以获得结构致密且结合力较好的膜层, 严重制约了该技术在精密机械制备基础件和电子器件行业的应用。因此, 提高脱靶粒子的离子化率, 以期改善镀层致密性和提高膜/基结合强度便成为磁控溅射离子镀技术几十年不懈的追求^[7]。

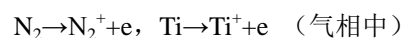
基于靶电流之本质是真空腔内电子由阴极 (靶材) 向阳极迁移通量的理解, 实验拟通过提高靶电流密度的方式将气体放电伏安特性由磁控溅射离子镀的“正欧姆”区间过渡到“反欧姆”区间。在相同靶电压下, 使靶电流有数十倍或百倍的增长, 靶功率密度较正常磁控溅射离子镀将会有数十倍甚至百倍的提高。当靶电流密度处于反欧姆区时, 受 Ar^+ 轰击和电流热效应 ($Q=I^2Rt$) 共同作用使靶面微区迅速升温并达到热电子发射温度, 在热电子发射过程中拖拽出部分原子, 通过增加电子与原子

的碰撞几率实现靶材原子离子化率成倍的提高。

但采用直流大功率持续放电必然会在靶材微区熔融产生大颗粒喷射, 影响成膜质量^[8-10]。因此本实验选取脉冲电源控制模式, 将靶材与真空腔壁之间的伏安特性由正欧姆过渡到反欧姆区间, 在靶面能量积累达到使靶材融化的临界时间之前将放电停止, 避免脉宽过长而产生微区熔池, 实现脱靶粒子由纯粹的级联碰撞过渡为级联碰撞加场致发射效应的混合脱靶机制。并在不同靶电流密度下制备 TiN 薄膜, 研究正反欧姆区间伏安特性对 TiN 薄膜微观形貌及性能的影响。

1 实验

实验利用真空腔容积为 $\Phi(450 \text{ mm}) \times H(400 \text{ mm})$ 的 MSIP-019 型闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备进行薄膜沉积, 平面矩形磁控阴极为纯度 99.9% 的 Ti 靶。基体选取 P 型 (100) 单晶硅片和 304# 不锈钢, 放置在距离靶材 150 mm 处且放置角度与靶材成 90° 。采用频率 40 kHz、反脉宽 $0.5 \mu\text{s}$ 的脉冲电源将真空腔内气体放电由伏安特性曲线的“正欧姆”区间引入到“反欧姆”区间, 并在“正欧姆”、“反欧姆”和过渡区间选取 4 组靶电流密度参数沉积 TiN 薄膜。制备过程中, 首先用 Ar^+ 轰击清洗试样表面 10 min, 再预沉积 Ti 过渡层 5 min, 最后沉积 TiN 薄膜, 具体实验参数如表 1 所示。此过程属于反应溅射沉积, 具体反应过程如下^[11]:



收稿日期: 2015-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51271144)

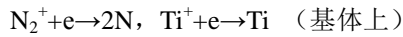
作者简介: 郝娟, 女, 1990 年生, 硕士, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312812, E-mail: haojuan19901207@163.com

表 1 TiN 薄膜制备工艺参数

Table 1 Parameters of TiN film preparation

Sample ID	I_t/A	$I_{td}/A\ cm^{-2}$	U_t/V	P_t/W	$P_d/W\ cm^{-2}$	w/ms	f/Hz	U_s/V	P/Pa	$N_2\ flow/cm^3\ min^{-1}$	$Ar\ flow/cm^3\ min^{-1}$	Time/min
1 [#]	2.5	0.11	445	1112	6.17							
2 [#]	4.5	0.20	500	2250	12.5	5	25	-60	0.5	20	60	120
3 [#]	6.5	0.29	472	3068	17.0							
4 [#]	8.5	0.38	454	3859	21.4							

Annotation: I_t -target current; I_{td} -target current density; U_t -target voltage; P_t -target power; P_d -target power density; w -pulse width; f -frequency; U_s -bias voltage; P -chamber pressure



采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪对薄膜相结构进行分析; 采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面及截面形貌; 采用 X 射线光电子能谱仪对薄膜中 N/Ti 原子比进行测定; 采用 Aligent Technologies Nano Indentor G200 纳米压痕仪测量薄膜的硬度; 采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪测试薄膜的临界载荷并表征其与基体的结合力。

2 结果与分析

2.1 脉冲放电条件下真空腔内伏安特性关系的演变规律

图 1 为脉冲频率为 40 kHz 的电场环境下 Ti 靶放电过程随靶电流密度不断增大的伏安特性曲线。由图可知, 在脉冲电场环境下, 随着靶电流密度的不断升高, 电压先增大后减小, 拐点出现在电流密度接近 $0.2\ A\ cm^{-2}$ 时。说明通过提高靶电流密度的方式可将靶材和真空腔壁之间伏安特性由正欧姆区间引入到反欧姆区间, 实现由依靠 Ar 原子碰撞电离的辉光放电转变为具有碰撞电离加阴极热电子发射两种机制共同作用的微弧放电。这是由于当增大靶电流密度至气体放电伏安特性的反欧姆区, 受 Ar^+ 轰击热积累和电流热效应两种机制共同作用使阴极表面放电整体区域温升迅速并开始大量发射热电子和

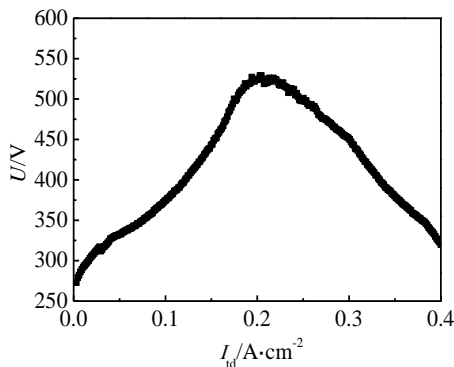


图 1 靶材与真空腔壁之间的伏安特性实测图

Fig.1 Measured drawing of volt-ampere characteristic between the target and the vacuum chamber

靶材原子, 促使镀料粒子离化率有较大程度的提升, 真空腔内离子和电子数量的增大导致真空腔内电导率的提升, 因此, 随着电流密度的提升, 电压开始出现下降趋势。

2.2 正反欧姆区间薄膜晶体结构分析

图 2 给出了不同靶电流密度条件下 TiN 薄膜的 X 射线衍射图谱。与标准图谱 (e) 对比可知, 薄膜仅为 TiN 相结构, 未出现 Ti 和 Ti_2N 的衍射峰, 呈 (200) 择优取向, 并且随着靶电流密度的增大衍射峰强度增强且尖锐化, 结晶效果显著升高。分析其原因为: 随着靶电流密度的增大, 生长的薄膜受到更强的离子轰击作用, 提高了表面原子的活性, 使更多的 Ti 离子和氮结合, 从而提高了薄膜的结晶性; 同时促进了溅射原子在表面的迁移和扩散, 使薄膜中的应力得到有效释放, 导致畸变能降低, 表面能相对较高。由于在面心立方结构 TiN 薄膜中, (200) 面具有最低的表面能, 而 (111) 面具有最低的应变能^[12], 薄膜总是朝降低体系总能量的方向生长, 因此当膜层中内应力较低时, 形成了 (200) 择优生长, 以降低表面能。

2.3 正反欧姆区间薄膜表面及截面形貌分析

图 3 为 TiN 薄膜的表面形貌。从图中可以看出: 薄膜均呈胞状形貌, 根据田颖萍等^[13]的相关研究, TiN 薄膜以 (200) 为主要生长取向时薄膜表面形貌呈胞状形貌, 而以 (111) 为生长取向时呈三角锥形, 这与 XRD 检测

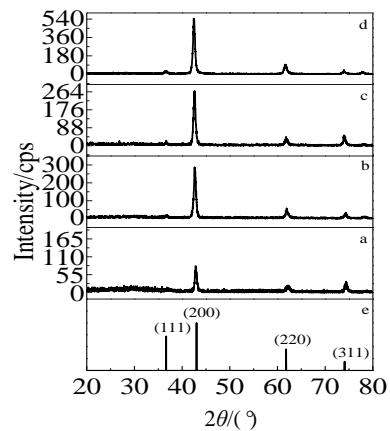


图 2 TiN 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TiN films with different I_{td} : (a) $0.11\ A\ cm^{-2}$, (b) $0.20\ A\ cm^{-2}$, (c) $0.29\ A\ cm^{-2}$, (d) $0.38\ A\ cm^{-2}$, and (e) standard pattern

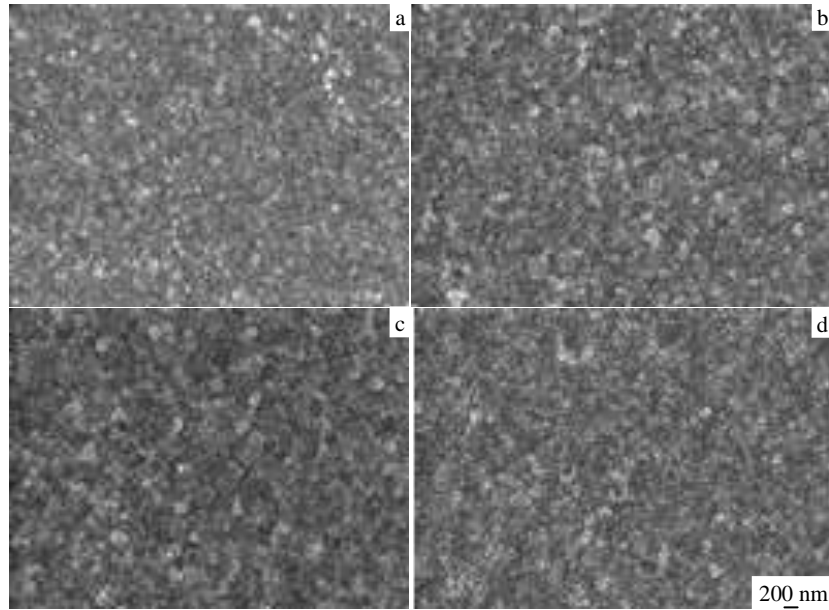


图 3 不同靶电流密度下 TiN 薄膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of TiN films under different target current densities: (a) 0.11 A cm⁻², (b) 0.20 A cm⁻², (c) 0.29 A cm⁻², and (d) 0.38 A cm⁻²

结果一致。随着靶电流密度的增大，表面更加光滑致密，且晶粒尺寸没有显著增大，说明电源的脉冲工作模式对抑制基片升温的作用较为有效。

图 4 为不同靶电流密度下制备的 TiN 薄膜的截面形貌。从图中可以看出，TiN 薄膜均呈排列致密、取向一致的细小柱状组织，柱与柱之间没有明显的空洞缺陷，

而图 4d 中出现柱状晶的生长断裂。说明 I_{td} 大于 0.20 A cm⁻² 的高离化率反欧姆区制备的薄膜具有良好的致密性；且镀料粒子的加速沉积能够起到抑制薄膜柱状晶生长的作用。从图中还可以看出，4a~4d 中薄膜厚度分别为 764.8、1195、1485、1541 nm，通过脉宽与频率可计算出薄膜的有效沉积速率分别为 50.98、79.67、99、102.73

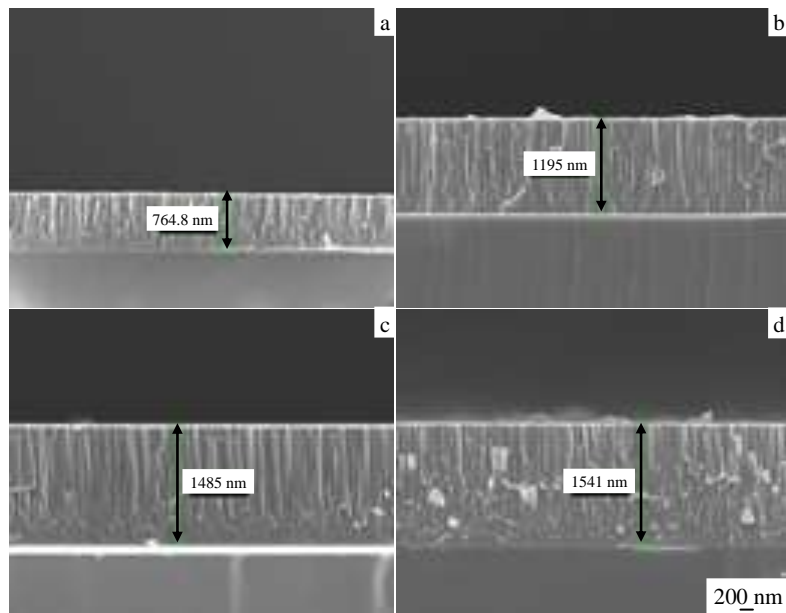


图 4 不同靶电流密度条件下 TiN 薄膜 SEM 截面形貌

Fig.4 SEM images of cross section of TiN films deposited under different target current densities: (a) 0.11 A cm⁻², (b) 0.20 A cm⁻², (c) 0.29 A cm⁻², and (d) 0.38 A cm⁻²

nm/min。因此，随着靶电流密度的升高，薄膜沉积速率显著增大。其原因主要是在反欧姆区间，镀料粒子离子化率得到了大幅度提升。

2.4 正反欧姆区间薄膜显微硬度分析

图 5 所示为不同靶电流密度下 TiN 薄膜的硬度及 N/Ti 原子比测试结果。由图可知，随着靶电流密度的增大，薄膜的硬度由 I_{td} 为 0.11 A cm^{-2} 时的 9.9 GPa 增加到 I_{td} 为 0.38 A cm^{-2} 时的 25.9 GPa 。其原因在于：在相同的 N_2 、Ar 流量以及基底偏压下，当靶电流密度较小时， Ar^+ 轰击靶材强度较弱，溅射出较少的 Ti 原子到达基片沉积，因此薄膜中氮含量偏高，降低了薄膜硬度。随着靶电流密度增大到反欧姆区，受 Ar^+ 轰击和电流热效应的共同作用使靶面微区迅速升温并达到热电子发射温度，使得靶材原子离子化率成倍提高，Ti 原子数量随之升高，使得 N/Ti 原子比更接近标准化学计量比，即 $\text{N/Ti}=1$ 。薄膜中饱和 Ti-N 键更多，缺陷更少，薄膜的硬度更高。同时，随着靶电流密度增加，薄膜的表面覆盖能力、粘附能力以及致密度都有所提高，使得薄膜的性能比较稳定。因此靶电流密度较大的反欧姆区间有利于改善 TiN 薄膜的硬度。

2.5 正反欧姆区间薄膜膜基结合强度分析

图 6 为 TiN 薄膜临界载荷测试结果。可以看出，薄膜的临界载荷随着靶电流密度的增大而不断提高，在 I_{td} 小于 0.20 A cm^{-2} 的正欧姆区，薄膜的临界载荷处于较小状态（小于 5 N ）；而在 I_{td} 大于 0.20 A cm^{-2} 的反欧姆区，薄膜的临界载荷增大到 $I_{td}=0.38 \text{ A cm}^{-2}$ 时的 18 N 。说明反欧姆区有利于改善薄膜的膜/基结合强度。其原因是：由于基片与靶材放置角度成 90° ，当 I_{td} 较小时镀料粒子以低能中性原子为主，在沉积过程中，其扩散能力有限，沿直线飞行的特性使入射原子易被先前沉积的原子团所产生的阴影遮蔽（即“阴影效应”^[14]），导致薄膜中大量微空洞的出现，降低了薄膜的致密度和膜基结合强度。但当 I_{td} 大于 0.20 A cm^{-2} 时，随着离子化率的显著提升，镀

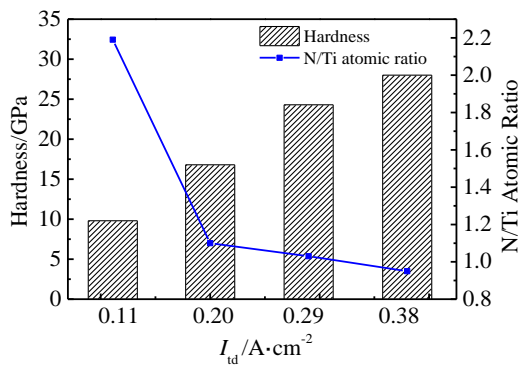


图 5 不同靶电流密度下 TiN 薄膜硬度及 N/Ti 原子比

Fig.5 Hardness and N/Ti atomic ratio of TiN films under different target current densities

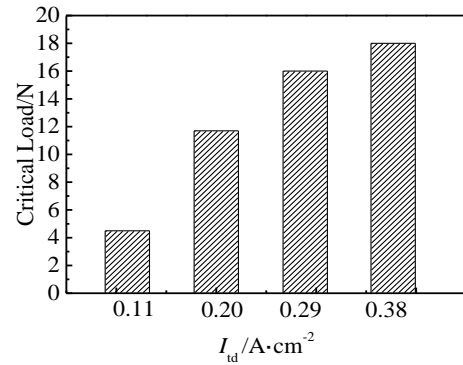


图 6 不同靶电流密度下 TiN 薄膜的临界载荷

Fig.6 Critical load of TiN films under different target current densities

料离子受偏压电场作用加速沉积到基体后具有较大的表面扩散能，能够克服阴影效应形成结构致密的薄膜，从而提高膜/基结合强度。

3 结论

1) 薄膜的相结构由 TiN 单相组成，在 (200) 面有较强的择优取向，且随着靶电流密度的增大，衍射峰强度增强，晶化程度显著升高；薄膜表面更加致密光滑且晶粒尺寸未明显增大。

2) 随着靶电流密度的增大，受 Ar^+ 轰击及电流热效应共同作用，靶材表面微区电子大量热发射，使镀料粒子离子化率得到大幅度提升，薄膜沉积速率显著提高。

3) 薄膜的硬度由正欧姆区 I_{td} 为 0.11 A cm^{-2} 的 9.9 GPa 增加到反欧姆区 I_{td} 为 0.38 A cm^{-2} 的 25.8 GPa ；同时膜/基临界载荷由 4.5 N 增至 18 N 。

参考文献 References

[1] Hu Min(胡敏), Liu Ying(刘莹), Lai Zhenquan(赖珍荃) *et al.* *Functional Materials*(功能材料)[J], 2009, 40(9): 1465

[2] Li Mingxi, Cai Fei, Zhang Shihong. *Current Applied Physics*[J], 2013, 13: 1470

[3] Christou C, Barber Z H, Vac J. *Science Technology*[J], 2000, A80: 2897

[4] Ricard A, Nouvellon C, Konstantinidis S *et al.* *Science Technology* [J], 2002, A20: 1488

[5] Konstantinidis S, Ricard A, Ganciu M *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2004, 95(5): 2900

[6] Lin J, Mishra B, Moore J *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2007, 201: 6960

[7] Dai Dahuang(戴达煌), Zhou Kesong(周克菘). *Modern Material Surface Technology & Science*(现代材料表面技术科学)[M].

- Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 474
- [8] Lin J, Moore J J, Mishra B *et al.* *Surface & Coatings Technology* [J], 2007, 201: 4641
- [9] Lin J, Wu Z L, Zhang X H *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2009, 517: 1888
- [10] Audronis M, Kelly P J, Arnell R D *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 200: 1617
- [11] Yeh Tung-Sheng, Wu Jenn-Ming, Hu Long-Jang. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(21): 7294
- [12] Wang Zhenyu(王振玉), Zhang Dong(张栋), Ke Peiling(柯培玲) *et al.* *Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2014, 34(3): 258
- [13] Tian Yingping(田颖萍), Fan Hongyuan(范洪远), Cheng Jingwen(成靖文). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2012, 41(3): 20
- [14] Tang Weizhong(唐伟忠). *The Preparation Principle, Technology and Application, Second Edition*(薄膜材料制备原理、技术及应用, 第2版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 184

Influence of Volt-Ampere Characteristics in Positive-Ohm and Anti-Ohm Sections on Microstructure and Properties of TiN Films

Hao Juan, Jiang Bailing, Yang Chao, Feng Lin, Zhang Tonghui

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The Volt-ampere characteristics of gas discharge was introduced from positive-Ohm section of magnetron sputtering ion plating into anti-Ohm section using a pulse mode and TiN films were deposited under different target current densities. The influences of Volt-ampere characteristics in positive-Ohm and anti-Ohm sections on the microstructure and properties of the films were studied. The results indicate that in the anti-Ohm section with target current density (I_{td}) more than 0.20 A cm^{-2} , the films have good surface quality and density degree. In addition, the hardness and membrane-substrate binding strength are upgraded from 9.9 GPa, 4.5 N in positive-Ohm section ($I_{td}=0.11 \text{ A cm}^{-2}$) to 25.8 GPa, 18 N in anti-Ohm section ($I_{td}=0.38 \text{ A cm}^{-2}$), respectively.

Key words: anti-ohm section; target current density; TiN films; ionization rate

Corresponding author: Jiang Bailing, Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: jiangbail@vip.163.com