

氮氩流量比对磁控溅射 TiN 薄膜生长织构的影响

田颖萍, 范洪远, 成靖文

(四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065)

[摘要] 采用直流反应磁控溅射法,通过控制氮氩流量比,在 Si(111)衬底上沉积了 TiN 薄膜,并用织构系数来量化 TiN 薄膜的生长取向。对 TiN 薄膜的织构、物相组成、形貌进行表征,分析了溅射沉积过程中氮氩流量比对 TiN 薄膜生长织构的影响,同时还分析了不同织构薄膜的表面及截面形貌。结果表明:氮氩流量比低于 1:30 时,薄膜的织构由(200)转变为(111),同时还出现了 $TiN_{0.61}$ 相;(111)织构的薄膜表面均匀,致密性好,粗糙度小,以氮氩流量比为 1:60 时所得织构系数为 1.63 的(111)薄膜最好。

[关键词] 氮氩气压比;氮化钛薄膜;织构;磁控溅射

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0019-03

Effect of N_2/Ar Flow Ratio on Orientation of TiN Thin Films

TIAN Ying-ping, FAN Hong-yuan, CHENG Jing-wen

(Department of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

[Abstract] TiN thin films were deposited on Si (111) substrates under different N_2/Ar flow ratio by DC reactive magnetron sputtering method, in order to quantify the growth orientation of TiN film. The orientation, phase structures, morphology of TiN thin films were characterized. The effect of N_2/Ar air pressure on orientation of TiN thin films was investigated, and the relations between TC and thin films morphology were analyzed. The results show that when the N_2/Ar air pressure is less than 1:30, the phase structure evolves from the orientation (200) to (111). (111) structural surface of thin film uniformity, denser and roughness smaller, film-substrates combined with better, and the best one is the 1.63 orientation film when the N_2/Ar flow ratio is 1:60.

[Key words] N_2/Ar air pressure; TiN thin films; orientation; magnetron sputtering

近年来, TiN 薄膜以其高硬度,优异的耐热、耐磨、耐腐蚀性,较高的化学及热力学稳定性,特殊的机械性能以及显著的金属特性,在工业领域中得到了广泛应用^[1]。以高速、低温为主要优点的磁控溅射技术被广泛应用于镀层制备^[2],其镀膜层与基材的结合力强,膜层致密、均匀,特别是用于制备 TiN 薄膜。已有的研究发现,氮流量、靶功率、负偏压、溅射气压、衬底温度等工艺参数对薄膜性能有着很大影响,其中 N_2/Ar 气体流量比起着关键性作用^[2-3]。

刘倩等^[3]研究了 Ar/N_2 流量比对薄膜的影响,发现当 Ar/N_2 流量比为 15:1 时, TiN(200)择优取向最强,薄膜表面最为平滑致密,粗糙度最小。Petrov 等^[4]认为,在 N_2 流量占 4% 的反应偏压磁控溅射沉积

TiN 薄膜中, Ar^+ 占有所有离化态粒子(Ti^+ , Ar^{2+} , N^{2+} , N^+)成分的 95%, 薄膜生长时,影响表面层膜微结构的主要因素是 Ar^+ 碰撞。张栋等^[5]采用反应磁控溅射法制备 TiN 薄膜,发现随偏压增加,薄膜由(111)晶相择优生长转变为(200)晶相的择优生长,(200)晶相薄膜比(111)晶相薄膜具有更佳的力学性能。虽然氮氩流量比对磁控溅射 TiN 薄膜微观织构形貌的影响的相关研究并不少,但是对于其作用机理的研究还不够深入,也很少有通过织构系数来量化 TiN 薄膜生长取向的研究。为此,笔者运用直流反应磁控溅射法,通过控制氮气流量,在 Si 衬底上制备 TiN 薄膜,研究氮氩流量比对薄膜织构的影响,以及织构和表面、截面形貌的关系。

[收稿日期] 2011-12-31; **[修回日期]** 2012-02-22

[基金项目] 国家自然科学基金项目(50874076);科技人员服务企业行动项目(2009GJF0003)

[作者简介] 田颖萍(1988—),女,甘肃平凉人,硕士生,主攻表面工程物理气相沉积。

[通信作者] 范洪远(1962—),男,四川南部人,博士,教授,主要研究方向为材料表面处理。

1 实验

在 QX-500 型三靶共溅真空镀膜机上,以纯度为 99.99% 的金属 Ti 靶为溅射靶材,纯度为 99.99% 的 Ar 气作为工作气体,纯度为 99.99% 的 N₂ 作为反应气体,采用直流反应磁控溅射制备方法,通过改变氮气流量来控制溅射气压,在 Si(111) 基底表面沉积 TiN 薄膜。沉积前,基体先进行抛光,再先后经丙酮、无水乙醇超声清洗各 5 min,烘干后装入真空室。背底真空 8×10^{-3} Pa,工作真空 0.2 Pa,电压为 380 V,溅射时间 120 min, N₂/Ar 流量比见表 1。

表 1 TiN 薄膜沉积工艺参数

Tab.1 Deposition process parameters of TiN films

实验 编号	流量(标准状态下)/(mL · min ⁻¹)		N ₂ /Ar 流量比
	Ar	N ₂	
1	12	2.4	1 : 5
2	12	1.2	1 : 10
3	12	0.8	1 : 15
4	12	0.4	1 : 30
5	12	0.2	1 : 60

采用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-1000 型 X 射线衍射仪,对 TiN 薄膜的物相组成和生长取向等进行分析。因为检测的薄膜膜厚只有 2~3 μm,大角度 X 射线衍射易被穿透,所以采用低角度衍射。工作条件为:Cu Kα,管电压 35 kV,管电流 25 mA,扫描步长为 0.03°,扫描范围 20°~100°。采用日本电子公司生产的 JSM-5900 扫描电子显微镜(SEM)分析表面和断面形貌,加速电压为 20 kV。

2 结果及讨论

2.1 薄膜的织构及物相成分分析

5 种不同 N₂/Ar 流量比下制备的 TiN 薄膜的衍射谱如图 1 所示。由图 1 可见,TiN 的衍射谱中几乎

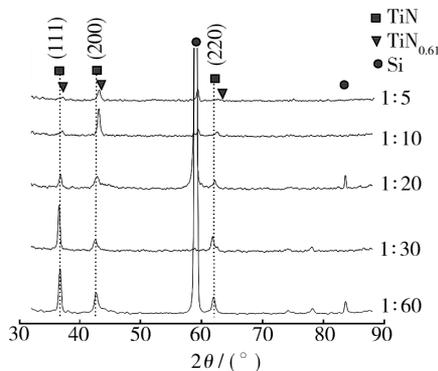


图 1 TiN 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of TiN films

都出现了(111),(200)和(222)衍射峰。在氮氩流量比为 1 : 60 和 1 : 30 的衍射谱中,TiN 的(111)衍射峰非常强,而(200)衍射峰非常弱;在氮氩流量比为 1 : 15 的衍射谱中,TiN 薄膜(111)和(200)的衍射峰都不强烈;而氮氩流量比为 1 : 10 时,(200)的衍射峰相对来说较强。随着氮氩流量比逐渐减小,TiN(111)衍射峰的强度大幅度增加,而 TiN(200)衍射峰的强度逐渐减小,说明薄膜织构由(200)转变为(111)。

XRD 衍射谱图不能量化 TiN 薄膜的生长取向程度,为此,笔者用织构系数(TC)表征薄膜的晶面择优取向程度,其计算公式如下^[6]:

$$TC = \frac{I_{hkl}/I_{ohkl}}{\frac{1}{n} \sum^n (I_{hkl}/I_{ohkl})} \quad (1)$$

式中: I_{hkl} 为测出的衍射峰相对强度; I_{ohkl} 为 PDF 卡片的标准衍射峰强度; n 为计算的衍射峰个数。但是由于薄膜太薄(只有 2~3 μm),导致其被 X 射线衍射穿透,而使图谱中大角度峰比小角度峰弱,为此引入了修正系数 t_{hkl} ,见表 2。

表 2 修正系数 t_{hkl}

Tab.2 Orientation correction coefficient t_{hkl}

晶面指数	(111)	(200)	(220)	(311)	(422)
t_{hkl}	1	1.13	1.6	1.88	2.48

则 TC 的计算公式随之修正为:

$$TC = \frac{t_{hkl} I_{hkl}/I_{ohkl}}{\frac{1}{n} \sum^n t_{hkl} (I_{hkl}/I_{ohkl})} \quad (2)$$

如图 1 所示,在 X 射线衍射谱中,TiN 薄膜的其它峰很弱,只有(111)和(200)织构的峰比较强烈,因此只考虑了这两个峰 TC 的变化情况。利用上式计算的结果见表 3。

表 3 不同氮氩流量比下的 TiN 薄膜的织构系数

Tab.3 TC of TiN films at various N₂/Ar flow ratio

试样 编号	氮氩 流量比	TC	
		(111)	(200)
1	1 : 5	0.96	1.04
2	1 : 10	0.83	1.17
3	1 : 15	1.19	0.81
4	1 : 30	1.54	0.46
5	1 : 60	1.63	0.37

织构分析结果表明,3—5 号试样出现了(111)织构,并且随着氮分压的逐渐减小,(111)织构现象逐渐增强,这种趋势与 TiN 的 XRD 衍射谱是一致的。

对于 TiN 薄膜随氮氩流量比不同而取向发生变化,根据 Wulff 理论,能够显著降低总表面能的那些高表面能晶面将优先生长,并逐渐被掩盖,从而露出表面

能最低的晶面与膜面平行^[2]。而有研究表明^[7], (111) 晶面是 TiN 晶体最小应变能晶面, (200) 为其最小表面能晶面, TiN 薄膜的结晶取向取决于最小应变能和最小表面能的竞争。当氮氩流量比较大时, Ti 原子碰撞的几率增大, Ti 原子在膜表面的迁移率降低, 使薄膜的沉积速率降低, 因此使表面原子可以充分扩散、迁移至表面能最低的位置, 即沿(200)最小表面能晶面方向生长, 薄膜以(200)为择优取向^[8]。而当氮氩流量比较小, 即氮气流量较低时, 溅射出来的 Ti 原子碰撞和背散射的几率减少, 原子在涂层表面的扩散时间减少, 扩散能力降低, 涂层的沉积速率变高, 致使薄膜应力增大。根据薄膜能量最小化理论, 当薄膜应力较大时, 弹性应变能成为决定薄膜能量的最重要因素, 此时, TiN 薄膜以应变能最小的晶面(111)为结构。薄膜为(111)结构的另一个原因是, 晶面在 Si(111)衬底上外延生长, 而且在形核阶段就已经形成, 当薄膜在衬底 Si 表面上形成晶核生长时, 其位向受到基底晶格或界面能作用的较强约束, 这时衬底的组织决定了薄膜外延晶核生成起始位向的组织, 所以 TiN 薄膜出现了和衬底 Si 相同的(111)组织。

此外, 氮、钛原子除了以 1:1 生成 TiN 外, 在氮氩流量比为 1:30 和 1:15 的试样中还出现了以原子比 1:0.61 结合的 TiN_{0.61}, 与 TiN 的衍射谱非常接近, 有些衍射峰还互相干涉。这是因为氮氩流量比为 1:30 和 1:15 时, 氮流量偏低, 使真空室内气压较低, 钛靶的溅射率增加而使钛膜层相组成朝着贫氮相及其含量减少的方向发展, 即 TiN → Ti₂N + TiN → α-Ti + Ti₂N → α-Ti, 从而出现了 TiN_{0.61}。

2.2 不同组织薄膜的表面及截面形貌分析

图 2 为不同组织的 TiN 薄膜的表面 SEM 形貌, 可见, 组织为(200)的薄膜表面孔隙比较大, 均匀性较

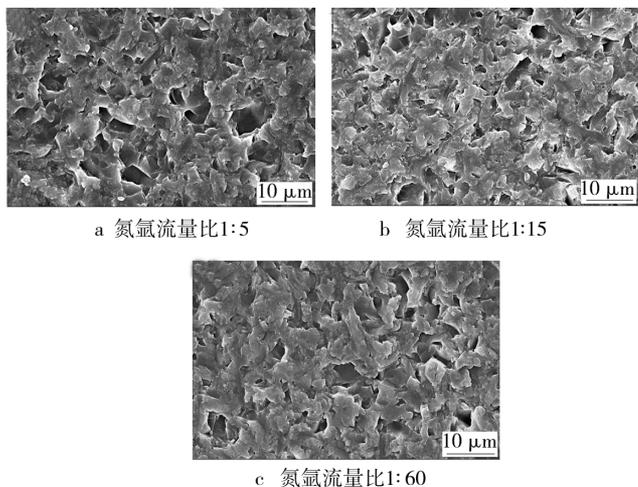


图 2 TiN 薄膜的表面 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of TiN films

差, 同时表面较粗糙。在组织由(200)转变为(111)的过程中, 薄膜表面逐渐变得均匀, 孔隙变少, 表面粗糙度变小。其中, 组织系数为 1.63, 具有强烈(111)组织的薄膜表面质量最好。

图 3 为不同组织的 TiN 薄膜的截面 SEM 形貌。如箭头所示, 组织为(200)的薄膜的自然截面相对(111)的薄膜来说比较脆, 在折断的时候, 脆性断裂截面比较明显, 与基体结合差; 而组织系数为 1.63 的(111)组织薄膜的断口、致密, 韧性较好, 与基体结合良好, 不易脱落。

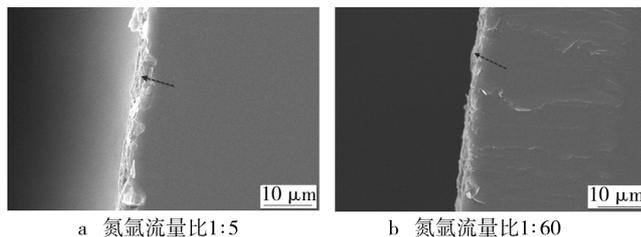


图 3 TiN 薄膜的截面 SEM 形貌
Fig. 3 SEM images of TiN films interfaces

一般认为, 具有强烈 TiN(111)组织的薄膜表面均匀、致密, 与基体有较高的结合强度^[5,9]。在薄膜沉积过程中, (200)组织的薄膜表面会出现高密度的缺陷, 如空位、间隙原子、位错等。因为制备(200)组织薄膜的氮氩流量比较大, 氮气流量增加而使整体气压比较高, 则 Ti 原子碰撞的几率增大, 碰撞后平均动能减小, 使得 Ti 原子在膜表面的迁移率降低^[10]; 同时它的倾斜速度分量增加, 使得 Ti 原子进入膜层低谷处的几率减小。这两个因素都有利于减少组分原子的扩散, 并促进膜层的岛状生长, 从而使薄膜表面粗糙度增加, 膜层变得疏松。而(111)组织的薄膜表面均匀, 孔隙少, 表面粗糙度小。因为制备(111)组织薄膜的氮氩流量比较小, 氮气流量减小, 致使真空室内整体气压下降, 溅射出来的 Ti 原子碰撞的几率减少, 背散射的几率也减少, 如果这些 Ti 粒子不能及时与氮键结合或者发生二次溅射, 将直接沉积到基体表面, 使得薄膜表面粗糙度减小, 致密性增加。

在生长阶段出现组织, 通常是在基体表面先形成许多无序取向的小晶粒, 其中一些具有某种取向的晶粒比其它晶粒生长快, 这种取向的晶粒存在某一指数晶面, 近乎平行于基体表面。由于工作气体压强对电子和气体分子, 以及对靶材原子与气体分子的碰撞几率有一定影响^[11], 这些晶粒多垂直基面生长, 同时向侧面生长, 最后相互接触形成一层表面。如果在基体表面形成许多细小晶粒, 其中就会有具有择优生长的取向, 而且周围晶粒会阻碍它的侧向生长, 这样就有可能形成细而密的柱状晶^[5]。

式中： I_e 是发射电流； V_f 是器件阴极电压； A 是电子发射区域的面积； ϕ 是发射材料（碳钛颗粒膜）的功函数； β 是发射体的几何增强因子； d 是缝隙宽度。由图 9 中的线性曲线，根据 F-N 理论公式，可以认为电子发射器件是场发射。

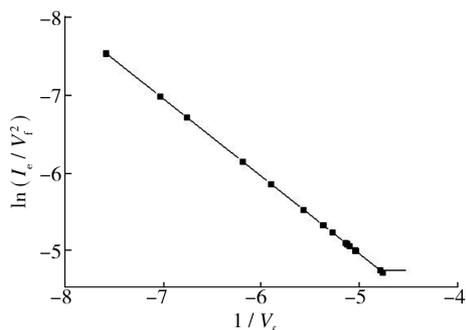


图 9 I_e-V_f 特性曲线
Fig. 9 I_e-V_f characteristic curve

3 结论

使用碳钛颗粒膜作为 SED 发射阴极材料，制作了

（上接第 21 页）

在 TiN 薄膜柱状晶生长的过程中存在晶粒竞争生长，对于(200)取向的薄膜，薄膜沉积过程中氮气流量较高，表面原子的扩散能力强，涂层沿表面生长的速率快，所以形成了由等轴晶组成的非柱状结构，这种非柱状组织的晶粒密度较低，结合较弱，容易发生断裂。而(111)取向的薄膜，由于沉积时氮气分压比较小，使涂层的沉积速率较高，原子扩散能力较低，致使薄膜垂直于表面生长的速率高于沿平面生长的速率，在晶粒竞争生长下形成了垂直于表面的柱状结构，相对来说，薄膜与基体结合好，不易脱落。

3 结论

1) 采用直流反应磁控溅射法制备 TiN 薄膜，当氮氩流量比低于 1:30 时，薄膜(111)织构强烈，而大于 1:30 时，薄膜(200)织构强烈。同时，出现了 Ti、N 原子以 1:1 结合的 TiN 和以 1:0.61 结合的 $TiN_{0.61}$ 两相。

2) (111)织构的薄膜表面均匀，孔隙少，表面粗糙度小，且断口致密。

[参 考 文 献]

[1] 胡敏,刘莹,赖珍荃,等. 磁控溅射制备 TiN 薄膜影响因素的研究[J]. 功能材料,2009,40(9):1465-1467.
[2] 田跃生. 磁控溅射镀层的微观组织结构研究[J]. 表面

发射阵列。在阳极电压为 100 V，等幅三角波幅值为 17 V 的条件下，观察到了发射电流，在幅值为 29 V 时，发射电流最为稳定，发射率较高。最大发射电流达到了 7.2 μA ，发射率为 0.094 3%。根据 F-N 理论，所得 I_e-V_f 特性曲线显示电子发射器件是场发射。

[参 考 文 献]

[1] 薛红,李宇宙,郭太良,等. 表面传导电子发射显示器发展综述[J]. 光学仪器,2006,28(2):93-96.
[2] 孙宏博,吴胜利. 磁控溅射法制作表面传导电子发射显示器[J]. 真空电子技术,2008(2):500-503.
[3] 吴凯,李德杰. 一种新型的表面传导电子发射阴极[J]. 真空科学与技术学报,2006,26(5):336-342.
[4] 王辉,孟令国,张玉娟,等. SED 电形成过程瞬态响应测量电路[J]. 信息终端显示,2009,33(8):33-35.
[5] LIANG H F,LIU C L,LIANG Z H,et al. Electron Emission Characteristics of Al-AlN Granular Films[J]. Applied Surface Science,2008,254:6922-6927.
[6] 技术,2011,40(2):41-42.
[3] 刘倩,刘莹,朱秀榕,等. 氩气与氮气流量比对磁控溅射法制备 TiN 薄膜的影响[J]. 机械工程材料,2009,33(3):8-11.
[4] PETROV I,HULTMAN L,SUNDRGREN J E,et al. Polycrystalline TiN Films Deposited by Reactive Bias Magnetron Sputtering: Effects of Ion Bombardment on Resputtering Rates, Film Composition, and Microstructure [J]. Vac Sci Technol,1992,A10(2):265-272.
[5] 张栋,孙丽丽,汪爱英. 偏压对反应磁控溅射 TiN 薄膜结构以及性能的影响[J]. 真空,2011,48(5):55-57.
[6] 张纯迟,伟忠. 氮化钛镀层的织构研究[J]. 真空科学与技术,1987,7(2):120-125.
[7] JOSHUA P,ZEVIN L Z, LUNGO S, et al. Reactive-sputter-deposited TiN Films on Glass Substrates [J]. Thin Solid Films,1991,197(1/2):117-128.
[8] 黄若轩,孙鹏,朱芳萍,等. 氮气流量对磁控溅射 ZrN 纳米涂层结构及硬度的影响[J]. 西安交通大学学报,2011,45(1):137-140.
[9] PATSALAS P, LOGOTHETIDIS S. In-situ Monitoring of the Electronic Properties and Growth Evolution of TiN Films [J]. Surf Coat Technol,2004 (180/181):421-424.
[10] 周兰英,杨健,贾庆莲. TiN 涂层微观组织结构与表面性能的研究[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(1):80-82.
[11] 李海凤,牛玉超,苏超,等. 工艺参数对直流磁控溅射膜沉积的影响[J]. 表面技术,2009,38(5):67-70.