

中频对靶磁控溅射合成 TiN/Ti 多层膜*

于翔 王成彪

(中国地质大学表面工程研究所, 北京 100083)

刘阳 于德洋

(北京实力源科技有限公司, 北京 100072)

摘要 利用新型中频对靶磁控溅射技术合成了一系列 TiN/Ti 多层膜. 考察了不同 Ti 间隔层对多层膜硬度和结合力的影响, 分析了膜表面大颗粒和坑的形成机理; 利用正交实验法和方差分析探讨了靶电流、气体压力和基体偏压对薄膜表面缺陷密度的影响, 对工艺参数进行了优化. 结果表明, 靶电流对缺陷密度的影响最大, 气体压力次之, 基体偏压对缺陷密度影响最小; 当靶电流 $I=20$ A、气体压力 $p_{(Ar+N_2)}=0.31$ Pa、基体偏压 $V_{bias}=-160$ — -300 V 和 Ti 间隔层厚度 $x=0.12$ μm 时, 制备出硬度 $HV_{0.2N}=2250$ 、膜间结合力 (临界载荷) $L_c=48$ N 和表面缺陷密度 $\rho_s=58$ mm^{-2} 的高质量 TiN/Ti 多层膜.

关键词 TiN/Ti 多层膜, 磁控溅射, 力学性能, 表面缺陷

中图分类号 O484.5, TG111.2 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2006)06-0662-05

TiN/Ti MULTILAYER FILMS SYNTHESIZED BY MID-FREQUENCY DUAL-MAGNETRON SPUTTERING

YU Xiang, WANG Chengbiao

Institute of Surface Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083

LIU Yang, YU Deyang

Beijing Powertech Co. Ltd., Beijing 100072

Correspondent: YU Xiang, Tel: (010)82321883, Fax: (010)82321883,

E-mail: yuxiang690625@yahoo.com.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50475057) and Open Research

Foundation (200502) of National Professional Laboratory of Scientific Drilling of

China University of Geosciences (Beijing)

Manuscript received 2005-09-23, in revised form 2006-01-18

ABSTRACT A series of Ti-based multilayered films were deposited using a new mid-frequency dual-magnetron sputtering system. The influences of Ti buffer layer on the film hardness and adhesion were investigated. The forming mechanism of macro-particles and caves was analyzed, and then the orthogonal design and variance analysis were used to discuss the influences of the target currents, the pressures of working gases and the substrate bias voltages on the densities of the surface defects, and the process parameters were optimized accordingly. The results show that the target current has the most important influence on the defect density, and the effects of the pressures and the substrate bias voltages decrease in turn; in the condition of the target current of 20 A, the gases pressure of 0.31 Pa, the bias voltages in a range of -160 — -300 V and the thickness of Ti buffer layers, $x=0.12$ μm , the high-quality TiN/Ti multilayer film is obtained, whose Vickers microhardness $HV_{0.2N}$ is 2250, film-substrate adhesion (critical load L_c) is 48 N, and surface defect density is 58 mm^{-2} .

KEY WORDS TiN/Ti multilayer film, magnetron sputtering, mechanical property, surface defect

由于具有高熔点、高硬度和良好热传导率的特性, TiN 薄膜得到了广泛的研究并成功用于刀具、模具耐磨

保护涂层和装饰涂层^[1]. 然而, 随着工程技术的迅速发展, 对 TiN 薄膜的质量亦提出了越来越高的要求, 迫切需要进行进一步改善薄膜的性能. 由于可在较低压力下以高速率沉积薄膜, 磁控溅射技术逐步得到人们的重视. 在反应磁控溅射 TiN 薄膜期间, 遇到的主要问题是薄膜和基体间的结合力差、表面缺陷严重、靶中毒和重复性不佳^[2,3]. 为此人们尝试采用等离子体磁控溅射技术以克服这些不足, 通过靶电流控制法、(20—250 kHz) 中频脉冲技术和封闭

* 国家自然科学基金项目 50475057 和中国地质大学 (北京) 科学钻探国家专业实验室开放研究基金项目 200502 资助
收到初稿日期: 2005-09-23, 收到修改稿日期: 2006-01-18
作者简介: 于翔, 男, 1969 年生, 博士生

场非平衡磁控溅射 (closed field unbalanced magnetron sputtering) 等可提高磁控溅射工艺稳定性和薄膜质量 [4].

在摩擦学应用中, 膜基结合力是考察 TiN 薄膜性能的一个重要参数, 因为结合力与用于苛刻工况中工件 (刀具和模具等) 的使用寿命密切相关. 常用方法是在沉积 TiN 膜前沉积 Ti 附着层. 然而, 在这种情况下, 由于施加载荷会直接传导至低硬度 Ti 附着层, TiN 膜易于在较大载荷下发生剥离和 / 或破裂 [5]. 需要面对的另一个问题是液滴和坑组成的表面缺陷. 在光学和微电子领域应用中, 由于成膜颗粒污染物可能变为光散射中心或引起电气故障, 表面缺陷严重的薄膜受到了相当限制 [6]. 为此, 本工作通过调节中频对靶磁控溅射工艺参数, 如溅射气体压力、脉冲基体负偏压和靶电流, 来改善 Ti 基膜结合力和降低膜表面缺陷密度; 初步考察了中频对靶磁控溅射工艺、薄膜结构及其性能之间的关系, 为高质量 TiN 膜制备及性能研究提供实验依据.

1 实验方法

如图 1 所示, 在 SP1111 镀膜机 (北京实力源科技有限公司制造) 中放置了 4 对磁控溅射靶. 利用 4 台 40 kHz 中频双极脉冲电源分别控制每对磁控溅射靶操作. 采用恒流模式, 即靶电流设置为恒定值, 如将靶电流分别设置为 12, 16 和 20 A. 利用单级脉冲 DC 电源控制基体负偏压和基体偏流, 在 Ar 离子清洗和 Ti 离子刻蚀期间占空比为 50% 和 15%, 在沉积期间占空比为 70%. 8 个钛靶规格均为 915 mm×84 mm×8 mm, 纯度为 99.99%. 氮气通过 Hall 离子源孔面向工件喷出, 得到高离化率氮离子. 氩气通过磁控靶直接加入, 以增强溅射效力.

基材采用 9CrAl4V 不锈钢和 Si(100) 片, Si 片用于 Auger 测试, 不锈钢基材用于其它测试. 将基材装入丙酮容器中超声波清洗 20 min, 接着以干燥氮气吹干, 置于真空室中待沉积. 以分子泵抽至 5.0×10^{-3} Pa 后, 将真空室温度升至 250 °C. 在 -400 V 偏压和 3.0 Pa 压力条件下, 利用 Ar 离子轰击 30 min, 进一步清洗基材表

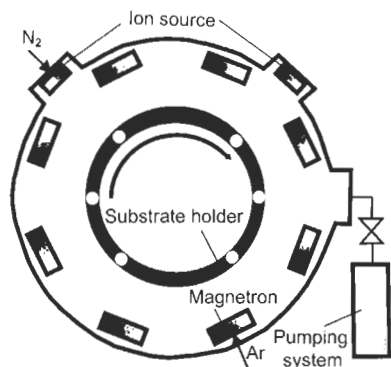


图 1 SP1111 镀膜机的横截面示意图

Fig.1 Schematic diagram of cross section of coating system SP1111

面. 利用 PLC(可编程控制器) 设置工艺参数. 在 0.3 Pa 氩气气氛中启动 Ti 靶, 在 -800 V 偏压下离子刻蚀基材 5 min 后周期地沉积 Ti 间隔层和 TiN 层. 如在 -300 V 偏压下沉积 5 min Ti 附着层; 然后通入氮气沉积 30 min TiN 层. 沉积过程包含 7 个序, 基体负偏压以每序约 20 V 逐步递减. 沉积 TiN 层时, N₂ 流量以 0.33—1.00—0.33 mL/s 周期加入. 为了考察 Ti 间隔层厚度对 Ti 基膜力学性能的影响, 周期性地调节 N₂ 流量和改变 Ti 间隔层沉积时间, 如分别设置为 0, 5, 10, 15 和 20 min, 得到不同厚度的 Ti 间隔层. 采用正交实验和方差分析法, 考察了靶电流、基体负偏压和气体压力对薄膜表面缺陷密度的影响, 并对工艺参数进行了优化.

表 1 列出了采用 L₉(3⁴) 正交实验法制备 9 种薄膜试样的正交实验、方差分析数据和薄膜表面缺陷密度值. 表中 Y_i 表示第 i 个薄膜试样的表面缺陷密度值. 选取靶电流 (target current)、基体偏压 (bias voltage) 和气体压力 (P_(Ar+N₂)) 作为 3 个因素; C 列为空列, 作为误差列用于检验其它因素的显著性. 每个因素选取 3 个水平 (I, II, III): 靶电流 I 的 3 个水平分别为 12, 16 和 20 A; 偏压 V_{bias} 的 3 个水平分别为 0—-140, -160—-300 和 -320—-460 V; 气体压力 P_(Ar+N₂) 的 3 个水平分别为 0.31, 0.32 和 0.33 Pa. 表中, I_j 表示正交表中 3 个因素和误差因子第 1 水平所对应指标之和 (下标 j=1, 2, 3, 4 分别表示 3 个因素和误差因子 C); II_j 表示 3 个因素和误差因子的第 2 水平所对应指标之和; III_j 表示 3 个因素和误差因子的第 3 水平所对应指标之和. 表中, S 表示各因素的平均偏差平方和, F 表示因素水平改变引起的平均偏差平方和与误差因子平均偏差平方和的比值.

采用光干涉显微镜测量 Ti 基膜厚度. 采用 Auger 电子谱仪 (AES) 分析薄膜元素成分的深度剖面. 采用硬度和划痕仪分别测量薄膜硬度和结合力. 采用光学显微镜初步观察薄膜表面缺陷, 放大倍数选择 160 和 640 倍, 两个相应观测面积分别为 450×600 和 113×150 μm. 在光学显微镜下观测薄膜形貌, 记录表面缺陷情况, 缺陷密度和尺寸偏差为 5%. 采用带有能谱的扫描电子显微镜 (EDS-SEM) 分析薄膜表面形貌和组成.

2 实验结果和讨论

2.1 TiN/Ti 多层膜的结构和组成

为在保持 TiN 膜硬度的同时改善薄膜结合力, 通过周期性调节 N₂ 流量和改变 Ti 层沉积时间, 合成了具有 Ti-TiN-Ti-TiN 结构的不同层厚的 TiN/Ti 多层膜, 其它沉积参数为: I_{target}=20 A, V_{bias}=-160—-300 V 和 P_(Ar+N₂)=0.31 Pa. 镀膜过程中, 沉积 Ti 附着层和间隔层期间仅通入氩气; 沉积 TiN 层期间通入 Ar 和 N₂, Ar+N₂ 压力不超过 0.34 Pa, 以减轻靶中毒. 根据经验, 以梯度过渡方式施加脉冲基体负偏压, 可以增强薄膜结合力和致密度. 通过多次厚度测量结果, 计算出 Ti 层和 TiN

表 1 $L_9(3^4)$ 正交实验结果和方差分析
Table 1 Results and analyses of orthogonal testing and variance analysis of $L_9(3^4)$

Item	Factor			Deviation line C	Surface defect density Y_i, mm^{-2} ($i=1, 2, \dots, 9$)	
	Target current	Bias voltage	$P(\text{Ar}+\text{N}_2)$			
Level I	12 A	0— -140 V	0.31 Pa			
Level II	16 A	-160— -300 V	0.32 Pa			
Level III	20 A	-320— -460 V	0.33 Pa			
Sample No.	1	I	I	I	338	
	2	I	II	II	336	
	3	I	III	III	357	
	4	II	I	III	289	
	5	II	II	III	317	
	6	II	III	I	224	
	7	III	II	III	146	
	8	III	I	I	58	
	9	III	III	II	84	
Analyses of orthogonal testing						
Sum of factors	I_j	1031	773	620	739	($j=1, 2, 3, 4$)
	II_j	830	711	707	706	
	III_j	288	665	820	704	
Variance analysis						
Sum	S_j	98468	1958	5749	257	$\left(S_j = \frac{I_j^2 + II_j^2 + III_j^2}{3} - \frac{(\sum_{i=1}^9 Y_i)^2}{9} \right)$
Freedom	f	2	2	2	2	
	S_j/f	49234	979	2874.5	128.5	
Impact deg.	F	$383 \gg F_{0.10}$ (Strengest)	$7.6 < F_{0.10}$ (Weak)	$22.4 > F_{0.10}$ (Streng)		($F_{0.10}(2, 2)=9.0$)

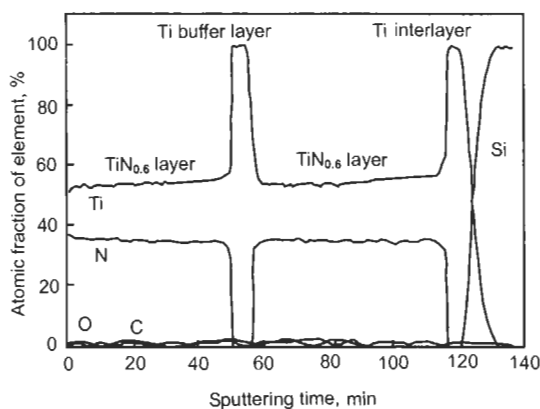


图 2 TiN/Ti 多层膜中元素的 Auger 深度剖面图

Fig.2 Auger depth profiles of the elements in multilayered TiN/Ti film

层的平均沉积速率分别为 (25 ± 2) 和 (23 ± 2) nm/min.

图 2 示出由 AES 检测到的典型 TiN/Ti 多层膜组成元素沿深度变化的剖面. 从图可以看出, 沿垂直于基体表面的薄膜深度方向, 多层薄膜由 Ti 附着层 (Ti interlayer)、TiN 层、Ti 间隔层 (Ti buffer layer) 和 TiN

层组成. 碳和氧元素微量存在, 说明在沉积期间有少量污染. 在 TiN 层中, N 和 Ti 的原子比约为 0.6 : 1. 在 Ti 附着层和间隔层中没有检测到 N, 而沉积期间 TiN 层中 N 原子很难扩散到 Ti 层中, 在 TiN 层之间形成了纯 Ti 间隔层. N 原子扩散可使 TiN 层变得脆硬, 层间吸附应力降低, 造成 Ti 基膜结合力下降.

2.2 Ti 间隔层对 TiN/Ti 膜力学性能的影响

图 3 示出不同厚度的 Ti 间隔层对薄膜硬度以及膜-基间结合力影响的情况. 薄膜结构为: 基体/Ti 附着层 ($0.14 \mu\text{m}$)/TiN/Ti 间隔层 x /TiN (其中 x 为 Ti 间隔层厚度, μm). 在图 3a 中, 不带有 Ti 间隔层 TiN/Ti 膜的显微硬度 $HV=2450$; 当厚度 x 由 $0.12 \mu\text{m}$ 升至 $0.48 \mu\text{m}$ 时, TiN/Ti 多层膜硬度 HV 从 2300 降至 1750. 这是因为多层膜的复合硬度随着 Ti 金属层的厚度增加而降低, Ti 间隔层使多层膜残余应力降低, 而残余应力和薄膜显微硬度间存在一定比例关系^[7]. 如图 3b 所示, 在 Ti 间隔层作用下, 膜-基间结合力 (临界载荷 L_c) 从 25 N 升至 51 N. 在有 Ti 附着层和间隔层的情况下, 在基体与 TiN 层之间和在两个 TiN 层之间的 Ti 层具有良好结合力, 可以减缓在 TiN 层残余应力或在界面剪切应力. 然

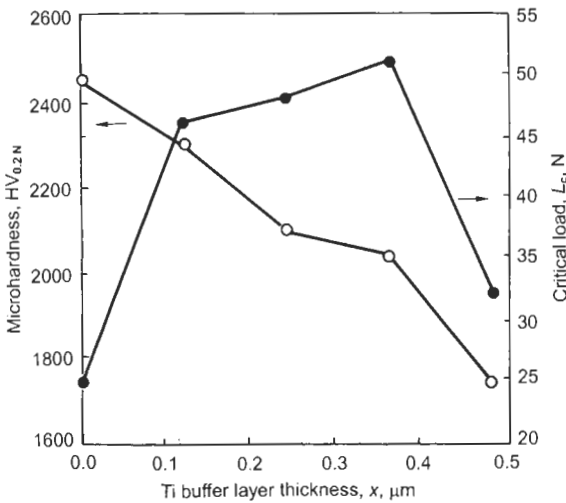


图 3 Ti 间隔层厚度对薄膜显微硬度及薄膜-基体 (9CrAl4V) 间结合力的影响

Fig.3 Effect of Ti buffer layer thickness (x) on microhardness ($HV_{0.2N}$) (\circ) and adhesion (L_c) (\bullet) of the film to the substrate (9CrAl4V)

而, 当 Ti 间隔层厚度增至高值 (如 $x=0.48 \mu\text{m}$), 由于薄膜具有较低显微硬度 ($HV=1750$), L_c 降至 32 N. 由图 3 可以看出, 当 $x=0.12 \mu\text{m}$ 时, TiN/Ti 膜的力学性能最好, Vickers 硬度 $HV_{0.2N}=2300$, 膜-基间结合力 $L_c=46 \text{ N}$.

2.3 靶电流、基体负偏压和气体压力对表面缺陷尺寸和密度的影响

在溅射辉光放电过程中, 起弧引起的表面缺陷是影响薄膜性能的重要因素^[8]. 在采用脉冲中频对靶磁控溅射后, 表面缺陷粒径和密度都得到明显降低. 然而, 在光学显微镜观测区域中, 呈灰色或褐色的尺度范围为几微米的液滴和坑在薄膜表面依然不规则地存在. 表面缺陷不但对薄膜粗糙度有影响, 而且对薄膜颜色和光泽度有影响. 严重污染可以使 Ti 基膜颜色从明亮的金黄色变为无光. 图 4a 为有严重表面缺陷薄膜表面形貌的 SEM 照片 (沉积条件为: $p_{(\text{Ar}+\text{N}_2)}=0.35 \text{ Pa}$, $V_{\text{bias}}=-140-0 \text{ V}$ 以及 $I_{\text{target}}=12 \text{ A}$). 从图可以看出, 薄膜表面基本平整, 但遭受液滴和坑的侵害. 坑 (crater) 的尺寸为 2—10 μm , 液滴 (droplet) 的粒径为 0.2—6.0 μm . 光学显微镜观测结果表明, 薄膜表面缺陷的尺寸和密度分别在 0.2—10 μm 之间和在 50—500 mm^{-2} 之间波动. 图 4b 为 SEM 照片中薄膜、液滴和坑表面处的 EDS 检测结果. 与薄膜成分相比, 薄膜表面液滴的化学成分是 Ti 多而 N 少, 坑的成分是 Ti 少和有微量钢基体成分. 表面缺陷是起弧引起的. 当 $\text{Ar}+\text{N}_2$ 气体压力超过 0.34 Pa 时, 容易引起“靶中毒”, 即反应气体压力较高而沉积速率较低的现象, 使起弧频率增加. 在反应溅射过程中, 起弧能从靶面上溅射出液滴而在薄膜中形成缺陷. 起弧原因是在靶面电介质微区中电荷的迅速集聚^[9], 靶面起弧能够瞬间影响气相金

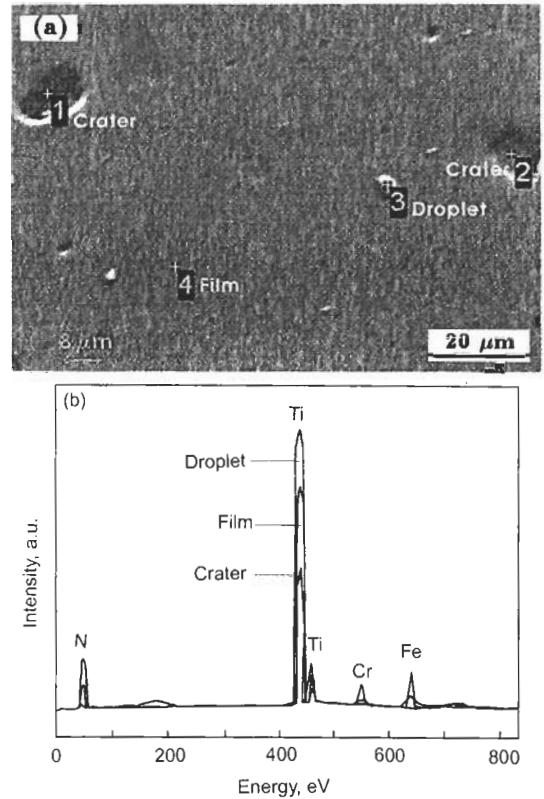


图 4 表面缺陷严重的 TiN/Ti 多层膜的 SEM 照片与 EDS 谱图
Fig.4 SEM image (a) and EDS spectra (b) of damaged surface of multilayered TiN/Ti film

属流, 在反应气体流量恒定的情况下, 使反应气体压力增加. 在靶面与基体之间或在靶面与真空室壁之间能够形成双极弧^[10]. 在沉积期间观察到一些辉光闪动现象 (即出现微弧), 估计是由于在中毒靶面电介质微区上电荷集聚和放电引起的. 在起弧频率较高时, 靶流发生不规则的轻微波动.

如表 1 所示, 通过直接比较 9 次实验得到的薄膜表面缺陷密度值可以容易地看出, 试样 No.8 的表面缺陷密度值最低, 实验结果好. 其工艺参数组合为: 靶电流的第 3 水平 20 A、基体负偏压的第 2 水平 -160—300 V 和气体压力 $p_{(\text{Ar}+\text{N}_2)}$ 的第 1 水平 0.31 Pa.

对比正交实验结果可以看出, 好的工艺参数组合为: 靶电流的第 3 水平 20 A、基体负偏压的第 3 水平 -320—460 V 和气体压力 $p_{(\text{Ar}+\text{N}_2)}$ 第 1 水平的 0.31 Pa.

从方差分析来看, 以因素 C 作误差来检验其它因素的显著性. 取显著性水平 $\alpha=0.10$, 查得 $F_{0.10}(2, 2)=9.0$. 可以看出, 靶电流对薄膜表面缺陷密度的影响最大, 且其 F 值 383 远大于 9.0, 故影响最显著; 气体压力 $p_{(\text{Ar}+\text{N}_2)}$ 对薄膜表面缺陷密度的影响次之, 其 F 值 22.4 也大于 9.0, 影响亦显著; 基体负偏压对薄膜表面缺陷密度的影响最小, 且其 F 值 7.6 小于 9.0, 故影响不显著. 3 因素的影响程度顺序为: $I_{\text{target}} > p_{(\text{Ar}+\text{N}_2)} > V_{\text{bias}}$. 对比由直接观

察密度值与由方差分析得到的优化参数组合, 区别在于基体负偏压第 2 和第 3 水平的不同, 基体负偏压为不显著影响因素. 考虑到 Ti 间隔层厚度对薄膜力学性能的影响, 推测中频对靶磁控溅射 TiN/Ti 多层膜的最佳工艺条件为: 靶电流 $I=20$ A, 气体压力 $p_{(Ar+N_2)}=0.31$ Pa, 基体偏压 $V_{bias}=-160$ — -300 V 和 Ti 间隔层厚度 $x=0.12$ μm .

根据正交实验优化出的最佳工艺进行实验, 制备出 Vickers 硬度 $HV_{0.2 N}=2250$ 、膜基间结合力(即临界载荷) $L_c=48$ N 和表面缺陷密度 $\rho_s=58$ mm^{-2} 的高质量的 TiN/Ti 薄膜, 其 SEM 照片示于图 5.

正交实验和方差分析结果显示, 靶电流对表面缺陷密度的影响最显著. 在使用脉冲电源的情况下, 表面缺陷的尺寸和密度取决于从起弧至灭弧的能量大小^[11]. 靶电压异常降低显示可能存在靶中毒, 颗粒易于从靶面飞溅到薄膜靶面. 其中大的液滴和坑可能是由于双极弧引起的, 小的表面缺陷可能是由微弧引起的. 随着靶流从 12 A 升至 16 和 20 A, 表面缺陷密度值呈现明显降低的趋势. 强烈靶中毒能够引起氮分压升高, 在化合物模式下, 起弧频率高, 导致缺陷密度高. 在低气体压力条件下, 靶在金属模式下工作^[12], 以高靶流沉积薄膜, 随着起弧频率降低, 缺陷密度减少. 基体负偏压对薄膜表面缺陷密度的影响最小, 为不显著影响因素, 这可能与在基体负偏压作用下的高能离子轰击有关, 高能离子轰击薄膜表面能够在一定程度上抑制液滴缺陷形成, 但同时可在薄膜表面形成坑缺陷, 因此总的来说影响不大. 在基体上施加负偏压, 围绕离子源

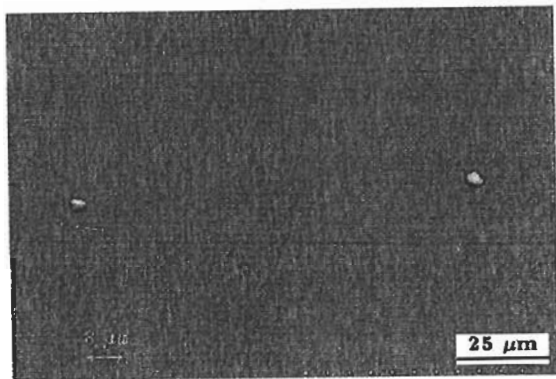


图 5 只有少量表面缺陷薄膜的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of the film with few defects ($HV_{0.2 N}=2250$, $L_c=48$ N, $\rho_s=58$ mm^{-2})

和工件架的辉光放电能够增强氮气的离化率和反应能力. 通过提高基体负偏压可以增加活性粒子的密度^[13], 但在 -400 — -260 V 负偏压条件下能够引起“边缘效应”, 即一种薄膜中间区域和边缘存在可见颜色光亮度差异的质量缺陷.

3 结论

(1) 为了在保持材料硬度的同时改善结合力, 采用新型中频对靶反应磁控溅射技术, 通过控制 N_2 流速和调节 Ti 层沉积时间, 合成了一系列带有 Ti 附着层和间隔层的 TiN/Ti 多层膜. Ti 间隔层厚度对 TiN/Ti 多层膜的结合力和显微硬度有明显影响.

(2) 在薄膜表面不规则出现由液滴和坑组成的表面缺陷与中频对靶反应磁控溅射中起弧模式和靶中毒密切相关. 采用正交设计和方差分析法对工艺参数进行的分析和优化表明: 靶电流对薄膜表面缺陷密度影响最大, 气体压力对薄膜表面缺陷密度影响次之, 基体负偏压对表面缺陷密度影响最小. 在优化条件下得到了缺陷密度小于 100 mm^{-2} 的 TiN/Ti 多层膜.

参考文献

- [1] Schonjahn C, Bamford M, Donohue L A. *Surf Coat Technol*, 2000; 125: 66
- [2] Wu S K, Lin H C, Liu P L. *Surf Coat Technol*, 2000; 124: 97
- [3] Koski K, Holsa J, Juliet P. *Surf Coat Technol*, 1999; 115: 163
- [4] Shieu F S, Cheng L H, Shiao M H. *Surf Coat Technol*, 2000; 131: 158
- [5] Kim G S, Lee S Y, Hahn J H. *Surf Coat Technol*, 2003; 171: 83
- [6] Lina S S, Huang J L, Sajgalik P. *Surf Coat Technol*, 2005; 190: 39
- [7] Shieu F S, Cheng L H, Shiao M H. *Surf Coat Technol*, 2000; 131: 158
- [8] Alfonso D C, Elisabeth R P, Belarmino S G, Yulieth C A. *Surf Coat Technol*, 2005; 190: 83
- [9] Posadowski W M. *Thin Solid Films*, 2001; 392: 201
- [10] Faber J, Hotzsch G, Metzner C. *Vacuum*, 2002; 64: 55
- [11] Shiao M-H, Shieu F-S. *Thin Solid Films*, 2001; 386: 27
- [12] Koski K, Holsa J, Juliet P. *Surf Coat Technol*, 1999; 115: 163
- [13] Li Zh Y, Zhu W B, Zhang Y. *Surf Coat Technol*, 2000; 131: 158