

低能离子束辅照对溅射镀 TiN 膜生长的影响 *

李铸国 华学明 吴毅雄

三宅正司

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

(近畿大学, 大阪 5778502, 日本)

摘 要 用诱导型等离子体辅助磁控溅射装置在 Si(100) 表面低温沉积 TiN 膜, 研究了高密度低能量 (≈ 20 eV) 离子束辅照对溅射镀 TiN 膜生长、结构和性能的影响. 结果表明, 高密度低能离子束辅照会改变 TiN 膜的择优生长方向并使薄膜致密化. 即使沉积温度低于 150 °C, 当入射基板离子数和 Ti 原子数的比值 $J_i/J_{Ti} \geq 4.7$ 时, 沉积的 TiN 膜仍可具有完全的 (200) 面择优生长, 薄膜微观结构致密, 硬度达到 25 GPa, 残余压应力小.

关键词 TiN 薄膜, 物理气相沉积 (PVD), 择优取向, 离子照射

中图法分类号 TB383

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)10-1087-04

EFFECT OF LOW-ENERGY ION FLUX IRRADIATION ON THE GROWTH OF TiN FILM

LI Zhuguo, HUA Xueming, WU Yixiong

School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030

MIYAKE Shoji

Kinki University, Osaka 5778502, Japan

Correspondent: LI Zhuguo, associate professor, Tel: (021)62932585, Fax: (021)62932585,

E-mail: lizg@sjtu.edu.cn

Manuscript received 2005-04-06, in revised form 2005-06-17

ABSTRACT TiN films were synthesized by inductively coupled plasma assisted magnetron sputtering technique. The effects of the irradiation of ion flux with high-density and low-energy (≈ 20 eV) on the growth, microstructure and properties of TiN films have been investigated. The results show that such irradiation can alter the preferred orientation of TiN films and make the film densify. Even at a lower deposition temperature than 150 °C, when the incident ion/metal ratio $J_i/J_{Ti} \geq 4.7$, the deposited films have complete (200) preferred growth, much dense microstructures, a hardness of 25 GPa and low residual stress.

KEY WORDS TiN film, PVD, preferred growth, ion irradiation

氮化钛 (TiN) 膜是一种耐磨损的硬质膜, 广泛应用于沉积在切削工具表面和其它耐磨损零部件表面来提高部件的使用性能和寿命. 低温磁控溅射沉积 TiN 膜时, 通常引入离子束轰击基板来改变薄膜的疏松结构与粗糙表面, 提高薄膜的性能^[1,2]. 在传统的磁控溅射装置中, 由于等离子体被主要限制在阴极附近, 到达薄膜表面的离子束密度往往很低^[3], 因此, 需要提高离子束能量. 对于低温磁控溅射沉积 TiN 膜, 离子束能量一般要提高到 100—500 eV 之间才可得到结构致密的膜. 然而, 当入射离子能量大于 50 eV 时, 会在沉积的薄膜中造成缺陷和较大的压应力^[4], 导致薄膜的使用性能降低.

在磁控溅射装置的基板附近建立高密度诱导型等离子体 (ICP), 可以大大提高入射薄膜生长表面的离子束密度^[3]. 通过把 ICP 线圈和等离子体绝缘来抑制射频 (RF) 电源的电容性方式耦合, 从而实现低能量离子照射薄膜生长表面. 通过改变 ICP 线圈的输入射频功率, 可以方便地调整入射到基板的离子束密度. 在本研究中, 利用这种 ICP 辅助磁控溅射装置在 Si(100) 基板表面低温沉积 TiN 膜, 研究了高密度低能量 (约 20 eV) 离子束照射对溅射镀 TiN 膜生长、微观结构和机械性能的影响.

1 实验方法

本研究中所用的 ICP 辅助磁控溅射装置由 MPS-2000 镀膜机进行改装而成的^[3]. 圆筒状镀膜室的直径为 350 mm, 高为 440 mm. 磁控阴极及靶材 (99.99%Ti, 50 mm) 安装在镀膜室底部. 基板固定架垂直安装在镀膜

* 收到初稿日期: 2005-04-06, 收到修改稿日期: 2005-06-17

作者简介: 李铸国, 男, 1972 年生, 副教授

室顶部, 基板和靶之间的距离调整为 150 mm. 为了在基板附近建立高密度诱导型等离子体, 在基板前 40 mm 处安装直径为 150 mm 的铜圈作为 ICP 线圈. 铜圈的一端通过匹配网络接入 13.56 MHz 的射频电源, 另一端直接接地. 铜圈上包覆了绝缘材料, 以减少射频电源的电容性方式耦合 [3]. 镀膜前, 先将镀膜室抽真空至 5×10^{-4} Pa, 然后通入氩气和氮气 (纯度均为 99.998%, 流量分别为 10 和 2 ml/min). 薄膜沉积过程中, 工作压力保持为 0.5 Pa. 薄膜沉积前, 基板负偏压为 80 V, 利用高密度 (约 2.0 mA/cm^2) Ar^+ 离子束 (能量约为 100 eV) 清洗基板 Si (100) 表面 20 min. 然后, 基板接地, 靶材原子被溅射出来后 (溅射电流固定为 0.8 A), 通过高密度诱导型等离子体区域, 然后反应沉积在旋转基板上. 通过改变 ICP 线圈的输入射频功率, 在不同入射离子束密度下沉积一系列 TiN 膜. 不对基板特意加热. 安装在基板固定架里的热电偶测温表明, 高密度离子束照射造成的基板温升不超过 150 °C.

入射基板的离子束能量通过具有能量分解的质谱仪 (Hiden EQP System) 来测定. 研究表明 [3], 仅磁控溅射, 入射离子束平均能量约为 3.6 eV, 最高能量不超过 7 eV; ICP 辅助磁控溅射, 入射离子束平均能量约为 20 eV, 最高能量不超过 28 eV. 入射离子束的特性通过放置在基板前 50 mm 的探针 (SmartPROBE, Scientific System Ltd) 测定.

电子探针微区分析 (EPMA)、掠角式 X 射线衍射 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 以及 X 射线光电子谱 (XPS, S-Probe) 分析表明, 薄膜成分为 TiN. θ - 2θ 方式 X 射线衍射 (XRD) 用来分析薄膜的择优生长方向. 薄膜横截面形貌通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观测, 薄膜表面形貌通过原子力显微镜 (AFM) 观测. 与原子力显微镜集成在一起的纳米压入仪测量薄膜的显微硬度. 为了消除基板对测量结果的影响, 压入的深度控制在膜厚的 10%. 薄膜的厚度和基板的弯曲由表面形貌仪测量, 然后根据修正后的 Stoney 公式计算薄膜的平均残余应力 σ

$$\sigma = \frac{ET^2}{3(1-\nu)L^2t} \times 4\delta \quad (t \ll T)$$

其中, E 为基板弹性模量 (176 GPa), ν 为基板 Poisson 比 (0.223), T 为基板厚度, L 为基板长度, t 为膜厚, δ 为基板镀膜前后中心变形量.

2 实验结果

图 1 示出了在该 ICP 辅助磁控溅射装置中, 基板附近的电子密度 N_e , 电子温度 T_e , 等离子体电位 V_p 以及入射基板离子束密度 D_i 和输入 ICP 线圈射频功率 P 之间的关系. 如图所示, 仅磁控溅射 ($P=0$) 时, 入射基板离子束密度仅为 0.03 mA/cm^2 . 当附加 ICP 时, 入射基板离子束密度随着射频功率的增加而显著上升. 当射频

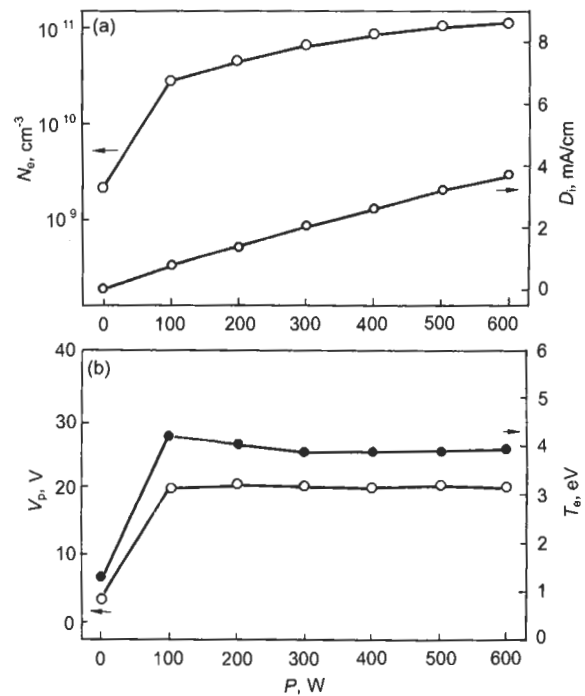


图 1 电子密度 N_e , 入射基板离子束密度 D_i , 等离子体电位 V_p 和电子温度 T_e 与射频功率 P 的关系

Fig.1 Electron density N_e and incident ion flux density D_i (a), and plasma potential V_p and electron temperature T_e (b) at the substrate as function of RF power P in the ICP-assisted DC magnetron sputtering

功率 $P=300 \text{ W}$, 入射基板离子束的密度提高到了约 2.0 mA/cm^2 . 研究表明 [3]: (1) 入射基板离子包括了 Ar^+ , N_2^+ , Ti^+ , Ar^{2+} 和 N^+ , 但绝大多数为 Ar^+ (>99%); (2) 入射基板离子束平均能量基本和等离子体的电位相当, ICP 辅助时平均能量约为 20 eV; (3) 在入射基板离子能量分布中, 高端能量分布不超过 28 eV. 因此, 利用该 ICP 辅助磁控溅射装置, 很容易改变入射基板离子束的密度, 且同时保持离子束的平均能量为 20 eV.

EPMA 和掠角式 XRD 以及 XPS 分析表明, 本研究中所有沉积薄膜的组成成分均为 TiN ($\text{N/Ti} \approx 1$), 薄膜呈金黄色. 图 2 示出了在不同射频功率条件下沉积的 TiN 膜的 θ - 2θ 方式 X 射线衍射图, 清楚地显示了薄膜择优生长的改变. 仅有磁控溅射时 ($P=0$) 沉积的 TiN 膜和其它低温物理气相沉积 (PVD) 合成的 TiN 膜一样 [5,6], 具有完全的 TiN(111) 择优生长; 随着射频功率的提高, 择优生长从 TiN(111) 逐渐变成了 TiN(200); 当射频功率大于 200 W, 合成的 TiN 膜具有完全的 TiN(200) 择优生长.

图 3 为不同射频功率条件下沉积的 TiN 膜的横截面 FESEM 图. 由图可看到, 在射频功率 $P=0$ 条件下沉积的 TiN 膜具有疏松的锥形柱状晶结构, 头部呈圆屋顶形, 在柱状晶之间存在大量的空隙; 而在射频功率 $P=300 \text{ W}$ 时沉积的 TiN 膜具有致密的结构, 薄膜表面变得平整. 图

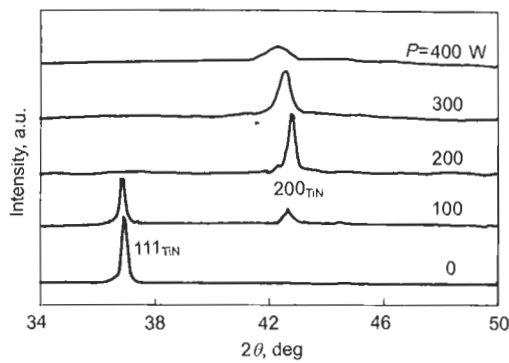


图 2 不同射频功率下沉积的 TiN 膜的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiN films deposited at different RF powers

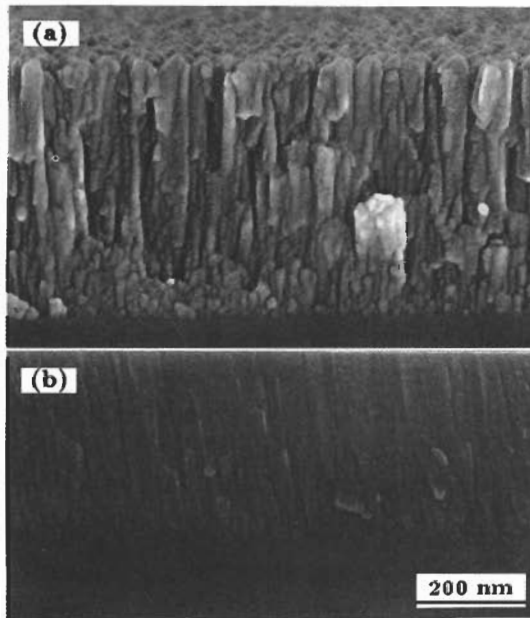


图 3 不同射频功率条件下沉积的 TiN 膜的 FESEM 图

Fig.3 FESEM images of TiN films deposited at RF powers of 0 (a) and 300 W (b)

4 的 AFM 像更加清楚地表明了不同功率下沉积的 TiN 膜表面的差异. 在 $P=0$ 条件下沉积的 TiN 膜的表面粗糙度 (RMS) 为 7.04 nm, 而在 $P=300$ W 条件下沉积的 TiN 膜的表面 RMS 为 0.61 nm, 表面十分平滑.

图 5 给出了薄膜的硬度和射频功率的关系. 在射频功率 $P=0$ W 条件下沉积的 TiN 膜具有疏松结构, 硬度为 12.5 GPa. 随着射频功率从 0 提高到 300 W, 沉积薄膜的硬度显著增加; 而当射频功率 $P \geq 300$ W 时, 沉积薄膜的硬度不再明显增加. 在 $P=300$ W 条件下沉积的 TiN 膜的硬度达到了 25 GPa. 根据 Stoney 公式和基板弯曲计算, 本研究中合成所有 TiN 膜的平均残余压应力均小于 1.0 GPa. 研究表明^[7], 残余压应力每增加 1.0 GPa, TiN 膜的硬度通常增加 2—3 GPa. 因此, 可以认为 TiN

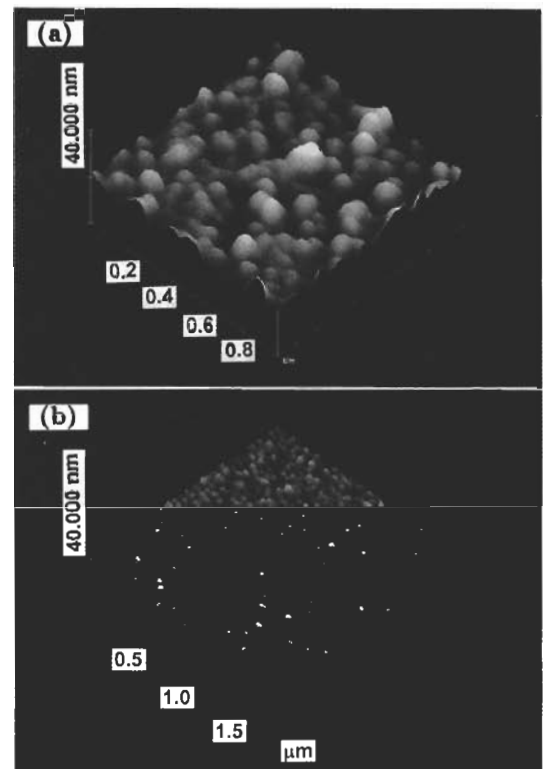


图 4 不同射频功率条件下沉积的 TiN 膜的 AFM 图

Fig.4 AFM images of TiN films deposited at RF powers of 0 with RMS of 7.04 nm (a) and 300 W with RMS of 0.61 nm (b)

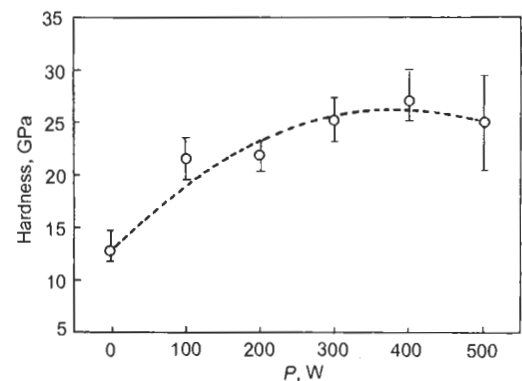


图 5 纳米压痕测量的 TiN 膜硬度和射频功率的关系

Fig.5 Hardness of TiN films vs RF power measured by nano indentation

膜硬度增加的主要原因是薄膜结构的致密化而不是残余压应力.

3 讨论

研究表明^[8], TiN 的 (200), (110) 和 (111) 面的表面能分别为 2.3×10^{-4} , 2.6×10^{-4} 和 4.0×10^{-4} J/cm². 因此, 在热力学平衡的条件下, TiN(200) 应该是择优生长面. Petrov 等^[9] 把沉积温度提高到 500 °C, 得到的 TiN 膜具有完全 (200) 择优生长面. 然而, 低温 (<350 °C) PVD 沉积 TiN 膜通常具有 (111) 择优生长面^[5,6]. 这

表明多数情况下, 低温 PVD 沉积条件远离 TiN 膜生长的热力学平衡条件. 竞争生长模型可用来解释 TiN(111) 择优生长面的形成原因^[10,11].

在本研究中, 当输入 ICP 线圈的射频功率大于 200 W 时, 沉积的 TiN 膜具有完全的 (200) 择优生长面. 实际测量沉积过程中基板的温度不超过 150 °C, 与 TiN 的熔点之比小于 0.1, 基板温升对薄膜的生长影响是有限的. 因此, 可以认为薄膜择优取向的改变和结构致密化是由于高密度低能量离子束照射造成的. 低能量离子入射薄膜生长表面, 动量仅传递给了非常表面的吸附原子, 提高了表面吸附原子的移动能力^[12], 有利于生长致密的结构. 同时, 低能量离子照射的另一个优点是, 由于能量比较低, 降低了压入表面原子或自身被陷入亚表面的几率, 因而避免产生太大的残余压应力^[13,14].

低能离子照射提高了表面吸附原子的移动能力, 当达到一定的入射密度时, 薄膜表面微观局部的生长条件接近于热力学平衡的条件^[12]. 通过下式^[15]可以计算到达基板的 Ti 原子数密度 J_{Ti} .

$$J_{Ti} = \frac{r_d \times \rho \times N_a}{W}$$

其中, r_d 为沉积速度 (本研究中, 约为 0.04 nm/s), ρ 为薄膜密度 (致密 TiN, 5.4 g/cm³), N_a 为 Avogadro 常数 (6.022×10^{23}), W 为原子质量. 另一方面, 由于入射离子束主要由 Ar⁺ 组成, 根据入射基板的离子束密度大约可以计算离子数密度 J_i . 在本研究中, 当输入 ICP 线圈的射频功率为 200 W 时, 沉积的 TiN 膜具有完全的 (100) 择优生长面, 此时, 入射基板的离子数和钛原子数的比值 $J_i/J_{Ti} \approx 4.7$.

4 结论

高密度低能量 (≈ 20 eV) 离子束辅照会改变 TiN 的择优生长方向并使薄膜致密化. 即使在低温条件下 (<150 °C), 当入射基板的离子数和 Ti 原子数的比值 $J_i/J_{Ti} >$

4.7 时, 沉积的 TiN 膜也可以具有完全的 (200) 择优生长面; 而且薄膜结构致密, 表面光滑. 低能离子辅照避免了薄膜中产生较大的残余压应力. 因此, 高密度低能量离子束辅照对溅射沉积优质 TiN 薄膜性能是十分有益的.

参考文献

- [1] Lim J, Park H S, Park T H, Lee J J. *J Vac Sci Technol*, 2000; A18: 524
- [2] Hultman L, Håkansson G, Wahlström U, Sundgren J E, Petrov I, Adibi F, Greene J E. *Thin Solid Films*, 1991; 205: 153
- [3] Li Z G, Miyake S, Mori M. *Jpn J Appl Phys*, 2003; 42: 7086
- [4] Adibi F, Petrov I, Greene J E, Hultman L, Sundgren J E. *J Appl Phys*, 1993; 73: 8580
- [5] Groudeva Z S, Kaltofen R, Sebald T. *Surf Coat Technol*, 2000; 127: 144
- [6] Banerjee R, Chandra R, Ayyub P. *Thin Solid Films*, 2002; 405: 64
- [7] Karlsson L, Hultman L, Johansson M P, Sundgren J E, Ljungcrantz H. *Surf Coat Technol*, 2000; 126: 1
- [8] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S, Croitoru N. *Thin Solid Films*, 1991; 197: 117
- [9] Petrov L, Hultman L, Helmersson U, Sundgren J E, Greene J E. *Thin Solid Films*, 1989; 169: 299
- [10] Hultman L, Sundgren J E, Greene J E, Bergstrom D B, Petrov I. *J Appl Phys*, 1995; 78: 5395
- [11] Chun J S, Petrov I, Greene J E. *J Appl Phys*, 1999; 86: 3633
- [12] Greene J E, Sundgren J E, Hultman L, Petrov L, Bergstrom D B. *Appl Phys Lett*, 1995; 67: 2928
- [13] Kamminga J D, De Keijser Th H, Delhez R, Mittemeijer E J. *Thin Solid Films*, 1998; 317: 169
- [14] Kamminga J D, De Keijser Th H, Delhez R, Mittemeijer E J. *J Appl Phys*, 2000; 88: 6332
- [15] Otano-Rivera W, Pilione L J, Zapfen J A, Messier R. *J Vac Sci Technol*, 1998; A16: 1331