

· 研究简报 ·

仿金氮化钛薄膜的磁控反应溅射法研究*

陈弟虎

林理彬 谢建华

(中山大学物理学系)

(四川大学物理学系)

摘要 本文利用磁控反应溅射法研究制备氮化钛薄膜,结果表明,氮气分气压 P_{N_2} 直接影响膜中的氮、钛原子比,适当的衬底负偏电压可以消除膜中氧原子的存在,薄膜变与膜中原子组份、微观结构有关。

关键词 氮化钛,钛,薄膜

氮化钛薄膜坚硬耐磨,在机械工业中用作高速钢工具的表面镀层,以增强刀具、钻具的硬度和切削能力。由于它具有金黄色的色泽,还可用于首饰等的镀层,成本远远低于黄金,是黄金的最佳代用品^[1]。另外它还具有电阻率低,红外反射率高,致密性和光洁度好。因而在微电子学,太阳能利用,红外元件等方面有着广泛的应用前景。

近年来,一些文献报道了有关氮化钛的制备工艺及膜的性质^[2]。J. M. Poitevin和G. Lemperiere等人用直流溅射法研究过 P_{N_2} 对膜的组份及负衬底偏压对氧含量的影响^[3]。磁控反应溅射除具有镀膜膜层均匀、致密性好、纯度高、附着力强,应用靶材广等特点外,还具有沉积速率高,工件温升低两个显著特点,在快速制备氮化钛薄膜方面有很大优势。国外曾有人做过这方面的工作^[3~5]。本文利用磁控反应溅射法,研究了 P_{N_2} 、 V_b 对膜的原子组份的影响,从而研究了膜的原子组份其性质的影响。

1 实验

利用磁控反应溅射装置,在反应气体 N_2 (99.99%),溅射气体Ar(99.99%)的气氛下,溅射钛靶(99.85%)制备氮化钛薄膜。通过对工艺参数如:真空度、氮气分气压,衬底负偏电压和衬底温度进行实验和研究,用XPS、AES谱对膜的成份进行了测试分析。用色差计测定了膜的色参数,发现在一定条件下所制的膜具有和黄金十分接近的色参数。

2 结果和分析

2.1 AES谱分析 用俄歇电子能谱(AES)对制备的氮化钛薄膜进行了定性分析。图1为在不同衬底负偏电压下制备的膜的AES谱图。结果表明:衬底负偏电压不同,

本文1991年6月6日收到

*四川省应用科学基金资助项目

膜中氧的含量不同，在 $V_b = 0\text{V}$ 时，氧含量最高；在 $V_b = -50\text{V}$ 时，氧含量较低；而在 $V_b = -150\text{V}$ 时，氧含量几乎为零。实验发现，随着负偏电压增大，氧含量减少，当 $|V_b| > 75\text{V}$ 时，氧含量迅速减少，直到几乎消失。

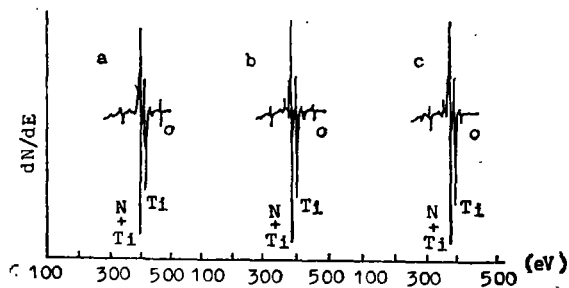


图1 氮化钛薄膜的AES谱图 $P_{N_2} = 6 \times 10^{-4}\text{Torr}$, $T_b = 450^\circ\text{C}$

(a) $V_b = 0\text{V}$, (b) $V_b = -50\text{V}$, (c) $V_b = -150\text{V}$

Fig.1 Aespectra of TiN films at $P_{N_2} = 6 \times 10^{-4}\text{Torr}$, $T_b = 450^\circ\text{C}$

2.2 XPS成份分析 我们对样品进行了XPS谱定量分析，确定了N/Ti, O/Ti原子比。其结果如图2所示。结果表明，随着 P_{N_2} 的增大，N/Ti原子比也增大，当 P_{N_2} 达到一定值时($P_{N_2} = 5 \times 10^{-4}\text{Torr}$)，N/Ti原子比为1。形成具有化学配比的TiN薄膜，在一狭窄的范围内，氮、钛原子比几乎为1，当 P_{N_2} 继续增大，N/Ti原子比增大到略大于1后保持不变。

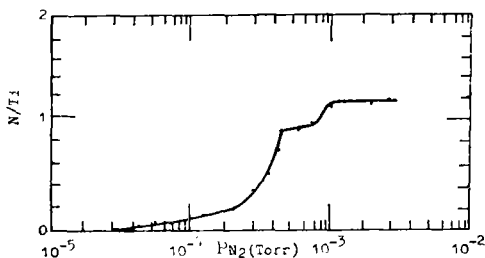


图2 氮化钛薄膜的N/Ti原子比与氮气气压 P_{N_2} 的曲线

$V_b = -150\text{V}$, $T_b = 450^\circ\text{C}$

Fig.2 Nitrogen-to-titanium ratio by XPS analysis as a function of the partial nitrogen pressure P_{N_2}

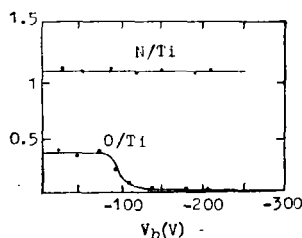


图3 氮化钛薄膜的N/Ti, O/Ti原子比与衬底负偏电压的曲线

$P_{N_2} = 6 \times 10^{-4}\text{Torr}$, $T_b = 450^\circ\text{C}$

Fig.3 Nitrogen-to-titanium and oxygen-to-titanium ratio as a function of substrate bias voltage V_b

由图3可知，在 $P_{N_2} = 6 \times 10^{-4}\text{Torr}$ 条件下， V_b 的变化不影响N/Ti原子比，但 V_b 对氧的含量有明显的影。随着 V_b 增大，O/Ti原子比减小，当 $V_b = -75\text{V}$ 时，O/Ti原子比迅速减小。当 V_b 进一步增大时，氧含量减小到几乎为零。

由AES, XPS分析表明, P_{N_2} 对膜中N/Ti原子比有显著影响。磁控反应溅射法生长氮化钛膜的机理为: 在低氮气压下, 钛原子的溅射速率大于钛原子被氮化形成氮化钛的速率, 从而形成富钛的膜, N/Ti原子比小于1; 在 $P_{N_2} = 6 \times 10^{-4}$ Torr一狭窄范围内, 钛原子的溅射速率和被氮化的速率相等, 形成具有化学配比的TiN膜, N/Ti原子比为1; 当 P_{N_2} 继续增大, 钛原子的溅射速率大于氮化速率, 因而氮化钛首先在靶上形成, 然后溅射成膜。由于靶上形成的氮化钛硬度大, 从而导致在 P_{N_2} 较大时, 氮化钛的沉积速率明显降低。

钛十分容易氧化, 形成紫黑色的氧化钛。因此氧的存在对膜的颜色影响尤为重要。实验表明, 除了通过抽高的背底真空度和使用高纯的气体、钛靶外, 还可以给衬底加适当的负偏电压, 达到有效消除氧的存在, 提高氮化钛的成膜质量。

2.3 薄膜的颜色参数测定 本文用色普计测定了一组样品的色参数, 并与18K+黄金的色参数进行对比。图4为在一定工艺下制备的膜的色度图。由图4可知: 样品②、③较样品①、④的色度线更接近于黄金的色度线。从色度图上各样品的主波长的数值来看, 也可得出同样结果。由表1可知, N/Ti原子比越接近1的薄膜, 该膜的颜色越接近于金黄色, 而影响N/Ti原子比的工艺参数为 P_{N_2} 。因而在 $P_{N_2} = 9 \times 10^{-4}$ Torr下能制备

表1 氮化钛、黄金的色参数
Tab.1 Color parameters of titanium nitride sample and gold

样品	N/Ti	亮度	主波长 (Å)	纯度
1	1.26	68%	5915	37%
2	1.10	68%	5885	75%
3	1.16	73%	5837	52%
4	0.80	99%	5924	48%
gold		84%	5865	75%

出金黄色的TiN薄膜。当然衬底温度、衬底负偏电压对膜的颜色也有一定的影响。

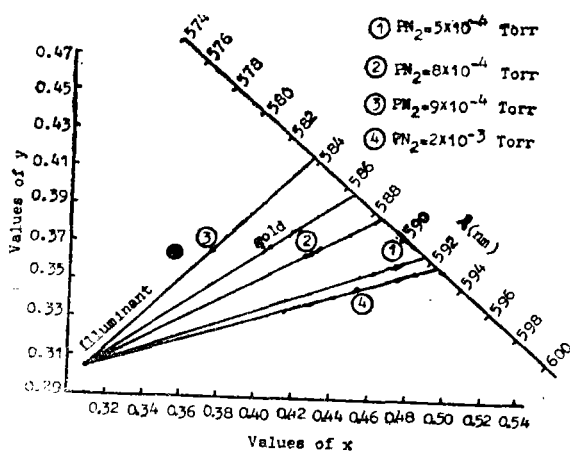


图4 氮化钛、黄金的色度图 $T_b = 450^\circ\text{C}$, $V_b = -150\text{V}$

Fig.4 Color chart of the gold and titanium nitride sample

总之, 制膜的工艺参数直接决定膜的质量。通过分析, 发现在 $P_{\text{total}} = 5 \times 10^{-3}$ Torr, $P_{N_2} = 6 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4}$ Torr, $V_b = -100 \sim -300\text{V}$, $T_b = 300 \sim 450^\circ\text{C}$ 下能制

备出性能优异的氮化钛薄膜。

参 考 文 献

- 1 William D S. *Thin Solid Films*, 1983, 107: 141~147
- 2 Mumtaz A, Class W H. *J Vac Sci Technol*, 1982, 20(3): 345~348
- 3 Kattelus H P. *J Vac, Sci Technol*, 1986: 1850~1854
- 4 Poitevin J M. *Thin Solid Films*, 1982, 97: 69~77
- 5 Martinelli G. *Thin Solid Films*, 1982, 92: 341~346

Gold Color of Titanium Nitride Prepared by Reactive Magnetron Sputting

Chen Dihu Lin Libing Xie Jianhua*

Abstract The titanium nitride films deposited by reactive DC magnetron sputting have been investigated. The deposition parameters such as the partial nitride pressure P_{N_2} , the substrate bias voltage V_b and the substrate temperature T_b are discussed and their effects on the film atomic composition and physical properties are presented. The results showed that the nitrogen-to-titanium ratio is directly related to P_{N_2} . Impurity oxygen in the films can be eliminated for $|V_b| > 100V$ and the substrate temperature affects the microstructure of the films. It pointed out that the changes of the properties are related to changes of the atomic composition and microstructure of the films

Keywords T N, Ti, films

* Department of Physics