

感应耦合等离子体增强射频磁控溅射沉积 ZrN 薄膜及其性能研究

刘 峰[†] 孟月东 任兆杏 舒兴胜

(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)

(2007 年 4 月 2 日收到 2007 年 6 月 6 日收到修改稿)

利用感应耦合等离子体(ICP)增强射频磁控溅射技术在 Si(111)片和 M2 钢表面制备了 ZrN 薄膜,研究了基片的温度和 ICP 功率对 ZrN 薄膜的结构以及性能影响.研究发现:在基片温度 $\leq 300^\circ\text{C}$ 沉积的 ZrN 薄膜择优取向为(111);基片温度达到 450°C 时薄膜出现 ZrN(200)衍射峰. ZrN(111)晶面的织构系数明显降低.传统磁控溅射沉积薄膜为柱状结构,当 ICP 为 200 W,基片温度为 300°C 时沉积薄膜中柱状晶体消失.随着基片温度的升高, N/Zr 元素比例降低,并且薄膜的电阻率下降.相对于传统溅射,ICP 增强射频磁控溅射沉积薄膜的结构更加致密,硬度提高,应力降低.

关键词:感应耦合等离子体,磁控溅射,ZrN,微结构

PACC:5275R,6770,6855

1. 引 言

ZrN 属于过渡金属氮化物,如同 TiN, HfN 等具有 NaCl 结构,它具有高熔点,高硬度^[1],化学惰性^[2],以及低电阻率^[3-6],因此可以被广泛应用于工业领域,如作为保护膜,装饰层和扩散阻挡层等. ZrN 薄膜正日益受到人们的重视,制备通常采用 PVD 方法,其中磁控溅射由于设备简单,稳定性好而广泛应用于沉积硬质保护膜,以及导电膜,光学膜等^[1-6]. 薄膜的结构与沉积粒子的能量和运动方向密切相关,但是,传统溅射粒子离化率较低($< 10\%$),大多数粒子以中性状态到达基片,粒子的运动能量和方向难以控制.通过在溅射靶与基片之间放置的电感耦合(ICP)线圈产生二次等离子体,称之为 ICP 增强磁控溅射,是由 Yamashita^[7]于 1989 年提出的,此系统可以大幅提高离化率和等离子体密度($10^{10}-10^{11}\text{cm}^{-3}$)^[8,9].在基片上加一定的负偏压就可以方便地控制离子的运动能量和方向,使离子垂直基片运动从而消除阴影效应. Lim 等^[10]和 Jung 等^[11]利用 ICP 增强直流磁控溅射制备了 TiN 和 (Ti, Cr)N 薄膜,研究发现 ICP 功率在 200—300 W 时,薄膜致密度和硬度显著提高,显示出 ICP 增强磁控溅射制备硬质薄

膜的巨大潜力.本文利用自行研制的 ICP 增强射频磁控溅射系统制备了 ZrN 薄膜,研究了 ICP 功率和沉积温度对薄膜的结构和性能的影响.

2. 实 验

ZrN 薄膜制备是在中科院等离子体研究所自行研制的 ICP 增强射频磁控溅射装置上完成的,装置如图 1 所示.磁控靶为 99.9% 的 Zr 靶,直径为 50 mm,靶正前方 60 mm 处放置基片架(120 mm \times 120 mm),感应线圈为 2 匝直径 80 mm 的水冷铜管,一端接射频源,另一端直接接地,距离靶和基片架各为 20 mm.选用(111)硅片和 M2 钢作为实验样品基体.硅片用于薄膜的结构、成分,应力和电阻率测试;M2 钢用于硬度测试.钢基体先由线切割成 10 mm \times 10 mm \times 8 mm 块状,经金刚砂纸逐级打磨至镜面,与硅片分别在丙酮、乙醇中进行超声波清洗 20 min,干燥后放入真空室,本底真空优于 $4 \times 10^{-3}\text{Pa}$.沉积开始前通入 Ar 气,在 -800V 偏压下进行辉光放电清洗 20 min,而后在露出的洁净基体表面上沉积 ZrN 层, N_2 和 Ar 流量由气体流量计控制并保持 1:14,沉积气压为 0.28 Pa,基片的偏压保持在 -100V .磁控靶和 ICP 线圈都采用 13.25 MHz 的射频电源,靶功率

[†] E-mail: liufeng279@126.com

保持 100 W ICP 功率 0—400 W. 实验过程中, 基片由安装在样品台上的加热器加热, 基片的温度由热电偶监测, 沉积过程中基片的温度分别保持 100℃, 300℃和 450℃, 温度动态范围 ± 20℃, 沉积时间 90 min. 实验结束后, 自然冷却至 < 50℃, 取出样品进行结构和性能测试.

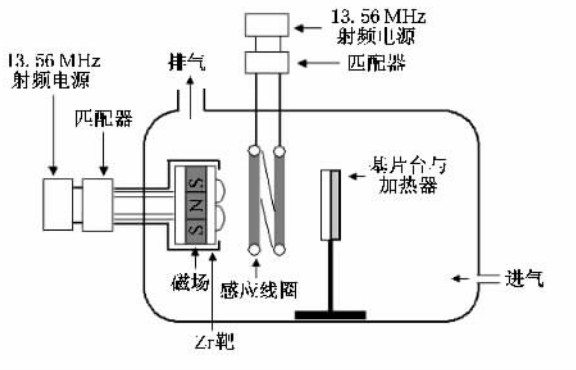


图 1 ICP 辅助 RF 磁控溅射薄膜沉积系统

薄膜的物相分析在 X 射线衍射仪 (MXPAHF) 上进行, 采用的条件是: Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 衍射 (50 kV/50 mA) 2θ 扫描模式, 扫描范围 $30^\circ\text{--}90^\circ$, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$, 采用 MDI Jade5.0 软件处理数据. ZrN 薄膜 (111) 晶面的织构系数由

$$T_c = I_{hkl} / \sum_{i=1}^n I_{ihkili} \quad (1)$$

给出. 扫描电镜 SEM (JEOL JSM-6700F) 用于薄膜的截面结构分析和厚度测量, 能量色散谱 EDX (OXFORD Instrument) 测定薄膜的化学成分.

利用表面轮廓仪 (XP-2 profiler) 对薄膜的应力进行测量. 通过测量硅片沉积薄膜前后的曲率半径 R_0 和 R , 利用 Stoney 公式 (2) 计算得到应力 σ ,

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (2)$$

E_s 为基片的弹性模量, t_f 为薄膜厚度, t_s 为基片厚度, ν_s 为基片的比例系数 (0.27)^[2]. 利用美国 MTS 公司生产的 XP 型纳米压痕仪对钢基体上沉积的薄膜进行纳米硬度测试, 压头为 berkovich, 采用连续刚度法, 每个样品测 5 个点取平均值. 利用四探针方法在室温下对 Si 片上薄膜的电阻率进行测试.

3. 结果与分析

图 2—图 4 显示了 ZrN 薄膜的 XRD 图谱随温度变化关系. 从图中看出, 基片温度为 $\leq 300^\circ\text{C}$ 时, 无论

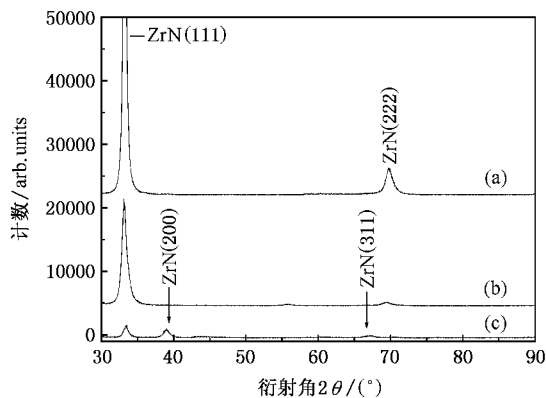


图 2 ZrN 薄膜随基片温度变化的 XRD 图谱 (ICP = 0 W) (a) 100℃ ; (b) 300℃ ; (c) 450℃

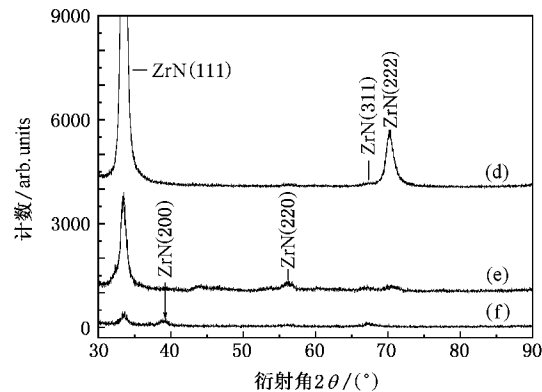


图 3 ZrN 薄膜随基片温度变化的 XRD 图谱 (ICP = 200 W) (d) 100℃ ; (e) 300℃ ; (f) 450℃

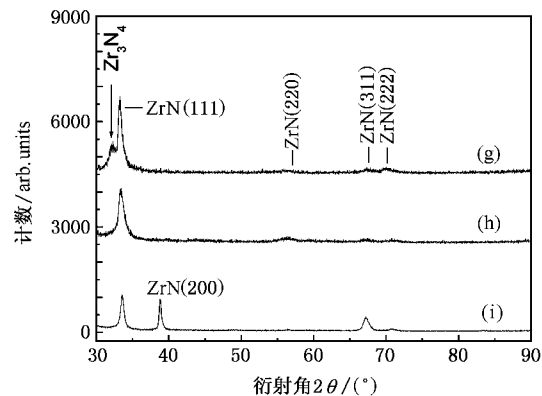


图 4 ZrN 薄膜随基片温度变化的 XRD 图谱 (ICP = 400 W) (g) 100℃ ; (h) 300℃ ; (i) 450℃

是否开启 ICP, ZrN (111) 是薄膜的择优取向, 伴随着较弱的 ZrN (311) 和 (222) 峰, 其中 $T = 300^\circ\text{C}$, ICP 分别为 200 W 和 400 W 沉积薄膜中出现微弱 ZrN (220) 峰; $T = 100^\circ\text{C}$, ICP = 400 W 沉积薄膜中出现亚稳态

相 Zr_3N_4 , 可描述为立方相 ZrN 结构中存在较多 Zr 空位所形成的结构^[1]. 随着基片温度升高到 450°C , $ZrN(200)$ 衍射峰出现, 表明 (200) 峰只有在比较高的温度下才能形成. $T = 450^\circ\text{C}$, $ICP = 400\text{ W}$ 沉积薄膜中出现相对较强的 $ZrN(311)$ 峰. 从图中还可以看出随着基片温度的升高和 ICP 功率的增大, $ZrN(111)$ 衍射峰强度明显降低.

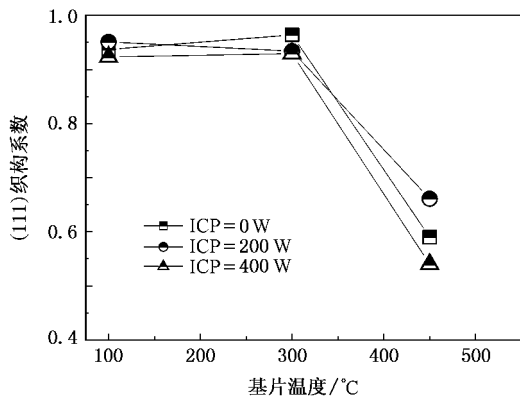


图 5 ZrN 薄膜的织构系数随基片温度的变化关系

$ZrN(111)$ 晶面的织构系数如图 5 所示, 在沉积温度 $\leq 300^\circ\text{C}$ 时 (111) 晶面的织构系数比较大, 随着沉积温度增加到 450°C 而明显降低. 这主要是因为 (200) 峰的出现使 (111) 的相对强度降低. 在低温下 ZrN 易形成 (111) 晶面, 随着温度升高 (200) 才出现, Liu 等也得到了相似的结果^[13]. 这表明基片温度以及基片表面的凝聚态物质的热能量对薄膜的结构有明显的影响. 理论上讲, 包括 TiN 在内的 $NaCl$ 结构的金属氮化物薄膜中 (200) 具有最低的表面能. 但在沉积温度 $\leq 300^\circ\text{C}$ 时, ZrN 显示择优取向是 (111) , 表明必须考虑离子的质量^[14]. Ensinger^[15] 指出 $NaCl$ 结构的金属氮化物薄膜中 (111) 趋势依赖于原子的质量, 对于质量大的 Zr 原子更容易形成 $ZrN(111)$, 而不是 (200) . 当温度达到 450°C 后, 沉积到薄膜表面的离子能量加大, 迁移能力增大, 薄膜内部结构发生变化而形成 (200) 晶面.

图 6 给出了薄膜中的元素含量 N/Zr 比例随沉积温度变化关系. 从图中看出, 薄膜中 N 元素的含量高于 Zr , 表明获得的是富 N 薄膜. 随着沉积温度的升高, 薄膜中元素 N/Zr 比例逐渐下降, 在基片温度为 450°C 时, 薄膜中 N/Zr 约为 1.27. 只有在 ICP 为 400 W 基片的温度 100°C 时, 沉积的薄膜 XRD 图谱 (图 4) 中发现亚稳态相 Zr_3N_4 , 其他薄膜均为面心立方的 ZrN 相, 表明薄膜中存在未与 Zr 成键的 N

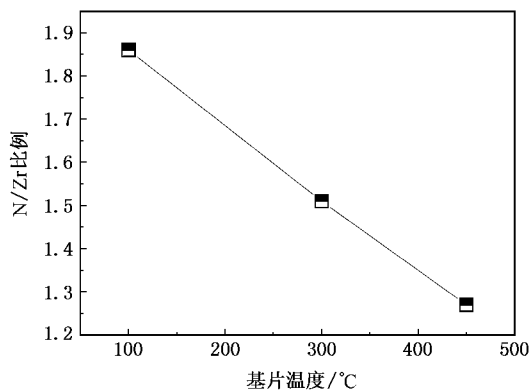


图 6 ZrN 薄膜中的元素含量 N/Zr 比例随基片温度变化关系 ($ICP = 400\text{ W}$)

原子.

图 7 (a) — (c) 是采用传统磁控溅射 ($ICP = 0\text{ W}$) 沉积 ZrN 薄膜的 SEM 截面结构, 基片的温度从 100°C 上升至 450°C , 薄膜都是由贯穿薄膜厚度的粗大柱状晶体组成, 晶体之间充满孔洞, 薄膜的结构属于 Thornton 结构区域模型^[16] 的 T 区. 根据此模型理论, 提高基片温度有利于从柱状晶体转化为致密的结构. 机理是增大基片表面原子的迁移率, 使其有足够的能量能够迁移到表面能最低处, 根据 Thornton 模型预测, $T_s/T_m > 0.5$ (T_s 为基片温度, T_m 为沉积材料的熔点, ZrN 的熔点为 2980°C), 基片的温度需要至少达到 1300°C 才能形成致密无柱状晶体的结构. 但是, 基片的温度过高会损伤基片材料. 图 7 (d) — (f) 是 ICP 功率为 200 W 时, 薄膜随沉积温度变化的 SEM 截面结构照片. 随着沉积温度从 100°C 升高至 450°C , 薄膜由贯穿薄膜厚度的粗大柱状晶体转变为平滑的致密结构. 溅射粒子在经过 ICP 放电区域时被二次离子化, 等离子体密度增大, 到达基片的离子流密度增大, 离子流密度的提高增强了粒子轰击的效果, 引发高密度的成核生长点导致薄膜致密度的提高. 由以上分析可以看出, 采用 ICP 增强射频磁控溅射沉积薄膜, 可以在较低的沉积温度下消除薄膜的柱状晶体, 形成致密的结构.

图 8 是不同 ICP 功率下 ZrN 薄膜硬度随沉积温度的变化关系. 从图中看出, 对于采用传统磁控溅射沉积的对照组薄膜, 当沉积温度从 100°C 升高至 300°C , 薄膜的硬度变化不明显; 当温度达到 450°C 时, 薄膜的硬度有所下降, SEM 显示薄膜仍为柱状晶体结构, 但是 $ZrN(200)$ 衍射峰出现, 薄膜为 (111) 和 (200) 组成的混合晶向结构 ((111) 系数明显下降, 由此推断 (111) 系数对薄膜的硬度也可能产生影

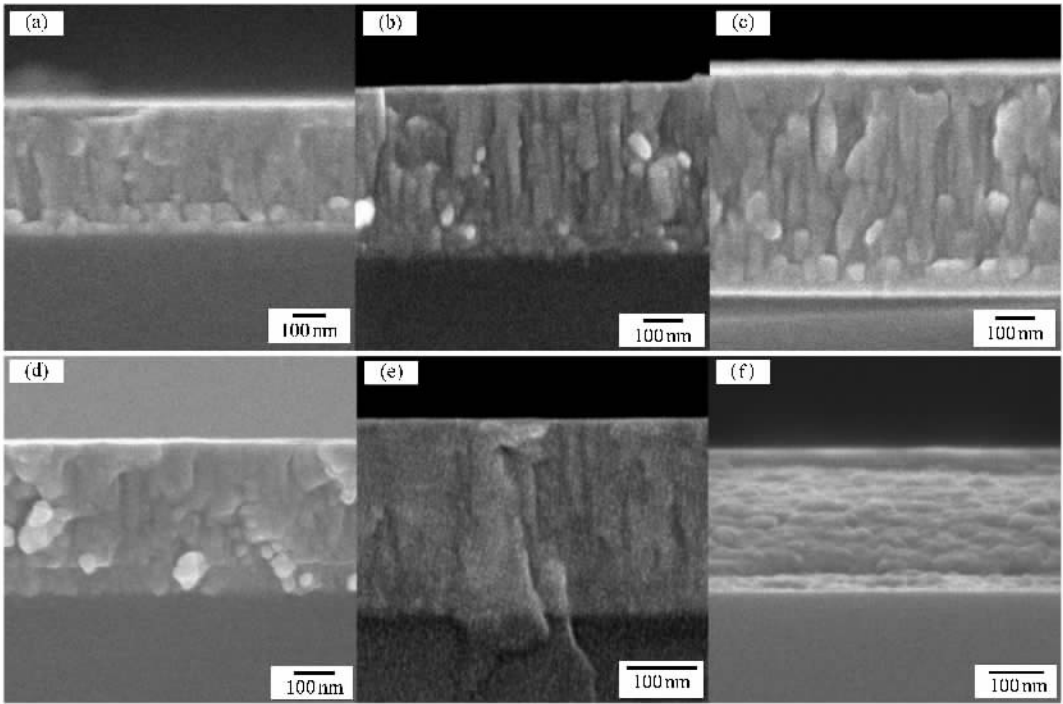


图 7 ZrN 薄膜的 SEM 截面结构随基片温度变化 (a)–(c) ICP = 0 W (d)–(f) ICP = 200 W ; (a) 100°C (b) 300°C (c) 450°C (d) 100°C (e) 300°C (f) 450°C

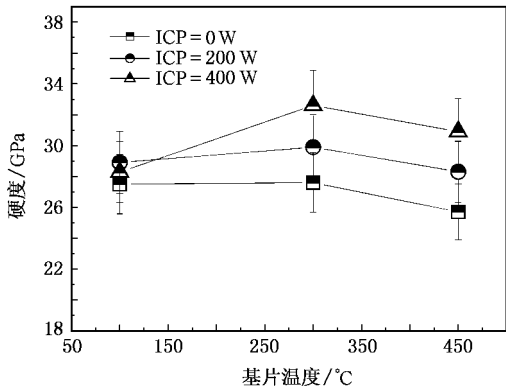


图 8 ZrN 薄膜的硬度随基片温度变化关系

响,即硬度可能随(111)系数降低而降低.当 ICP 功率为 200 W 和 400 W,沉积温度从 100°C 升高至 300°C 时,薄膜的硬度分别提高到 29 GPa 和 32.6 GPa 左右,SEM 显示薄膜分别由柱状晶体和粒状结构转变为致密结构,因此,认为薄膜的致密度提高是硬度提高的原因;当沉积温度为 450°C 时,SEM 显示薄膜仍为致密结构,但是薄膜的硬度都有所降低.对比图 5 ZrN(111)系数的变化关系,当沉积温度为 450°C 时,薄膜为(111)和(200)组成的混合晶向结构,(111)系数明显下降,薄膜的硬度也随之降低.同时,从图 8 还可以看出,在相同的温度下,ICP 增强射频

磁控溅射沉积的薄膜硬度高于传统磁控溅射沉积的薄膜硬度.从 SEM 照片(见图 7)看出,ICP 增强射频磁控溅射沉积可以在较低温度下消除薄膜柱状晶体,致密度明显提高,引起了薄膜的硬度增大,Lim 等^[10]也得到相似的结果.因此,较高的(111)系数和较高的致密度有利于提高薄膜的硬度.

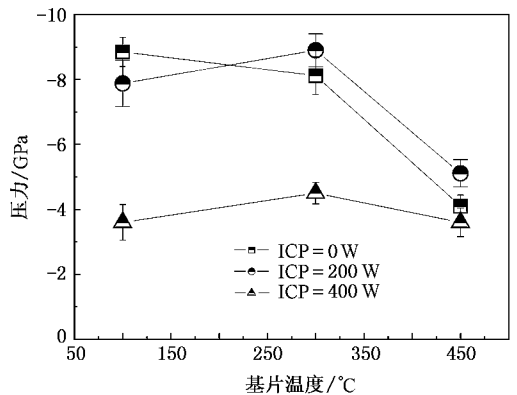


图 9 ZrN 薄膜的压应力随基片温度的变化关系

图 9 给出了不同 ICP 功率下 ZrN 薄膜的压应力随基片温度变化关系.从图中看出,随着沉积温度的升高,薄膜的压应力逐渐降低.这是因为随着温度的升高,薄膜表面原子的能量增大,迁移能力增大,更容易运动到能量最低点,应力得到释放.ICP 为 400

W 时沉积薄膜的应力在 -4 GPa 左右, 低于 ICP 为 0 W 和 200 W 时薄膜的应力, 这是因为高功率 ICP 产生高密度的等离子体, 在基片 -100 V 偏压加速下, 高密度的离子流轰击生长中的薄膜, 引发高密度的成核生长点, 薄膜表面原子更容易迁移到能量较低处, 从而获得具有较低应力的薄膜^[17].

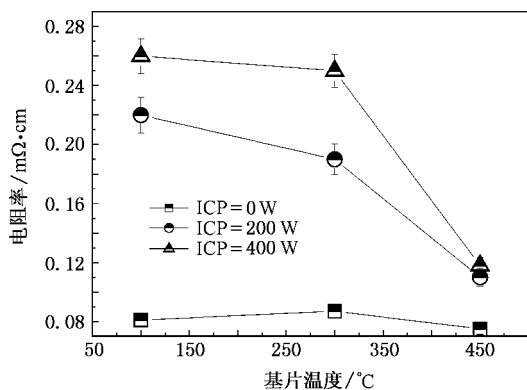


图 10 ZrN 薄膜电阻率随基片温度变化关系

图 10 给出了 ZrN 薄膜电阻率随基片温度变化关系. 文献报道 ZrN 薄膜电阻率在几十到几百 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ^[3-6], 实验获得薄膜的电阻率处于此范围内. 从图中看出, 不同 ICP 功率条件下沉积 ZrN 薄膜的电阻率随基片温度升高而降低. ICP 功率为 0 W 时沉积的 ZrN 薄膜的电阻率较低, 在基片温度 450°C 时, 薄膜的电阻率只有 $75 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. ICP 增强射频磁控溅射沉积 ZrN 薄膜的电阻率较大, 对于 ICP 功率为 400 W, 沉积温度 100°C 时, ZrN 薄膜的电阻率为 $260 \mu\Omega\cdot\text{cm}$

左右, 这是由于薄膜中形成了 Zr_3N_4 绝缘相^[4] (见图 4), 以及过量 N (见图 6) 掺杂在 Zr 晶格中形成杂质^[5], 因此薄膜具有较高电阻率, 当温度继续升高至 450°C , 薄膜中的元素含量 N/Zr 比例下降至 1.27, 薄膜的电阻率下降至 $120 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. 对比图 5 发现, 薄膜电阻率与 (111) 织构系数的变化趋势一致, 而且具有 ZrN (200) 晶向的薄膜电阻率也较小, Liu 等^[6, 13] 也获得了类似的结果. 以上结果表明: 薄膜中 N/Zr 元素含量接近于化学配比, 以及 (200) 晶面的出现都有利于降低薄膜的电阻率.

4. 结 论

利用 ICP 增强射频磁控溅射技术制备了 ZrN 薄膜, 研究了不同 ICP 功率和基片温度下沉积 ZrN 薄膜的结构变化规律, 以及由此引起的薄膜的力学和电学性能变化. 研究发现在基片温度 $\leq 300^\circ\text{C}$ 时, (111) 为薄膜的择优取向, 当基片温度达到 450°C 时才出现 (200) 晶向, (111) 晶面的织构系数降低, 并且薄膜的电阻率下降, 最低值为 $75 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; ICP = 0 W 沉积的薄膜为柱状晶体结构, ICP = 200 W 基片的温度 300°C 时, 薄膜为平滑致密结构; ICP = 400 W, 基片的温度 300°C 时, 薄膜的硬度达到最大值 32.9 GPa. 表明 ICP 增强磁控溅射有助于在较低温度下消除柱状晶体, 形成结构致密并且具有较高硬度的薄膜.

[1] Zhang Z G, Liu T W, Xu J, Deng X L, Dong C 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 3257 (in Chinese) [张治国、刘天伟、徐军、邓新禄、董 闯 2005 物理学报 **54** 3257]

[2] Chou W J, Yu G P, Huang J H 2003 *Surf. Coat. Technol.* **167** 59

[3] Lamni R, Martinez E, Springer S G, Sanjines R, Schmid P E, Levy F 2004 *Thin Solid Films* **447** 316

[4] Bhuvanewari H B, Rajagopal R V, Chandramani R, Mohan Rao G 2004 *Appl. Surf. Sci.* **230** 88

[5] Benia H M, Guemaz M, Schmerber G, Mosser A, Parlebas J C 2004 *Catalysis Today* **89** 307

[6] Liu C P, Yang H G 2003 *Thin Solid Films* **444** 111

[7] Yamashita M 1989 *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 151

[8] Rossnagel S M, Hopwood J 1994 *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** 449

[9] Okimura K, Nakamura T 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 988

[10] Lim J W, Park H S, Park T H, Lee J J 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 524

[11] Jung D H, Park H S, Na H D, Lim J W, Lee J J, Joo J H 2003 *Surf. Coat. Technol.* **169-170** 424

[12] Tranchant J, Angleraud B, Tessier P Y, Besland M P, Landesman J P, Djouadi M A 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 6549

[13] Liu C P, Yang H G 2004 *Mater. Chem. Phys.* **86** 370

[14] Huang J H, Hsu C Y, Chen S S, Yu G P 2002 *Mater. Chem. Phys.* **77** 14

[15] Ensinger W, Volz K, Kiuchi M 2000 *Surf. Coat. Technol.* **128-129** 81

[16] Thornton J A 1986 *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 3059

[17] Kelesoglu E, Mitterer C, Urgan M 2002 *Surf. Coat. Technol.* **160** 82

Characterization of ZrN films deposited by ICP enhanced RF magnetron sputtering

Liu Feng[†] Meng Yue-Dong Ren Zhao-Xing Shu Xing-Sheng
(*Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China*)
(Received 2 April 2007 ; revised manuscript received 6 June 2007)

Abstract

ZrN films have been prepared by inductively coupled plasma (ICP)-enhanced RF magnetron sputtering. The effects of substrate temperature and ICP power on the microstructure and properties of ZrN films have been investigated systemically. The ZrN films show (111) preferred orientation with the substrate temperature below 300°C. ZrN(200) is observed at 450°C regardless of ICP power , and the texture coefficient of (111) decreases. Columnar structure , which is observed in the films deposited by conventional magnetron sputtering , disappears in the film synthesized at ICP power of 200 W and substrate temperature of 300°C. With the increase of substrate temperature , N/Zr ratio and the resistivity of films decrease. The films deposited with ICP power on show denser structure , higher hardness and lower stress than those by conventional magnetron sputtering.

Keywords : inductively coupled plasma (ICP) , magnetron sputtering , zirconium nitride , microstructure

PACC : 5275R , 6770 , 6855

[†] E-mail : liufeng279@126.com