

# 溅射压强对 $\text{TiN}/\text{SiN}_x$ 纳米多层膜微观结构及力学性能的影响\*

安涛<sup>1)2)</sup> 王丽丽<sup>1)</sup> 文懋<sup>2)</sup> 郑伟涛<sup>2)†</sup>

1) (长春大学理学院, 长春 130022)

2) (吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

(2010年1月20日收到; 2010年5月12日收到修改稿)

利用磁控溅射方法在不同溅射压强条件下制备了  $\text{TiN}/\text{SiN}_x$  纳米多层膜. 多层膜的微观结构及力学性能分别用 X 射线衍射仪、原子力显微镜及纳米压痕仪来表征. 结果表明随着溅射压强的增大, 多层膜的界面变模糊,  $\text{TiN}$  层的择优取向由 (200) 晶面过渡到 (111) 晶面. 与此同时, 多层膜的表面粗糙度增大, 硬度和弹性模量随溅射压强的增大而减小. 多层膜力学性能的差异主要是由于薄膜的周期性结构及致密度存在差异所致.

**关键词:**  $\text{TiN}/\text{SiN}_x$  多层膜, 界面宽度, 表面形貌

**PACS:** 68.35.Ct, 68.35.Gy

## 1. 引言

在干式切削加工工艺中, 切削工具的表面涂层扮演着十分重要的角色<sup>[1]</sup>, 主要是由于表面涂层既可以减少过去使用润滑剂对环境的污染, 同时涂层硬度较大, 又可以延长工具的使用寿命. 由于硬质纳米多层膜具有较高的硬度和较低的摩擦系数, 所以用硬质纳米多层膜作为工具涂层可以更好地发挥薄膜的作用.

$\text{TiN}$  具有较高的硬度、较强的耐化学腐蚀能力以及较高的热稳定性, 并且色泽艳丽, 因此早已成为重要的涂层材料. 但随着科技的进步, 单一  $\text{TiN}$  涂层已不能满足工业需求, 而由  $\text{TiN}$  和其他组分组成的复合膜及多层膜由于存在超硬现象而得到迅速的发展<sup>[2-4]</sup>. Veprek 等<sup>[2]</sup> 报道了  $\text{Ti-Si-N}$  纳米复合膜的硬度达到了 80—105 GPa, 这一硬度已经超过金刚石的硬度 (70—90 GPa). Xu 等人<sup>[5]</sup> 制备了  $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米多层膜, 并认为在多层膜中存在的交变热应力场是多层膜致硬的根源. Hu 等人<sup>[6]</sup> 及 Söderberg 等人<sup>[7]</sup> 发现在  $\text{TiN}/\text{SiN}_x$  多层膜中, 当  $\text{SiN}_x$

层的厚度小于某临界值时, 原来为非晶态的  $\text{SiN}_x$  层由于  $\text{TiN}$  的模板效应而结晶, 而此时薄膜的硬度也达到最大.

从上述结论可知, 薄膜的微观结构决定力学性能, 而溅射气体压强是影响  $\text{TiN}/\text{SiN}_x$  纳米多层膜相结构、界面结构、沉积速率以及表面形貌的重要实验参数<sup>[8,9]</sup>. 所以本文研究溅射压强对多层膜微观结构及力学性能的影响.

## 2. 实验过程

### 2.1. 薄膜的制备

$\text{TiN}/\text{SiN}_x$  纳米多层膜的制备是在 JGP450A 型多靶磁控溅射设备上进行的. 溅射靶采用  $\text{Ti}$  靶和  $\text{Si}$  靶 (纯度均为 99.99%), 分别放在直流和射频阴极上. 衬底采用  $\text{Si}(111)$  单晶片, 并先后在丙酮、酒精和去离子水中分别超声清洗 10 min, 然后吹干, 安装在真空室内样品架上. 待真空室背景压强达到  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 后, 向真空室分别通入  $\text{Ar}$  气和  $\text{N}_2$  气 (纯度均为 99.999%).  $\text{Ar}$  气流量固定在 30.0 sccm,  $\text{N}_2$

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50832001), 吉林大学基本科研业务费 (项目号: 421060272467) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wtzheng@jlu.edu.cn

气流量固定在 10 sccm. 溅射过程中 Ti 靶及 Si 靶的功率分别为 108 W 和 200 W. 通过程序设定样品在 Ti 靶及 Si 靶前停留时间分别为 130 s 和 26 s. 多层膜的周期数为 40. 溅射在室温下进行, 衬底为漂浮电压(-10 V). 通过调节闸板阀开启的大小来调控溅射压强, 压强分别为 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 和 2.0 Pa.

## 2.2 薄膜的表征

多层膜的相结构用 Bruker 公司的 D8tools 来表征, 采用 Cu 靶  $K\alpha$  射线源, 万特计数器. 多层膜的周期性结构同样采用 D8tools 来表征, 采用薄膜样品台和闪烁计数器. 多层膜的表面形貌用数字式 Nanoscope III 原子力显微镜 (AFM) 来表征. 用 MTS 公司的 Nanoindenter XP 纳米压痕仪来表征多层膜的力学性能, 并用连续刚度法 (CSM) 来获得薄膜的硬度和弹性模量, 每个样品测量 10 个点取平均值.

## 3. 结果与讨论

图 1 为不同溅射压强条件下获得的 TiN/SiN<sub>x</sub> 纳米多层膜的 XRR 图. 当溅射压强为 0.4 Pa 时, 共有 8 级衍射峰出现, 衍射峰强度较强, 半高宽较小, 说明此时多层膜具有较好的周期性结构, TiN 层及 SiN<sub>x</sub> 层层间界面较为清晰. 随着溅射压强的增大, 多层膜出现衍射峰的数目逐渐减少, 强度逐渐变弱. 当压强增大到 2.0 Pa 时, 仅有三级衍射峰出现, 且强度很小, 半高宽较大. 说明此时多层膜周期性结构较低溅射压强时出现了劣化, 层间界面也变得较为粗糙. 多层膜周期性结构及界面粗糙度的变化主要源自溅射过程中入射粒子能量的变化. 当溅射压强较小时, 被溅射出来的粒子和真空室内其他粒子(中性气体分子、气体离子及靶材粒子等)碰撞的概率小, 其自身能量较大, 当粒子到达薄膜表面有足够的迁移能量而找到能量最低位置, 这一过程有助于多层膜界面结构的改善和粗糙度的减小. 另一方面, 在较低的溅射压强下, 等离子体中的离子和中性粒子在飞向基片的过程中能对薄膜的表面进行修饰, 限制薄膜的岛状生长<sup>[10]</sup>, 使薄膜表面及界面粗糙度降低. 而当溅射压强较大时, 溅射粒子和真空室内其他粒子碰撞的概率增大, 在碰撞过程中自身能量大大降低, 到达薄膜表面后不具备足够的迁移能量, 粒子在薄膜表面随机生长. 同时, 等离

子体对薄膜表面的修饰作用也会大大降低, 所以此时多层膜的周期性结构较差, 界面粗糙.

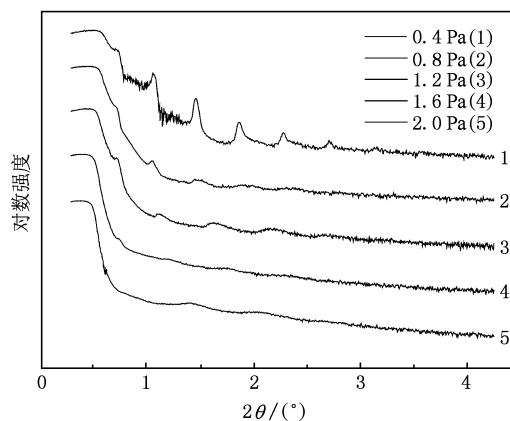


图 1 不同溅射压强下 TiN/SiN<sub>x</sub> 多层膜的 XRR 图谱

随溅射压强的增大, 多层膜第一级衍射峰向大角度方向移动, 且相邻衍射峰的间距也在逐渐增大, 说明溅射压强的改变引起多层膜调制周期的变化. 多层膜衍射峰的数目随溅射压强的增大而减小, 说明多层膜的界面宽度也发生了变化. 多层膜的调制周期可以根据修正的 Bragg 公式<sup>[11]</sup>来确定.

界面宽度可以用  $\frac{\Lambda}{4(n_{\max} + 1)}$  来表示, 其中  $\Lambda$  为多层膜的调制周期,  $n_{\max}$  为衍射峰的最高级次<sup>[12]</sup>. 图 2 为多层膜的调制周期及界面宽度随溅射压强的变化. 当溅射压强为 0.4 Pa 时周期为 20.04 nm, 溅射压强增大, 周期逐渐减小, 当溅射压强增大到 2.0 Pa 时, 多层膜的周期减小到 13.07 nm. 多层膜的界面宽度随溅射压强的增大而单调增大, 从溅射压强为 0.4 Pa 时的 0.56 nm 增大到压强为 2.0 Pa 时的 1.09 nm. 周期与界面宽度的变化同样源于溅射粒子能量的变化. 电极间的气体分子数与工作气体压强  $P$  及靶到基底的距离  $D$  的乘积成比例<sup>[13]</sup>. 随着气体压强的增加, 极间的气体分子和电子的平均自由程减小, 电子和气体分子频繁碰撞而使气体分子激发, 在自由飞行期间, 分子得不到足够的电离能量. 因而, 对同样的靶功率, 气压越高沉积率越低, 进而周期越小. 而多层膜的界面宽度也取决于溅射粒子能量, 粒子能量越高, 多层膜界面越清晰, 界面宽度就越小; 反之, 溅射粒子能量越低, 界面越粗糙, 界面宽度就越大.

图 3 为多层膜的 XRD 图. 从图中没有观察到

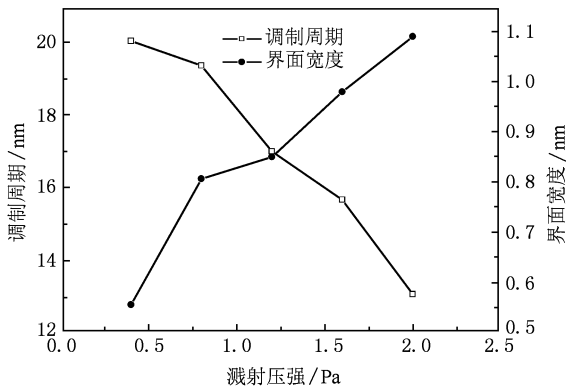


图2 TiN/SiN<sub>x</sub> 多层膜的周期及界面宽度随溅射压强的变化图

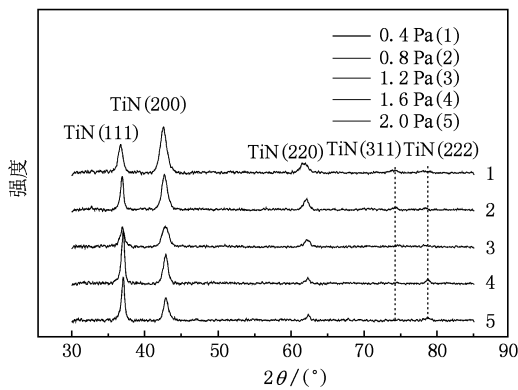


图3 不同溅射压强下 TiN/SiN<sub>x</sub> 多层膜的 XRD 图谱

SiN<sub>x</sub> 相的衍射峰,说明 SiN<sub>x</sub> 可能为非晶态或者厚度太薄. 所有多层膜样品均呈现为 NaCl 结构的 TiN 的衍射峰. 当溅射压强为 2.0 Pa 时,在 37.0°,42.8°,62.3°和 78.6°出现的衍射峰分别归属于 TiN 的(111)面、(200)面、(220)面和(222)面. 随着溅射压强的减小,在 2θ 为 74.3°又出现了 TiN(311)面的衍射峰. 随溅射压强的减小,多层膜择优取向由 TiN(111)面占优势逐渐转变为 TiN(200)面占优势. Pelleg 等<sup>[14]</sup>指出,具有 NaCl 结构的 TiN 织构的变化主要由其表面能和应变能的相互竞争所导致,当表面能占优时,薄膜的择优取向应为(200)面,而当应变能占优势时,薄膜的择优取向应为(111)面,且应变能随厚度的增大而增加<sup>[14]</sup>. 在本文中,周期结构单元中 TiN 的厚度随溅射压强的减小而增大. 按照上述理论,TiN 的择优取向应从(200)面过渡到(111)面,但事实恰恰相反. Greene 等<sup>[15]</sup>在研究 TiN 的择优取向时发现对于厚度一定的薄膜,当内应力接近零时,决定多晶 TiN 薄膜择优取向的主要因素

不再是应变能热力学因素,而是吸附原子的表面迁移能力等动力学因素. 当吸附原子表面迁移能力较大时,它就容易形成(200)择优取向;反之,当吸附原子表面迁移能力较小时,它就容易形成(111)择优取向. 在本文中,TiN 在溅射压强较大时择优取向转变为(111),就是由于该条件下薄膜表面 Ti 吸附原子的迁移能力较低. 溅射压强条件下迁移能力低决定的.

溅射压强从 0.4 Pa 增大到 1.6 Pa 时,TiN(111)面和(200)面衍射峰的位置向大角度方向发生了明显的位移. 这主要是由于不同溅射压强下入射粒子能量不同,导致薄膜内部内应力发生了变化. 表 1 为不同溅射压强条件下 TiN(200)面衍射峰的位置(2θ)、半高宽(FWHM)及用 Pseudo-Voigt 函数计算得到的晶粒尺寸(GS). 可以看到随溅射压强的增大,晶粒尺寸呈增大的趋势.

表 1 不同溅射压强下 TiN(200)面的衍射峰位、半高宽(FWHM)及晶粒尺寸(GS)

溅射压强/Pa	2θ/(°)	FWHM/(°)	GS/Å
0.4	42.51	1.43	59.526
0.8	42.63	1.37	62.432
1.2	42.73	1.41	60.505
1.6	42.84	1.34	63.501
2.0	42.81	1.34	63.492

图 4 为不同溅射压强下多层膜的 AFM 照片. 尽管多层膜的厚度随溅射压强的减小而增大,但当溅射压强为 0.4 Pa 时,多层膜的方均根粗糙度(RMS)仍然最小,为 0.480 nm,当溅射压强增大到 2.0 Pa 时,多层膜的方均根粗糙度单调上升到 2.140 nm. 这说明随溅射压强的增大,多层膜的表面粗糙度单调增大,这一结果和 XRR 的测试结果相符合.

图 5 为不同溅射压强条件下多层膜的硬度和弹性模量. 随溅射压强的增大,硬度和弹性模量单调减小,这是由于当溅射压强较小时,入射粒子的能量较大,粒子在到达薄膜表面后具有较高的迁移能量而找到能量较低的位置,这样使得沉积的薄膜较为致密. 相反,当溅射压强较大时,入射粒子不具备足够的迁移能量,到达薄膜表面后迁移率较低或者不能够继续迁移,这样就在薄膜表面随机生长,造成薄膜存在大量的缺陷,较为疏松. 另一方面,在较低溅射压强下多层膜周期性结构较高. 溅射压强下的周期性结构好,层间的清晰界面能有效阻止位错

的运动<sup>[16]</sup>,所以硬度较大.

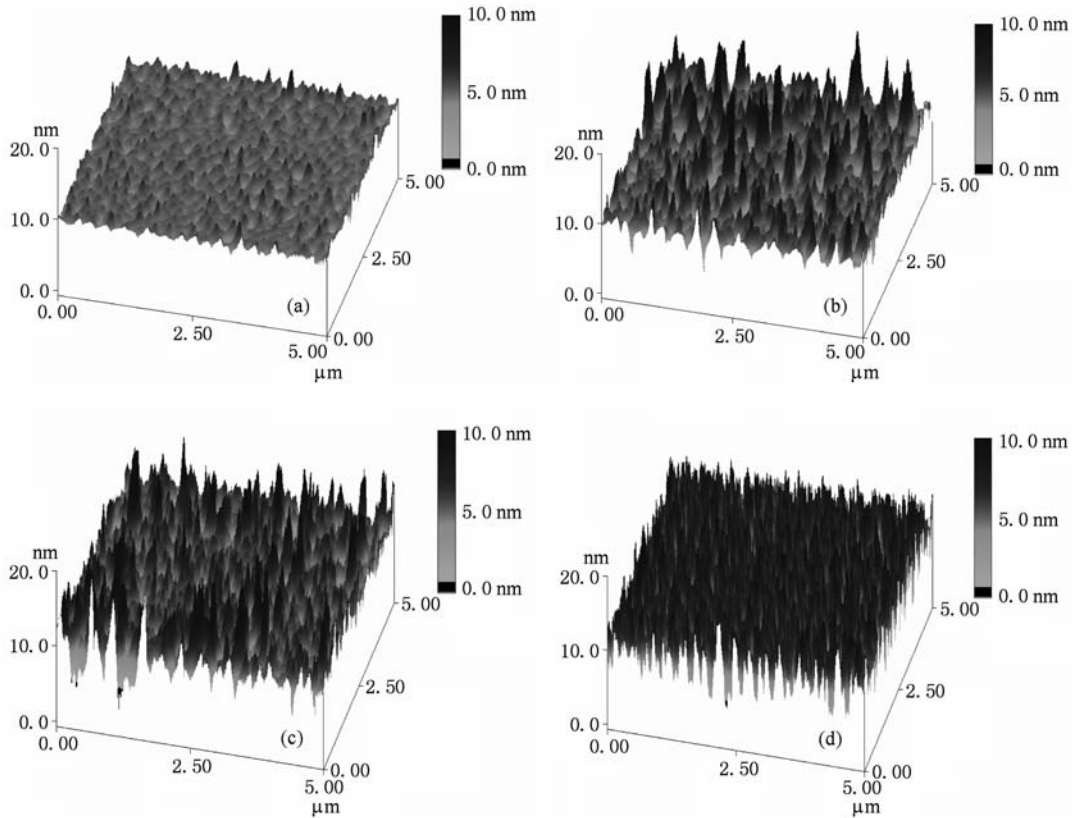


图4 不同溅射压强下多层膜的 AFM 照片 (a) 0.4 Pa, RMS = 0.480 nm; (b) 0.8 Pa, RMS = 1.679 nm; (c) 1.2 Pa, RMS = 1.784 nm; (d) 2.0 Pa, RMS = 2.140 nm

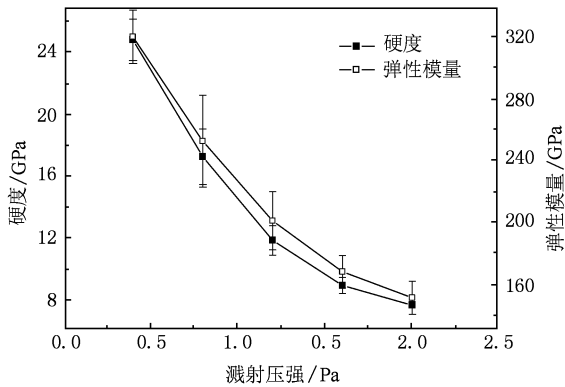


图5 不同溅射压强下多层膜的硬度和弹性模量

## 4. 结 论

采用磁控溅射方法在不同溅射压强条件下制备了多晶 TiN/SiN<sub>x</sub> 纳米多层膜. 研究了多层膜的微观结构及力学性能. 结果表明, 随着溅射压强的增加, 多层膜的界面变粗糙, 界面宽度变大, TiN 层的择优取向由(200)晶面过渡到(111)晶面, 表面粗糙度单调增加. 硬度和弹性模量随溅射压强的增大而减小. 力学性能的差异主要是由于薄膜的周期性结构及致密度存在差异所致.

[1] Derflinger V, Brandle H, Zimmermann H 1999 *Surf. Coat. Technol.* **113** 286  
 [2] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, Bolom T, Mannling H D, Nesladek P, Dollinger G, Bergmaier A 2000 *Surf. Coat. Technol.* **133-134** 152

[3] Yu L H, Dong S R, Xu J H, Li G Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7063 (in Chinese) [喻利花、董师润、许俊华、李戈扬 2008 物理学报 **57** 7063]  
 [4] Kong M, Wei L, Dong Y S, Li G Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 0770 (in Chinese) [孔 明、魏 仑、董云杉、李戈扬 2006 物

- 理学报 55 0770]
- [5] Xu J H, Yu L H, Azuma Y, Fujimoto T, Umehara H, Kojima I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4139
- [6] Hu X P, Zhang H J, Dai J W, Li G Y, Gu M Y 2005 *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 114
- [7] Soderberg H, Odén M, Larsson T, Hultman L, Molina-Aldareguia J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 191902
- [8] Jonathan F S, Feng H, John A B 2005 *J. Vac. Sci. Technol. A* **23** 78
- [9] Huang J H, Lau K W, Yu G P 2005 *Surf. Coat. Technol.* **191** 17
- [10] Musil J, Polakova H, Suna J, Vlcek J 2004 *Surf. Coat. Technol.* **177-178** 289
- [11] Yang B C, Wang W S 1994 *Thin Film Physics and Technology* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press) pp60—103 (in Chinese) [杨邦朝、王文生 1994 薄膜物理与技术 (成都:电子科技大学出版社) 第60—103页]
- [12] Wainfan N, Parratt L G 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1331
- [13] Zheng W T 2004 *Thin Film Materials and Technology* (Beijing: Chemical Industry Press) pp47—134 (in Chinese) 郑伟涛 2004 薄膜材料与薄膜技术 (北京:化学工业出版社) 第47—134
- [14] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S 1991 *Thin Solid Films* **197** 117
- [15] Greene, J E, Sundgren J-E, Hultman L, Petrov I, Bergstrom D B 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2928
- [16] Chu X, Barnett S A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4403

## Influence of sputtering pressure on microstructure and mechanical properties of TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings \*

An Tao<sup>1)2)</sup> Wang Li-Li<sup>1)</sup> Wen Mao<sup>2)</sup> Zheng Wei-Tao<sup>2)†</sup>

1) (College of Science, Changchun University, Changchun 130022, China)

2) (Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 20 January 2010; revised manuscript received 12 May 2010)

### Abstract

TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings were deposited at different deposition pressure by reactive magnetron sputtering. The microstructure and mechanical properties of the coatings were characterized using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and nanoindentation. The results showed that the layer structure became rough and the preferred orientation of TiN transferred from (200) to (111) plane with the increase of deposition pressure. Surface roughness of the coatings increased but the hardness and elastic modulus decreased with increasing deposition pressure. The variation of mechanical properties are attributed to the changes in layer structures and the densities of the coatings.

**Keywords:** TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings, interface width, topography

**PACS:** 68.35. Ct, 68.35. Gy

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50832001), the Basal Scientific Research Fund of Jilin University (Grant No. 421060272467).

† Corresponding author. E-mail: wtzheng@jlu.edu.cn