

# MW-ECR PE-UMS 等离子体特性及对 Zr-N 薄膜结构性能的影响\*

张治国 刘天伟 徐 军 邓新禄 董 闯†

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2004 年 7 月 21 日收到, 2004 年 11 月 15 日收到修改稿)

采用静电探针技术对微波电子回旋共振(MW-ECR)等离子体进行了诊断, 利用等离子体增强非平衡磁控溅射(PE-UMS)法在常温下制备了 Zr-N 薄膜, 通过 EPMA, XRD, 显微硬度对膜的结构和性能进行评价. 实验结果表明, 随氮气流量增加, 总的等离子体密度从  $8.07 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  增加到  $8.31 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , 然后逐渐减小为  $7.52 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , 而  $\text{N}_2^+$  密度则从  $3.12 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  线性递增至  $3.35 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ; 电子温度变化不大. 对薄膜而言, 随  $\text{N}_2^+$  密度增大, 样品中氮含量增加, 而晶粒逐渐变小, 当样品中 N/Zr 原子比达到 1.4 时, 薄膜中出现亚稳态的  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  相以及非晶相. 在更高氮流量下, 整个薄膜转变为非晶态. 与此相应, 薄膜硬度由最初的 22.5GPa 增大到 26.78GPa, 然后逐渐减小到 19.82GPa.

关键词: 氮化锆薄膜, ECR 等离子体, 磁控溅射, 诊断

PACC: 5270, 5275R, 6860

## 1. 引 言

过渡族金属氮化物、碳化物硬质薄膜材料由于具有优异的物理、化学性能而引起人们的普遍关注. 过去几十年来, 人们对 TiN, CrN, TiCN, ZrN 和 TiAlN 等硬质薄膜进行了深入研究. 研究表明, ZrN 薄膜是一种容易晶化的硬质涂层材料, 具有良好的抗腐蚀性能, 优异的机械性能以及漂亮的外观颜色, 在作为扩散障碍层、保护性薄膜、装饰等方面有着广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 目前, ZrN 涂层的制备方法主要有电弧离子镀、直流磁控反应溅射离子镀和离子束辅助气相沉积等<sup>[3-5]</sup>. 微波电子回旋共振(MW-ECR)等离子体非平衡磁控溅射(PE-UMS)镀膜是一种相对较新的技术, 它可以在室温以及较低的气压下沉积薄膜, 其离子密度高能量低<sup>[6]</sup>, 具有快速生长薄膜的能力, 对沉积薄膜损伤较小. 本文拟采用 MW-ECR 非平衡磁控溅射法沉积 ZrN 薄膜, 但是由于锆元素具有高熔点、低蒸气压, 且在沉积镀膜过程中易受到氧和碳的污染<sup>[7]</sup>, 国内外关于 ZrN 的报道相对较少, 尤其是利用微波 ECR 等离子体制备 ZrN 薄膜. 为清楚细致地了解各工艺参数对形成的薄膜结构性能的影响,

非常有必要对微观等离子体参量(如等离子体密度( $N_i$ ), 电子温度( $T_e$ ))及等离子体空间电位( $V_{sp}$ )等进行测量, 以方便对工艺进行选择和优化. 本文选取工艺参数中的气体组分( $\text{Ar}$  和  $\text{N}_2$ )作为研究对象, 首先利用自行研制的朗缪尔探针系统对微波 ECR 等离子体进行了诊断, 获得了等离子体参量  $N_i$ ,  $T_e$  及  $V_{sp}$  与氮气流量之间的关系, 然后选取不同氮气流量在 45# 钢基体上沉积了 Zr-N 薄膜, 最后通过 EPMA, XRD, 显微硬度等方法对得到的薄膜的结构和性能进行评价.

## 2. 实 验

### 2.1. 实验装置

薄膜制备装置采用的是大连理工大学三束材料改性国家重点实验室自行研制的多功能 PSII 系统<sup>[8]</sup>. 磁控靶为纯度 99.99% 的 Zr 靶, 直径为 76mm, 在磁控靶正下方 170mm 放置直径为 240mm 的圆盘基片架. 氩气( $\text{Ar}$ )和氮气( $\text{N}_2$ )作为溅射反应气体, 由双通道质量流量计控制, 实验过程中, 氩气流量为

\* 国家自然科学基金(批准号:10176005)资助的课题.

† E-mail: dong@dlut.edu.cn

30scm 不变,改变氮气流量,获得不同比例的氩气和氮气混和气体.实验中,本底真空为  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa,通入气体后为 0.1—0.3Pa;微波源功率为 850W;基体偏压为 -100V.

## 2.2. 样品制备

实验选用工业 45# 钢作为基片,用水砂纸将试样逐级打磨至 1000#,然后用丙酮、酒精依次超声清洗,干燥后放入真空室.实验开始前,通入纯氩 30scm,基片架上偏压缓慢从 0V 加到 -800V,利用 Ar 离子轰击基片表面,去除基片表面杂质.薄膜沉积时间为 120min.

## 2.3. 诊断系统

诊断系统由探针及密封系统,探针电源,示波器三部分组成,探针是用直径为 0.2mm 的钨丝制成,暴露在等离子体中的部分长为 4mm,位于基片上方约 10mm 处.探针电源为自行研制的朗缪尔探针电源,可以产生 -40V 到 40V 的锯齿形扫描电压.采用 TEKTRONIX TDS 30528 型双通道数字存储示波器记录探针的  $I-V$  曲线.通过选择合适的理论对数据进行处理,可获得  $N_i, T_e, V_{sp}$  等等离子体参量.

## 2.4. 测量分析

对不同氮气流量下得到的 ZrN 薄膜,由 EPMA-1600 型电子探针测定元素相对化学剂量;使用 Philip X'pert X 射线衍射仪(XRD CuK $\alpha$  1.5405nm)测定其结构,通过显微硬度仪获得薄膜硬度.

# 3. 实验结果与讨论

## 3.1. 探针测量微波 ECR 等离子体的特性

在本系统中,微波 ECR 等离子体是磁化的冷等离子体,在基片架附近的磁场很弱,磁场对探针收集到的离子和电子电流影响很小,因此可以通过探针伏安特性曲线得到相关等离子体参数.

首先参照文献 9 的方法,根据探针  $I-V$  曲线上的电子电流段获得电子温度  $T_e$ .当等离子体中离子仅由不同种类的正一价离子构成的情况,并且假设收集到离子电流是可以线性叠加的,应用 Laframboise 的“无碰撞鞘层模型”<sup>[10]</sup>可以得出探针上收集的总的离子电流

$$I_{ip} = 1.127 e^{3/2} r_p k (V_{sp} - V_p)^{3/2} \sum N_i \left( \frac{2\pi}{M_i} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

式中  $N_i$  是不同种类的离子密度,  $e$  是电子电量,  $r_p$  是探针半径,  $l$  是探针长度,  $M_i$  是离子质量.将探针  $I-V$  曲线离子电流段转换成  $I_{ip}^2 - V$  曲线,则从其斜率可以得到不同种类的离子密度之间的关系.在氮气和氩气混和气体放电过程中,离子主要组成为 Ar<sup>+</sup> 离子和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子<sup>[11]</sup>,根据 Ar 和 N<sub>2</sub> 的流量( $S_{Ar}, S_{N_2}$ )比例来近似估算等离子体中 Ar<sup>+</sup> 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 在总的等离子体  $N_0$  中所占比例,代入(1)式可计算得到 Ar<sup>+</sup> 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 等离子体密度.

当探针运行于悬浮电位  $V_f$  时,探针收集的离子电流和电子电流相等,根据上面离子电流公式(1)以及电子电流计算式<sup>[10]</sup>,可以得到

$$1.127 \left[ \frac{e(V_{sp} - V_f)}{kT_e} \right]^{1/2} \sum \left( N_i \sqrt{\frac{M_e}{M_i}} \right) = N_0 \exp \left( \frac{V_f - V_{sp}}{kT_e} \right), \quad (2)$$

$V_f$  可以直接从探针曲线上得到,解上面方程可获得等离子体空间电位  $V_{sp}$ .

## 3.2. 等离子体放电特性

对不同的氮气流量情况,先估算等离子体中 Ar<sup>+</sup> 和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 在总的等离子体密度  $N_0$  中所占比例,然后由(1)式计算得到等离子体密度,参照文献 9 的方法计算得到电子温度,解方程(2)得到等离子体空间电位,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,在氩气流量一定的条件下,随着氮气流量的增加,基片附近区域的总的等离子体密度  $N_0$  从  $8.07 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  上升到  $8.31 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,然后线性下降,最后变为  $7.52 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,总体来说其变化范围不大,而 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 密度从  $3.12 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  开始线性递增,最高可达  $3.35 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ;电子温度变化范围在 5.5—6eV 之间,由于实验中测得悬浮电位  $V_f$  变化不大,电子温度变化也不明显,从而计算得到的等离子体空间电位也变化不大,其数值在 23—25V.从等离子体诊断结果来看,总的等离子体密度数量级接近  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,比 Wiemer 等<sup>[12]</sup>用作生长 TiN 薄膜的 ECR 等离子体源密度( $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ )稍低,但其工作气压为 0.6—1.3Pa,相比之下,此处的工作气压更低,仅为 0.1—0.3Pa,而得到的电子温度更高,说明本实验所用的等离子体源具有更高的化学活性.本实验

所用的等离子体具有两个能量源,一个是微波功率源,一个是溅射靶功率源.前者在真空室两侧共振腔内通过电子回旋耦合作用产生等离子体并在气流和磁场梯度作用下扩散到基片表面,后者则通过磁控靶放电产生二次电子电离生成等离子体.随着氮气流量增加,总的工作气压增大.对于共振腔内等离子体而言,当微波功率一定时,气压增大,电子与其他粒子碰撞频率增加,其平均自由程会降低<sup>[9]</sup>,电离产生的等离子体也相应地有所减少;而在实验中观察到磁控靶上放电电压、电流则随着气压增大而有少量增加并渐趋于平缓,这说明磁控靶放电过程中二次电子电离产生的等离子体随气压变化是先有所增加后趋向于饱和.这两个方面的共同作用,反映到探针曲线上就是等离子体密度先增大后减小,且存在一个峰值.在等离子体中,氮气流量增加,更多氮分子参与电离,相应地  $N_2^+$  密度增加,同时  $Ar^+$  密度在不断减小.

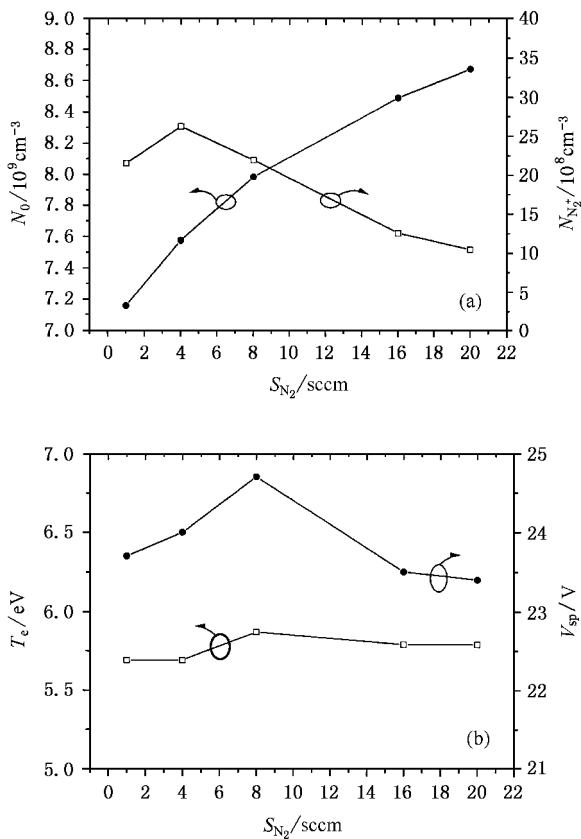


图1 不同氮气流量下获得的等离子体参量 (a)  $S_{N_2}$ - $N_0$ ,  $N_{N_2^+}$  (b)  $S_{N_2}$ - $T_e$ ,  $V_{sp}$

### 3.3. 薄膜结构与特性分析

根据探针测得的氮气流量与等离子体参数的关系,通过改变氮气流量溅射沉积得到不同质量的 Zr-N 薄膜,对其进行测试,结果如下.

#### 3.3.1. 薄膜中元素化学剂量比

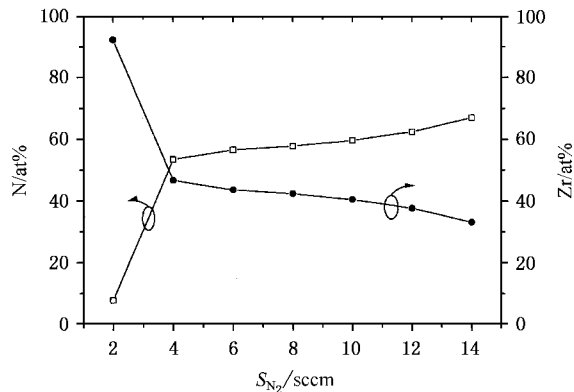


图2 不同氮气流量下 Zr-N 薄膜中元素化学剂量

电子探针测定的 Zr 元素和 N 元素的相对化学剂量比随氮气流量变化结果如图 2 所示,氮气流量很小的时候,薄膜为富锆类型的;随着氮流量增加,薄膜中 N 元素含量迅速增加,相应地 Zr 元素含量迅速下降,当氮气流量为 4 sccm 时,  $N/Zr \approx 1.2$ ,最接近面心立方  $ZrN$  结构的理想原子配比;此后,继续增加氮流量,薄膜中 N 元素继续增加,而 Zr 元素则继续减少,变化比较缓慢,其中在氮气流量为 8—10 sccm 时,  $N/Zr$  原子比为 1.3—1.4,接近于  $Zr_3N_4$  的 1.33. 从氮气流量大于 2 sccm 开始,样品转变为富氮类型的,最高氮含量达到 67 at%,对应的  $N/Zr$  原子比为 2.0. 这个变化规律与 Liu 等<sup>[13]</sup>所报道的相一致. 根据 Pichon 等<sup>[5]</sup>的研究结果,在反应成膜过程中,氮气有三种作用:首先,它提供活性基团与锆原子或原子团反应形成  $ZrN$ ,其次其电离形成的等离子体中  $N_2^+$  对靶材有溅射作用,再次,在基片偏压作用下,对基体有低能注入作用. 所以,当氮气流量增加时,它一方面增加了反应成膜中氮原子数量,另一方面,由于  $N_2^+$  溅射能力比  $Ar^+$  弱,同样条件下溅射出的锆原子有所减少,由此可以推断,薄膜沉积速率将随着氮气流量增加而降低. 从实验中样品厚度变化趋势来看,随氮气流量增加,薄膜厚度从开始的  $1.58 \mu\text{m}$  下降到  $0.80 \mu\text{m}$ ,与上述推测符合得很好.

#### 3.3.2. 薄膜结构

XRD 测试结果如图 3,从图中可以看出,在氮气

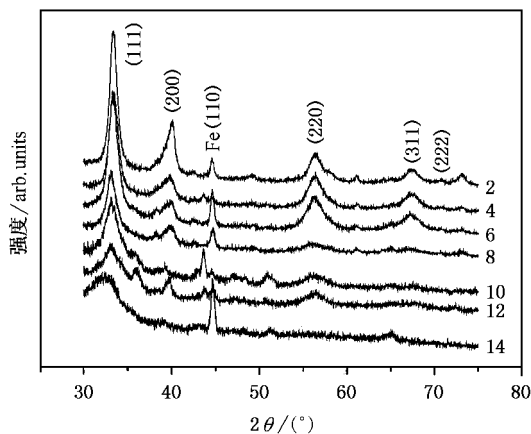


图3 不同氮气流量下沉积的 Zr-N 薄膜 XRD 图谱

流量低于  $8\text{sccm}$  时,薄膜主要由面心立方的  $\text{ZrN}$  相组成,其 3 条衍射强峰  $(111)$   $(200)$   $(220)$  清晰可见,晶体的择优取向为  $(111)$ ;随着氮气流量增加,衍射峰均有不同程度的减弱  $(222)$  衍射峰尤其严重,在氮气流量为  $8\text{sccm}$  时几乎消失;同时,各衍射峰呈现不断宽化的趋势,说明随  $\text{N}_2^+$  增加,形成的晶粒尺寸不断变小.在氮气流量达到  $8\text{sccm}$  时,对应于 N 含量接近  $60\text{at}\%$  XRD 图谱中各衍射峰变得更加平缓,出现向非晶态转变的趋势;在氮流量为  $10\text{sccm}$  时,薄膜中  $\text{N}/\text{Zr} \approx 1.4$ ,XRD 图谱中不但出现了非晶的漫散包,同时还有新的衍射峰出现.根据 Dauchot<sup>[14]</sup>以及 Prieto 等<sup>[15]</sup>的研究,该新相为亚稳相  $\text{Zr}_3\text{N}_4$ ,其结构可描述为立方相的  $\text{ZrN}$  结构存在较多 Zr 空位所形成.因此,薄膜中含有  $\text{ZrN}$  晶体相、非晶相以及亚稳相  $\text{Zr}_3\text{N}_4$ .此后随氮气流量增加,非晶漫散包得到进一步加强,而当氮气流量为  $14\text{sccm}$  时,从 XRD 图谱已经看不出有明显的衍射峰,说明薄膜组成基本上为非晶态.关于在富氮的情况下 Zr-N 体系薄膜易形成非晶的现象已有相关报道<sup>[16-18]</sup>.他们认为,这主要是因为,在 Zr-N 体系中,富氮区不能形成稳定的相,同时还跟基体表面状况以及其他工艺因素有关<sup>[19]</sup>.而从本文对等离子体诊断结果可知,在氮气流量增加过程中,非晶化始于氮含量接近  $60\text{at}\%$  的时候,而除  $\text{N}_2^+$ 、 $\text{Ar}^+$  密度外的各等离子体参数均变化不大,因此导致薄膜逐渐向非晶态转变的除了上面原因外还与以下因素有关:首先是电子温度,等离子体诊断结果得到的电子温度在  $5.5\text{--}6.0\text{eV}$  之间,这样高能的“电子气”存在,不仅可以产生化学活性高的离子<sup>[20]</sup>,而且有可能将溅射出的 Zr 原子电离,使反应成膜更加容易;其次,在基片偏压

作用下,  $\text{N}_2^+$  离子轰击基片表面,能产生一种低能注入效果<sup>[5]</sup>,使薄膜表面产生缺陷,在  $\text{N}_2^+$  密度较低时,这部分注入的氮可以在热扩散作用下向底面深层扩散,从而降低表面的缺陷密度;而在  $\text{N}_2^+$  密度很高时,这些注入的氮来不及扩散而在晶体中堆积形成高密度的缺陷,在一定条件下可以形成无序的非晶结构.

### 3.3.3. 薄膜颜色和硬度

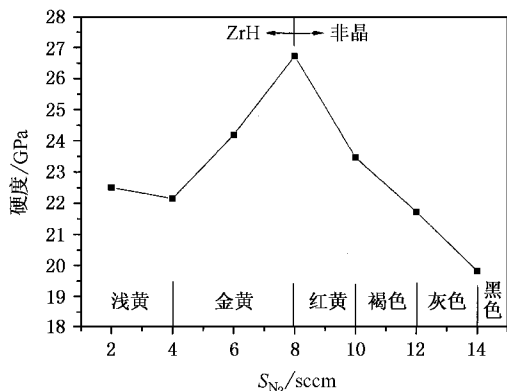


图4 不同氮气流量下沉积 Zr-N 薄膜颜色和硬度

如图 4 所示,随氮气流量增加,薄膜颜色的变化趋势为:在氮流量低于  $10\text{sccm}$  时为黄色,从浅黄到金黄,逐渐向红黄转变;当氮流量大于  $10\text{sccm}$  时,薄膜颜色变为褐色,此后依次为灰色,黑色. Liu 等<sup>[13]</sup>在他们的工作中也发现,在富氮的 Zr-N 体系中,形成薄膜颜色从暗黄到黑褐色转变,而薄膜的光学和电学性能亦发生很大改变.

硬度测试显示:最初形成氮化锆薄膜硬度为  $22.5\text{GPa}$ ,随着氮气流量增大,薄膜硬度先稍微减小,然后开始增大,当氮气流量为  $8\text{sccm}$  时,薄膜结构为  $\text{ZrN}$  相,但由于晶粒细化,性能提高,其硬度达到最大值  $26.78\text{GPa}$ .再继续增大氮气流量,薄膜硬度反而减小,这是由于较软的非晶结构的形成.当氮气流量为  $14\text{sccm}$  时,减小为  $19.82\text{GPa}$ .

## 4. 结 论

本文利用 Langmuir 静电探针诊断微波 ECR 等离子体,使用微波 ECR 等离子体非平衡磁控溅射在不同的氮气流量下制得不同结构和性质的 Zr-N 薄膜.等离子体诊断结果显示,基片架附近的等离子体密度为  $7.52 \times 10^9\text{--}8.31 \times 10^9\text{cm}^{-3}$ ,电子温度为  $5.5\text{--}6.0\text{eV}$ ,等离子体空间电位为  $23\text{--}25\text{V}$ .随氮气

流量增加,总的等离子体密度从  $8.07 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  增加到  $8.31 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  然后逐渐减小为  $7.52 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ; 而  $\text{N}_2^+$  密度则从  $3.12 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  线性增加到  $3.35 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ; 电子温度从 5.7eV 增加到 5.87eV, 然后逐渐减小为 5.79eV; 空间电位变化趋势和电子温度保持一致,其最大值为 24.7V. 随着氮气流量增加,薄

膜中氮元素相对含量增加,由 7.73% 增加到 66.96%; 当氮流量大于 8sccm 时,ZrN 相失稳,薄膜逐渐转变为富氮的非晶结构. 同时,薄膜颜色随氮气流速而变,由黄色到灰色最后变为黑色,硬度由 22.5GPa 增大到最大的 26.78GPa, 然后下降为 19.82GPa, 对应于非晶相的形成.

- [ 1 ] Huang J H *et al* 2002 *Materials Chemistry and Physics* **77** 14
- [ 2 ] Ramos H J and Valmoria N B 2004 *Vacuum* **73** 549
- [ 3 ] Zhitomirsky V N *et al* 1997 *Surf. Coat. Tech.* **94-95** 207
- [ 4 ] Wu D, Zhang Z, Fu W, Fan X and Guo H 1997 *Appl. Phys. A* **64** 593
- [ 5 ] Pichon L, Girardeau T, Straboni A, Lignou F, Guerin P and Perriere J 1999 *Appl. Surf. Sci.* **150** 115
- [ 6 ] Gong Y *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2376 ( in Chinese ) 宫野等 1997 物理学报 **46** 2376 ]
- [ 7 ] Chou W J, Yu G P and Huang J H 2002 *Thin Solid Films* **405** 162
- [ 8 ] Wang J G *et al* 2003 *J. Vacuum Science and Technology* **23** 429 ( in Chinese ) 王金刚等 2003 真空科学与技术学报 **23** 429 ]
- [ 9 ] Du X L *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 258 ( in Chinese ) 杜小龙等 1999 物理学报 **48** 258 ]
- [ 10 ] Jin Y M 1988 *The Probe Technic in Pyrometry* ( Beijing :China Jiliang Publisher ) p109-115 ,122 ( in Chinese ) 金佑民 1988 高温测量中的探针技术 ( 北京 :中国计量出版社 ) 第 109 - 115 ,122 页 ]
- [ 11 ] Nesladek M *et al* 1994 *Surf. Coat. Technol.* **68/69** 339
- [ 12 ] Wiemer C, Lévy F and Messier R 1996 *Thin Solid Films* **281 - 282** 52
- [ 13 ] Liu C P and Yang H G 2003 *Thin Solid Films* . **444** 112
- [ 14 ] Dauchot J P, Edart S, Wautelet M and Hecq M 1995 *Vacuum* **46** 927
- [ 15 ] Prieto P, Galan L and Sanz J M 1993 *Phys. Rev B* **47** 1613
- [ 16 ] Yotsuya T *et al* 1997 *Cryogenics* **37** 817
- [ 17 ] Pichon L *et al* 1999 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **147** 378
- [ 18 ] Benia H M *et al* 2002 *Applied Surface Science* **231** 238
- [ 19 ] Wu D *et al* 1997 *Appl. Phys. A* **64** 593
- [ 20 ] Chen J F *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1309 ( in Chinese ) 陈俊芳等 1999 物理学报 **48** 1309 ]

# Zr-N films prepared by MW-ECR PE-UNB alanced magnetron sputtering :plasma diagnostics and structure evolution<sup>\*</sup>

Zhang Zhi-Guo Liu Tian-Wei Xu Jun Deng Xin-Lu Dong Chuang<sup>†</sup>

( State key laboratory of materials modification , Dalian University of Technology , Dalian 116024 ,China )

( Received 21 July 2004 ; revised manuscript received 15 November 2004 )

## Abstract

ZrN films were prepared using microwave electron cyclotron resonance ( MW-ECR ) plasma enhanced unbalanced magnetron sputtering ( PE-UMS ) technique. The plasma characteristics near the holder were diagnosed by Langmuir probe for various deposition conditions and the films obtained were characterized by electron probe microanalysis x-ray diffraction and microhardness. As the N<sub>2</sub> flow rate increases from 2 to 20sccm , the ion density initially increases from  $8.07 \times 10^9$  to  $8.31 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  and then decreases to  $7.52 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  , while the N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion density increases monotonically from  $3.12 \times 10^8$  to  $3.35 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  and the electron temperature does not vary much. The N concentration in the films increases and the grain size decreases as the N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion density increases. And the films become more and more amorphous as the N/Zr ratio is above 1.4. The corresponding microhardness of the deposited films increases from 22.5GPa to the maximum of 26.78GPa , and then decreases linearly to 19.82GPa as the N<sub>2</sub> flow rate increases from 8 to 14sccm. The mechanism of the influence of the plasma characteristics on the microstructure and mechanical properties of the deposited films were discussed.

**Keywords :** ZrN film , ECR plasma , magnetron sputtering , plasma diagnostic

**PACC :** 5270 , 5275R , 6860

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science of China ( Grant No. 10176005 ).

<sup>†</sup> E-mail : dong@dlut.edu.cn