

调制周期对 Ti-TiN 多层薄膜光学和电学性能的影响研究

胡 敏, 刘 莹

(南昌大学 机电工程学院, 江西 南昌 330031)

摘要: 采用反应直流磁控溅射法, 在 Si(111) 基底上制备一系列不同结构的 Ti/TiN 多层薄膜, 研究了溅射沉积过程中调制结构对周期薄膜光电性能的影响. 研究表明: 电阻率随着周期层数的增大而减小; 周期层数增加时薄膜近红外反射率增大; 当调制周期为 25 nm 时, 薄膜方块电阻最小, 同时薄膜红外反射率最大; 修正了红外反射率 R_{IR} 近似计算公式的系数.

关键词: 磁控溅射; Ti/TiN 薄膜; 调制结构; 反射率; 方块电阻

中图分类号: TB3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)04-0036-04

Effect Research of Modulation Period on Optical and Electrical Properties of Ti/TiN Multilayer Films

HU Min¹, LIU Ying¹

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330031, China)

Abstract With the adoption of reactive DC magnetron sputtering method, a series of different structures of Ti/TiN multilayer films are prepared by in the Si(111) substrates. The optical and electrical properties of these thin films are then measured to find out the effect of modulation structure. It is shown through the results that the resistivity of thin-film cycle decreases and the rate of near-infrared reflectance increases with the increase of cycle layers. It is also found out that when the modulation period is 25 nm, the resistance is at its minimum, while the thin-film infrared reflectance is at its maximum. The coefficient of PR formula of near-infrared reflectivity is thus modified.

Key words magnetron sputtering; Ti/TiN multilayer film; modulation structure; reflectivity; sheet resistance

0 引言

氮化钛(TiN)是具有硬度高、优异的耐热、耐磨、耐腐蚀等特性, 有较高的化学及热力学稳定性和特殊的机械性能, 并且具有显著的金属特性(亮黄色或金黄色的金属光泽、优良的导电性及超导性). TiN 优异的机械性能可将其作为结构材料制备 MEMS 器件, 利用 TiN 耐腐蚀耐磨损等特性可制作 MEMS 结构的钝化保护层^[1]. TiN 薄膜广泛用于各种工模具和摩擦抗蚀件上以增加器件的使用寿命^[2]; 在电子器件领域, TiN 还可用作硅与金属之间的扩散膜^[3]. Jing Bo Wu^[4]研究了直流磁控溅射过程中, 氮气流量和薄膜厚度对薄膜电学性能的影响, 结果表明薄膜的电阻率与氮气流量密切相关, 并随着沉积时间的变长而增加; Miodori Kawamura 等人^[5]分别用 Ti 靶和 TiN 靶溅射制备了 TiN 膜, 但 Ti 靶制得的 TiN 膜的电阻率比 TiN 靶的要低.

收稿日期: 2010-04-06 基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助(50730007).

作者简介: 胡敏(1982-), 女, 在读博士. 主要研究方向: 纳米功能薄膜. E-mail: humin_sy@yeah.net

通讯作者简介: 刘莹(1957-), 女, 教授, 博士生导师. 主要研究方向: 纳米功能薄膜.

周期结构 Ti/TiN 薄膜由于其特殊的结构与性能及潜在应用价值, 已经成为学术界广泛关注的热点课题之一, 并已在许多方面都取得了丰硕的成果. M. Flores 等^[6]利用磁控溅射法在不锈钢上制备了 Ti/TiN 多层薄膜, 研究表明多层薄膜的耐腐蚀性比单层薄膜要强. T. Mori 等人^[7]利用射频磁控溅射法制备了不同调制周期的 Ti/TiN 薄膜, 结果表明多层薄膜结构的机械性能如硬度, 黏合强度, 屈服强度都有明显提高. 目前, 对 Ti/TiN 多层膜的研究, 主要包括多层膜微观结构、硬度、摩擦性等等与调制周期的关系^[8-10], 制备工艺对多层膜特性的影响, Ti/TiN 多层膜最大层间剪切应力与层数的关系研究等等. 但无论是从制备手段、结构与性能表征还是从应用方面, 都有许多问题亟待解决, 许多方面有待提高和改进, 并且其生长机理和及其微观界面性质还有许多地方需要研究.

采用直流反应磁控溅射法, 在 Si(111) 基底上制备一系列不同结构的 Ti/TiN 多层薄膜. 研究溅射沉积过程中周期薄膜结构对其电学性能的影响, 为制备较低电阻率、较低表面粗糙度的 Ti/TiN 多层薄膜提供技术参考.

1 Ti/TiN 薄膜的制备过程与测试方法

薄膜采用 CKJ-500D 多靶磁控溅射镀膜设备, 所用的 Ti 靶纯度为 99.99%, 基底选用单晶硅 (111) 作为沉积薄膜的基底. 具体程序: 先将 Si 基底用丙酮、酒精和去离子水在超声波中各清洗 10 min; 将清洗好的基底试件放入溅射室, 用机械泵和分子泵将腔体的本底真空度抽到 5.0×10^{-4} Pa 将基底温度加热到所需温度, 调节溅射电流和腔体气压; 打开溅射靶对应电源, 起辉后用氩气开始预溅射 15~30 min, 以清洗靶材. 通过周期性的开关 N_2 气来交替沉积 Ti/TiN 薄膜. 溅射完成后断开电源, 待溅射室温度降至室温时把制备好的薄膜试样取出.

制备的样品采用的工艺参数为: 真空度: 5.0×10^{-4} Pa 氮气流量: 2 mL/min, 氩气流量: 30 mL/min, 腔体气压: 0.5 Pa, 溅射电流: 0.4 A, 溅射温度分别为: 600°C, 550°C, 500°C, 450°C, 400°C, 550°C, 在制备周期薄膜的过程中, 现在 Si 基底上溅射 15 min 的 Ti 层做基底, 在 Ti 层上溅射 10 min 的 TiN 薄膜, 溅射完 TiN 层之后, 关闭氮气, 用溅射挡板挡住溅射靶材 5 min, 以清除残留的氮气, 之后在 TiN 层上沉积 5 min 的 Ti 层, 打开氮气, 再溅射 10 min TiN, 重复此过程, 制备 10 层薄膜, 如图 1 所示, 调制周期 $\Lambda = A + B$, 调制比 $R = A:B$.

采用美国 VEECO 公司的 DEKTAK6M 台阶仪测试 TiN 薄膜厚度. 用广州半导体材料研究所研制的 SDY-5 型双电测四探针测试仪测量薄膜的方块电阻, 以计算薄膜的电阻率. 用上海龙尼柯仪器有限公司的 UV-2801PCS 型分光光度计测量薄膜的反射率.

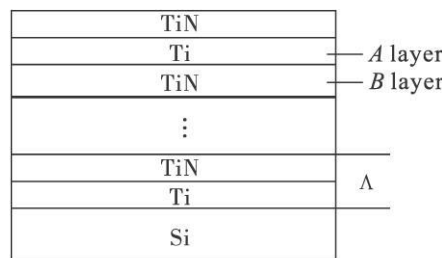


图1 Ti/TiN 周期结构
Fig.1 The structure of Ti/TiN multilayer films

2 实验结果与讨论

2.1 调制周期数对薄膜光电性能分析

制备工艺参数如下: 氮气流量: 2 mL/min, 氩气流量: 30 mL/min, 腔体气压: 0.5 Pa, 溅射电流: 0.4 A, 溅射温度: 550°C, 控制薄膜沉积时间, 保持相同调制周期 (18 nm) 和调制比 (1:2), 制备不同周期层数 (1 个周期、2 个周期至 5 个周期、10 个周期) 的 Ti/TiN 多层薄膜, 并测试其电阻率, 结果如图 2 所示. 随周期的改变, 薄膜电阻率随着周期数的增大而减小, 从图中可以看出, 当周期数大于 4 时, 薄膜电阻率显著降低, 薄膜电阻率下降不大.

图 3 为不同周期数 Ti/TiN 薄膜的反射图, 测 Ti/TiN 薄膜的反射图谱试波长范围为 200~1100 nm. 从图中可以看到, 近红外波段范围内 (波长 = 760~1000 nm), 周期层数增加, 薄膜中界面增多, 薄膜近红外反射率增大.

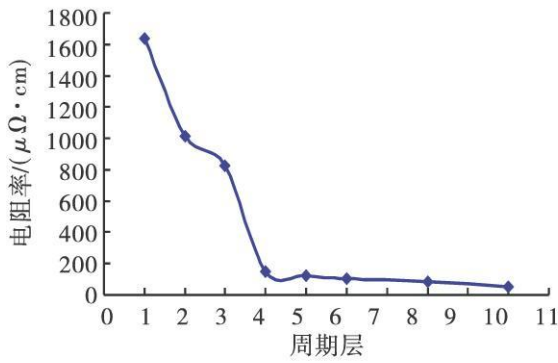


图2 周期数对Ti/TiN周期结构薄膜导电性能的影响

Fig.2 The film resistivity as a function of the number of Ti/TiN multilayer films

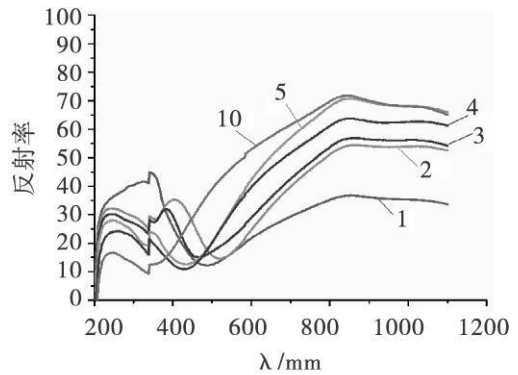


图3 不同周期层数的Ti/TiN薄膜的反射谱

Fig.3 Reflection spectra as a function of the number of Ti/TiN multilayer films

在实验过程中发现,当所制备的周期数大于 15 时,制备出的薄膜在冷却过程中开始脱落.对于 Ti/TN 多层膜体系,在 Ti 层和 TN 层之间会形成 TiN 界面层,而此界面层的厚度和数量是导致多层膜力学性能变化的的重要因素.对于 Ti 层和 TN 层均存在的多层膜,其膜层的结合力度与薄膜电阻率一样反比于界面层的数量,即呈现出随周期数的增加而减小的趋势.

2.2 调制周期数对薄膜光电性能分析

图 4 为 Ti/TN 薄膜的方块电阻 R_{\square} 随不同调制周期 (18~ 85 nm) 的变化情况,由图 4 可知,当调制周期为 25 nm 时,薄膜方块电阻最小.图 5 为不同调制周期 Ti/TN 薄膜的反射图,测 Ti/TN 薄膜的反射图谱的波长 λ 范围为 200~ 1100 nm.从图中可以看到,近红外波段范围内(波长 $\lambda = 760 \sim 1000$ nm,即 x 轴),在调制周期为 25 nm 时,薄膜红外反射率最大.

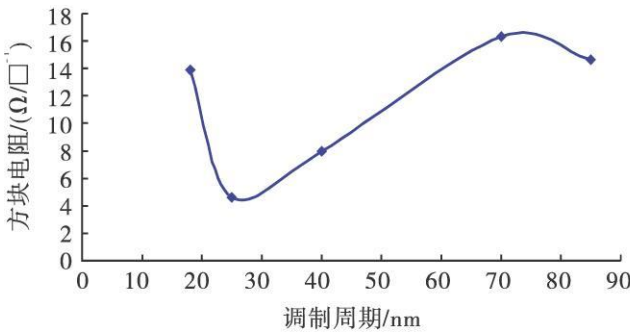


图4 调制周期与Ti/TiN周期结构薄膜方块电阻

Fig.4 Sheet resistance for different thicknesses of the modulated period of Ti/TiN multilayer films

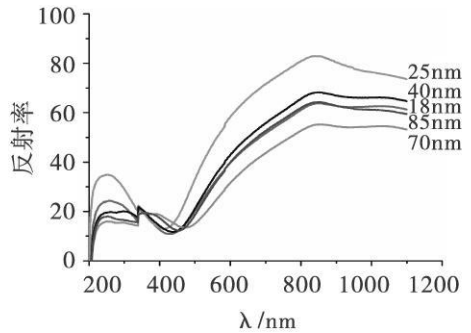


图5 不同调制周期的Ti/TiN薄膜的反射谱

Fig.5 Reflectance for different thicknesses of the modulated period of Ti/TiN multilayer films

结合图 4 5 可知,红外反射率 R_R 随电阻率的减小而增大,方块电阻 R_{\square} 越小,红外反射率就越大.此结果表明在近红外波段范围内,红外反射率 R_R 随电阻率的减小而增大,在膜非常薄时,方块电阻 R_{\square} 越小,红外反射率就越大,并可用如下近似公式表示^[12]:

$$R_R = (1 + 0.0053R_{\square})^{-2} \tag{1}$$

计算红外反射率.实验中当调制周期为 25 nm 时样品的方块电阻 $R_{\square} = 4.6 \Omega$,由图 5 可知其对应的红外反射率达到 0.829,将 $R_{\square} = 4.6 \Omega$ 带入公式 (1) 计算出反射率的理论值为 0.95,实验值与公式 (1) 计算出来的值偏差较大.

由图 4 5 提供的数据可以知道调制周期为 18 nm, 40 nm, 70 nm, 85 nm 的 Ti/TN 薄膜的最大红外反射率 R_R 分别为 63.8%, 68.3%, 55.2%, 64.3%, 方块电阻 R_{\square} 分别为 $13.87 \Omega/\square$, $7.216 \Omega/\square$, $16.29 \Omega/\square$, $7.994 \Omega/\square$,利用 Matlab 软件做曲线拟和,得到红外反射率 R_R 近似公式如下:

$$R_R = (1 + 0.02425R_{\square})^{-2} \quad (2)$$

同样, 将调制周期为 25nm 时样品的方块电阻 $R_{\square} = 4.6\Omega$ 带入公式 (2) 计算, 得到红外反射率 R_R 为 0.808 与实验值比较接近, 如图 6 所示. 因此, 可以用公式 (2) 近似计算 Ti/TN 周期薄膜的红外反射率.

3 结 论

采用直流磁控反应溅射法, 以高纯 Ti 为靶材, 高纯 N_2 为反应气体, 制备了 Ti/TN 多层薄膜. 研究了薄膜的制备工艺对薄膜结构和导电性能的影响, 并讨论了薄膜调制结构对薄膜电学性能的影响. 同时, 在其它工艺参数不变的情况下, 改变基底温度制备的 TN 薄膜, 结果显示: 在保持相同调制周期和调制比的情况下, 改变薄膜的周期数, 结果表明, 电阻率随着周期数的增大而减小. 当周期数大于 4 时, 薄膜电阻率显著降低. 周期结构薄膜的反射率规律: 薄膜红外反射率随电阻率的减小而增大; 方块电阻 R_{\square} 越小, 红外反射率就越大.

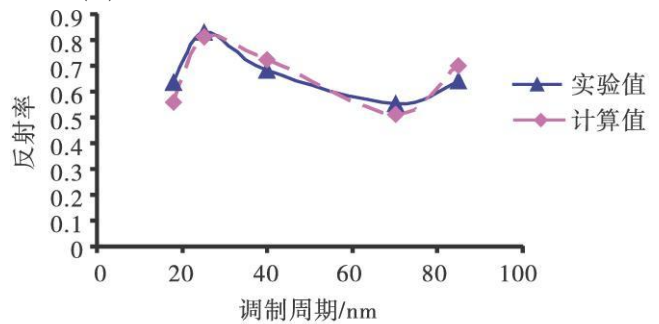


图6 实际值与测量值的比较图

Fig.6 The observed reflectance and the calculated reflectance

参考文献:

- [1] 杨梅, 舒琼, 陈兢. MEMS应用中的 TiN 薄膜工艺研究 [J]. 传感器技术, 2006, 19(5): 1448-1450
- [2] 王君丽, 施雯. Cr12MoV 钢表面磁控溅射 Ti/TN 涂层的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学报, 2005, 25(2): 126-129
- [3] Ou K L. Integrity of Copper-Hafnium, Hafnium Nitride and Multilayered Amorphous-like Hafnium Nitride Metal-Lization Under Various Thickness [J]. Microelectron Engineering 2006, 83(2): 312-318
- [4] JingBO Wu, Ri Ichimuraki, Masaharu Kondo. Effects of Nitrogen Gas Flow and Film Thickness on Electric Properties of TN Thin film Deposited at Room Temperature [J]. International Journal of Modern Physics B 2003, 17(8&9): 1177-1182
- [5] Midori Kawamura, Kenji Kumagai, Yoshio Abe, et al. Characterization of TN Films Prepared by RF Sputtering Using Metal and Compound Targets [J]. Vacuum, 1998, 51(3): 377-380
- [6] Flores M, Huerta L, Escamilla R, et al. Effect of Substrate Bias Voltage on Corrosion of TN/Ti Multilayers Deposited by Magnetron Sputtering. Applied Surface Science, 2007, 253: 7192-7196
- [7] Mori T, Fukuda S, Takemura Y. Improvement of Mechanical Properties of Ti-TN Multilayer Film Deposited by Sputtering. Surface and Coatings Technology, 2001, 140: 122-127
- [8] 龚海飞, 邵天敏, 张晨辉, 等. TN/Ti 多层膜调制比对摩擦磨损行为影响的研究 [J]. 无机材料学报, 2008, 23(4): 758-762
- [9] 赵彦辉, 林国强, 李晓娜, 等. 脉冲偏压对电弧离子镀 Ti/TN 纳米多层薄膜显微硬度的影响 [J]. 金属学报, 2005, 41(10): 1106-1100
- [10] 龚海飞, 邵天敏, 王喜眉. 温度对 TN/Ti 多层膜微观结构和氧化行为的影响 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(5): 20-25
- [11] Tsai W, Delfino M, Fair J A, et al. Temperature Dependence of the Electrical Resistivity of Reactively Sputtered TN Films [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73(9): 4462-4467
- [12] 郑鹏飞, 赵高凌, 张天播. 氮化钛作为新型节能玻璃涂层的研究 [J]. 科学通报, 2007, 52(9): 1091-1093