

DC 磁控溅射制备的 TiN_x 薄膜组分及性能分析

李海翼, 赖珍荃*, 朱秀榕, 胡敏
(南昌大学 物理系, 江西 南昌 330031)

摘要:利用 DC 磁控溅射法在 p-Si(111) 衬底上制备了 TiN_x 薄膜. 利用 X 射线能谱仪 (EDX)、X 射线衍射 (XRD)、紫外/可见分光光度计、四探针电阻率测试仪等分析了薄膜的组分、结构和光电特性. 结果表明, 薄膜中 N/Ti 原子比接近于 1; 衬底温度对薄膜的择优取向影响显著, 240°C 附近是 TiN_x 薄膜结晶择优取向由 (111) 向 (200) 转变的临界点; 薄膜在近红外波段平均反射率随衬底温度的升高, 先增大后减小; 薄膜的电阻率随着衬底温度的升高而显著降低.

关键词:氮化钛薄膜; 磁控溅射; 反射率; 电阻率

中图分类号: O469 **文献标识码:** A

COMPOSITION AND PROPERTIES OF TiN_x THIN FILMS PREPARED BY DC MAGNETRON SPUTTERING

LI Hai-Yi, LAI Zhen-Quan*, ZHU Xiu-Rong, HU Min
(Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: TiN_x thin films were deposited on p-Si(111) substrate by DC magnetron reactive sputtering method. The composition, structure and photoelectric properties of the films were studied by using energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), x-ray diffraction (XRD), UV-visible spectrophotometer, and four-probe resistivity meter. The results show that the atomic ratio N/Ti of the prepared TiN_x thin films is close to 1. The preferred orientation of TiN_x thin films is obviously influenced by the substrate temperature and there is a transition of the preferred orientation from (111) to (200) when the substrate temperature is about 240°C. The average reflectivity of the films in the near infrared band first increases and then decreases with the increase of the substrate temperature, while the resistivity of TiN_x thin films decreases rapidly.

Key words: TiN thin films; magnetron sputtering; reflectance; resistivity

引言

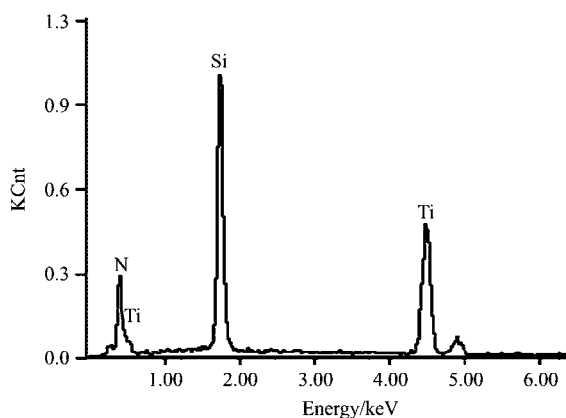
氮化钛属于第四族过渡金属的氮化物, 其结构通常是由金属键和共价键混合而成^[1], 这使其具有金属晶体和共价晶体的特点: 高熔点、高硬度、优异的导热性和化学惰性、优良的导电性和类似金属的反射比^[2]. 氮化钛薄膜不仅作为耐磨硬质涂层广泛用于各种切削工具、机械零部件, 也作为装饰薄膜广泛应用于各种装饰行业. 近年来, 在微电子器件和光电子器件应用需求的驱动下, 氮化钛薄膜的电学、光学性能受到了人们的广泛关注. 氮化钛薄膜可作为集成电路芯片中 Cu 和 Si 之间的扩散阻挡层^[3], 膜较薄时, 在可见光区半透明及红外区高反射, 它也可

用作太阳能选择性透射膜^[4-6]、电致变色器件中的导电薄膜以及保护膜、显示器中的反射薄膜和抗静电薄膜^[7]. 但总体上, 报道 TiN_x 薄膜的光、电性能的文獻相对较少, TiN_x 薄膜的电学和光学性能方面有待做进一步的深入研究.

采用 DC 反应磁控溅射法直接在 p 型 Si(111) 衬底上沉积 TiN_x 薄膜. 着重研究 DC 磁控溅射制备氮化钛过程中衬底温度对薄膜光电性能的影响.

1 实验

利用 CKJ-500D 多靶磁控溅射镀膜设备, 直接在 Si 衬底上沉积 TiN 薄膜, 以 $\Phi 100\text{mm}$ 纯度 99.99% 的金属 Ti 为靶材, 以纯度为 99.999% 的氩

图1 TiN_x 薄膜的 EDX 图谱Fig.1 EDX analysis of TiN_x thin films

气为工作气体,纯度 99.999% 的氮气为反应气体.腔体的本底真空度 5.0×10^{-4} Pa,溅射时腔体气压 P 为 0.3 Pa,氩气和氮气流量比为 3:1,溅射电流为 0.35 A,溅射时间为 180 min,衬底温度 150 ~ 360 °C.

采用 Bede-D1 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行物相分析,X 射线能谱仪 (EDX) 分析其组分,UV-3101PC 分光光度计测定薄膜的反射率,SDY-5 型双电测四探针电阻率测试仪测量薄膜的方块电阻.

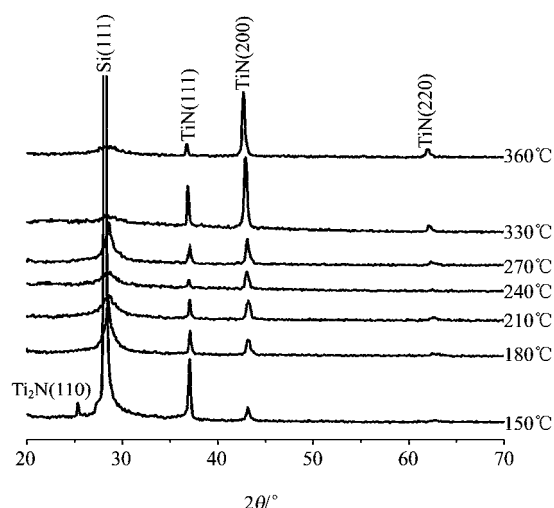
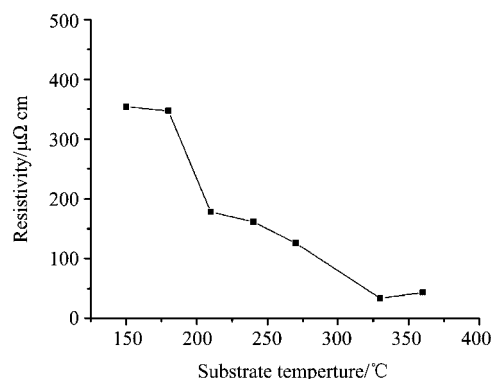
2 结果与讨论

2.1 薄膜的组分和结晶取向分析

薄膜的光电性能与其组分及结晶取向有关,因此对样品进行 EDX 和 XRD 测试以获得其组分和结晶取向.

图 1 为衬底温度在 330 °C 的条件下制备的 TiN_x 薄膜样品的 EDX 图谱.计算出 N 原子百分含量占 47.15%,Ti 原子百分含量占 52.85%,原子比 N/Ti 接近于 1.

图 2 为不同温度下沉积的氮化钛薄膜的 XRD 图.XRD 测试的结果表明,制备的 TiN_x 薄膜主要成分为立方结构的 TiN,薄膜为多晶态;衬底温度在 240 °C 以下时,结晶为 (111) 择优取向,衬底温度继续升高,结晶逐渐转变成 (200) 择优取向,逐渐升高的温度增加了原子的迁移,进而增加原子表面的扩散距离,原子向 (200) 面结晶的可能性随之增加,240 °C 时 TiN_x 薄膜的结晶逐渐转变为 (200) 择优取向.可见 240 °C 附近是 TiN_x 薄膜结晶择优取向转变的临界点.从图 2 可以看到,360 °C 时,立方相 TiN (111)、(200)、(220) 三个晶面的衍射峰同时存在,这是由于衬底温度升高,粒子会有一部分在衬底其

图2 不同衬底温度下制备的 TiN_x 薄膜的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of TiN_x thin films deposited at different temperatures图3 TiN_x 薄膜的电阻率与衬底温度的关系Fig.3 The resistivity of TiN_x thin films vs. the substrate temperature

它位置成核,薄膜生长开始向多晶面取向进行.

2.2 衬底温度对薄膜电阻率的影响

图 3 是薄膜的电阻率随衬底温度变化的关系曲线.薄膜的电阻率随着衬底温度的升高而显著下降,在衬底温度为 330 °C 时电阻率为最小值 $33.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,接近块体 TiN 的电阻率 $20 \sim 30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ^[8].在低温下,沉积的薄膜的结晶性较差,薄膜的缺陷密度较大,这增加了载流子的散射,因此薄膜导电性能差.随着衬底温度的升高,吸附在衬底的原子(分子),在表面的扩散能力增加,薄膜的缺陷密度降低,载流子迁移率提高,并且较高的衬底温度也有助于溅射出来的 Ti 原子与 N 原子在衬底更充分地反应,改善了 TiN_x 薄膜的导电性.

2.3 衬底温度对薄膜光学反射率的影响

图 4 中七条曲线分别是在衬底温度为 150、

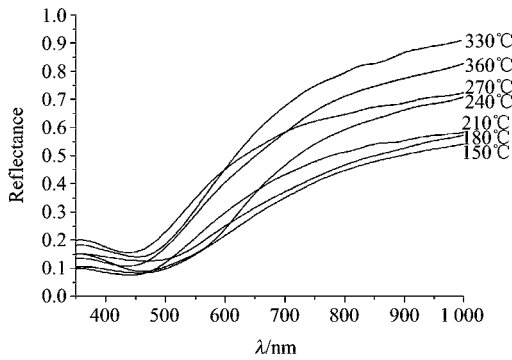


图4 不同衬底温度沉积的 TiN_x 薄膜的反射谱

Fig. 4 The reflection spectra of TiN_x thin films deposited at different substrate temperatures

180、210、240、270、330、360℃沉积的 TiN_x 薄膜的反射谱,测试波长范围为 350 ~ 1000nm. 从图中可以看出,七个薄膜样品的反射率都随波长的增大先减小后增大;近红外波段范围内(760 ~ 1000nm),平均反射率随衬底温度的升高,先增大后减小. 反射率与薄膜的结晶取向有关,因为 240℃附近是择优取向由(111)向(200)转变的临界点,当薄膜为(111)择优取向时,反射率较低,薄膜为(200)择优取向时,反射率普遍较高. 另外,氮化钛是一种金属薄膜,根据 Drude 理论,红外反射率 R_{IR} 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^[9]

$$R_{IR} = (1 + 0.0053R_{\square})^{-2} \quad (1)$$

实验中当衬底温度为 330℃时样品的方块电阻 $R_{\square} = 2.6\Omega$ 达到最小,由图 4 可知其对应的红外反射率达到 0.9,将 $R_{\square} = 2.6\Omega$ 带入式(1)计算出反射率的理论值为 0.97,与实验值比较接近,而衬底温度为 360℃时,薄膜的电阻率又有所增大,相应的反射率有所减小.

3 结论

利用 DC 反应磁控溅射技术,在腔体气压为 0.3Pa, Ar/N₂ 流量比为 3: 1,溅射电流为 0.35 A,溅

射时间为 180min,衬底温度为 150 ~ 360℃的工艺参数下沉积 TiN_x 薄膜. XRD 测试表明,衬底温度对薄膜的结晶取向有显著影响,240℃附近是 TiN_x 薄膜结晶择优取向由(111)向(200)转变的临界点. 薄膜的光电性能随沉积时的衬底温度而变:薄膜样品在近红外波段平均反射率随衬底温度的升高先增大后减小,薄膜的电阻率随着衬底温度的升高而显著下降.

REFERENCES

- [1] Savvides N, Window B. Electrical transport, optical properties, and structure of TiN films synthesized by low-energy assisted deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, **64**(1): 225—234.
- [2] Niyomsoan S, Grant W, Olson D L, et al. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **415**(1-2): 187—194.
- [3] Geng J, Schtiller A, Oelhafen P, et al. Changing TiN film morphology by “plasma biasing” [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**(6): 3460—3462
- [4] Park D G, Lim K Y, Cho H J, et al. Impact of atomic-layer-deposited TiN on the gate oxide quality of W /TiN / SiO₂/Si metal-oxide-semiconductor structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **80**(14): 2514—2516.
- [5] Youn S, Roh K, Yang S W, et al. Investigation of the W-TiN metal gate for metal-oxide-semiconductor devices [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2001, **19**(4): 1591—1594.
- [6] Liu P T, Ting C C, Hu J C, et al. Reliability of multistacked chemical vapor deposited Ti/TiN structure as the diffusion barrier in ultralarge scale integrated metallization [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, **147**(1): 368—372.
- [7] Kim N Y, Son Y B, Oh J H, et al. TiN_x layers as an antireflection and antistatic coating for display [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000: **128—129** (504): 156—160.
- [8] Tsai W, Delfino M, Fair J A, et al. Temperature dependence of the electrical resistivity of reactively sputtered TiN films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, **73**(9): 4462—4467.
- [9] ZHENG Peng-Fei, ZHAO Gao-Lin, ZHANG Tian-Bo, et al. The study of the TiN as new energy-saving glass coating [J]. *Chinese Science Bulletin* (郑鹏飞, 赵高凌, 张天播, 等. 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.