

文章编号: 1005-8893 (2004) 01-0001-04

残余氯在等离子体增强化学气相沉积 TiN 膜中的偏聚过程研究

谢 飞

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要:通过分析等离子体增强化学气相沉积(PECVD)的特点,对残余氯的存在机制、等离子体场中离子轰击对氯在TiN膜内分布的影响作了进一步的讨论。运用经典偏聚理论,根据空位、位错特点,建立了PECVD过程中离子轰击促进氯向晶界、微孔表面等界面处偏聚的模型,从而完满地解释了文献中的有关实验现象。

关键词:等离子体增强化学气相沉积; 偏聚; 残余氯; 氮化钛

中图分类号: TG 174.453; TG 174.444

文献标识码: A

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)将辉光放电等离子体引入化学气相沉积(CVD)过程来激活沉积反应,使成膜温度降至与物理气相沉积(PVD)相当的水平,并继承和保留了CVD绕镀性好、设备简单等特点。对PECVD TiN等硬质膜的性能研究表明,PECVD是一种很有发展潜力的沉积技术。但是,与CVD相比,PECVD在用氯化物作为气源时,沉积的薄膜中含有一定数量的残余氯,影响膜的耐蚀、耐磨、膜基结合强度等性能^[1,2]。一些研究者在实验中发现PECVD TiN膜的界面处氯含量显著高于晶内^[3,4],但在其形成原因的认识方面还存在许多问题,一定程度影响了降低残余氯新工艺的开发。本文对此从理论上进行了进一步的分析研究。

1 PECVD 的特点

低温等离子体的宏观温度低,而电子温度很高(10^4 K以上)^[5],等离子体中电子的高能量使反应物分子激发、离解或电离,而反应体系则保持低温。因此,PECVD尽管反应体系处于较低温度,却可使TiN膜沉积在比CVD低得多的温度下进

行,且沉积速率高于CVD。

较低的基体温度与高的沉积速率,使得PECVD TiN形核后多沿着垂直于基体表面择优取向,形成柱状或锥状晶结构薄膜。这种结构使晶间的局部等离子体场发生变化,如图1所示^[3]。

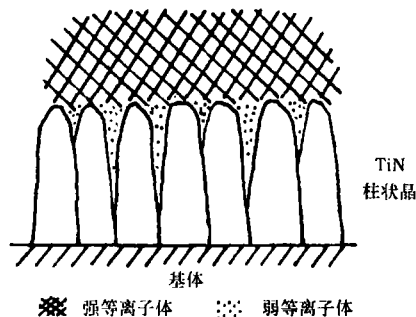


图1 TiN柱状晶周围等离子体场分布示意图

在柱状晶顶端与等离子体相接处,由于TiN具有金属特性,它对表面原子的复合、激发物类的去激发都具有较高的催化作用。故等离子体在柱顶处的能量高,而在晶界凹陷处的能量低,在晶界的缝隙深处,等离子体可能被完全抑制而消失^[3,6]。最显见的实例是在直流等离子体状态下处理深孔件时,等离子体沿孔深方向迅速减弱。PECVD TiN

收稿日期: 2003-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助(19392300-5)

作者简介: 谢飞(1964-),男,上海人,博士,副教授,主要从事新材料与材料表面工程方面的研究。

较高的生长速度,以及表面原子低的迁移率也使得膜中更易形成微孔等缺陷。此外,直流 PECVD 的沉积气压较高 (~ 100 Pa),辉光放电电压较低,因此离子轰击能量较低,溅射作用较弱,附着的杂质原子较难被溅射掉。

2 残余氯的形成机制

从目前 PECVD TiN 研究已取得的实验结果来看,膜内氯含量与沉积温度、放电功率、反应气压、气体成分及比例等有关^[3,7,8]。这些工艺参数决定等离子体场中的各种反应过程,故氯的产生和存在机制与等离子体增强过程中的气相及表面反应有密切关系。

文献指出在 PECVD 中存在“离子-分子”反应和“活性基-分子”反应^[3,6,9]两种反应机制。在 $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2$ 系统中,由这两种反应生成了中性的 Ti_2Cl_6^0 基团与 Ti_2Cl_5^+ 离子团^[3]。 Ti_2Cl_6^0 靠热扩散到基体表面吸附,然后在离子的轰击作用下裂解成低价钛的氯化物活性基和钛的活性原子,再与 NH^0 或 N^0 反应生成 TiN。分解反应主要靠离子轰击完成,进行的程度与轰击离子的能量有关。在常规直流 PECVD 中,放电电压低、反应气压高使得离子对基体的实际轰击能量并不大,加之产生活性基团的反应速率高,使大量吸附在表面的活性基团 Ti_2Cl_6^0 不能完全离解成活性原子,产生的氯可能在 TiN 生成的同时进入晶格中,富氯离子团 Ti_2Cl_5^+ 在电场的作用下对表面轰击,经离解与周围的氮形成 TiN 的同时,也将氯带入膜内,其浓度亦与轰击能量有关。在低电压、低真空时,离子对表面的溅射作用较弱,也不利于反应产物 HCl 的脱附,后续沉积的 TiN 有可能将其包覆在膜内。

此外在柱状 TiN 的晶间缝隙及微孔等非活性放电区(图 1),等离子体能量低,甚至可能发生由等离子体化学反应向普通化学反应的转化,即出现逆过程 $\text{TiN (s)} + x\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_{2x} \text{ (g)} + \text{N}_2 \text{ (g)}$ ^[4]。文献 [1] 认为这是造成 TiN 膜晶界处残余氯含量高于晶内氯含量的原因。

3 离子轰击对氯偏聚的作用

文献 [1] 在测量氯的分布时发现,氯在 TiN 柱状晶晶界处含量较晶内含量高。Hilton 等^[2]的研究表明,膜基界面处的氯含量显著高于 TiN 晶内。如上所述,文献 [1] 认为这是由晶界、微孔处的等离子体强度弱所造成。但这无法说明为什么

膜基界面处的氯含量显著高于 TiN 晶内。

我们认为除这种原因外,必须考虑到 PECVD 反应中固溶于晶内的氯有向晶界等界面处偏聚的倾向,PECVD 工艺过程中的离子轰击又促进了这种偏聚。下面从热力学和动力学两方面进行分析。

3.1 热力学分析

经典偏聚理论认为杂质在界面的偏聚与界面结构、界面能、界面电势以及杂质原子在晶内引起的畸变能密切相关。界面可看作缺陷区,例如和晶内相比,具有数量要多得多的空位。杂质向晶界偏聚,将使晶界能下降。McLean^[10]得出当基体杂质浓度为 C_0 时,晶界区的杂质浓度

$$C = C_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

其中 Q 为偏聚能,反映杂质原子与基体原子错配度的大小,是杂质原子向界面偏聚的驱动力; T 为温度。虽然表面与晶界的结构有所差异,但若表面的位错密度高时,其行为应与晶界相似。为便于讨论,认为式 (1) 对表面亦近似地适用。

当晶内存在大量过饱和空位时,它们要向作为空位阱的晶界移动而消失,当空位与溶质原子间有正的相互作用时,随空位的迁移,会把溶质原子拖向晶界,造成晶界区溶质的非平衡偏聚^[11,12]。近代关于淬火时空位存在形态的研究指出,在淬火过程中,大量过饱和空位会形成双空位,通常双空位的迁移能比单空位的小很多,约在其一半以下,因此双空位能更有效地将杂质原子拖向晶界。

在钢的回火脆性研究中,普遍认为 P、S、Sb、As、Sn、Ni、Mn、Si 等向原奥氏体晶界偏聚。氯的原子半径较氮的要大的多,无论它是取代部分氮存在于 TiN 中,或固溶于 TiN 中,均造成晶格畸变,引起体系能量升高。它存在于晶内的形变能大于它存在于晶界、表面的形变能,从热力学角度来看,氯存在于晶内是不稳定的,它由 TiN 晶内向晶界、膜基界面等界面处偏聚的驱动力很高,因此按照经典偏聚理论,氯原子应象其它杂质原子一样具有向晶界、表面等界面处偏聚的自发趋势。

3.2 动力学分析

氯向界面的偏聚是通过扩散完成。PECVD 中的离子轰击从动力学方面促进氯的偏聚扩散。这可用空位、位错机制予以说明。

有研究表明,离子渗氮时离子对表面的轰击作

用可在离表面一定深度内形成高密度位错^[13]。PECVD 的放电电压与离子渗氮的在同一范围内, 等离子体中的许多粒子类型也一样, 所沉积 TiN 又很薄, 因此可以推测 PECVD 过程中离子对表面的轰击作用, 同样可以使 TiN 膜内产生大量空位、位错等缺陷。这样 TiN 晶内的氯就能以空位扩散机制和位错管道扩散机制向晶界、自由表面等界面处快速扩散。轰击引起的空位浓度远大于热平衡状态下热激活引起的空位浓度。随沉积过程的发展, 原先位于外侧的富含位错和空位的 TiN 膜位于内层, 这时高密度位错、空位存在的平衡条件不再具备, 过饱和位错、空位要向晶界、膜内微孔表面等界面处移动而消失, 同时将晶内氯拖曳至界面。PECVD TiN 的晶粒较钢的常规晶粒尺寸要小得多, 可以推测按此机制进行的扩散偏聚从动力学上是较易达到的。因此 PECVD 中离子轰击产生的缺陷促进了氯向界面处的扩散。这一过程如图 2 所示。

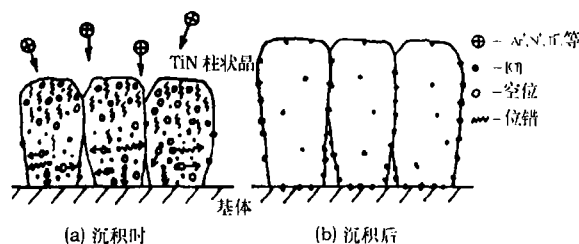


图 2 离子轰击对氯偏聚作用示意图

离子的轰击同时又具有溅射作用, 但对晶界与膜的外表面的作用程度不同。设氯在晶界 (包括膜内微孔表面) 与膜外表面的偏聚速率分别为 $\frac{d\theta_1}{dt}$ 和 $\frac{d\theta_2}{dt}$, 它们是自晶内扩散来的氯原子通量 J_D 、自气氮新沉积来的氯原子通量 J_g 及被溅射掉的氯原子通量 J_s 的函数

$$\frac{d\theta_1}{dt} = J_{D1} + J_{g1} - J_{s1} \quad (2)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = J_{D2} + J_{g2} - J_{s2} \quad (3)$$

若不考虑晶界和膜表面结构因素差异对氯偏聚量的影响, 则 $J_{D2} = J_{D1}$; 在晶界及膜内微孔处, 等离子体强度弱, 甚至被抑制, 化学输运反应易于向形成氯化物的方向进行, 因此 $J_{g1} > J_{g2}$; 同时晶界处的溅射作用亦较弱, $J_{s1} < J_{s2}$ 。因此

$$\frac{d\theta_1}{dt} > \frac{d\theta_2}{dt} \quad (4)$$

常规沉积过程是连续进行的, 某一时刻的外表

面在下一时刻成为晶内, 所存留的氯被新沉积的 TiN 包覆。经过 t 时间沉积, 晶界及膜内微孔处的残余氯量 $\theta_1 = \int_0^t (J_{D1} + J_{g1} - J_{s1}) dt$ 显著高于膜内氯量 $\theta_2 = \int_0^t (J_{D2} + J_{g2} - J_{s2}) dt$ 。

4 验证

有了上述关于残余氯偏聚的模型, 不仅可以解释文献 [1] 关于 TiN 晶界氯浓度高的实验现象, 还可以很好地解释文献 [2] 的有关实验结果: 他们的实验分析发现, 氯在 TiN 膜与被沉积基体界面处富集, 其含量比膜层平均值高几十倍。这是因为, PECVD TiN 膜基界面存在许多晶格缺陷, 显然是氯聚集的理想场所, 沉积过程中氯借助离子轰击产生的高密度空位、位错向包括膜基界面在内的各界面、表面扩散偏聚, 所以 TiN 晶界和膜基界面处氯含量显著高于 TiN 晶内。

因此, 文献 [1, 2] 对残余氯在 PECVD TiN 膜层中分布的实验测试结果则从实验角度验证了本文建立的模型及进行的分析。

5 结论

(1) 常规 PECVD TiN 生长具有柱状结构, 使等离子体场分布不均匀, 是导致晶界、微孔处残余氯含量较高的主要原因之一。

(2) 残余氯在 TiN 膜内界面处的偏聚与氯原子的尺寸、沉积过程中离子的轰击有密切关系。

(3) 氯向晶界、微孔表面等界面处的扩散偏聚是通过 PECVD 过程中离子轰击产生的空位、位错等晶格缺陷实现的。

参考文献:

- [1] Dong Hoon Jang, John S Chun, Jae Gon Kim. The Effect of Reactant Gas Composition on the PACVD TiN [J]. Thin Solid Films, 1989, 169: 57.
- [2] Si Bum Kim, Si Kyung Choi, Soung Soon Chun, et al. The Effects of Chlorine on the Properties of Ti (C, N) Deposited by PACVD [J]. J Vac Sci Technol, 1991, A9: 2 174.
- [3] 白辰东. 等离子体化学气相沉积 TiN 基硬质涂层膜基结合强度及腐蚀行为的研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 1994.
- [4] Hilton M R, Middlebrook A M, Rodrigues G, et al. Studies of Interfacial Composition of TiN Films Formed by Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition Using an In-situ Scratching Device [J]. J Vac Sci Technol, 1986, A4 (6): 2 787.
- [5] 赵化桥. 等离子体化学与工艺 [M]. 合肥: 中国科学技术大

- 学出版社, 1993. 11.
- [6] 李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 90—91.
- [7] Oquir K. Effect of N_2 to $TiCl_4$ flow ratio on the properties of TiN coating formed by DC—PCVD [J]. Thin Solid Films, 1991, 195: 77.
- [8] Ric K—T, Gebauer A, Wochle J. Investigation of PA—CVD of TiN; Relations Between Process Parameters, Spectroscopic Measurements and Layer Properties [J]. Surf Coat Technol, 1993, 60: 385.
- [9] Haller I. Importance of Chain Reactions in the Plasma Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon [J]. J Vac Sci Technol, 1983, A1: 1 376.
- [10] Mclean D. Grain Boundaries in Metals [M]. Clarendon, Oxford Press, 1957.
- [11] Watanabe T, Kitamura S, Karashima S. Grain Boundary Hardening and Segregation in Alpha Iron—TiN Alloy [J]. Acta Metall, 1980, 28: 455.
- [12] Williams T M, Stoncham A M, Harries D R. The Segregation of Boron to Grain Boundaries in Solution—treated Type 316 Austenitic Stainless Steel [J]. Met Sci, 1976, 10: 14.
- [13] 山中久彦. 离子渗氮 [M]. 李贻锦, 朱雅年, 译. 北京: 机械工业出版社, 1985. 38.

Segregation of Residual Chlorine in Plasma—Enhanced Chemical Vapor Deposited TiN Film

XIE Fei

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The author has further analyzed the residual chlorine involved in the plasma—enhanced chemical vapor deposited (PECVD) TiN film and the effect of ion bombardment in the plasma field on the chlorine distribution according to PECVD TiN processing characteristics. A model is given of the enhancing effect on the segregation of chlorine to grain boundaries and internal surface of voids by the ion bombardment, which is based on the classical segregation theory and the characteristics of vacancy and dislocation. The experiment results in the literature have thus been explained satisfactorily with the model.

Key words: PECVD; segregation; residual chlorine; TiN