

文章编号: 0253-2239(2003)01-101-04

# 氮化钛薄膜的光学性能分析

金永浩 姚李英 汤兆胜 邵建达 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 利用磁控溅射法,在不同的工艺条件下制备氮化钛薄膜。详细分析了不同工艺条件下薄膜的光谱选择特性以及相应的光学常数,通过俄歇电子能谱对薄膜的不同深度的元素成分进行了分析,由原子力显微镜测量并处理得到氮化钛薄膜的表面形貌图。结果表明,氮化钛薄膜的光学性能严格依赖于氮和钛原子数比,符合化学计量比的 TiN 薄膜具有良好的光谱选择性。基底加负偏压溅射可进一步改善薄膜的性能。

**关键词:** 薄膜物理学; 光谱选择; 光学常数;  $T_{\text{VIS}}/T_{\text{NIR}}$

中图分类号: O484.4<sup>+</sup>1 文献标识码: A

## 1 引言

氮化钛薄膜以其极高的熔点和硬度、良好的耐腐蚀性以及完美的黄金色泽,在工业和商业中得到了广泛的应用。氮化钛结构是由离子键、金属键和共价键混合结合而成的,其中氮的  $p$  轨道能级低于费米能级,这将导致自由电子的运动有些类似于在金属的  $d$  轨道上的运动<sup>[1]</sup>。这样的电子结构不仅会使氮化钛具有良好的导电性,也会导致氮化钛薄膜的光学性能与金、银等贵金属薄膜相类似:膜较薄时,在可见光区半透明及红外区高反射。所以近些年来,国外许多厂家已开始将氮化钛作为太阳能选择性透射膜的透明热镜层<sup>[2,3]</sup>,不仅如此,氮化钛薄膜在汽车窗口、建筑薄膜、节能薄膜等相关领域也有着广泛的应用前景。以往的氮化钛薄膜研究工作主要集中在外观色泽(用于仿金饰品)、硬度和耐高温特性(用于刀具加硬)等方面,而关于氮化钛薄膜的光学性能方面的研究国内外期刊上的报道并不多见。

本文主要讨论的是氮化钛薄膜用于太阳光谱选择性透射的光学特性,即要求在可见光区有较高的透射率,同时,在近红外的透射率尽可能低。大量的实验表明,利用磁控溅射法溅射钛靶来制备氮化钛薄膜时,膜的性能及化学元素成分对氮气分压以及溅射功率非常敏感<sup>[4]</sup>。由于氮气分压的精度较难控制,为了保证实验的可重复性,在实际制备薄膜过程中,将氮气和氩气按照一定的比例混合作为反应溅射气体,通过改变溅射功率来镀覆氮化钛薄膜。这篇论文首先

探讨了在稳定氮气分压的条件下,不同功率溅射的氮化钛薄膜的光学性能,接着分析了在基底加负偏压的条件下镀制的薄膜的性能,最后深入地分析了氮化钛薄膜化学成分对薄膜性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

同时使用直流溅射和射频溅射分别对两个钛靶进行溅射,溅射气体为氩气与氮气的混合气体,氮气的摩尔分数为 5.6%,靶到基底的距离为 6.5 cm。溅射前本底真空度抽到  $4.0 \times 10^{-3}$  Pa 以下,溅射气压维持在 0.5 Pa。镀膜过程中,基底随样品夹匀速转动,直流溅射功率维持在 250 W 不变,通过改变射频溅射功率(400~650 W)来实现不同化学计量比的氮化钛薄膜的制备,并通过改变溅射时间来控制膜层厚度。基底均为 K<sub>9</sub> 玻璃。样品 No. 1~No. 7 分别为不同溅射功率下制备的样品,样品 No. 5 在镀制过程中玻璃基底加有一 60 V 偏压。具体工艺参量见表 1。

Table 1. Preparation parameters for TiN thin films

Sample	Sputtering power /W		Bias voltage/ V	Sputtering time /min
	DC	RF		
No. 1	250	430	no	8
No. 2	250	530	no	6
No. 3	250	600	no	4
No. 4	250	620	no	3.4
No. 5	250	600	-60	4
No. 6	250	450	no	6
No. 7	250	450~600	no	5

E-mail: jyh-king@163.com

收稿日期: 2002-01-11; 收到修改稿日期: 2002-03-06

## 2.2 样品测试

### 1) 光谱测试

使用 Lambda 900 型分光光度计对样品的光谱特性<sup>[4~6]</sup>进行了测量,其中测试了样品 No. 1~No. 7 的 300~2500 nm 区间的透射率曲线;同时对样品 No. 5~No. 7 进行了 350~2500 nm 区间的反射率测量。

### 2) 光学常数测定

薄膜的光学常数直接关系到薄膜的光学性能,文献[7,8]中对薄膜的光学常数进行了测定。较薄的氮化钛薄膜与块体氮化钛材料相比,其光学常数存在一定的差异,因而有必要测定实际的氮化钛薄膜的光学常数。测试方法是首先测出正入射时薄膜的透射率  $T_{\text{exp}}$  和反射率  $R_{\text{exp}}$  曲线以及薄膜的厚度。由于透射率  $T_{\text{calc}}$  和反射率  $R_{\text{calc}}$  依赖于薄膜的光学常数  $(n, k)$ 、膜厚  $d$  以及波长  $\lambda$ ,故可列出如下方程组:

$$\left. \begin{aligned} T_{\text{calc}}(n, k, d, \lambda) &= T_{\text{exp}}(\lambda), \\ R_{\text{calc}}(n, k, d, \lambda) &= R_{\text{exp}}(\lambda). \end{aligned} \right\}$$

通过计算机辅助编程优化求解,便可获得  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  数据。

### 3) 形貌及元素含量分析

为了研究氮化钛薄膜的表面形貌,我们对 No. 3 样品作了原子力显微镜测试。为了对比研究不同溅射功率下镀制的氮化钛薄膜的各化学元素组分比例,我们对样品 No. 6 和 No. 7 进行了俄歇电子能谱测试,测试结果给出了不同深度处的各化学元素的含量。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 光谱选择性能

图 1 为样品 No. 1~No. 5 的透射率曲线对比图。可以看出,随着溅射功率的增大,可见光区的透射率峰值波长开始向短波漂移,这是由于功率增加,相应地钛原子的溅射速率加大,在氮气分压保持不变的条件下,膜层中 Ti/N 的原子数比增大。可见,钛相对含量的增加是导致透射率峰值波长开始向短波漂移的主要原因。

作为太阳光谱选择性薄膜,其性能的好坏可通过可见光区峰值透射率与近红外 2500 nm 处透射率的比值<sup>[9]</sup>来衡量。表 2 列出了上述样品 No. 1~No. 5 的太阳能光谱选择性能。结果表明射频溅射功率为 600 W 时,  $T_{\text{VIS}}/T_{\text{NIR}}$  值最大,也就是说此时的 Ti/N 的原子数比是最佳的。而且通过对样品

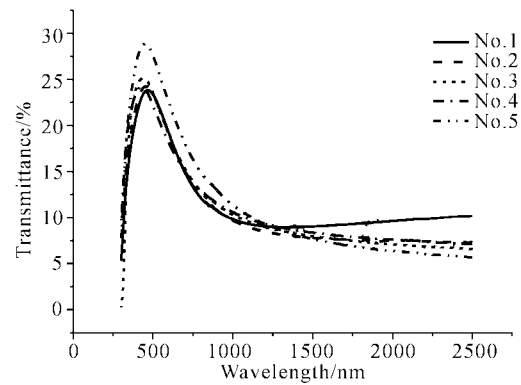


Fig. 1 Transmittance of TiN films deposited with different parameters

No. 3 和 No. 5 的对比发现,溅射时对基底加-60 V 的负偏压,大大改善了薄膜的光谱选择性能,这可能是由于负偏压的存在,可使氩离子反溅射基底,去除了玻璃基底表面吸附的氧和水分子<sup>[6]</sup>(氧含量的增加,是导致近红外透射率增加的原因之一)以及其他杂质,同时使膜层变得更加致密、均匀,从整体上改善了薄膜的光谱性能。

Table 2. Spectral solar selectivity results with different sample

Sample	Peak transmittance at visible $T_{\text{VIS}}/\%$	Transmittance at NIR, 2500 nm $T_{\text{NIR}}/\%$	$T_{\text{VIS}}/T_{\text{NIR}}$	Quality evaluation
No. 1	23.83 at 470 nm	10.16	2.35	Poor
No. 2	24.25 at 456 nm	7.31	3.32	Good
No. 3	25.12 at 438 nm	6.56	3.83	Better
No. 4	24.21 at 429 nm	7.11	3.41	Good
No. 5	28.89 at 452 nm	5.71	5.06	Best

### 3.2 光学常数的测定

薄膜的光学性能主要是由光学常数决定的,研究不同工艺条件下制备的氮化钛薄膜的光学常数有着十分重要的意义。图 2 所显示的分别为 No. 5~No. 7 在 350~2500 nm 区间的透射率和反射率曲线。使用等厚干涉仪测量 No. 5、No. 6 和 No. 7 的膜厚分别为 37 nm、40 nm 和 46 nm。根据前面提到的光学常数测量方法,通过计算机编程计算出的平均光学常数  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  如图 3 所示。

样品 No. 5 和 No. 6 在镀制过程中,射频溅射功率分别保持在 600 W 和 450 W 不变。通过观察 No. 5 和 No. 6 膜的颜色发现,从膜表面看及从玻璃基片侧(膜背面)看,颜色有很大的差异, No. 5 的膜表面为淡黄色,而膜背面呈金黄色。 No. 6 的膜表面为淡金黄色,而膜背面色泽偏红。由此我们怀疑刚开始形成膜时各元素含量与之后膜成分是不同的

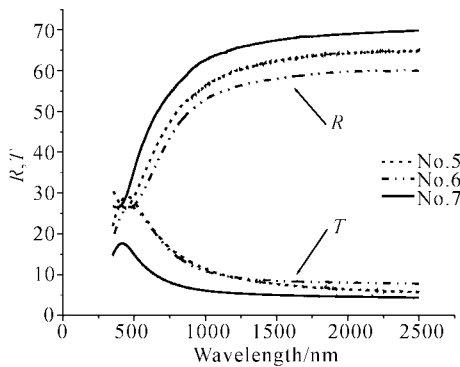


Fig. 2 Transmittance and reflectance spectra of TiN films deposited with different parameters

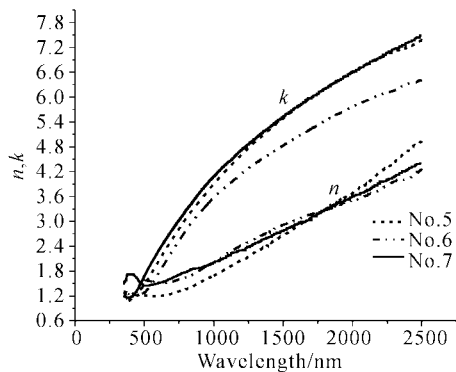


Fig. 3 Optical constants of TiN films deposited with different parameters

(该结论在后面的分析中得到了进一步证实)。故而我们又镀制了 No. 7 样品, No. 7 在镀制过程中, 刚开始 1.5 min, 射频溅射功率由 600 W 缓慢降低至 450 W, 然后功率维持在 450 W 不变。结果是从薄膜的两个方面看都显现为金黄色。参见图 3, 将 No. 5、No. 6 和 No. 7 的平均光学常数相对照, 发现在可见光区 No. 5 的折射率要小于 No. 6 的折射率, No. 7 的折射率则介于 No. 5 和 No. 6 之间, 在近红外区, 三者的折射率逐渐接近, 在 2000 nm 以后 No. 5 的折射率有所升高; 而消光系数在可见至近红外区均表现为: No. 6 的消光系数  $k$  明显低于 No. 5 和 No. 7 的消光系数, No. 5 和 No. 7 的消光系数却相差不大。上述特点反映在薄膜透射率的性能参数  $T_{\text{VIS}}/T_{\text{NIR}}$  上, No. 5 和 No. 7 要好于 No. 6。该结果一方面说明溅射功率对 Ti/N 原子数比有着重要的影响, 另一方面也间接说明了当膜较薄时, 靠近基底的膜成分含量对整个膜层的光学性能起着决定性的影响。

### 3.3 膜层成分分析

薄膜外观的颜色是由薄膜化学元素成分决定的, 因此有必要对薄膜结构与成分有个理性的认识。图 4 和图 5 分别为对 No. 6 和 No. 7 的随深度变化

的俄歇电子能谱数据进行处理而得到的各元素原子摩尔分数曲线。通过图 4 可以看出, 样品 No. 6 在开始成膜阶段氧含量相对较高, 且在相对于膜表面深度约 30~40 nm 之间(即刚开始形成膜时, 厚度在 10 nm 以内), 钛原子的含量明显低于氮原子含量, 这正是导致靠近玻璃基底处膜颜色偏红的原因所在。造成这种现象出现的原因是: 溅射前基底表面吸附了较多的氮气和氧气, 溅射时不仅真空室中的氮气会参与反应, 这些吸附的气体也会直接与钛相互作用, 造成了氮气含量的增加。随着膜成长, 基底表面吸附的气体将失去作用, 氮原子含量逐渐降低, 钛含量也相应增加。对于样品 No. 7, 由于改变了工艺条件, 在前 1.5 min 提高了溅射功率, 加大了钛的溅射速率, 以便补偿开始成膜阶段钛含量的不足。在图 5 中, 靠近玻璃基底处膜层中氮含量显然得到了提高, 整个薄膜的 Ti/N 原子数比基本趋向 1:1, 该结果直接验证了上述方案的可行性, 同时也间接证明了上述理论分析的合理性。另需说明的是薄膜表面含氧量偏高, 是由于吸附空气中的氧气引起的, 并不表示膜层的组成成分。

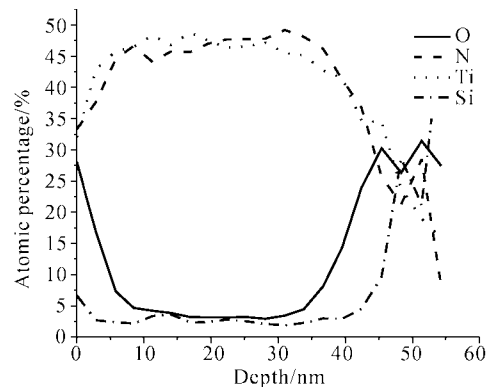


Fig. 4 Atomic percentage of No. 6 sample with depth (the distance from film surface)

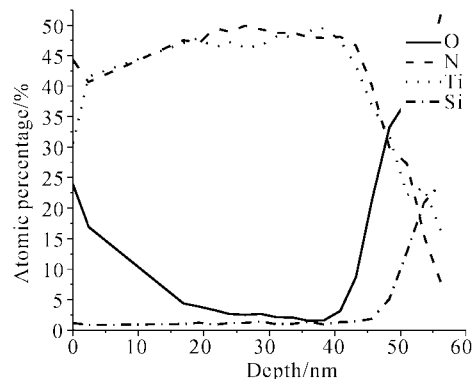


Fig. 5 Atomic percentage of No. 7 sample with depth (the distance from film surface)

### 3.4 膜层表面形貌

成膜质量(如表面粗糙度)也会影响薄膜的光学性能。图6是用原子力显微镜对No.3样品测量并处理后得到的薄膜表面形貌图,面积为 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 。其最大峰峰高为4.09 nm,均方根粗糙度为0.42 nm,平均粗糙度为0.32 nm,测试结果说明膜层是致密均匀的,没有大尺寸缺陷且光洁度好,完全满足光学薄膜质量方面的要求。

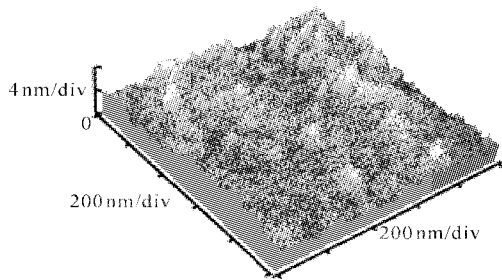


Fig. 6 AFM image of No. 3 sample

**结论** 作为太阳能光谱选择薄膜,其光学性能的好坏严格地依赖于钛与氮的化学计量比。在稳定氮气和氩气分压不变的条件下,通过调节溅射功率,可改变膜层中Ti/N原子数比,以达到最佳光学性能。实验表明,在膜较薄时,射频溅射功率为600 W可获得最佳太阳能光谱选择薄膜,其 $T_{\text{VIS}}/T_{\text{NIR}} = 5.06$ ,Ti/N原子数比接近于1,颜色呈金黄色。当含氮量偏高时,色泽开始偏红,含钛量偏高时,色泽开始偏浅黄,两者的 $T_{\text{VIS}}/T_{\text{NIR}}$ 均开始下降。此外,由于玻璃基片表面对氮气和氧气的吸附,造成了靠近基底处成膜区含氮量和含氧量偏高,这可通过适当

地改变溅射功率的方法,以及基底加负偏压的方法得到改善。通过计算机辅助计算绘制的光学常数曲线对进一步深入研究氮化钛薄膜光学性能有很大的参考价值。

### 参 考 文 献

- 1 Savvides N, Window B. Electrical transport, optical properties, and structure of TiN films synthesized by low-energy assisted deposition. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**(1):225~234
- 2 Claesson Y, Georgson M, Roos A *et al.* Optical characterisation of Titanium-nitride-based solar control coatings. *Solar Energy Materials*, 1990, **20**(5~6):455~465
- 3 Georgson Y, Roos A, Ribbing C G. The influence of preparation condition on the optical properties of Titanium nitride based solar control films. *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1991, **9**(4):2191~2195
- 4 Liu Xiongfei, Tu Guohui. Growth parameters and surface stoichiometry of TiN film grown by magnetron sputtering. *Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术), 1999, **19**(3):225~227 (in Chinese)
- 5 Kim N Y, Son Y B, Oh J H *et al.*. TiN<sub>x</sub> layer as an antireflection and antistatic coating for display. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **128~129**:156~160
- 6 Valkonen E, Karlsson T. Selective transmission of TiN-films. *Proc. SPIE*, 1983, **401**:375~3871
- 7 Strømme M, Karmhag R, Ribbing C G. Optical constants of sputtered hafnium nitride films. Intra- and inter-band contributions. *Optical Materials*, 1995, **4**(5):629~639
- 8 Macleod H A. *Thin-Film Optical Filters*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2001
- 9 Karlsson B, Ribbing C G. Optical properties of transparent heat mirrors based on the films of TiN, ZrN, and HfN. *Proc. SPIE*, 1982, **324**:52~57

## Optical Properties of TiN Films

Jin Yonghao Yao Liying Tang Zhaosheng Shao Jianda Fan Zhengxiu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 11 January 2002; revised 6 March 2002)

**Abstract:** TiN films were prepared with different process parameters by magnetron sputtering apparatus. The optical properties and optical constants were investigated in detail. The depth compositional profile and surface morphology were studied by Auger electron spectroscope and atomic force microscope. The results indicated that the optical properties strongly depend on chemical proportion of titanium and nitride in TiN film. It is confirmed that the stoichiometric TiN films have good spectral solar selectivity. Furthermore, sputtering process using the substrate applied with negative bias voltage can improve the properties of TiN films.

**Key words:** film physics; optical electivity; optical constant;  $T_{\text{VIS}}/T_{\text{NIR}}$