文章编号:1004-2474(2017)05-0754-05

不锈钢表面溅射氮化铝陶瓷膜工艺参数的研究

何晓冬,马希直,章何菁

(南京航空航天大学 机电学院,江苏 南京 210016)

摘 要:工业生产中需要测量机械零件的润滑油膜厚度,利用超声波检测可实现无损检测的目的。利用氮化 铝(AlN)陶瓷膜制成的压电换能器对超声波发射和接收。利用射频磁控溅射技术,在不锈钢表面沉积 AlN 薄膜。利用 X 线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)等设备对 AlN 薄膜结构表征,并对结果进行了讨论。

关键词:氮化铝薄膜;射频磁控溅射;不锈钢;中间过渡层

中图分类号:TN304 文献标识码:A

Study on the Process Parameters of Aluminum Nitride Ceramic Thin Films Sputtered on Stainless Steel

HE Xiaodong, MA Xizhi, ZHANG Hejing

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China) **Abstract**: In industrial production, it is required to measure the film thickness of the lubricating oil in the mechanical parts, and the ultrasonic testing can be used for the purpose of nondestructive testing. The piezoelectric transducer fabricated by aluminum nitride(AlN) ceramic membrane can realize the ultrasonic wave emission and reception. The AlN thin films are deposited on stainless steel by radio frequency magnetron sputtering technique. AlN thin film structure is characterized by X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscope (AFM), and the result is discussed.

Key words: AlN thin films; radio-frequency magnetron sputtering; stainless steel; intermediate transition layer

0 引言

AlN 晶体是一种具有六方纤锌矿型结构的 III-V 族共价键化合物。与其他化合物相比,氮化铝 (AlN)有着优异的化学、物理特性。AlN 材料不仅 有高的介电常数,还具有稳定的化学性能,因此在光 学、电子学^[1]和力学等领域有着广泛的应用。此外, AlN 还具有表面声波速度高,机电耦合系数高,介 电损耗小等显著优点,*c* 轴取向((002)晶面取向)的 AlN 陶瓷更具有良好的压电性能,适合用来制作压 电超声换能器^[2]。因此,研究 AlN 高*c* 轴择优取向 生长有着重要的意义。

在工业生产中,机械零部件大部分为钢等金属 材料。采用超声膜厚测量法测量零件间润滑油膜厚 度,需利用 AlN 陶瓷膜制成的压电换能器来实现对 超声波的发射和接收。若是在硅(Si)^[3]、蓝宝石^[4] 等材料表面生长 AlN 薄膜,因材料属性区别较大,势必会影响超声膜厚测量的精度。为满足无损检测的要求,特提出在不锈钢表面生长 AlN 薄膜。但不锈钢与 AlN 的晶格并不匹配,会对 AlN 薄膜的生长有一定影响。因此,研究合适的镀膜工艺参数具有重大意义。

Bo等研究了在镀膜过程中工作压强对薄膜生 长的影响,结果表明低压有利于(002)择优取向薄膜 生长^[5]。Mortet等研究了氮气(N₂)偏压对 AlN 薄 膜生长的影响,研究表明 N₂ 含量高于 10%时,AlN 薄膜具有明显的(002)择优取向;且随着 N₂ 含量增 加,(002)晶面的衍射峰的半高宽也会随之增大^[6]。 Si-Hong Hoang 利用脉冲反应磁控溅射法在 Si 衬 底上成功制备了 AlN 薄膜,其中采用 3C-SiC 作为 过渡层,取得了较好的效果^[7]。

收稿日期:2016-09-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51475229)

作者简介:何晓冬(1992-),男,山西省晋中市人,硕士生,主要从事机械工程(机械设计)及超声膜厚测量系统的研究。通信作者:马希直 (1964-),男,副教授,博士,主要从事现代流体润滑理论及轴承技术、气体挤压膜悬浮机理等方面的研究。

2015年,郭思宁研究了不同溅射功率和不同氮 气流量比对不锈钢表面 AlN 薄膜生长情况的影响, 讨论了 AlN 薄膜择优生长的合适参数^[8]。

将不锈钢作为基底制备 AlN 薄膜时,因为不同 种类的钢所含合金元素不同,对 AlN 晶格常数难以 确定。因此在不锈钢基底表面制备 AlN 薄膜会存 在缺陷。AlN 薄膜在不锈钢表面沉积会因为晶格 和热膨胀系数不匹配产生内应力,降低薄膜和基底 之间的附着力,导致薄膜易脱落。此外,靶基距、溅 射气压、溅射温度、偏压等对于 AlN 薄膜生长均有 一定影响。需要指出,不同设备具有不同的性能参 数,对薄膜质量有较大影响。

1 实验过程

AlN 在稳定状态下以六方纤锌矿型的结构存 在,是 Al 和 N 形成的唯一稳定的化合物。其晶格 常数 a=0.311 nm,c=0.498 nm,具有六方对称性 的晶体结构,空间群为 P63mc。每个铝原子和 4 个 氮原子通过两类化学键连接形成四面体,如图 1 所 示。其中,3 个氮原子(N1,N2,N3)通过化学键 B1 与一个铝原子(Al)相连,B1 键长是 0.188 5 nm,相 邻原子形成的键角如 N1—Al—N2 是 110.5°;而另 一个氮原子(N0)通过化学键 B2 与该 Al 原子相连, B2 键长是 0.191 7 nm,N0—Al—N3 形成的键角为 107.7°。



图 1 AlN 晶体结构

形成 AlN 薄膜的方法有反应磁控溅射(MRS) 法^[9]、分子束外延(MBE)法^[10]、脉冲激光沉积 (PLD)法^[11]及化学气相沉积(CVD)法^[12-13]等。其 中,MRS技术是一种高温、低速的溅射技术,溅射效 率高,基片温升较小,对基片材料的限制小。此外, MRS所使用的反应气体和靶材的纯度很高,制备出 的 AlN 薄膜纯度更高,均匀性更好,质量更佳。

实验使用美国 KJLC 公司制造的 LAB-18 磁 控镀膜机,采用Ø30 mm×4 mm 的不锈钢片作为 基底,在实验前对其进行抛光和清洗,降低表面粗 糙度,有利于减少 AlN 薄膜缺陷,提高薄膜的均 匀性。 2 实验结果与分析

对薄膜结构表征在检测薄膜质量的同时有助于 改善工艺参数^[14]。

实验采用组合型多功能水平X线衍射仪 (XRD) Ultima IV对AlN薄膜晶体结构进行检测, 利用原子力显微镜(AFM)BRUKER edge分析其 表面粗糙度。

2.1 氮气流量比对 AIN 薄膜的影响

氮气(N₂)流量比是镀膜过程中一个重要的参数,影响薄膜的晶向、结构、质量等^[15]。

研究在真空度为 9×10⁻⁴ Pa, 靶基距 80 mm, 总 气体流量为 20 cm³/min, 溅射功率 400 W, 基底温 度 300 ℃的条件下, 氮气流量比分别为 20%, 40%, 60%时薄膜的不同性能, 并用 XRD 对其表征, 如图 2 所示。



图 2 不同氮气流量比下 AlN 的 XRD 图

由图 2 可知,当 N₂ 流量比为 20%时,AlN 薄膜 未出现晶向。当 N₂ 流量比提高为 40%时,开始出 现(100)取向的衍射峰。随着 N₂ 流量比提高, (100)取向衍射峰变化不明显。其原因是当 N₂ 流 量比较低时,靶材被 Ar 粒子轰击出的 Al 原子会与 含量较高的 Ar 粒子发生碰撞;最后与 N₂ 粒子结合 并沉积在基底表面时因碰撞损失很多能量,无法进 行结构排布,此时 AlN 呈现非晶态。当 N₂ 流量比 较高时,氩气含量相对减少,则 Ar 粒子同 Al 原子 发生碰撞的概率变小,动能损失较少,因此,在基底 表面沉积反应时有较多能量来进行表面结构的调 整,利于 AlN 薄膜择优生长^[15]。

但当 N₂ 流量比过高,此时氩气含量过低,缺少 足够的 Ar 离子轰击靶材,产生的 Al 原子数量较 少,严重影响 AlN 薄膜的生长速率,严重者出现靶 中毒现象。

2.2 溅射功率对 AIN 薄膜的影响

溅射功率大小影响着溅射过程中能量的多少, 选择合适的溅射功率,有助于 AlN 薄膜晶向择优 生长^[16]。

研究在真空度为 9×10^{-4} Pa, 靶基距 80 mm, 总气体流量为 20 cm³/min,基底温度为 300 °C, N₂ 流量比为 30%的条件下,溅射功率分别为 200 W, 300 W,400 W,500 W 情况下薄膜的不同性能。图 3 为不同溅射功率下 AlN 的 XRD 图。



图 3 不同溅射功率下 AlN 的 XRD 图

由图 3 可知, 当溅射功率为 200 W 时, 未出现 AlN 的衍射峰。随着功率的不断增加, 开始出现 AlN 的衍射峰。随着功率的不断增加, 开始出现 AlN 的(100)取向的衍射峰, 且半高宽不断变窄。 其原因是当溅射功率较低时, 电离出的 Ar 离子数 目较低, 且离子具有的能量也较低, 进而导致轰击靶 材后产生出所含能量较低的 Al 原子^[17]。当到达基 底时, 粒子所具有的能量被消耗很多, 因此, 没有足 够的能量在基底表面自由迁移, 只是无序排列, 此时 AlN 呈现非晶态。提高溅射功率, 电离出的 Ar 离 子数目增多, 电离程度提高, 具有更多的能量, 同时, 产生的 Al 原子也具有较高的动能, 与具有较高能 量的 N 原子在基底表面可以进行结构排布, 从而形 成所需的 AlN 压电薄膜^[18-19]。

2.3 不同基底、过渡层对 AIN 薄膜的影响

引入中间层可以缓解由不锈钢与 AlN 薄膜热膨胀系数和晶格不匹配带来的内应力影响。可以使用 Cu, Cu + AlN, Al, Al + AlN, Pt 等作为中

间层[20]。

2.3.1 Cu,Cu+AlN 中间层对 AlN 影响

中间层采用 Cu,Cu+AlN(见图 4),与 AlN 薄膜所需材料不同。当在不锈钢基底表面沉积中间层 后,将其移至镀膜机副腔,清洁主腔并抽真空;采用 低功率溅射沉积有中间层的基底,清洁其表面。



图 4 Cu,Cu+AlN 作为中间层 XRD 图

由图 4 可知,并未出现 AlN 的晶向,即此时 AlN 呈现非晶态。分析其原因:本次实验靶基距为 120 mm,靶基距较大导致能量较低;沉积中间层时 间较短,仅 20 min,中间层呈现非晶态,并无取向。 2.3.2 Al,Al+AlN 中间层对 AlN 影响

图 5 为 Al, Al+AlN 作为中间层的 XRD 图。



图 5 Al, Al+AlN 作为中间层 XRD 图

从图 5 可看出, Al 作为中间层时,出现了 AlN(111)取向,衍射峰不明显; Al+AlN 作为中间 层时,出现了 AlN(100)取向,衍射峰明显。

Al 作为中间层可以缓解由于晶格和热膨胀不 匹配带来的应力影响,但并不能完全消除;而 Al+ AlN 属于同质过渡层,可较好地解决上述问题。 2.3.3 Si 基底+Pt 中间层对 AlN 薄膜影响

采用(111)取向 Si 作为基底,先在其表面沉积 Pt 作为中间层,而后制备 AlN 薄膜,观察 AlN 形貌,XRD 检测结果如图 6 所示,AFM 检测结果如图 7 所示。



图 7 Si 基底表面 AlN 薄膜的 AFM 三维图

由图 6 可知,出现了 AlN 薄膜的(100)和(002) 取向,(002)取向衍射峰较明显。

经测量此次 AlN 薄膜表面均方根粗糙度 (RMS)为 2.6 nm。

2.3.4 Pt 中间层对 AlN 薄膜影响

基于上述实验,参考 Si 基底+Pt 中间层参数,选 择不锈钢基底表面制备 AlN 薄膜,观察其形貌,XRD 检测结果如图 8 所示,AFM 检测结果如图 9 所示。



图 9 不锈钢基底表面 AlN 薄膜的 AFM 三维图 至此在不锈钢表面制备出(002)取向的 AlN 薄

膜,且具有较高的择优取向,衍射峰较明显,半高宽 约为1°。

将 Pt 作为中间层时,AlN 薄膜较易生长出(002) 取向,因为形成 Pt(111)晶面所需要的溅射能量较低, 并且弛豫过程较快。Pt 作为中间层时,AlN 薄膜与 其结合力较强,薄膜结构致密,质量较高。

3 结论

为在不锈钢表面沉积(002)取向的 AlN 薄膜, 利用反应磁控溅射法,调整工艺参数,制备 AlN 薄膜;利用 X 线衍射仪、原子力显微镜等设备对 AlN 薄膜的晶体结构、表面形貌做表征,得到如下结论:

1) 适当提高 N₂ 流量比有助于 AlN 的择优取 向生长。当 N₂ 流量比低于 30%时,使 Ar 含量较 高,提高与 Al 撞击概率,损失较多动能,AlN 呈现 非晶态;N₂ 流量比超过 70%会严重影响 AlN 薄膜 沉积速率,并导致靶材表面出现氮化物区域,造成 "靶中毒"现象。一般选择 30%~70%较合适。

2) 适当提高溅射功率有助于生长高质量的 AlN薄膜。溅射功率低于150 W导致Al具有的能 量较低,无法在不锈钢表面进行结构排布;溅射功率 超过400 W加快了沉积速率,晶粒增大,进而使表 面粗糙度增大,影响薄膜质量。

3) AlN 薄膜在不锈钢表面沉积会因为晶格和 热膨胀系数不匹配产生内应力,降低薄膜和基底间 的附着力。引入中间层,有助于缓解这种影响,提高 薄膜质量。Pt 作为中间层时,AlN 薄膜与其结合力 较强,薄膜结构致密,质量较高。但 Pt 成本较高,因 此还需要寻找一种更优质的材料作为中间层。

参考文献:

- [1] 李长武.利用反应低压离子镀膜法和反应直流磁控溅 射法制作氮化硅氮化铝膜[J].光机电信息,1996,13
 (1):21-23.
- [2] ABABNEHA A, SCHMIDB U, HERNANDOC J, et al. The influence of sputter deposition parameters on piezoelectric and mechanical properties of AlN thinfilms[J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 172(3):253-258.
- [3] 纪红,杨保和,李翠平.Si(111)和Si(100)衬底上磁控 反应溅射制备AlN薄膜[J].光电子・激光,2010,21 (10):1524-1527.
- [4] KUANG X P,ZHANG H Y,WANG G G, et al. Effect of deposition temperature on the microstructure and surface morphology of c-axis oriented AlNfilms deposited on sapphire substrate by RF reactive magnetron sputtering [J]. Superlattices and Microstructures, 2012,52(5):931-940.

2017 年

- [5] WANG Bo, WANG Mei, WANG Ruzhi, et al. The growth of AlN films composed of silkworm-shape grains and the orientation mechanism [J]. Materials Letters, 2002, 53(4):367-370.
- [6] MORTET V, VASIN A, Jouan PY, et al. Aluminium nitride films deposition by reactive triode sputtering for surfaceacoustic wave device applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 176(1):88-92.
- [7] HOANG S H, CHUNG G S. Surface acoustic wave characteristics of AlN thin films grown on a polycrystalline 3C-SiC buffer layer [J]. Microelectronic Engineering, 2009, 86(11):2149-2152.
- [8] 郭思宁.油膜厚度的超声测量方法及氮化铝压电薄膜的制备[D].南京:南京航空航天大学,2015.
- [9] GURUMURUGAN K, CHERT H, RLARP G R, et al. Growth and characterization of amorphous AlN thin films by reactive magnetron sputtering at low temperature[J]. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 1999, 535:213-218.
- [10] 国光. 分子束外延生长 AIN 薄膜的初步研究[D]. 长春:吉林大学,2008.
- [11] CHEN C, KATSUI H. Preparation of Na-Al-O films by laser chemical vapor deposition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 160(3): 456-460.

(上接第 753 页)

- [4] 张叶田,何礼平.竹集成材与常见建筑结构材力学性能 比较[J].浙江农林大学学报,2007,24(1):100-104. ZHANG Yetian, HE Liping. Comparison of mechanical properties for glued laminated bamboo wood and common structural timbers[J]. Journal of Zhejiang A&F University,2007,24(1):100-104.
- [5] 赵晓燕.基于压电陶瓷的结构健康监测与损伤诊断 [D].大连:大连理工大学,2008.
- [6] 焦莉,李宏男. PZT 的 EMI 技术在土木工程健康监测 中的研究进展[J]. 防灾减灾工程学报,2006,26(1): 102-108.

JIAO Li, LI Hongnan. Progress in the EMI technique of PZT in the health monitoring of civil engineering [J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2006, 26(1):102-108.

[7] 朱宏平,王丹生,张俊兵.基于压电阻抗技术的结构损 伤识别基本理论及其应用[J].工程力学,2008,25 (A02):34-43.

ZHU Hongping, WANG Dansheng, ZHANG Junbing. Theory and application of structure damage detection based on piezoelectric impendance technique[J]. Engineering Mechanics, 2008, 25(A02): 34-43.

 [8] 蔡萍,许斌,周宇. 基于外贴压电材料的钢管混凝土界 面缺陷检测[J]. 压电与声光,2015,37(2)337-341.
 CAI Ping,XU Bin,ZHOU Yu. Experimental study on

- [12] NOREIKA A J, ING D W. Growth characteristics of AlN films pyrolytically depositied on Si[J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(12):5578-5580.
- [13] 许小红,武海顺. 压电薄膜的制备,结构与应用[M]. 北京:科学出版社,2002.
- [14] 毕晓猛.氮化铝压电薄膜的反应磁控溅射制备与性能 表征[D].北京:中国科学院大学,2014.
- [15] 王力衡,黄运添,郑海涛.薄膜技术[M].北京:清华大 学出版社,1991.
- [16] 刘粤惠,刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北 京:化学工业出版社,2003.
- [17] BJURSTROM J, WINGQVIST G, KATARDJIEV I. Synthesis of textured thin piezoelectric AlN films with a nonzero *c*-axis mean tilt for the fabrication of shear mode resonators[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2006, 53 (11):2095-2100.
- [18] VASHAEI Z, AIKAWA T, OHTSUKA M, et al. Influence of sputtering parameters on the crystallinity and crystal orientation of AlN layers deposited by RF sputtering using the AlN target[J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(3):459-462.
- [19] 王建东. SMR-FBAR 压电堆用 Mo 及 AlN 薄膜材料的 研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.

interface debonding detection of concrete-filled steel tubular using surface-mounted PZT[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics,2015,37(2)337-341.

- [9] 许斌,蔡萍,周宇,等.基于嵌入压电技术的钢管核心混凝土缺陷检测[J].压电与声光,2015,37(3):489-492.
 XU B, CAI P, ZHOU Y, et al. Experimental study on defect detection of concrete core of concrete filled steel tubular with embedded PZT [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics,2015,37(3):489-492.
- [10] 许斌,陈梦琦,王海东,等.基于压电阻抗的钢管砼柱横 隔板剥离缺陷检测[J]. 压电与声光,2015,37(1): 172-175.

XU Bin, CHEN Mengqi, WANG Haidong, et al. Interface debonding detection of diaphragm for large-scale irregular CFST column based on electric-mechanical impedance of PZT[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2015,37(1):172-175.

[11] 邓海明,李彦贺,王鸿章,等.钢管混凝土柱断面界面剥 离缺陷检测试验研究[J]. 压电与声光,2016,38(1): 166-169.

DENG Haiming, LI Yanhe, WANG Hongzhang, et al. Experimental study on interface debonding defect detection for a CFST specimen with PZT[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016, 38(1):166-169.

[12] 杨瑞珍. Glubam 材料的性能研究与应用[D]. 长沙:湖 南大学,2013.