

钢表面功能氮化铝陶瓷膜制备方法研究

郭思宁, 马希直

(南京航空航天大学 机电学院 江苏 南京 210016)

摘要: 为实现工程中对油膜厚度无损检测的目的, 需要在钢表面制备 AlN 压电薄膜, 作为声发射接收元件。采用直流反应磁控溅射技术, 利用 Al 作为过渡基层, 在不锈钢上沉积 AlN 薄膜。研究了改变溅射功率、氮气流量比等工艺条件对 AlN 薄膜生长的影响。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 对薄膜取向性及表面质量做了表征。实验结果表明, 溅射功率的增加有利于 AlN 薄膜的择优取向生长, 但过高的功率会影响薄膜表面的粗糙度; 氮气流量比过低或过高都会影响 AlN 的生长, 应将其控制在 30%~70% 的范围为宜。

关键词: 不锈钢; AlN 薄膜; 磁控溅射

中图分类号: TB43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5276(2016)04-0005-03

Research on Fabrication of Aluminum Nitride Thin Films on Steel

GUO Sining, MA Xizhi

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to realize the non-destructive measurement of oil-film thickness, AlN thin film needs to be deposited on steel as the component for emitting and receiving ultrasound. This paper takes Al as the buffer layer and uses the reactive magnetron sputtering technology to deposit the AlN thin film on stainless steel, and studies the effect of sputtering power and N₂ concentration on its growth. The films are characterized by X-ray Diffraction (XRD). The surface morphology and roughness (RMS) of the films are observed by Atomic Force Microscope (AFM). The results reveal that the higher sputtering power is advantageous to the oriented AlN thin film deposition, but the excess sputtering power could result in its high surface roughness. The N₂ concentration has an effect on the crystallinity of AlN films. Its ratio of 30 to 70 percent is better.

Keywords: stainless steel; AlN thin films; magnetron sputtering

0 引言

作为 III-V 族化合物, AlN 具有化学稳定性好、抗击穿场强高、介电损耗小、机电耦合系数高、声波传播速度快等一系列优异的物理和化学性能, 使其在高频声表面波 (SAW) 和体声波 (BAW) 器件的应用方面备受关注^[1]。由于 c 轴取向的 AlN 压电陶瓷具有良好的压电性能, 因此控制 AlN 的 c 轴择优生长具有重要的意义。

目前, 国内外研究大多是在硅片 (Si)、蓝宝石和玻璃上生长 AlN 薄膜^[2-4]。为了满足实际工程中油膜厚度无损检测的要求, 需要研究在钢结构表面生长 AlN 薄膜。这就存在钢基底与 AlN 外延膜的晶格匹配问题。如果失配较大, 则会影响 AlN 薄膜的生长, 并导致生长出的薄膜含有大量缺陷甚至从工件表面脱落。因此对基底和外延膜晶体结构的分析很有必要。

1 AlN 薄膜简介

AlN 通常为六方纤锌矿结构, 如图 1 所示, 其晶格常

数 $a=0.3110\text{ nm}$ $c=0.4980\text{ nm}$ 。

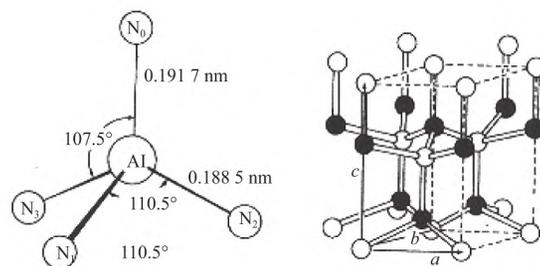


图 1 氮化铝的晶体结构图

纤锌矿结构虽然复杂, 但是失配度的计算只考虑生长面与基底表面的二维晶格面^[5]。纤锌矿的 (002) 面, 最小二维晶格是正三角形。当不锈钢作为基底时, 由于钢根据用途的不同所含的合金元素不同, 很难确定其晶格常数, 因此, 在钢基底上直接外延的 AlN 薄膜很有可能存在缺陷, 无法保证其晶体质量。

为了解决这一问题, 考虑先在基底上生长一层过渡层, 再在过渡层上沉积 AlN 薄膜, 以此作为一种解决方法。Al 是

基金项目: 国家自然科学基金 (51475229)

作者简介: 郭思宁 (1987-), 男, 安徽宿州人, 硕士研究生, 研究方向为利用氮化铝压电薄膜超声测量润滑油膜厚度。

一种合适的过渡层 因为 Al 是面心立方晶格 如图 2 所示 其晶格常数 $a=0.4049\text{ nm}$ (111) 面的二维晶格为正三角形。根据外延膜与基底的失配度定义^[6] 得到 Al 与 AlN 之间的失配度为 8% 晶格匹配度较好。因此采用在钢上生长 Al 过渡层的方法来制备 AlN 薄膜。

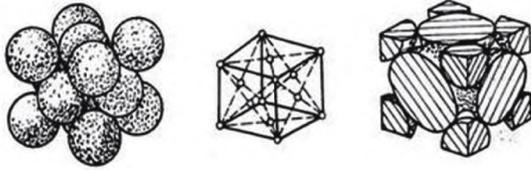


图 2 面心立方晶格

2 实验

制备 AlN 薄膜较为成熟的方法有化学气相沉积 (CVD)^[7]、脉冲激光沉积 (PLD)^[8]、分子束外延 (MBE)^[9] 以及反应磁控溅射^[10] 等。由于反应磁控溅射法沉积薄膜具有低温高速的优点,且制成的薄膜与基底附着性好,通过控制工艺条件,可以生长出择优取向的薄膜。因此本文采用反应磁控溅射法制备 AlN 薄膜。

实验设备为 Diamant-MINI-10 型磁控溅射镀膜机,其靶基距为 80 mm 不可调。所用基底为 $\phi 30\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的不锈钢圆盘质量分数 (%) 为: C ≤ 0.03 , Si ≤ 1.00 , Mn ≤ 2.00 , P ≤ 0.035 , S ≤ 0.03 , Ni: 10.0-14.0, Cr: 16.0-18.0, Mo: 2.0-3.0。

利用磁控溅射沉积的压电膜很薄,基底表面的粗糙不平容易导致难以形成均匀连续的膜层,并使生长的薄膜含有大量缺陷。因此在实验前需要将线切割得到的不锈钢基底进行抛光和清洗。操作过程如下:

- 1) 用金相砂纸打磨不锈钢基底的表面,至切痕消失。
- 2) 使用抛光机对基底做精抛光,利用三氧化二铬的水溶液作为磨料。图 3 为抛光前后的不锈钢基底。

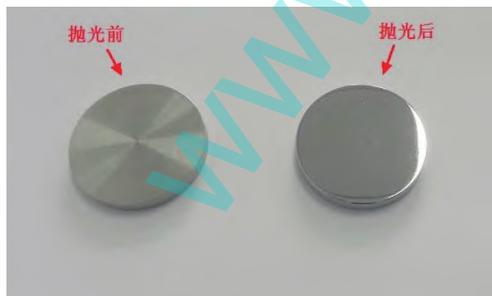


图 3 不锈钢基底

- 3) 将抛光的基底放在装有丙酮的烧杯中,超声清洗 10 min,以清除表面油脂。

- 4) 分别使用无水乙醇和去离子水,超声清洗 10 min,去除残余丙酮、乙醇。

- 5) 将清洗完的基底用高纯氮气吹干后放入溅射真空室。

实验使用的靶材为高纯铝靶,纯度 99.999%,几何尺

寸为 $\phi 80\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 。溅射气体和反应气体分别为纯度 99.999% 的高纯氩气和氮气。

AlN 薄膜的生长分 2 步进行,先在不锈钢基底上溅射生长 Al 过渡层,其生长条件如表 1 所示。待过渡层生长结束,改变参数,继续在过渡层上沉积 AlN 薄膜。

表 1 磁控溅射制备 Al 过渡层的工艺参数

本底真空度 / Pa	靶基距 / mm	溅射功率 / W	衬底温度 / (°C)	氩气流量 / sccm	沉积时间 / min
9.0×10^{-4}	80	200	RT	20	20

采用 Smart Apex II 型 X 射线衍射仪分析 AlN 薄膜的晶体结构;采用 CSPM4000 型原子力显微镜观察其表面形貌。

3 结果与分析

3.1 溅射功率对 AlN 薄膜的影响

图 4 是在 200~500 W 不同溅射功率下生长的 AlN 薄膜 XRD 图谱。除溅射功率外,其余工艺条件相同:靶基距 80 mm,基底温度 300 °C,总气体流量 20 sccm,氮气流量比 30%,沉积时间 180 min。

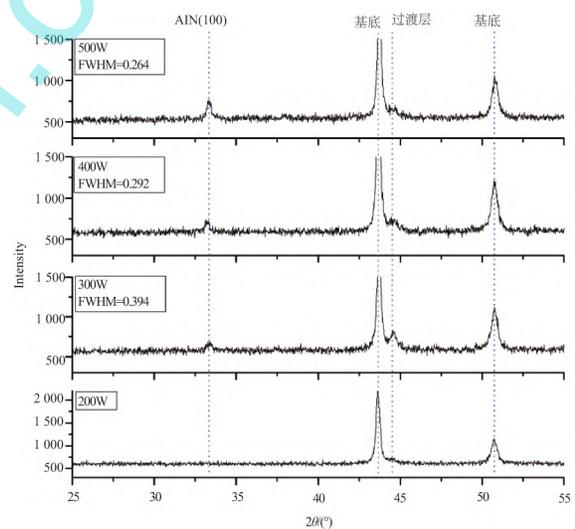


图 4 不同溅射功率的 XRD 图

由图 4 可知,溅射功率为 200 W 时,没有 AlN 的衍射峰;增加溅射功率至 300 W,在 33.2° 附近出现了较小的衍射峰,对比 PDF 卡片可以得知,该峰为 AlN(100) 取向的衍射峰;继续增加溅射功率至 400 W,AlN 薄膜沿 (100) 方向的取向得到了增强;当功率达到 500 W 时,可以看到 AlN 薄膜在 (100) 取向上有了明显的衍射峰。同时发现,在溅射功率增加的过程中,AlN 薄膜 (100) 取向衍射峰的半高宽随功率的增加出现变窄的趋势。

产生该现象的原因是:溅射功率较低时, N_2 与溅射出的 Al 原子具有的能量较小,结合后的 AlN 粒子在基底上以一种无序的方式排列,形成非晶态 AlN;溅射功率增加,Ar 的电离程度提高,高能 Ar 轰击靶材,使轰击出的 Al 原子也带有较高动能,同时 N_2 的电离程度得到增强,更加容

易与溅射出的 Al 原子结合生成 AlN, AlN 沉积到底后, 依然有足够的能量在基底表面迁移, 从而形成六方纤锌矿结构的 AlN 薄膜。

然而整个过程中没有出现 AlN(002) 取向, 分析其原因, 是由于 AlN 晶胞的 B₂ 键键能较小、易断裂, 当沉积到底部表面的 AlN 粒子能量较弱时, 其能量不足以使其迁移到能量最低、原子的密度最大的(002) 取向的晶格位置上。可以采取 2 种方法增加粒子能量, 一是继续增大溅射功率, 使结合的 AlN 粒子具有更大的动能做表面迁移; 二是通过缩短靶基距, 减小沉积过程中粒子间相互碰撞的次数, 从而提高粒子动能。在实验中, 由于设备的靶基距不可调, 且溅射功率的设定最高不能超过 500 W, 因此没有再做进一步的尝试。

图 5 为不同溅射功率下制备的 AlN 薄膜的 AFM 图片。在溅射功率分别为 200 W、300 W、400 W 和 500 W 时制备的 AlN 薄膜, 其表面均方根粗糙度 (RMS) 分别为 11.1 nm、13.1 nm、28.7 nm 和 32.6 nm。由此得出, 溅射功率的增加会使薄膜表面的粗糙度随之增大。

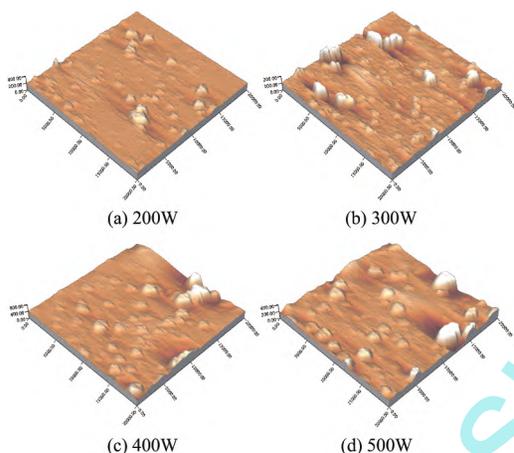


图 5 不同溅射功率的 AFM 图

3.2 氮气流量比对 AlN 薄膜的影响

氮气流量比是指 N₂ 占气体总流量 (N₂ 和 Ar) 中的百分比, 该参数在磁控溅射生长 AlN 薄膜的过程中起着十分重要的作用。图 6 是靶基距为 80 mm, 溅射功率为 400 W, 基底温度 300 °C, 总气体流量 20 sccm, 氮气流量比分别为 20%、40% 和 60%, 沉积时间 180 min 时的 AlN 薄膜 XRD 图谱。

由图可知, 氮气流量比为 20% 时, 没有 AlN 的衍射峰; 氮气流量比增加至 40%, AlN 薄膜呈 (100) 取向; 继续提高氮气流量比至 60% (100) 取向的衍射峰没有较明显的变化。

此结果表明, 当氮气流量比较低时, 对应 Ar 气体的含量较高, 从靶材上溅射出的 Al 原子与大量的 Ar 粒子发生碰撞, 损失较多动能, 在与 N₂ 粒子结合并沉积到底部后, 没有足够的能量进行重新排布, 因而生成非晶态的 AlN。当提高氮气流量比至 40%~60% 时, Ar 气体的相对含量减少, 使轰击出的 Al 原子与 Ar 粒子发生碰撞的几率降低, 保证了 Al 原子的动能, 同时, N₂ 相对含量的提高, 保

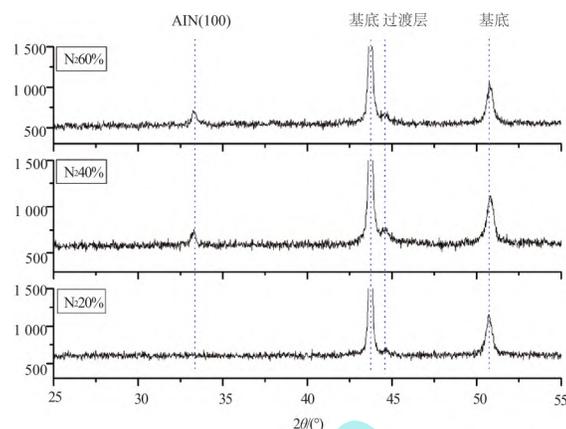


图 6 氮气流量比的影响

证有足够的 N₂ 粒子与 Al 原子结合, 使反应更加充分。因此, 提高氮气流量比, 有助于 AlN 的形成, 在沉积到底部后, 仍然有较大的能量进行表面迁移, 进而有利于 AlN 薄膜的取向性生长。

但需要指出, 进一步增加氮气流量比至 80% 以上时, 由于 Ar 气体含量过低, 会使溅射出的 Al 原子数量减少, AlN 薄膜的生长速率降低。另外, 由于 N₂ 粒子有较多剩余, 使靶面出现氮化, 形成靶面沉积物并迅速扩大, 造成“靶中毒”现象, 进一步影响 AlN 薄膜的生长速率。

4 结语

为了在不锈钢上制备取向性的 AlN 薄膜, 本文采用先沉积 Al 过渡层的方法, 生长 AlN 薄膜。利用反应磁控溅射法制备了不同工艺条件下的 AlN 薄膜, 使用 X 射线衍射仪、原子力显微镜对 AlN 薄膜的晶体结构、表面形貌以及粗糙度做了表征。通过研究得到如下结论:

1) 溅射功率越高, Ar 粒子带有的能量越高, 使轰击出的 Al 原子带有较高的动能, 在和 N₂ 粒子反应生成 AlN, 并沉积到底部表面后, 仍然有较高能量沿基底表面做水平方向的迁移, 从而生成具有取向性的 AlN 薄膜; 而溅射功率越高, 会影响 AlN 的生长速率, 使薄膜表面的粗糙度越大。

2) 低的氮气流量比会使 Ar 气体的含量过高, 轰击出的 Al 原子与大量 Ar 粒子发生碰撞损失较多动能, 影响 AlN 的择优取向生长; 但过高的氮气流量比会降低 Al 原子的溅射产额, 并使靶材表面出现氮化, 造成靶中毒现象, 影响 AlN 的生长速率。因此 30%~70% 的氮氩流量比是一个合适的范围。

参考文献:

- [1] Liu F D, Kao K C. Piezoelectric, dielectric, and interfacial properties of aluminum nitride films [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, 16(4): 2360-2366.
- [2] Teng H, Zhou S M, et al. Low temperature growth of c-axis oriented AlN films on γ -LiAlO₂ by radio frequency magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469: 219-223.

(下转第 12 页)

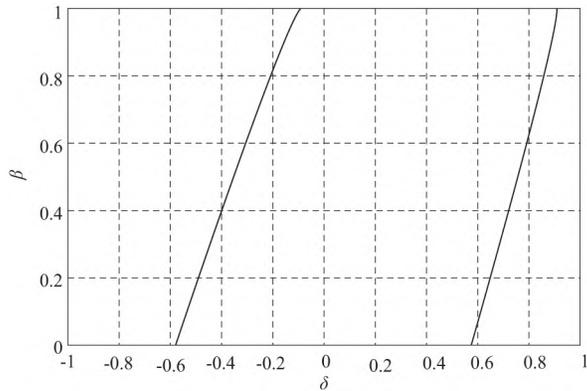


图 8 β 与 δ 的函数图

好的操作性能,同时满足最大球体积约束。这些约束以无量纲参数 β 为自变量得到 η 和 δ 的函数,从而使机构得到优化。所以在避免机构支链之间几何干涉的情况下,以无量纲参数 β 为变量,选择合适的 β 优化工作空间,完成尺度综合。图 9 为不同 β 在满足最大体积空间和保证操作性能时的 Tsai 式并联机构对应的可达工作空间及最大球工作空间。

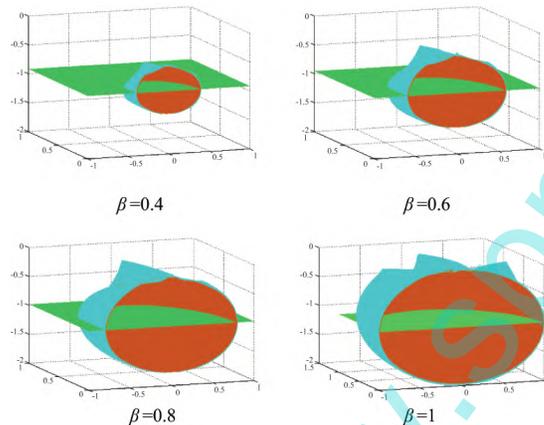


图 9 不同 β 值对应可达空间与设计空间

5 结语

以 Tsai 氏异型 DELTA 并联机构为研究对象,利用螺旋理论进行自由度分析,简化机构并进行无量纲参数分析。其运动学分析简单,空间解析具有直观的几何描述,求得机构可达工作空间,进而导出最大内切球体工作空间及其位置与无量纲参数的约束关系。将球体作为设计空间,以雅可比矩阵各列单位化所构成新矩阵乘以其转置的行列式作为机构操作性能的衡量指标进行尺度综合,得到使机构操作性能最优的无量纲尺度参数。

参考文献:

- [1] 黄真,赵永生,赵铁石. 高等空间机构学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [2] Anjian Kumar Dash, I-Ming, Song Huat Yeo, et al. Workspace generation and planning singularity-free path for parallel manipulators[J]. Mechanism and Machine Theory, 2005(40): 776-805.
- [3] 余顺年,马履中. 两平移一转动并联机构位置及工作空间分析[J]. 农业机械学报, 2005, 36(8): 103-105.
- [4] 吴振勇,王玉茹,黄田. Tricept 并联机器人的尺度综合方法研究[J]. 机械工程学报, 2003, 29(6): 22-25.
- [5] 黄真,刘婧芳,李艳文. 论机构自由度[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [6] 高秀兰,鲁开讲,王娟平. Delta 并联机构工作空间解析及尺度综合[J]. 农业机械学报, 2008, 39(5): 146-149.
- [7] Nicolas Lauzier, Clément Gosselin. Performance Indices for Collaborative Serial Robots with Optimally Adjusted Series Clutch Actuators[J]. J. Mechanisms Robotics, 2012, 4(2): 021002-021012.
- [8] N. Lauzier, M. Grenier, and C. Gosselin, 2 dof cartesian force limiting device for safe physical human-robot interaction [C]. IEEE International Conference on Robotics and Automation, 2009: 253-258.

收稿日期: 2015-01-15

(上接第 7 页)

- [3] 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 AlN films deposited on sapphire substrate by RF reactive magnetron sputtering [J]. Superlattices and Microstructures, 2012, 52: 931-940.
- [4] Meng X Q, Yang C T, Chen Q Q, et al. Preparation of highly c-axis oriented AlN films on Si substrate with ZnO buffer layer by the DC magnetron sputtering [J]. Materials Letters, 2013, 90: 49-52.
- [5] 何菊生,张萌,肖祁陵. 半导体外延层晶格失配度的计算[J]. 南昌大学学报(理科版), 2006, 30(1): 63-67.
- [6] 冯端. 固体物理学大辞典[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [7] Kaya K, Kanno Y, Takahashi H, et al. Synthesis of AlN thin films on sapphire by chemical vapor deposition of AlCl₃-NH₃

system and surfaces acoustic wave properties [J]. Japanese Journal of Applied Physics. Part1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers, 1996, 35(5A): 2782-2787.

- [8] Jaequot A, Lenoir B, Dauscher A, et al. optical and thermal characterization of AlN thin films deposited by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2002, 186(1-4): 507-512.
- [9] Zollner S, Konkar A, Wilson S, et al. Dielectric function of AlN grown on Si(111) by MBE[J]. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 1999, 572: 231-236.
- [10] 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.

收稿日期: 2015-01-27