

TiN/Si₃N₄复合材料的磁控溅射制备及其电性能研究

王守兴 康立敏 王再义 魏美玲 何子臣

(山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 淄博 255031)

摘要:利用直流反应磁控溅射法在 Si₃N₄ 陶瓷基体上制备了 TiN 导电薄膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和电子能谱(EDS)对薄膜的物相组成以及表面形貌进行分析,表明 TiN 薄膜均匀,且与基体有较强的附着力。采用 SZ82 型四探针测试仪对薄膜进行了方阻随厚度变化的分析,表明薄膜的厚度对薄膜的电性能有很大的影响。

关键词: TiN; Si₃N₄; 厚度; 方阻

doi: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2015.01.001

Si₃N₄基陶瓷在非金属陶瓷家族中占有非常重要的位置。由于 Si₃N₄ 具有很多的优异性能,例如耐高温、耐腐蚀、热稳定性、高硬度以及化学稳定性等,决定了其在冶金、机械、化工、建材等领域有着比较广泛的应用^[1]。TiN 薄膜也具有很多非凡的特点,比如高硬度、优良的摩擦磨损性、良好的生物相容性以及化学稳定性,这也使得其在很多领域受到了广泛的关注^[2]。除此之外, TiN 具有非常好的导电性能,其室温电阻率为 $0.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。它的导电性随着温度的升高呈现降低的趋势,表现为金属性质^[1]。而且 TiN 还具有较高的超导临界温度,是一种优良的超导材料。近年来对于陶瓷基导电复合材料的研究日趋活跃,所以 Si₃N₄/TiN 复合导电材料引起了诸多注意。张淑会等制备了 TiN/Si₃N₄ 复相陶瓷,研究了其抗氧化性能^[3]。胡晓萍等制备了不同 Si₃N₄ 和 TiN 层厚的 TiN/Si₃N₄ 多层膜,研究了 Si₃N₄ 和 TiN 层厚对多层膜生长结构和力学性能的影响^[4]。但对于直接在介电 Si₃N₄ 基体上溅射导电薄膜的研究并不是很多。本文利用反应磁控溅射方法在介电陶瓷 Si₃N₄ 基体上沉积 TiN 导电膜,并对 TiN 导电膜的成分、结构以及电性能进行研究。

1 实验

1.1 TiN 薄膜的制备

选用多靶磁控溅射镀膜设备,多孔 Si₃N₄ 陶瓷块(介电常数 3.8,密度 $< 2.5 \text{g/cm}^3$)作为沉积 TiN 薄膜的基材,靶材为直径 $\Phi 50 \text{mm}$ 纯度 99.995% 的金属 Ti 靶。工作气体为纯度 99.99% 的高纯 Ar,反应气体为纯度 99.999% 的高纯 N₂,通过直流反应磁控溅射来沉积 TiN 薄膜。

具体实验步骤:先将 Si₃N₄ 陶瓷块体加工成平板,再依次用强盐酸和去离子水浸洗,并对其进行煅烧,以达到清洁基材表面有机物的目的;磁控溅射系统包含三个直流阴极和一个射频阴极,将金属 Ti 靶由两个处于对面位置的直流阴极控制;将清洗好的基材试件放入溅射腔,用机械泵和分子泵将腔体的本底真空抽到 $4.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$;通入氩气,气压调节为 1.6Pa,再将基材温度加热到 300℃,调节溅射电流;通入 Ar,打开溅射靶对应的电源,起辉后开始预溅射 5min;为了保证制备薄膜的均匀性,打开基材架旋转开关,让其以 5r/min 的速度进行旋转,打开挡板,开始溅射基材试样;为了提高薄膜与基体的结合强度,首先

作者简介:王守兴(1982~),男,硕士.主要从事特种涂层、陶瓷金属复合材料高温黏合剂方面的研究。

在基体上沉积 Ti 金属层;再通入 N₂, 开始进行 TiN 薄膜的制备;达到溅射时间之后将电源关闭,待溅射腔内的温度降到室温时,即可开腔取出制备好的薄膜样品。工艺参数如表 1 所示。

表 1 磁控溅射制备 TiN 薄膜的工艺参数

真空度 (Pa)	镀膜气压 (Pa)	镀膜气氛	电流 (A)	电压 (V)	温度 (°C)	时间 (s)
4.5×10 ⁻⁵	1.6	Ar/N ₂ =4:3	0.15	270	300	10800

1.2 薄膜的表征

采用日本理学 D/MAX - RB 型 X 射线衍射(X-ray powder diffraction, XRD)仪分析薄膜样品的物相组成。采用日本岛津公司 SSX - 550 型扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)对其表面、断面进行形貌观察以及电子能谱(energy dispersive spectroscopy, EDS)分析。采用 SZ82 型四探针测试仪对薄膜进行电性能(方阻)分析。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的物相组成分析

图 1 为制备 TiN/Ti/Si₃N₄ 薄膜样品的 X 射线衍射图谱。由图可知,在多晶 Si₃N₄ 陶瓷块上生长的 Ti 薄膜为(110)择优取向,但是由于 Ti 薄膜沉积时间较短,厚度较薄,在其上面沉积的 TiN 薄膜的晶体结构基本不受 Ti 薄膜的影响,而主要依赖于多晶 Si₃N₄ 基底。在 2θ 为 36.5°, 42.4°, 61.5° 出现的衍射峰,分别对应 TiN 的(111), (200), (220)峰,这些峰峰强较强,半高宽较小,故 TiN 结晶程度较好。综上分析可知,在陶瓷基体 Si₃N₄ 表面上沉积了结晶度较高的 Ti 和 TiN 薄膜。

2.2 薄膜的形貌分析

图 2 为 TiN/Si₃N₄ 样品表面和断面的 SEM 照片。从(a)图中可以看出薄膜呈现柱状方式生长,致密度并不是很高,产生这种现象的原因可能是溅射气压略高,增加了溅射粒子在飞向基底的过程中与 Ar⁺ 碰撞的机率,降低了粒子到达基片表面时的动量,使得溅射粒子在基片上的表面迁移能较小。图(b)为导电层断面的扫描照片,

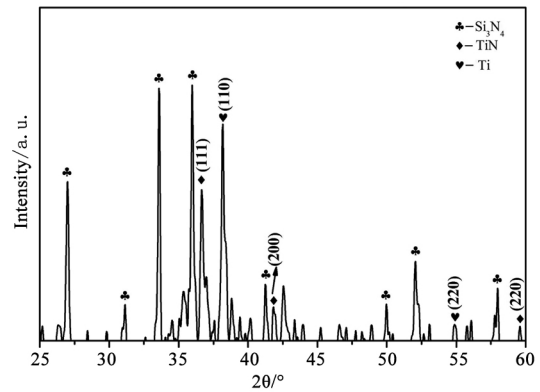
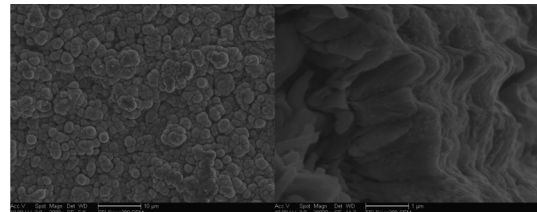


图 1 TiN/Si₃N₄ 复合材料的 XRD 图谱

从图中可以看出导电层晶粒沿法线方向生长,而不分层,从而保证了导电层与陶瓷基体较强的附着力。



(a)表面 (b)断面

图 2 TiN 薄膜的 SEM 照片

除此之外,我们对 TiN/Si₃N₄ 复合材料做了表面的电子能谱(EDS)分析。从图 3 中可以看出,制备的薄膜表面成分主要为 Ti 和 N 元素。Ti 元素的原子百分比 At(Ti)% = 55.88%, N 元素的原子百分比 At(N)% = 44.12%,则薄膜中钛氮比接近于 1:1,说明其主要成分为 TiN。

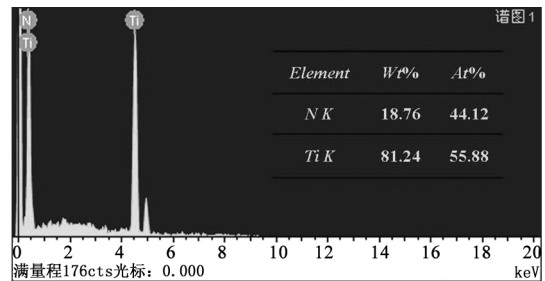


图 3 TiN 薄膜的能谱图以及所含元素的原子数百分比

2.3 薄膜的电学性能

图 4 为 TiN 薄膜不同位置所测方阻值(溅射时间为 10800s)。从图中可以看出,不同位置所测方阻值差别较小,这说明生长的 TiN 薄膜均匀

度较高;方阻值非常小,约为 0.23Ω ,具有很好的导电性。

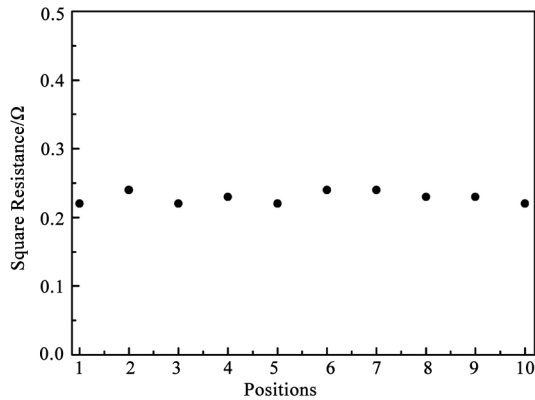


图4 溅射时间为 10800s 的 TiN 薄膜不同位置的方阻值
理论上,薄膜的方阻(R_{\square})可以用下面的公式进行表示^[5]:

$$R_{\square} = 1/nq\mu_g t = 1/M\delta t$$

其中

$$M = (nq^2) / (2\pi m_n kT)^{1/2} \exp(-\Phi_b/kT)$$

式中 n 为自由电子的数目, q 为电子电荷, u 为电子的迁移率, t 是薄膜的厚度, δ 是晶粒尺寸, m_n 是电子有效质量, Φ_b 是晶粒间界势能, k 是玻尔兹曼常数, T 是施加在薄膜上的绝对温度值。从上述式子中可以看出随着薄膜厚度的增加,其方阻值会呈现减小的趋势。结合图 5 和表 2 可见,随着镀膜时间的增加(厚度的增加),TiN 薄膜的方阻呈现降低的趋势,这与理论依据相符合。

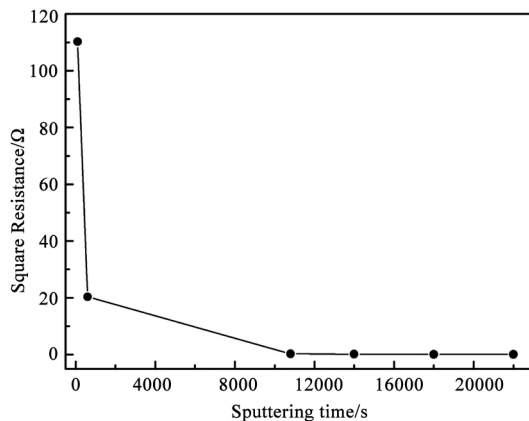


图5 TiN 薄膜的方阻随不同溅射时间
(不同厚度)变化的曲线图

表2 不同溅射时间下 TiN 薄膜的方阻值

样品编号	溅射时间(s)	方阻 (Ω , 5 个点的平均值)
1	100	110.25
2	600	20.33
3	10800	0.23
4	14000	0.14
5	18000	0.08
6	22000	0.05

薄膜的方阻值还和薄膜晶粒之间的晶界电阻有关,可以用载流子陷阱模型来进行解释^[5]。对于较薄的 TiN 薄膜,其存在的晶粒间界明显的降低了载流子迁移率,另外,晶粒间的不连续程度也很大,对薄膜的电学性能有较为明显的影响。

对于厚度较薄的薄膜,随着厚度的增加,薄膜内晶粒间界快速减小,使得薄膜的方阻快速降低;对于厚度较厚的薄膜,其表面已经十分的致密,晶粒间界的变化非常小,此时薄膜的方阻受厚度的影响开始减弱。图 5 曲线的变化趋势与此理论是相符的。

3 结论

采用直流反应磁控溅射法,在 Si_3N_4 陶瓷基体上生长了 TiN 薄膜。用 XRD 和 EDS 对生长的薄膜进行了物相和成分的测试,分析表明在基体上沉积了结晶度较高的 TiN 薄膜。通过 SEM 对薄膜的表面和断面进行分析,可知薄膜具有明显的垂直于衬底表面柱状择优生长的特征,薄膜和基体之间结合较强。对制备的不同厚度的 TiN 薄膜样品的电性能分析证明,随着厚度(溅射时间)的增加,TiN 薄膜的方阻依次减小,所以薄膜厚度的调整可以作为调控薄膜电性能的一个重要工艺手段。

参考文献

- [1] 张淑会,康志强,吕庆,等. Si_3N_4/TiN 复相陶瓷的抗氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 518-524.
- [2] 王艳,周仲荣. 钛合金表面非平衡磁控溅射制备 TiN 薄膜的冲击磨损性能[J]. 中国表面工程, 2010 (4).

(下转第 13 页)

数据共享,快速绘制零件的工程图纸,以指导产品的加工制造,提高产品的设计制造效率,适应市场的需要,赢得更多的市场份额。由此可见,三维模型(三维实体)转换成工程图的绘制方法是设计绘制真空练泥机螺旋叶工程图的最佳选择。

参考文献

[1] 华东纺织工学院制图教研室,等.《画法几何及工程制图.上

海科学技术出版社,1982,6.

[2] 成大先.机械零件设计手册第三版第1卷.化学工业出版社,1998,4.
 [3] 刘妮妮.AutoCAD 2007 中文版应用教程.国防科技大学出版社,2009,2.
 [4] 胡仁,喜温正,王渊峰.SolidWorks 2007 中文版标准教程.科学出版社,2007,7.
 [5] 牛宝林.Pro/ENGINEER Wildfire4.0 应用与实例教程.人民邮电出版社,2009,5.

Engineering Drawing Methods of Helical Lobe for De-airing Refining Mud Machine

Cai Zuguang

(Hunan Hiro Lift Co., Ltd, Hunan, Xiangtan 411104)

Abstract: The paper in detail introduces engineering drawing methods of helical lobe fore de-airing refining mud machine. Then it points out that the engineering drawing method coming from using 3D modeling software is the best choice of engineering drawing method of helical lobe fore de-airing refining mud machine.

Keywords: engineering drawing of helical lobe; drawing method; discussion

(上接第5页)

[3] 张淑会,康志强,吕庆,等. Si₃N₄/TiN 复相陶瓷常温导电性研究[J].功能材料,2010,41(12):2206-2209.
 [4] 胡晓萍,董云杉,孔明,等. TiN/Si₃N₄ 纳米多层膜的生长结

构与超硬效应[J].真空科学与技术学报,2005,25(4):263-267.

[5] 魏雄邦,吴志明,王涛,等.氧化钒薄膜的厚度对薄膜电学特性的影响[J].材料导报,2008,22(3):122-124.

Preparation of TiN/Si₃N₄ Composite Materials by Magnetron Sputtering and Investigation of Their Electric Properties

Wang shouxing Kang limin Wang Zaiyi Wei Meiling He Zichen

(Shandong Research and Design Institute Ceramics CO., LTD, Zibo 255031)

Abstract: TiN thin films are deposited on Si₃N₄ substrates by reactive DC magnetron sputtering. The phase composition and surface morphology were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results reveal that TiN films are with uniform surface morphology, and have strong adhesion with the substrates. The square resistance of the films is measured by SZ82 four-point probe measurement, and it is observed that the electrical characteristics of TiN films are correlated well with the film thickness.

Keywords: TiN; Si₃N₄; thickness of thin film; square resistance