

TaNZr 薄膜换能元发火性能研究

任小明, 李蛟, 薛园园, 赵团, 付佩, 刘卫

(陕西应用物理化学研究所 瞬态化学效应与控制全国重点实验室, 西安 710061)

摘要: **目的** 探索 Zr 对 TaN 薄膜换能元发火性能的影响。**方法** 利用 MEMS 技术制备 4 种 TaNZr 薄膜换能元。利用 SEM、能谱分析和四探针针对 TaNZr 薄膜进行性能表征。在电容发火的条件下, 获得换能元的发火性能。**结果** TaNZr 薄膜表面平整。TaNZr 薄膜的电阻温度系数为负值。随着 Zr 膜比例的增大, 方块电阻和 TCR 均不断增大。TaN_{0.6}Zr_{0.3} 薄膜换能元的平均发火电压最小, 为 4.58 V。TaN_{0.2}Zr_{0.1} 的作用时间最长。**结论** TaNZr 薄膜换能元具有高瞬发性、发火电压低等特点, 为换能元的设计提供了一种新思路。

关键词: TaNZr; MEMS; SEM; 电阻温度系数; 性能表征; 发火性能

中图分类号: TJ450 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2024)11-0033-05

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.11.005

Ignition Performance of TaNZr Film Energy Exchanger

REN Xiaoming, LI Jiao, XUE Yuanyuan, ZHAO Tuan, FU Pei, LIU Wei

(State Key Laboratory of Transient Chemical Effects and Control, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of Zr on the ignition performance of TaN film energy exchanger. Four kinds of energy exchangers for TaNZr films were prepared by MEMS technology. The performance of the TaNZr films was characterized by SEM, energy spectrum analysis and four-probe measurements. Under the condition of capacitive ignition, the ignition performance of the energy exchanger was obtained. The surface of TaNZr films was flat. The TCR of the TaNZr films was negative. Both the square resistance and TCR increased continuously with the increase of Zr. The average ignition voltage of TaN_{0.6}Zr_{0.3} film was the lowest, 4.58V. The action time of TaN_{0.2}Zr_{0.1} was the longest. The TaNZr film energy exchanger has the characteristics of high speed generation and low ignition voltage and provides a new idea for the design of energy exchanger.

KEY WORDS: TaNZr; MEMS; SEM; TCR; performance characterization; ignition performance

随着 Micro Electro-Mechanical Systems (MEMS) 技术的发展, 火工品与其相结合, 制备出了薄膜换能元。薄膜换能元可以设计出多层复合式结构, 且外形可调, 能满足不同功能的要求。薄膜换能元具有制备工艺简单、一致性好、点火可靠性高、安全性能好和响应快等特点, 是新一代火工品的重要发展方向^[1-5]。

氮化钽 (TaN) 具有电学性能优良, 热性能稳定,

抗氧化腐蚀性能好, 电阻温度系数 (TCR) 为负值等特点, 在航空航天、微电子、生物医学、动力机械等领域有着重要应用^[6-7]。目前国内外研究机构已经对 TaN 材料的制备、微结构和电性能进行了深入的研究^[8-12]。同时, TaN 作为换能元方面, 国外维歌 (Vishay) 公司披露了一种基于 TaN 薄膜技术的电起爆器薄膜芯片, 国内电子科技大学和陕西应用物理化学研究所均

收稿日期: 2024-06-25; 修订日期: 2024-09-05

Received: 2024-06-25; Revised: 2024-09-05

引文格式: 任小明, 李蛟, 薛园园, 等. TaNZr 薄膜换能元发火性能研究[J]. 装备环境工程, 2024, 21(11): 33-37.

REN Xiaoming, LI Jiao, XUE Yuanyuan, et al. Ignition Performance of TaNZr Film Energy Exchanger[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(11): 33-37.

对 TaN 换能元发火性能进行了研究^[13-16]。研究表明，TaN 换能元接收到外部能量，TaN 薄膜转变成等离子体，以微对流的方式将热量传递出去，作用过程快，但 TaN 薄膜作用时间短，影响发火可靠性。

锆 (Zr) 具有很高的化学活性，加热至 200 °C 时，与氧开始反应^[17-18]。在微电子方面，丁明惠等^[19]研究了 Zr 层插入对 Ta-N 扩散阻挡性能的影响。在换能元方面，Mueller-Fiedler 等^[20]在半导体复合桥上沉积了 Zr 或 Zr-Ti 等复合膜；杜军等^[21]制备出了 Zr/C 纳米反应薄膜；胡艳等^[22]、王丽玲等^[23]制备了 CuO-Zr 复合薄膜。以上均是借助 Zr 的活性来提高薄膜的点火能力。

为了提高 TaN 薄膜换能元的点火能力，本文在 TaN 薄膜换能元中掺杂锆，利用 MEMS 工艺制备了 4 种 TaNzr 薄膜换能元，通过 SEM、能谱分析和四探针对其进行性能表征，在电容发火条件下，测试其发火性能。

1 试验

1.1 试剂和仪器

材料：BF33 玻璃、TaN 靶 (99.99%)、Zr 靶 (99.97%)、高纯铜靶 (纯度 99.999%)。试剂：丙酮 (分析纯)、无水乙醇 (分析纯)、光刻胶 AZ4620、光刻胶 (3740)、NMP。仪器：匀胶机，光刻机，磁控溅射设备，激光共聚焦显微镜，SEM、能量色散仪系统分析、四探针、电源、高低温探针台、示波器等。

1.2 薄膜换能元的设计及制备

薄膜换能元整体结构如图 1 所示。薄膜换能元由基体、掺杂薄膜层、焊盘层组成，基体的作用是作为支撑载体，基体的材料为 BF33 玻璃。掺杂薄膜层的下底层为 TaN 薄膜层，上层为 Zr 薄膜层。掺杂薄膜层的总厚度为 0.9 μm，发火层中，TaN 薄膜与 Zr 薄膜厚度比见表 1。换能元的图形为长方形。焊盘层的作用是提高导电性能，焊盘层材料为 Cu。

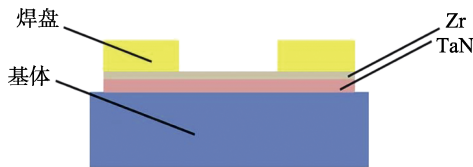


图 1 薄膜换能元整体结构设计

Fig.1 Overall structure design of film energy exchanger

TaN 薄膜、Zr 薄膜和 Cu 薄膜主要使用磁控溅射设备进行制备。TaN 薄膜和铜薄膜溅射条件：真空度为 5×10^{-4} Pa, Ar 气流量为 30 mL/min, 功率为 200 W；Zr 薄膜溅射条件：真空度为 5×10^{-4} Pa, Ar 气流量为 30 mL/min, 功率为 100 W。薄膜换能元和焊盘采用

表 1 掺杂薄膜层厚度设计

Tab.1 Doped film thickness design

序号	材料	总厚度/ μm	TaN/Zr 厚度比	备注
1	TaN _{0.6} Zr _{0.3}	0.9	0.6/0.3	
2	TaN _{0.45} Zr _{0.45}	0.9	0.45/0.45	
3	TaN _{0.3} Zr _{0.6}	0.9	0.3/0.6	
4	TaN _{0.2} Zr _{0.1}	0.9	0.2/0.1	循环 3 次

MEMS 工艺制备，其主要工艺流程如图 2 所示^[24-25]。薄膜换能元设计尺寸为 0.1 mm×0.1 mm×0.9 μm。薄膜换能元实物如图 3 所示。



图 2 薄膜换能元工艺流程

Fig.2 Process flow chart of film energy exchangers

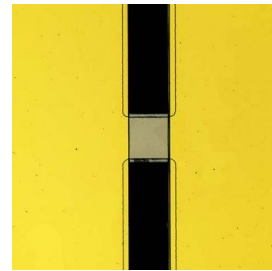


图 3 薄膜换能元实物

Fig.3 Physical diagram of film energy exchangers

1.3 发火测试方法

依据 GJB/Z 377B—2022 感度试验，用数理统计方法中的 D-优化法对薄膜换能元的发火感度进行了测试。发火感度分布假设为正态分布，根据经验，不同的试验样品选用了不同的刺激下限和刺激上限，并对试验结果的标准差不做修正。测试用起爆电路如图 4 所示，发火电容为 33μF。

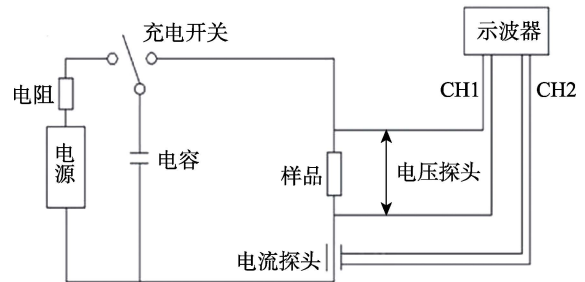


图 4 发火试验装置

Fig.4 Ignition experiment device

2 结果与讨论

2.1 性能表征

2.1.1 SEM 及能谱测试

对样品 $TaN_{0.6}Zr_{0.3}$ 做 SEM 和能量色散仪系统分析, 结果如图 5 所示。由图 5a 可知, 薄膜表面平整, 致密性较好, 晶粒颗粒小, 晶粒分布均匀。由图 5b 可知, 薄膜中含有 Ta、N 和 Zr 元素。

2.1.2 方块电阻和电阻温度系数

方块电阻是测量薄膜电阻的一个重要参数, 方块电阻通过四探针法测量。测量结果如图 6 所示, TaNZr

薄膜的方块电阻小于 TaN 薄膜的方块电阻。随着 Zr 比例的增大, TaNZr 薄膜的方块电阻增加。在同一比例条件下, $TaN_{0.2}Zr_{0.1}$ 的方块电阻大于 $TaN_{0.6}Zr_{0.3}$ 的方块电阻。

电阻温度系数 (T_{CR}) 是一个反应薄膜电阻随温度变化的参数, 其计算公式如式 (1) 所示。本试验的电阻值是在高低温探针台中测试获得, 测量温度为 25、150 °C。由图 6 可知, TaN 和 TaNZr 薄膜均为负温度系数。随着 Zr 比例的增大, TaNZr 薄膜的 TCR 绝对值不断减小。

$$T_{CR}=(R_2 - R_1)/[R_1 \times (t_2 - t_1)] \times 10^6 \quad (1)$$

式中: R_1 和 R_2 分别为 2 个温度下的电阻值; t_1 和 t_2 对应的温度分别为 25、150 °C。

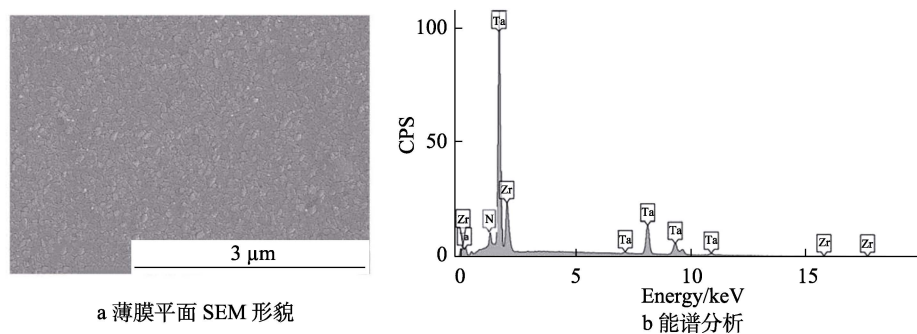


图 5 薄膜的 SEM 形貌和能谱分析

Fig.5 SEM and energy spectrum analysis of films: a) SEM of the film plane; b) energy spectrum analysis

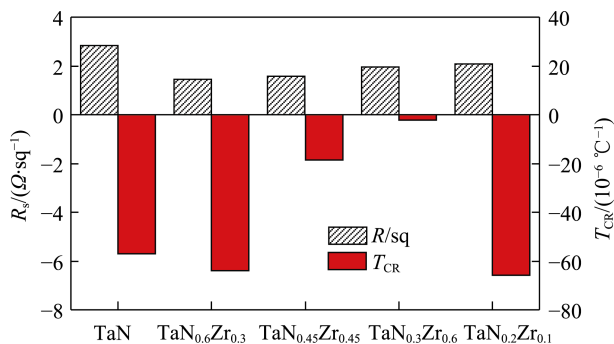


图 6 薄膜的方块电阻和电阻温度系数

Fig.6 Square resistance and resistance temperature coefficient of films

2.2 薄膜换能元的发火性能测试

2.2.1 平均发火电压测试

TaNZr 薄膜换能元发火试验根据图 4 进行测试, 利用 D-优化法测得的试验结果见表 2。由表 2 可知, 随着 Zr 的增加, TaNZr 薄膜换能元的平均发火电压增加。 $TaN_{0.6}Zr_{0.3}$ 的平均发火电压最低, 为 4.58 V。这是由于 TaN 在能量转化过程中, Zr 也在吸收它的能量, Zr 比例增加, TaN 需要提供的能量也在增加。在同一比例条件下, $TaN_{0.2}Zr_{0.1}$ 的平均发火电压比 $TaN_{0.6}Zr_{0.3}$ 大。这是由于 $TaN_{0.2}Zr_{0.1}$ 薄膜中, TaN 与 Zr 能够充分接触, Zr 能充分参与能量转换过程。

表 2 薄膜换能元发火试验结果

Tab.2 Ignition test results of film energy exchangers

序号	材料	数量/个	平均电压/V	标准差/V	99.9%电压/V	0.1%电压/V
1	$TaN_{0.6}Zr_{0.3}$	15	4.58	0.08	4.83	4.34
2	$TaN_{0.45}Zr_{0.45}$	15	5.26	0.06	5.46	5.07
3	$TaN_{0.3}Zr_{0.6}$	15	7.11	0.04	7.23	6.98
4	$TaN_{0.2}Zr_{0.1}$	15	8.29	0.05	8.45	8.13

2.2.2 I-U 测试

在发火电压为 27 V、发火电容为 33 μF 条件下, 对薄膜换能元进行 I-U 测试。I-U 测试结果如图 7 所示。由图 7a~c 可以看出, 当 Zr 的物质的量之比小于 45% 时, 随着 Zr 的增加, TaNZr 薄膜作用时间也在增

加; 当 Zr 的物质的量之比大于 45% 时, 随着 Zr 的增加, TaNZr 薄膜作用时间增加不明显。对比图 7a、d 可以看出, 在同一比例条件下, $TaN_{0.2}Zr_{0.1}$ 薄膜作用

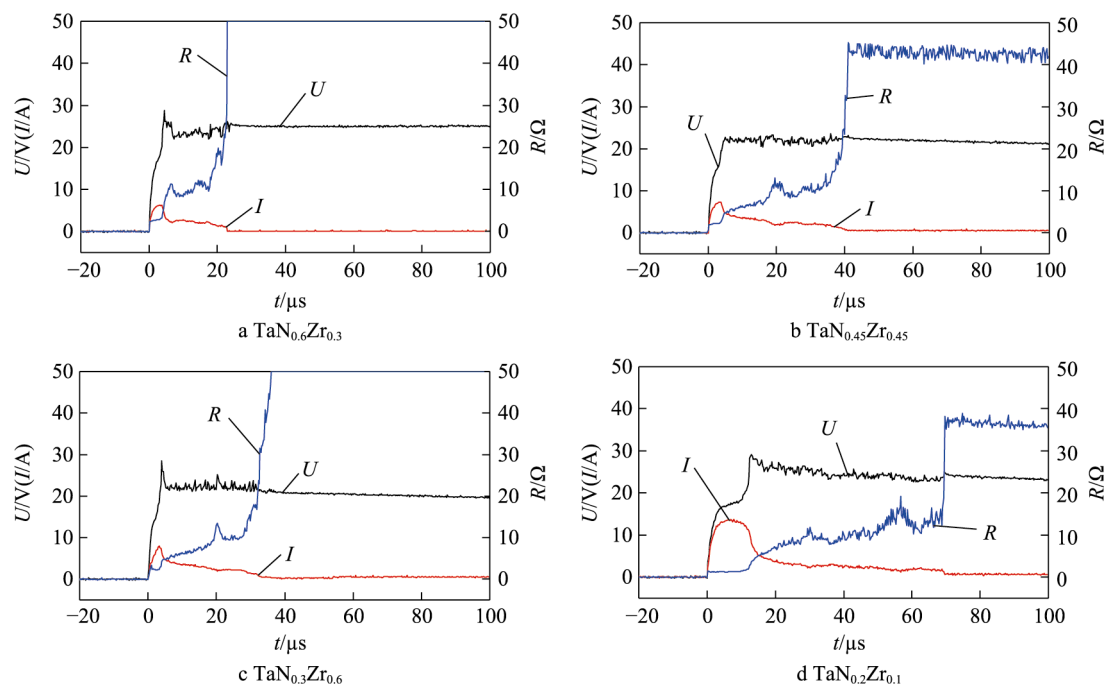


图7 薄膜换能元 $I-U$ 曲线
Fig.7 $I-U$ curve of film energy exchangers

时间比 $\text{TaN}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}$ 薄膜作用时间长, $\text{TaN}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ 薄膜的作用时间在 $70\ \mu\text{s}$ 左右。

由图 7a~c 可以看出, 换能元电阻随着时间增加先增大、再减小、最后增大。分析原因: 由于 TaNZr 薄膜换能元的 T_{CR} 为负值, TaNZr 薄膜受热, 电阻增大, 当热量到达一定数值时, 电阻开始减小, 当 TaNZr 薄膜完成汽化, TaNZr 薄膜断开, 电阻变大。由图 7d 可以看出, $\text{TaN}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ 薄膜换能元电阻变化情况为, 电阻阻值出现 2 次明显的先增大、后减小、最后增大。分析原因: 由于 $\text{TaN}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ 薄膜换能元的 T_{CR} 为负值, 同时 $\text{TaN}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ 为多层膜材料叠加制备而成。

3 结论

1) 通过 MEMS 工艺制备的 TaNZr 薄膜表面平整, 致密性较好, 晶粒颗粒小, 晶粒分布均匀。

2) TaNZr 薄膜换能元的 T_{CR} 为负值。随着 Zr 薄膜比例的增大, 方块电阻也增大。

3) 随着 Zr 薄膜比例的增加, TaNZr 的平均发火电压不断增大。 $\text{TaN}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}$ 的平均发火电压最小, 为 $4.58\ \text{V}$ 。

4) TaNZr 薄膜换能元作用过程中, 电阻先增大、后变小、最后增大。 TaNZr 薄膜换能元作用过程为能量经过桥区, 使其加热并迅速汽化, 在电场的作用下, 形成高温等离子体, 等离子体颗粒以微对流的方式将能量传递出去。

5) $\text{TaN}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}$ 的作用时间最长, 在 $70\ \mu\text{s}$ 左右。 $\text{TaN}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}$ 作用过程中产生的等离子体最多。

6) 不同调制比和调制周期的 TaNZr 薄膜发火性

能可能会更优, 有待进一步验证。

参考文献:

- 褚恩义, 张方, 张蕊, 等. 第四代火工品部分概念初步探讨[J]. 火工品, 2018(1): 1-5.
CHU E Y, ZHANG F, ZHANG R, et al. Preliminary Discussion of New Concepts of the 4th Generation Pyrotechnics[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2018(1): 1-5.
- 褚恩义, 张方, 陈建华, 等. 第四代火工品概念补充探讨[J]. 火工品, 2020(6): 1-4.
CHU E Y, ZHANG F, CHEN J H, et al. Supplementary Discussion of Concepts of the 4th Generation Pyrotechnics[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2020(6): 1-4.
- 任炜, 赵玉龙, 褚恩义, 等. 微机电火工品薄膜结构换能元[J]. 光学精密工程, 2018, 26(9): 2320-2326.
REN W, ZHAO Y L, CHU E Y, et al. Film Structure Energy Conversion Components for MEMS Initiators[J]. Optics and Precision Engineering, 2018, 26(9): 2320-2326.
- 张彬, 褚恩义, 任炜, 等. MEMS 火工品换能元的研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 428-436.
ZHANG B, CHU E Y, REI W, et al. Research Progress in Energy Conversion Components for MEMS Initiating Explosive Device[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(5): 428-436.
- 王广海, 李国新, 阿苏娜. 薄膜桥火工品的制备与性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 543-546.
WANG G H, LI G X, A S N. Preparation and Properties of Thin Film Bridge EED[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(5): 543-546.
- 刘飞飞, 唐云, 张万里, 等. 热处理对 TaN 薄膜电性能

- 的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(2): 47-49.
LIU F F, TANG Y, ZHANG W L, et al. Effect of Heat Treatment on the Electric Properties of TaN Thin Films[J]. Electronic Components and Materials, 2011, 30(2): 47-49.
- [7] 梁军生, 陈亮, 王金鹏, 等. 磁控溅射制备氮化钽导电薄膜及其性能研究[J]. 电子元件与材料, 2018, 37(8): 36-39.
LIANG J S, CHEN L, WANG J P, et al. Preparation of Tantalum Nitride Conductive Film with High Resistivity Using Magnetron Sputtering[J]. Electronic Components and Materials, 2018, 37(8): 36-39.
- [8] SHEN H, RAMANATHAN R. Fabrication of a Low Resistivity Tantalum Nitride Thin Film[J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83(2): 206-212.
- [9] MACARTNEY S, LIU R, WUHRER R, et al. Chromium Doping of Ta₃N₅ Thin Films *via* Thermal Nitridation of Sputtered Tantalum Oxide Films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 258: 123838.
- [10] JIANG H C, WANG C J, ZHANG W L, et al. Influences of Film Thickness on the Electrical Properties of TaN_x Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(7): 597-600.
- [11] 张健, 巴德纯, 赵崇凌, 等. 射频磁控溅射制备氮化钽薄膜及微结构和电性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(8): 975-978.
ZHANG J, BA D C, ZHAO C L, et al. Synthesis of Tantalum Nitride Coatings with Stable Sheet-Resistance by RF Reactive Magnetron Sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(8): 975-978.
- [12] 王超杰, 蒋洪川, 张万里, 等. 氮流量对 TaN 薄膜微结构及性能的影响[J]. 功能材料与器件学报, 2010, 16(1): 85-88.
WANG C J, JIANG H C, ZHANG W L, et al. Influences of Nitrogen Partial Flux on the Micro-Structures and Properties of TaN Thin Films[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2010, 16(1): 85-88.
- [13] 蔡贤耀, 蒋洪川, 闫裔超, 等. (B/Ti)_n/TaN 薄膜点火桥的制备及点火性能[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 265-269.
CAI X Y, JIANG H C, YAN Y C, et al. Fabrication and Performances of (B/Ti)_n/TaN Thin-Film Initiator Bridge [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(3): 265-269.
- [14] REN X M, YU K X, REN W, et al. Study on Ignition Performance of Tantalum Nitride Film Energy Exchangers Based on New Bridge Area[J]. Modern Physics Letters B, 2021, 35(28): 2140020.
- [15] REN X M, REN W, CHEN J H, et al. Study on the Effect of TaN Bridge Film Transducer Structure on DC Firing Sensitivity[J]. Modern Physics Letters B, 2022, 36(13): 2250066.
- [16] 任小明, 刘兰, 余可馨, 等. 氮化钽薄膜换能元低能化研究[J]. 火工品, 2021(1): 5-8.
REN X M, LIU L, YU K X, et al. Study on the Energy Reduction of TaN Thin Film Transducers[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2021(1): 5-8.
- [17] 董显平, 林泽伟, 吴建生, 等. 锆对 Cr-Si-Al 电阻薄膜微观结构和电性能的影响[J]. 上海交通大学学报, 2003, 37(2): 236-240.
DONG X P, LIN Z W, WU J S, et al. Effect of Zirconium on the Microstructure and Electrical Properties of Cr Si Al Resistive Films[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2003, 37(2): 236-240.
- [18] 孙康, 崔洪芝, 田硕硕, 等. Zr 含量对磁控溅射 NiCrZr 薄膜结构及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 186-192.
SUN K, CUI H Z, TIAN S S, et al. Effects of Zr Content on Microstructure and Corrosion Resistance of NiCrZr Thin Film Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 186-192.
- [19] 丁明惠, 张丽丽, 盖登宇, 等. Zr 层插入对 Ta-N 扩散阻挡性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(11): 2036-2038.
DING M H, ZHANG L L, GAI D Y, et al. Effect of Thin Zr Layer Insertion on the Ta-N Diffusion Barrier Performance in Cu Metallization[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(11): 2036-2038.
- [20] MUELLER-FIEDLE R, BERNHARD W, KUNZ U. Bridge Igniter: USP6810815B2[P]. 2004-11-02.
- [21] 杜军, 杨吉哲, 王尧. Zr/C 纳米自蔓延反应薄膜制备及表征[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 98-102.
DU J, YANG J Z, WANG Y. Preparation and Characterization of Zr/C Nanometer Self-Propagating Reaction Thin Film[J]. Surface Technology, 2016, 45(8): 98-102.
- [22] 胡艳, 崔庆华, 叶迎华, 等. CuO-Zr 复合膜的制备及其反应声光谱研究[J]. 火工品, 2007(6): 25-28.
HU Y, CUI Q H, YE Y H, et al. Study on the Preparation of CuO-Zr Compound Film and Its Reactivity Photoacoustic Spectrum[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2007(6): 25-28.
- [23] 王丽玲, 蒋小华, 何碧, 等. 多层含能薄膜的制备及性能表征[J]. 火工品, 2009(1): 9-11.
WANG L L, JIANG X H, HE B, et al. Fabrication and Performance Characterization of Multilayer Energetic Films[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2009(1): 9-11.
- [24] 任小明, 苏谦, 解瑞珍, 等. 氮化钽换能元的制备工艺研究[J]. 火工品, 2020(1): 26-28.
REN X M, SU Q, XIE R Z, et al. Study on Preparation Technology of TaN Energy Transducer[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2020(1): 26-28.
- [25] 任小明, 陈建华, 丁跃伟, 等. 钝感氮化钽桥膜换能元制备研究[J]. 火工品, 2021(5): 6-9.
REN X M, CHEN J H, DING Y W, et al. Research on Preparation of Insensitive TaN Bridge Film Transducer[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2021(5): 6-9.