

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0961 - 06

铝表面化学气相沉积 SiO_x 膜层的显微结构和性能^①

张际亮¹, 酃 剑¹, 沃银花¹, 王幼文¹, 沈复初¹, 甘正浩²

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027;

2. 新加坡南洋理工大学 电气工程系, 新加坡 639798)

摘 要: 采用低温常压化学气相沉积(CVD)方法在铝基底上制备了硅氧化物陶瓷膜层。使用 SEM、XPS、AFM、XRD、HRTEM 和 UV-VIS 等技术分析了膜层的形貌、成分和组织结构特征, 测试了膜层的孔隙率、光学和显微力学性能。结果表明: 硅氧化物 SiO_x 陶瓷膜层在铝基表面以气相反应沉积硅氧化物颗粒—颗粒嵌镶堆垛—融合长大的方式生成, 大部分膜层为非晶态区域, 其中包含少量局部有序区域, SiO_x 中的硅氧原子比为 1: 1.60~1: 1.75, 膜层疏松多孔, 具有很高的紫外-可见光吸收率, 膜层与基底具有很好的结合性。

关键词: 化学气相沉积(CVD); 铝基; SiO_x 膜层; 性能

中图分类号: TB 43; TN 304.12

文献标识码: A

Microstructure and properties of SiO_x film on aluminum substrate prepared by CVD process

ZHANG Ji-liang¹, LI Jian¹, WO Yin-hua¹, WANG You-wen¹,
SHEN Fu-chu¹, GAN Zheng-hao²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, China;

2. Department of Electronic Engineering, Nanyang Technological University,
Singapore 639798, Singapore)

Abstract: A new kind of silicon oxide(SiO_x) film was prepared on aluminum substrate by ambient pressure chemical vapor deposition(APCVD). The morphology, composition and microstructure characteristics of the film were tested by SEM, XPS, AFM, XRD, HRTEM and UV-VIS techniques, respectively. The results show that the SiO_x film most comprises uncrystalline microstructure with a fraction of dispersed ordered zones. The deposition process can be described as the reaction of SiH_4 and O_2 for forming SiO_x particle and deposition on heated Al substrate, close packing of the SiO_x particles and growing into coating layer. The tests also show that the film is loosen and porous, and the atomic ratio of the silicon to oxygen of the SiO_x film is 1: 1.60~1: 1.75. The substrate and the film are well-bonded. The visible and ultraviolet light reflection value of the composite film is very low.

Key words: chemical vapor deposition(CVD); SiO_x film; aluminum substrate; property

化学气相沉积技术(CVD)具有沉积速率高、膜层均匀、附着性好、设备简单等优点, 因此已被广泛应用于原子能、宇航、半导体和机械工业中。近

几十年来, CVD 技术在材料表面改性方面的研究与应用得到了迅速发展, 它能在不改变基底材料的成分和不削弱基底材料强度等性能的前提下赋予材料

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271065)

收稿日期: 2003-09-30; 修订日期: 2003-11-28

作者简介: 张际亮(1981-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 张际亮, 电话: 0571-87953119; E-mail: metal@zju.edu.cn

表面成膜相的性能, 以满足特殊工况的要求^[1~5]。

应用 CVD 技术可以在不同的基底上制备硅氧化物薄膜, 改变沉积工艺参数可获得特殊的光学、电学、化学、力学性能。目前, 这种方法已经在集成电路^[6, 7]、太阳能电池^[8]、平面显示器^[9]和光学系统^[10, 11]的生产制备中实现了产业化。但是利用 Al 为基底进行 CVD 研究的报道较少, 因为常规 CVD 须在高温下进行。相关研究报道只是有关初步性能的研究, 如电性能方面^[12]、与基底的结合性^[13]、磨损性能^[14]等, 其制备工艺、显微结构、物理化学性能等方面仍需要进一步深入研究。因此, 本文作者采用本实验室开发的低温常压 CVD 技术, 以铝为基底, 制备了硅氧化物膜层, 并对其显微结构和性能进行了研究。

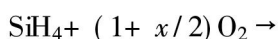
1 实验

1.1 实验原料

实验采用的原料为工业纯氮气、氧气和硅烷。硅烷经氮气稀释至 5%。基底材料为纯铝薄片, 尺寸为 10 mm × 10 mm。在沉积前对铝片表面进行有机溶剂除油和抛光处理。

1.2 实验原理和步骤

硅氧化物沉积层生成的基本反应为



实验采用的沉积温度为 380 °C, 沉积时间为 10 ~ 60 min, 其中气体流量分别为: 硅烷稀释气 0.01 L/min, 氧气 0.3 L/min, 氮气 2.2 L/min。

2 膜层的形貌、成分和特性

2.1 沉积层的表面形貌

沉积后试样表面呈银灰色, 膜面均匀、平整。利用扫描电子显微镜(SEM)观察了膜层的表面形貌, 如图 1 所示。由图 1 可以看出: 细小的圆球状或等轴状硅氧化物颗粒均匀镶嵌堆垛在试样表面; 颗粒在空间嵌镶排列, 局部可见间隙存在; 随着沉积时间的延长, 颗粒发生融合长大。该过程可以表述为: SiO_x 颗粒反应沉积—嵌镶堆垛—颗粒融合长大。

2.2 沉积层的 X 射线衍射分析

沉积样品的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示,

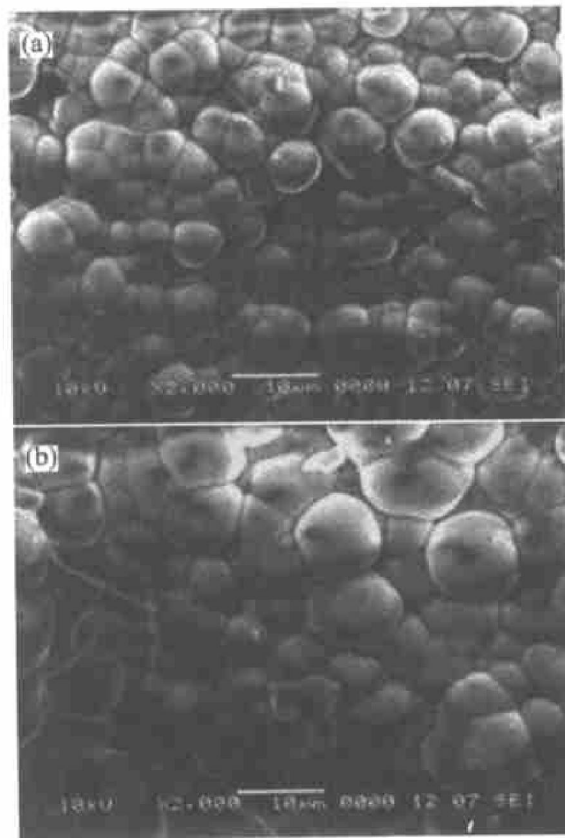


图 1 铝基 SiO_x 膜表面的 SEM 像

Fig. 1 SEM morphologies of SiO_x film on Al substrate deposited for different time

样品 1、2、3 分别为沉积 30、60 和 90 min 的样品。3 个样品在 10° ~ 30° 区间内都存在明显的馒头峰特征, 这表明膜层存在非晶结构。随着沉积时间的增加, 3 个样品的馒头峰面积越来越大, 非晶特征越来越明显。样品 1、2 中大角度区域出现 Al(111) 面和(200) 面的特征峰, 样品 3 中已观察不到 Al 的特征峰, 是由于沉积厚度超过 X 射线穿透深度之故。

样品 1 的 X 射线衍射谱中存在 SiO₂(101) 面的特征峰。在沉积开始时基底铝表面氧化膜层为陶瓷膜层提供沉积基础和部分氧元素, 同时, SiH₄ 分子与气氛中的氧元素反应生成 SiO_x, 推测可与基底氧化铝反应生成 SiO_x-Al₂O₃ 尖晶石类产物。此时 SiO_x 膜层含有相对数量较多的 SiO₂。随着膜层增厚, SiO_x 膜层生成时氧元素供应不足, 悬挂键不能结合, 逐渐形成富硅的非晶氧化物, 因此样品 2、3 中已没有 SiO₂ 特征峰。

2.3 沉积层的 XPS 成分分析

采用 X 射线光电子谱仪(XPS)对膜层表面进行成分测定, 沉积 60 min 的样品测试结果如图 3 所示。表明膜层含有 Si、O 和 C 3 种元素, 其中 C 元

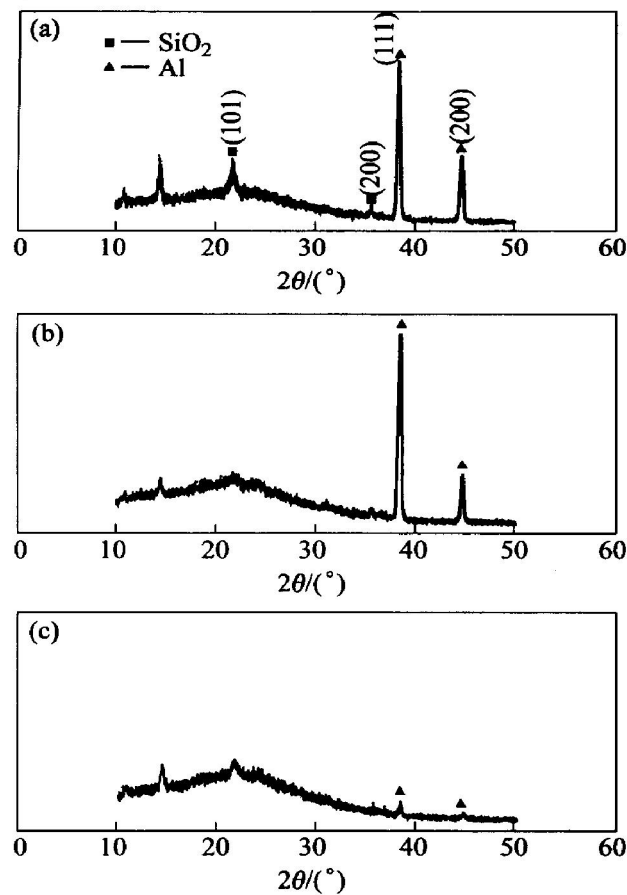


图 2 铝基底沉积硅氧化物 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of SiO_x films deposited for different time

(a) —Sample 1, 30 min; (b) —Sample 2, 60 min;
(c) —Sample 3, 90 min

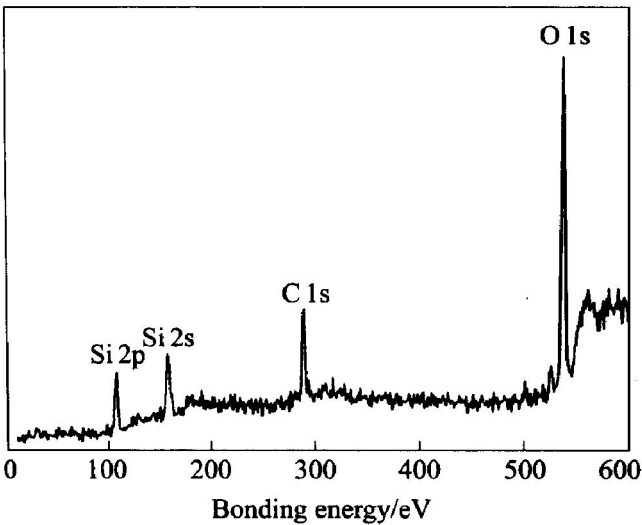


图 3 硅氧化物陶瓷沉积膜层的 XPS 分析谱

Fig. 3 XPS spectrum of SiO_x film

同样品的结果表明, Si、O 原子比不固定, 变化范围为 1: 1.60~ 1: 1.75, 表明硅原子周围存在不饱和悬挂键, 构成 SiO_x 膜层。

表 1 硅氧化物陶瓷膜层的 XPS 分析数据

Table 1 XPS data of silicon oxidic ceramic film

Sample	Time/min	Si peak area	O peak area	Mole ratio of Si to O
A	10	25 526.7	139 014.0	1: 1.652 9
B	30	25 148.1	140 965.8	1: 1.701 3
C	60	48 026.1	256 077.8	1: 1.618 3

2.4 沉积层的 HRTEM 分析

沉积层的高分辨率电镜(HRTEM)分析结果如图 4 所示。可以看出, 图中存在局部有序区域, 如 A、B 两处。在这些区域里, 膜层内的原子排列不是完全杂乱的, 而是大致有序, 可以看到 3 条或更多条基本相互平行的链状排列。这些局部有序区域的链状间距基本一致, 为 4.3~ 4.6 Å 与 SiO₂(α 石英)中的硅氧四面体的晶面间距 4.255 Å 相近, 显示出与一般纯非晶态高分辨像的像颗粒完全无序的特征不同, 沉积层的颗粒排列显示与晶格条纹一致的方向性, 可见薄膜中的硅氧化物有晶化的倾向, 局部区域已经显示密排面的有序化, 但由于硅氧原子比大于 1: 2, 成为阻碍晶化完成的因素。图 4 中还存在 C 区域, 类似于晶体成核理论所描述的成核核心。但是, 这些成核核心并没有使该区域的膜层生长成晶态。这是因为一方面气相反应比较剧烈, 大量的成膜粒子被输运到固体基底表面, 使原子占位、重排变得急促; 另一方面, 基底的温度较低, 硅原子或硅氧原子团在基体表面的移动性较差, 沉积原子调整位置并实现能量最低的有序排列

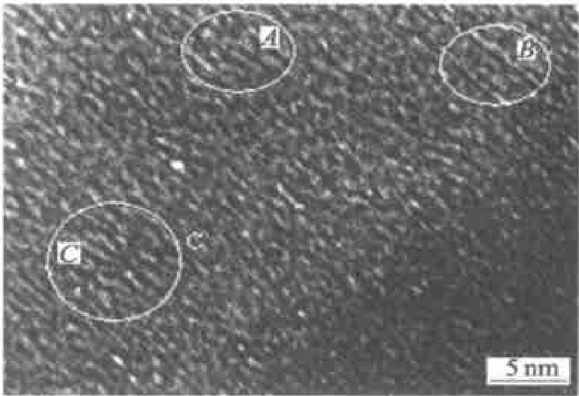


图 4 硅氧化物陶瓷膜层的高分辨率像

Fig. 4 HRTEM morphology of SiO_x film

素是由于基体表面受到污染所致。对图谱中 Si 和 O 元素的波峰面积进行分析计算, 得出硅氧元素的原子数比, 结果列于表 1。从表中数据可以看出, 这种膜层的 Si、O 原子数比大于 SiO₂ 的原子数比 1: 2。不

较为困难,从而将这一状态迅速冷凝并记录下来^[15],形成大部分为非晶态区域其中包含少量局部有序区域的高分辨率电镜形貌特征。

3 性能分析

3.1 沉积层的紫外-可见光吸收性能

沉积样品1、2、3的紫外-可见光吸收测试结果如图5所示。3个样品在紫外光和可见光波段的反射率极低,基本上都在1%以下;在近红外波段反射率有所提高,但都在7%以下。这说明铝基硅氧化物陶瓷复合膜层具有很好的光学吸收性能。

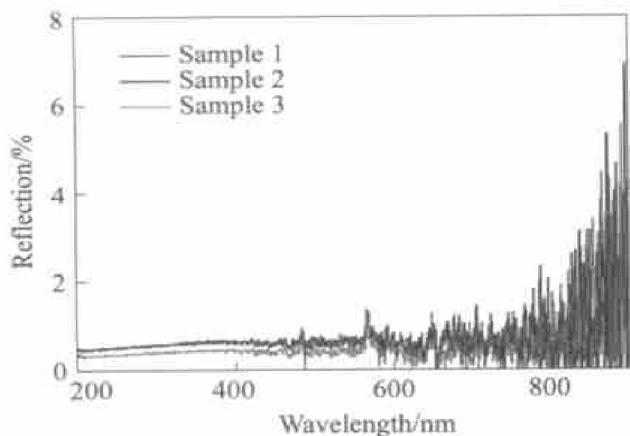


图5 铝基硅氧化物陶瓷紫外-可见光吸收谱

Fig. 5 Visible and ultraviolet absorption spectrum of SiO_x film on aluminum substrate

3.2 微观力学性能分析

为了更清楚地分析这种复合材料的性质,对其基底和膜层两面分别进行原子力显微镜观察,纳米压头的压痕的形貌照片如图6所示。膜层的压痕面积比铝基底的压痕面积大,即 SiO_x 膜层的硬度反而低于基底铝。原因是硅氧化物膜层存在着孔隙,这些孔隙在纳米压头的作用下,相互挤压坍塌,体积缩小,形成较大面积的压痕。

3.3 孔隙率测试

通过比较薄膜的真实体积(孔隙的体积除外)和薄膜的外观体积(包括孔隙体积)的差别,可以评定膜的孔隙率。体积测量采用比重瓶法,即通过测量膜排出的水的质量来测量膜的体积。测外观体积时,在涂层表面涂上一层不溶于水但能吸附在膜层表面的凡士林,其作用是封孔,避免水渗入孔隙中;测真实体积时则不需要封孔,直接放入水中。通过多次测量得到膜层的孔隙率为9%~10%,误

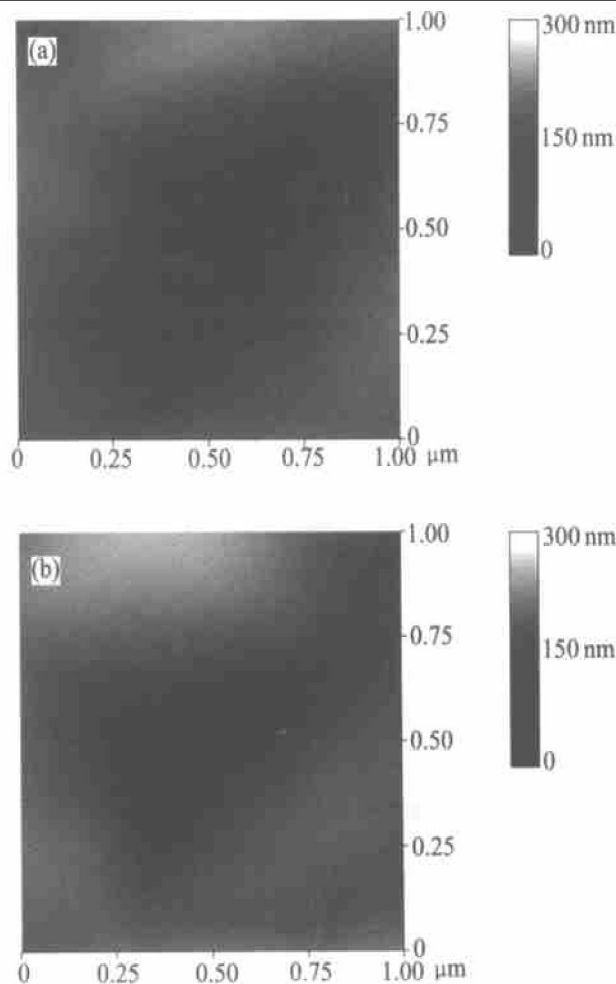


图6 铝基硅氧化物陶瓷膜层与基底的纳米压痕像

Fig. 6 Nano-penetration morphologies of SiO_x film(a) and aluminum substrate(b) by AFM

差小于0.5%,表明膜层是疏松多孔的。

3.4 膜层和基底结合力

将尺寸为30 mm×5 mm的铝片在380℃沉积1 h后随炉缓慢冷却,对样品进行90°和180°弯曲实验。在90°弯曲实验中,试样沿着长度方向反复进行90°弯曲变形,直至基底断裂。在180°弯曲实验中,试样沿其长度方向进行180°弯曲变形。图7所示为90°弯曲实验中断口的截面形貌。在断口处,具有疏松结构的多孔陶瓷膜层与结构细腻致密的金属基底之间保持良好的结合。图8所示为180°弯曲实验后的表面形貌,在最大变形处观察到垂直于弯曲方向的细小裂纹,但膜层与基底的结合良好,未发生剥落。

弯曲实验还证明了膜层的高强度与膜层疏松多孔的显微结构有关。拉应力作用时,膜层可通过孔洞的长大、联合或伸长来释放应力、调整尺度,从而保持与基体结合;即使在基体界面上局部产生裂

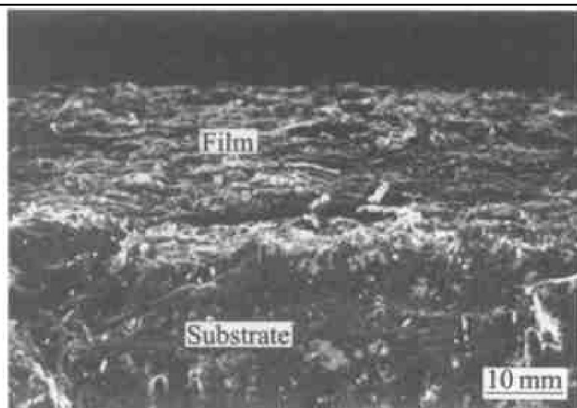


图 7 90°反复弯曲至断裂的膜层断口的截面 SEM 像

Fig. 7 SEM morphology of 90° multi-bended film fracture section

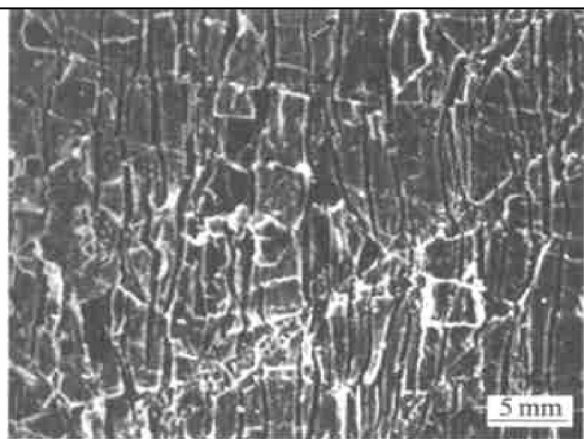


图 8 180°弯曲膜面的 SEM 像

Fig. 8 SEM morphology of 180° multi-bended film surface

纹,但裂纹两侧的膜层与基体仍保持良好的结合,始终附着在基体上(见图 7)。正是基于这样一种方式,膜层在受力弯曲变形时,虽然出现显微裂纹,但未发生脱落,甚至在基体材料由于反复弯曲而发生断裂的情况下,膜层依然与基体保持了良好的结合。

4 结论

采用低温常压 CVD 方法,通过硅烷和氧气反应沉积,在金属铝表面成功制备出硅氧化物陶瓷膜层。通过 SEM、XPS、AFM、XRD、HRTEM 和 UV-VIS 等技术对膜层进行了分析。发现膜层成分随沉积时间的增加发生改变,膜层的 X 射线衍射谱中有馒头峰出现;高分辨像中清楚观察到膜层大部分呈无序而少数区域呈小范围有序的结构;XPS 分析得出硅氧原子比大于 1:2,可推断膜层主要为 SiO_x ($1.60 < x < 1.75$) 非晶态富硅氧化物;紫外-可见光吸收测

试表明膜层对紫外光和可见光有很高的吸收率,具有潜在的光学应用前途;孔隙率测试和原子力显微镜观察表明膜层是疏松多孔的;弯曲实验证实膜层和基底具有良好的结合力。

REFERENCES

- [1] 王福贞. 气相沉积技术[J]. 表面工程, 1991(1): 48 - 49.
WANG Fu-zhen. Vapor deposition technology[J]. Surface Engineering, 1991(1): 48 - 49.
- [2] 谭昌瑶, 王钧石. 实用表面工程技术[M]. 北京: 新时代出版社, 1998. 279 - 280.
TAN Chang-yao, WANG Jun-shi. Applied Surface Engineering Technology[M]. Beijing: New Times Press, 1998. 279 - 280.
- [3] 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 90 - 101.
MENG Guang-yao. Chemical Vapor Deposition and New Inorganic Materials[M]. Beijing: Science Press, 1984. 90 - 101.
- [4] 中国机械工程学会热处理学会. 表面沉积技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1987. 98 - 101.
Chinese Mechanical Engineering Society Heat Treatment Branch. Surface Deposition Technology[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1987. 98 - 101.
- [5] 曾晓雁. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 236.
ZENG Xiao-yan. Surface Engineering[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2000. 236.
- [6] Cote D R, Nguyen S V, Stamper A K, et al. Plasma-assisted chemical vapor deposition of dielectrics thin films for ULSI semiconductor circuits[J]. IBM J Res Develop, 1999, 43(1 - 2): 5 - 15.
- [7] Nguyen S V. High-density plasma chemical vapor deposition of silicon-based dielectric films for integrated circuits[J]. IBM J Res Develop, 1999, 43(1 - 2): 109.
- [8] Carlson D E, Magee C W, Triano A R. The effect of hydrogen content on the photovoltaic properties of amorphous silicon[J]. Solid-State Sci Technol, 1979, 126(4): 688.
- [9] Aceves M, Pedraza J, Reynoso-Hernandez J A, et al. Study on the Al/silicon rich oxide/Si structure as a surge suppresser[J]. IEEE International, 1997(10): 132 - 133.
- [10] Salehs P, Adli A. Characterization of SiO_xN_y anti-reflective coatings using SIMS and RBS/HFS[J]. Thin Solid Films, 1999, 355: 363 - 366.
- [11] Shibata N. Properties and time dependences of silicon oxynitride films deposited by low-temperature photochemical vapor deposition[J]. Japan J App Phys(Part 1), 1995, 34(8A):

- 4024 - 4025.
- [12] Aceves M, Pedraza J, Reynoso-Hernandez J A, et al. Study on the Al/silicon rich oxide/Si structure as a surge suppressor, DC, frequency response and modeling[J]. Microelectronics Journal, 1999, 30: 855 - 862.
- [13] Cabrera A L, Kirner J F, Armor J N. Si diffusion coating on steels by SiH_4/H_2 treatment for high temperature oxidation protection[J]. Journal of Materials Research, 1990, 6(1): 71 - 78.
- [14] 梁 创. 铝合金表面 CVD 硅氧化物性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1999.
- LIANG Chuang. Study on the SiO_x Films on Aluminum Substrate By CVD Process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1999.
- [15] Zallen R. 非晶态固体物理学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1988. 119 - 124.
- Zallen R. Amorphous Solid Physics[M]. Beijing: Peiking University Press, 1988. 119 - 124.
- (编辑 龙怀中)