

表面活性剂浓度对介孔氧化硅薄膜结构和性能的影响研究*

吴兆丰^{1,2}, 吴广明², 姚兰芳²

(1. 盐城工学院 基础部, 江苏 盐城 224003 2. 同济大学 波耳物理研究所, 上海 200092)

摘要:报道了一种新型纳米多孔氧化硅薄膜的制备方法,并详细探讨了表面活性剂浓度对介孔氧化硅薄膜结构和性能的影响。以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,正硅酸乙酯为硅源,盐酸为催化剂,采用溶胶-凝胶技术,通过提拉法制备了二氧化硅透明介孔薄膜。用红外光谱、小角 XRD、原子力显微镜对样品进行了表征,并采用椭偏仪和阻抗分析仪测量薄膜的折射率和介电常数。该薄膜具有很低的介电常数和较好的机械强度,是一种可用于微电子工业的极富应用前景的低介电常数材料。

关键词:溶胶-凝胶技术;介电常数;多孔氧化硅;薄膜

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1671-532X(2004)04-0009-04

1992 年,美国 Mobil 公司的科学家 Kresge 等^[1]首次在 Nature 杂志上报道了一类结构新颖的硅铝酸盐纳米介孔材料。这种新型纳米结构介孔材料采用液晶模板(Liquid-crystal Template)机理,通过有机/无机界面的静电作用,在分子水平上自组装合成。它具有气孔有序排列、形状规则、孔洞率高、孔径范围在 2~10 nm 内可调节等优点。但由于目前报道的介孔氧化硅材料多为粉末状,因此,无论在性能测试还是工业应用方面都具有一定的局限性。相比之下,介孔氧化硅薄膜材料具有多孔氧化硅薄膜的各种优良物理特性,如具有超低的折射率和低介电常数等^[2]。另外,由于介孔薄膜中孔洞的有序性,使得其具有比传统溶胶凝胶法制备的多孔氧化硅薄膜更优异的机械性能,在传感器、低介电常数夹层、增透膜、硬膜、多层膜及光学材料等领域有广泛的应用。但目前国内对介孔氧化硅薄膜系统的研究尚未见报道,本文对介孔氧化硅薄膜的制备及表面活性剂浓度对薄膜结构和物理性能的影响作了详细研究并进一步探索了其在低介电常数方面的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,中国医药上海化学试剂公司)、正硅酸乙酯(TEOS,中国医药上海化学试剂公司)、盐酸(HCl 36%,江苏金城试剂厂)、无水乙醇(北化精细化学品有限责任公司)为分析纯,水为去离子水。

1.2 仪器

Dipmaster200 提拉镀膜机(Cemat Technology, Inc),用来制备 SiO₂ 薄膜;SX2 型电阻炉(上海实验电炉厂),用于薄膜高温脱模。

1.3 溶胶制备

以正硅酸乙酯作为硅源,乙醇为溶剂,盐酸为催化剂,按一定比例混合搅拌后,在一定温度下回流 80 min,冷却后加入适量稀盐酸并搅拌 15 min,然后在 50 °C 老化数小时后形成 SiO₂ 溶胶;再经冷却后加入一定量的表面活性剂 CTAB 搅拌使之充分溶解,最终溶液中各部分的摩尔比例为 TEOS:EtOH:H₂O:HCl:CTAB = 1:22:5:0.004:α(α 可根据实验要求调节)。

1.4 薄膜制备

在温度为 20~25 °C、相对湿度低于 60% 的干净室内采用 Dipmaster200 型提拉镀膜机(Cemat

* 收稿日期 2004-10-04

基金项目:国家自然科学基金委重点项目(20133040)、国家高技术 863 计划(2002AA842052)。

作者简介:吴兆丰(1978-),男,江苏盐城人,盐城工学院助教,同济大学硕士研究生。

Technology, Inc) 制备 SiO₂ 薄膜。提拉速度为 3 mm/s。基片为双面抛光的硅片。镀膜前对基片进行严格清洗。形成薄膜后,将镀膜基片放入电阻炉中 400 °C 热处理 4 h,模板剂 CTAB 在高温下分解,在薄膜中形成有序介孔。为了得到更厚的薄膜,可重复上述过程。依据 CTAB 与 TEOS 的摩尔比例 $x = 0.05, 0.096, 0.15, 0.17$ 样品分别命名为 A5, A10, A15, A17。

1.5 性能测试

采用 BRUKER TENSOR-27 傅立叶型红外分光光度计测定薄膜的红外透射光谱,波数分辨率为 2 cm⁻¹,基片采用硅片,并用未镀膜的硅片作为参考,薄膜折射率和厚度采用 ELLIP-A 型高精度波长和入射角双扫描椭圆偏振光谱仪测量,采用 632.8 nm 定点波长测量,波长分辨率 0.6 nm,膜厚准确度 ± 1 Å,光学常数精度优于 0.5%;采用 Rigaku D/max 2550V 型 X 射线衍射仪测试薄膜的小角 XRD,辐射源 CuKα 辐射,测量角度 2θ 从 0.5°到 10°,管压和管流分别为 40 kV 和 100 mA;薄膜表面形貌则采用 AFM(PSIA XE-100, Korea) 测量,探针为接触模式,基片为硅片,薄膜的机械性能测试采用 Floch 等^[3]使用的方法,即耐磨性测试使用光学镜头纸擦拭薄膜 100 次,用 100 倍光学显微镜观测膜层表面的损伤状况,附着力测试使用 1 cm 宽胶带纸粘贴在薄膜表面,沿与薄膜表面成 45°快速揭下胶带纸,用新鲜胶带纸在同一处反复粘揭 30 次。膜层损伤情况观测方法同上。

介电常数的测量采用平板电容器法。在制备 SiO₂ 薄膜前先在硅基底上制备一层 Pt 薄膜作为底电极,然后在 Pt 膜上制备介孔 SiO₂ 薄膜,制备好 SiO₂ 薄膜后再用真空蒸发的方法在 SiO₂ 薄膜上镀铝作为上电极,它同底层的 Pt 电极以及中间的介孔 SiO₂ 介质构成平板电容器。通过式(1)可以计算出薄膜相对介电常数,式(1)中 A 是圆形铝电极的面积, ϵ_0 是真空介电常数, d 是薄膜厚度,可由台阶仪测定,电容由阻抗分析仪(HP4284)测定。

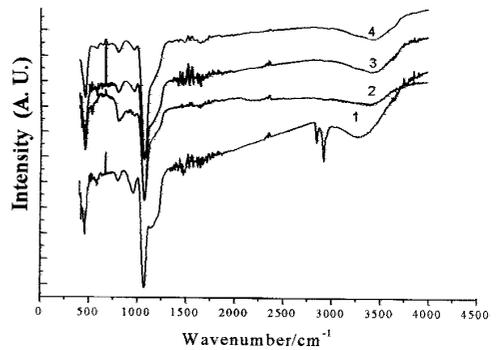
$$K = C^* d / A^* \epsilon_0 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 红外表征

图 1 为经过热处理后不同 CTAB 含量的薄膜和 A10 样品热处理前的红外光谱图。从图 1 可观

察到,对于热处理前的薄膜,在所研究的波数范围内出现了 8 个吸收峰,分别位于 3 360、2 933、2 858、1 160、1 075、950、800、455 cm⁻¹附近。其中,宽化峰 3 314 ~ 3 449 cm⁻¹附近吸收峰与吸附水有关,950 cm⁻¹附近吸收峰则由 Si-OH 键的扩展振动吸收所引起;1 075 cm⁻¹附近的吸收峰表征着 Si-O-Si 键的伸缩振动吸收,800 cm⁻¹和 455 cm⁻¹附近的吸收峰分别对应着 Si-O-Si 键的扩展振动和横向振动;两个窄而强的吸收峰 2 933 cm⁻¹与 2 858 cm⁻¹分别为 C-H 键变型振动吸收带和 C-H 键伸缩振动吸收带,与表面活性剂(CTAB)相关。热处理后 A10 样品的 IR 图谱发生了较大的变化。首先 2 933 和 2 858 cm⁻¹附近的吸收峰消失,表明热处理有效地脱去了模板剂 CTAB;其次,3 314 ~ 3 449 cm⁻¹附近由水引起的吸收峰强度有所下降。另一方面,热处理后其余的吸收峰基本没有发生变化,说明热处理没有对薄膜的 SiO₂ 结构形成破坏。



1 - A10 未热处理 2 - A10 热处理后;
3 - A15 热处理后 4 - A17 热处理后

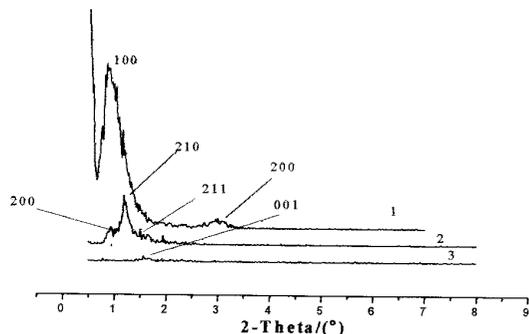
图 1 热处理前后红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of films before/after annealing

2.2 CTAB 浓度对薄膜介孔结构的影响

表面活性剂浓度对制备的 SiO₂ 薄膜介孔结构具有明显影响。图 2 是含不同摩尔百分比 CTAB 表面活性剂的薄膜经过 400 °C 热处理 4 h 后的 XRD 图谱。由图谱发现, A10 和 A15 样品在 2θ = 1° ~ 2° 都有一个较强的衍射峰,这是有序介孔氧化硅材料的特征衍射峰^[11],表明这两个样品均为介孔薄膜且薄膜的孔洞为有序排列。另一方面,这两个样品的衍射峰形状和位置又稍有区别。A10 样品具有六方相结构类似 MCM-41 的特征^[11],在 2θ = 1° ~ 2° 有一个较强的衍射峰,对应着 MCM-41 材料(100)面的特征峰。由于 CTAB 六

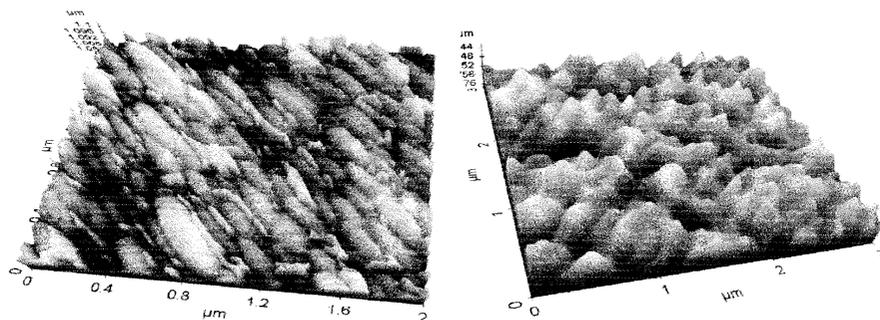
方孔道轴向具有与基片表面平行的择优取向,所以 A10 样品的 XRD 图谱中缺少 (110) 面和 (210) 面的衍射小峰,而 A15 样品具有简单立方 ($Pm\bar{3}n$) 相的衍射结构特征^[4],在 $2\theta = 0.5^\circ \sim 2^\circ$ 有 3 个低角度的衍射峰分别对应 (200) 面、(210) 面和 (211) 面的衍射; A17 样品衍射峰强度很小,表明其几乎没有介孔结构。Kresge 等人的研究表明^[1]:在介孔粉体的合成过程中,随着表面活性剂浓度增加,结构呈现由六方到立方到层状的转变。介孔薄膜



1 - A10 2 - A15 3 - A17

图 2 不同 CTAB 浓度薄膜的小角 XRD 图

Fig. 2 The spectra of the small angle X-ray diffraction for nanoporous silica films with different concentration of CTAB



a - A10 ($x = 0.096$)

b - A15 ($x = 0.15$)

图 3 不同 CTAB 浓度的介孔薄膜 AFM 照片

Fig. 3 AFM patterns of the surface morphologies of silica films

2.3 CTAB 浓度对介孔薄膜物理、机械性能影响

小角 XRD 和 AFM 的测试结果都表明,随着 CTAB 浓度的增加,介孔结构的排列不断发生变化,当 CTAB 加入量不合适时,CTAB 的模板作用不能实现。由于薄膜的折射率以及相对介电常数和薄膜的孔洞结构密切相关,因此表面活性剂浓度对薄膜的这些物性参数的影响很大。表 1 给出了不同 CTAB 浓度形成的样品介电常数及折射率数据。从表 1 数据可以看出:相比酸性氧化硅干凝

的合成很可能也遵循这样的规律。当 CTAB 浓度增加到 $x = 0.17$ 时,薄膜形成了层状相的介孔结构,热处理去除 CTAB 过程引起了层状孔道坍塌,导致介孔结构消失。而六方介孔相和简单立方介孔相在除去模板剂后却能保持介孔结构(如图 2 所示),其中 A10 样品的特征衍射峰较强表明六方介孔相的介孔结构保持得更好一些。

薄膜表面的 AFM 照片进一步支持了上面的讨论结果。图 3 是用不同 CTAB 浓度溶胶制备的介孔薄膜表面 AFM 照片。从图 3 可见,不同 CTAB 浓度溶胶制备的薄膜表面形貌有明显差异。A10 样品颗粒呈长条状, Kresge 等人的研究^[1]表明该长条状颗粒应为管状孔洞,这是六方相介孔材料的一个典型特征;从图中还可看出,由于 CTAB 六方孔道轴向与基片表面平行的择优取向,管状孔洞几乎都沿着基片表面排列。而 A15 样品的照片则表明薄膜有类似颗粒状的表面特征,并有较多垂直于基片表面的孔洞。这是由于 A15 样品为立方相介孔结构,其孔洞为三维立方形状,因而薄膜表面可以看到较多的孔洞。由此可知,不同 CTAB 浓度溶胶制备的薄膜具有不同的结构特征,这与小角 XRD 的结论是一致的。

胶薄膜 ($n = 1.4, k = 3.8$),本实验制备的介孔薄膜介电常数和折射率都大大下降了,这说明介孔薄膜具有较大的孔洞率。另外,CTAB 浓度对薄膜的折射率和介电常数有着很大的影响。当 CTAB 浓度较低时 ($x = 0.05$),热处理后在薄膜中留下的孔洞很少,薄膜的介电常数和折射率较高;随着 CTAB 浓度的增加,薄膜的介电常数降低;然而当 CTAB 浓度增加到一定程度时,薄膜的介电常数和折射率反而增大,这是因为当 CTAB 浓度过高时,

在热处理去除 CTAB 的过程中薄膜的介孔结构发生了坍塌而导致了孔洞率的降低。

表 1 不同薄膜的介电常数和机械性能比较

Table1 comparison of dielectric constant and mechanical properties for the different silica films

样 品	耐磨性测试	附着力测试	折射率(<i>n</i>)	介电常数(<i>k</i>)
碱性催化氧化硅薄膜	完全损伤 ¹⁾	完全损伤	1.17	2.41
A5	未损伤 ²⁾	未损伤	1.31	3.21
A10	未损伤	未损伤	1.18	2.47
A15	未损伤	未损伤	1.20	2.58
A17	未损伤	未损伤	1.26	2.83

注 :1)测试后基片上已无薄膜 ;2)测试后薄膜损伤面积小于 10%。

由表 1 可见 :本实验制备的多孔薄膜的机械强度较传统溶胶 - 凝胶方法在碱性催化条件下制备的多孔薄膜明显提高 ,用镜头纸擦拭 100 次薄膜无损伤 ,说明薄膜有好的耐磨性能 ;在附着力测试中 ,薄膜经胶带纸反复粘揭 30 次无损伤 ,说明薄膜和硅基底有好的黏附性 ,基本能达到 IC 工业的实用要求 ;表中 3 种表面活性剂浓度的样品机械性能测试结果基本一样 ,说明表面活性剂浓度和薄膜介孔结构对薄膜机械性能的影响小。

3 结论

采用有机模板剂在酸性催化条件下能够制备出机械强度高的低介电常数有序介孔氧化硅薄膜 ,表面活性剂浓度是决定薄膜介孔结构和物理特性的关键因素。该薄膜具有极低的介电常数 ($k < 2.5$)和较好的机械强度 ,是一种可用于微电子工业的极富应用前景的低介电常数材料。

参考文献 :

[1] Kresge C T , Leonowicz M E , Roth W J , et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid - crystal template mechanism[J]. Nature , 1992 , 359 :710 - 712.

[2] Homma T. Low dielectric constant materials and methods for interlayer dielectric films in ultralarge - scale integrated circuit multi level interconnections[J]. Material Science and Engineering ,1998 , 23(6) 243 - 285.

[3] Floch HG ,Belleville PF. A Scratch - resistant Single - layer Antireflective Coating by a low Temperature Sol - gel Route[A]. SPIE ' 92 Sol - gel Optics[C]. 1992. 135 - 149.

[4] Makoto Ogawa , Naoshi Masukawa. Preparation of transparent thin films of lamellar , hexagonal and cubic silica - surfactant meso structured materials by rapid solvent evaporation method[J]. Microporous and Mesoporous Materials 2000 , 38 :35 - 41.

Investigation of Surfactant Concentration Effect on the Mesostructure and Dielectric Properties of Mesoporous Silica Films

WU Zhao - feng^{1,2} ,WU Guang - ming² ,YAO Lan - fang²

(1. Department of Basic Science of YanCheng Institute of Technology , Jiangsu Yancheng 224003 ,China ;
2. Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , ShangHai 200092 , China)

Abstract :A novel route to prepare mesoporous SiO₂ films is reported in this paper. The influence of CTAB concentration on the structure and properties of mesoporous silica films is studied as well. Silicate sols are prepared with the precursor TEOS and template CTAB catalyzed by hydrochloric acid. The films are prepared by Dip - coating process. FTIR , XRD and AFM are used to characterize the films. The refractive index and dielectric constant are measured by Ellipsometer and impedance analysis apparatus. It has been found that the films have low dielectric constant and good mechanical properties. Preliminary results present a very positive prospective for intermetal dielectric applications.

Keywords Sol - gel process ; dielectric constant ; porous silica ; films