

介孔 SiO₂ 薄膜孔结构的慢正电子技术表征^{*}

王巧占¹⁾ 于润升²⁾ 秦秀波²⁾ 李玉晓¹⁾ 王宝义^{2)†} 贾全杰²⁾

1) 郑州大学物理工程学院, 郑州 450001)

2) 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

(2009 年 2 月 27 日收到, 2009 年 4 月 22 日收到修改稿)

通过蒸发诱导自组装技术制备了具有不同有序结构的介孔 SiO₂ 薄膜, 并采用同步辐射 X 射线反射率以及慢正电子束流技术对其进行表征. 实验结果表明, 随着旋涂速率的增加, 介孔结构由三维立方向二维六角结构转变, 同时平均孔隙率随转速增加而减小. 利用各向同性无机孔收缩模型和 Fourier 变换红外光谱, 探讨了薄膜结构和正电子湮没参数的内在联系.

关键词: 同步辐射, X 射线反射率, Doppler 展宽, 正电子素飞行时间谱

PACC: 6140G, 3485, 0785, 2930K

1. 引 言

超大规模集成电路技术的飞速发展, 使得阻容延迟引起的信号传播延迟、干扰以及功率损耗等问题越来越严重. 低介电常数材料的应用已经成为继 Cu 取代 Al 作导线之后的首要选择^[1]. 降低材料的介电常数有两种途径, 即降低构成材料分子的极化率或降低材料单位体积内极化分子的密度. 根据电介质理论, 以降低材料的极化率来获得低介电常数是有限的, 但在材料中引入具有最低介电常数的空气隙形成多孔复相材料可以有效降低材料的介电常数, 成为获得超低介电常数材料的重要途径^[2]. 介孔 SiO₂ 薄膜由于具有密度低、孔洞结构连续可调、介电常数低、热稳定性高、声传播速度低等特性, 且能与已有的 SiO₂ 工艺很好地兼容, 作为特殊的电介质和绝热材料在微电子、光电子和光集成器件中有着广泛的应用^[3]. 薄膜的孔隙率直接决定其介电常数, 影响其应用性能, 同时孔结构、孔内环境等因素对介电常数也有很大的影响, 所以研究介孔 SiO₂ 薄膜的孔隙率、孔结构、孔内环境等有重要的价值^[4].

平均孔径大小、尺寸分布以及互联长度等信息是表征介孔材料的关键参数, 常规方法由于受到亚微米厚度、厚的 Si 衬底结构等因素的影响难以进行

表征, 而常用的扫描电子显微镜和透射电子显微镜必须破坏样品才能够得到样品的内部信息. 同步辐射 X 射线反射率 (XRR) 和慢正电子束流技术都是已经建立的用于无损薄膜探测的技术手段. 前者提供了平行于表面法线方向的电子密度剖面以及薄膜密度、厚度和粗糙度等信息, 后者通过不同的测量手段能够得到孔径大小、尺寸以及开孔率等关键参数.

本文通过对介孔敏感且无损的表征手段, XRR、正电子湮没 Doppler 展宽能谱 (DBS)、正电子素飞行时间 (Ps-TOF) 谱等, 研究介孔 SiO₂ 薄膜的孔结构、孔内壁环境、孔表面积及孔隙率等.

2. 实 验

2.1. 样品制备

将 Si 基底 (n 型 Si (100) 晶面, 单面抛光) 依次放入 0.1 mol/L 稀硝酸、丙酮、去离子水和无水乙醇中超声清洗 30 min, 干燥后备用. 把 Sigma-Aldrich 公司生产的 2 g 三嵌段共聚物 F127 (分子量为 12600) 放入 25 mL 无水乙醇 (分析纯) 中搅拌使之充分溶解. 取 4.5 mL 分析纯的正硅酸乙酯 (TEOS), 缓慢加入 3 mL 0.2 mol/L HCl, 在 50—80 °C 搅拌 1 h 即为 Si 前驱体溶液, 将 Si 前驱体溶液缓慢倒入 F127 乙醇

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 30835006, 60606011, 10705031) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangboy@ihep.ac.cn

溶液中,室温下继续搅拌 2 h.在 Si 基片上用旋涂法成膜,旋涂速率分别为 900 和 2000 r/min.将镀膜 Si 片室温下放置 24 h,然后在空气中热处理,以 1 °C/min 的速度升温到 400 °C,保温 4 h 后随炉温自然冷却.

2.2. 物性表征

在北京同步辐射 X 射线漫散射实验站进行对样品 XRR 测试,采用微分 $\theta/2\theta$ 镜面反射模式扫描, X 射线波长 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.使用北京慢正电子强束流装置(Beijing Intense Slow Positron Beam)进行 DBS 测试^[5],放射源为²²Na,加速管电压在 0—30 kV 连续可调.利用日本高能加速器研究机构(High Energy Accelerator Research Organization, KEK)慢正电子强束流设施上的 Ps-TOF 装置^[6]进行 Ps-TOF 测试.

3. 结果讨论

3.1. XRR 测量及分析

XRR 技术通过测量全反射角附近薄膜材料的反射率,可以给出沿表面法线方向的电子密度剖面,这种方法通常被认为是一种有效的表征薄膜厚度、表面和界面粗糙度和单层薄膜、多层薄膜的密度以及孔洞缺陷信息的无损探测方法^[7,8].

当 X 射线波长 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 时, Si 晶体的全反射角为 0.22°,非晶热生长的 SiO₂ 的密度取为 2.22 g/cm³^[9].对于 X 射线而言,能在样品中发生全反射的界面是从空气到薄膜、从 SiO₂ 到 Si 以及从空气到 Si.图 1 为 XRR 测量结果,在 0.22°处有从空气到 Si 基底的全反射峰.旋涂速率为 2000 r/min 的薄膜 XRR 谱如图 1 中的曲线 a 所示,由此可以看出在 0—2°存在 5 个峰.根据界面附近物质折射率的不同,可以认为其中位于 0.0725°的峰是从 SiO₂ 到 Si 基底的全反射峰,位于 0.165°的峰则对应着从空气到薄膜的全反射峰,而后面三个比较宽的振荡峰则显示了薄膜孔洞结构信息.图 1 曲线 a 和曲线 b 的峰间距差别表明,两种薄膜样品具有不同的孔洞结构.有关孔隙率的信息,可以由空气到薄膜界面 X 射线的全反射角反映出来.

当薄膜引入介孔后改变了薄膜的密度,相应 X 射线的全反射角也要发生变化.利用下列公式^[10]可计算不同旋涂速率薄膜的密度:

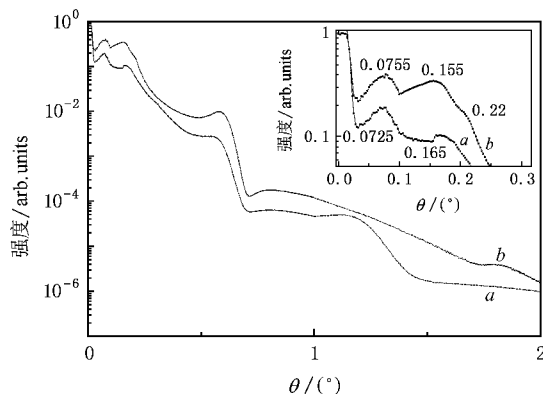


图 1 介孔 SiO₂ 薄膜的 XRR 测试谱. 曲线 a 旋涂速率 2000 r/min, 曲线 b 旋涂速率 900 r/min

$$\theta_c = 1.64 \times 10^{-3} \lambda (\rho)^2, \quad (1)$$

其中 θ_c 为 X 射线全反射角(单位为 rad), λ 为 X 射线的波长(单位为 \AA), ρ 为不同旋涂速率薄膜的密度(单位为 g/cm³).由下式即可估算薄膜的孔隙率:

$$P = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\%, \quad (2)$$

其中 ρ_0 为非晶 SiO₂ 的密度.所得结果如表 1 所列.

表 1 样品的 XRR 结果

旋涂速率/r·min ⁻¹	$\theta_c/^\circ$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$P(\%)$
2000	0.165	1.3	41.44
900	0.155	1.147	48.33

经比较可知,表 1 中的孔隙率估算结果和相关文献报道的结果非常接近^[11],而 900 r/min 的样品孔隙率稍大.

3.2. DBS 检测

为得到薄膜的平均孔结构信息,采用正电子湮没 DBS 检测.这种慢正电子湮没技术利用正电子和电子湮没产生的 γ 光子反映出湮没处电子的动量分布信息,从而反映材料的结构信息.正电子湮没 DBS 测量用 S 参数表征测试结果,定义为 0.511 MeV 峰中心区计数与能谱总计数的比值.对于孔隙率非常高的介孔薄膜, S 参数主要受孔尺寸、孔结构、孔内环境化学环境等因素影响.

3.2.1. 检测结果

利用慢正电子湮没技术表征材料结构,正电子随着能量的增加入射深度相应增加并在一定范围内与电子湮没,正电子在材料中的注入平均深度满足

$$\bar{Z} = \frac{AE_p^n}{\rho}, \quad (3)$$

其中 \bar{Z} 是具有一定能量的正电子在材料中的平均深度分布(单位为 nm),经验参数 A 取 40, n 取为 1.6, E_p 是正电子能量(单位为 keV), ρ 是材料的密度.因此 S 参数曲线表征为材料的低能电子深度分布信息^[9].样品的 S 参数随正电子能量的变化如图 2 所示.

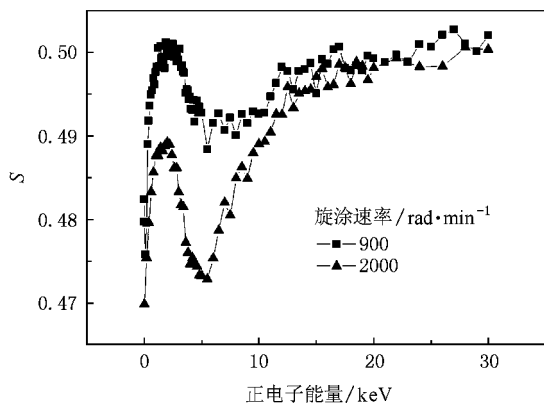


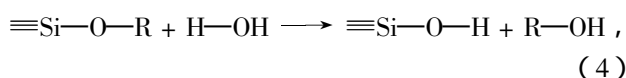
图 2 不同旋涂速率薄膜的 DBS

在 0—5 keV 正电子能量范围内,样品的 S 曲线存在一个最高峰,这是与单纯 SiO_2 薄膜的 S 曲线一个显著的区别^[9].这是因为相对于单纯的薄膜,介孔 SiO_2 薄膜孔洞结构极大地增加了低能电子的相对数量.由图 2 可以很明显地看出,900 r/min 样品的低能电子相对数量高于 2000 r/min 样品. S 曲线由峰值下降到最低值,通常被认为是薄膜和 Si 基底界面存在 O 元素的缘故,一部分入射到 Si 基底的正电子扩散回界面处,被 O 俘获,其湮没 S 参数值很低^[12].整个 S 参数峰对应正电子从样品表面到基层界面的湮没过程.随着正电子能量的进一步增大, S 参数逐渐增大,最后到一个比较高的稳定值. S 参数的逐渐增加是注入到 Si 基底的正电子扩散到 SiO_2 薄膜中所致.随能量的增加,正电子在 Si 基底内湮没的比例相应增加,因而 S 参数也逐渐增加.最后正电子全部在 Si 基底内湮没,表现为一个稳定的 S 参数值.

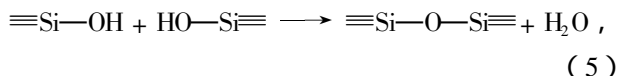
3.2.2. 结果分析

S 参数的大小直接反映低能量电子的相对数量,为了研究两种样品的低能量电子相对含量、孔洞结构、孔隙率,下面借助 Fourier 变换红外 (FT-IR) 光谱和各向同性无机孔收缩 (IIC) 模型,结合溶胶-凝胶法制备 SiO_2 薄膜原理进行探讨.

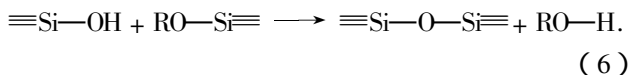
1) 孔内表面的化学环境. TEOS 在稀 HCl 溶液中主要发生下列水解和缩聚反应^[13] 水解反应



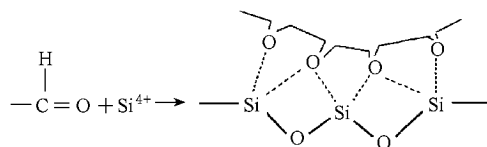
脱水聚合反应



或脱醇聚合反应



通常,烯氧基可以和多种无机离子通过弱的共价键结合形成冠醚型复合物.多价的 Si 离子在 HCl 存在的条件下优先与亲水的聚氧乙烯嵌段结合,形成如下冠醚型复合物^[14]:



这种冠醚型复合物在嵌段共聚物微相分离的结构导向作用下进行介观排列的自组装,同时复合物中的无机物通过交联和聚合相互联接,形成介观有序的无机-有机复合物.在高温下经焙烧除去高分子模板剂,使产物薄膜中留下有序排列的介孔结构(图 3).

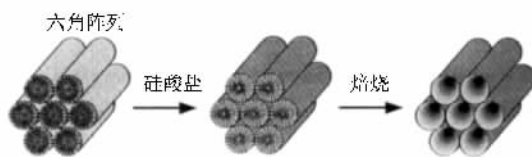


图 3 有序介孔的形成过程^[14]

由于使用溶胶凝胶法无论什么孔结构都是利用模板剂成型,因而 Si 前驱体中的 Si 以弱共价键嫁接在模板剂上,当模板剂被焙烧除去以后, Si 原子自然被留在了孔洞内表面,少部分形成硅醇基团^[15],大部分和孔壁内的 O 形成 Si—O—Si 键,这在 FT-IR 谱(图 4)中可以表现出来.

可以把立方结构简单考虑成球形模型.模板剂形成球形胶束是在乙醇溶剂含量富足的条件下^[16],更有利于模板剂大分子充分地结合,使得单位体积胶束中含有更多的大分子.而且球形胶束表面能量最小,由公式^[17]

$$E_{\text{total}} = E_{\text{oxide}} + E_{\text{polymer}} - E_{\text{bind}} \quad (7)$$

可知这种形态的总能量最小,因此和前驱体中的 Si

结合率更高,亦即经过热处理后孔内表面 Si 原子密度更高.这里 E_{total} 为模板剂表面与氧化物表面体系的总能量, E_{bind} 为模板剂表面与氧化物表面的结合能, E_{oxide} 为氧化物表面能, E_{polymer} 为模板剂表面能.

2) 样品的 FT-IR 变换红外光谱

两种样品的 FT-IR 谱如图 4 所示.从图 4 可以看出,两种样品的 FT-IR 谱峰位完全一致, 3461 cm^{-1} 附近存在 Si—OH 基团的伸缩振动吸收带, 1075 cm^{-1} 及肩峰 $1150, 802, 455\text{ cm}^{-1}$ 附近分别是由骨架中 Si—O—Si 键的对称与反对称伸缩振动和弯曲振动引起的. 2362 cm^{-1} 处则有吸附在孔壁上的少量 CO₂ 分子的 C—O 变形振动峰^[18].这些峰的存在证实样品是介孔 SiO₂.而 FT-IR 谱中显著不同的是 2362 cm^{-1} 处 C—O 变形振动峰的强度.旋涂速度 900 r/min 的样品明显高于旋涂速度 2000 r/min 的样品,说明前者内壁吸附了更多的 CO₂ 分子,孔比表面积更大.另外,前者骨架中 Si—O—Si 键的对称与反对称伸缩振动和弯曲振动峰也明显增强,表明形成了更多的 Si—O—Si 键.

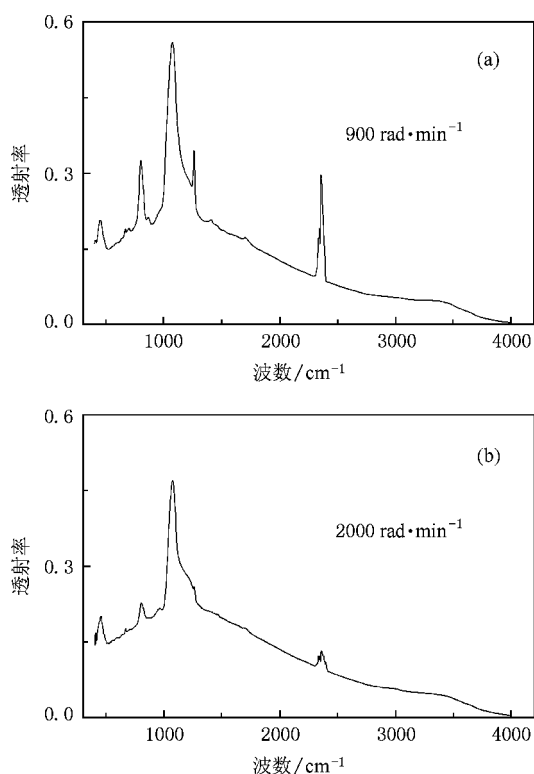


图 4 FT-IR 谱

3) IIC 模型.热处理过程一方面除去了模板剂,另一方面引起介孔结构晶格的收缩,导致孔洞横截面由圆变成了椭圆,孔洞的扩张程度和孔洞结构有

很大的关系,这就是 IIC 模型所基于介孔薄膜的收缩模式^[11](图 5).

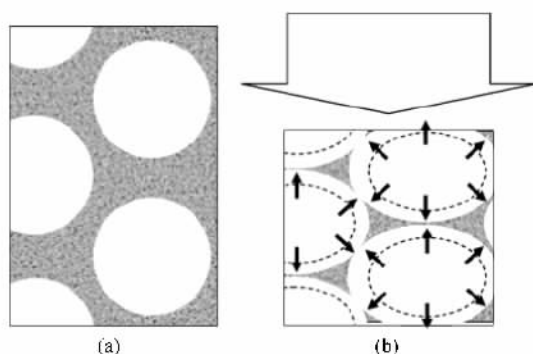


图 5 IIC 格子收缩模型^[11] 箭头表示无机孔壁的收缩趋势

4) 旋涂速率与孔洞结构的关系. SiO₂ 薄膜的孔洞结构随旋涂速率的增大而从三维立方逐渐转变成二维六角^[13].根据文献,旋涂速率为 600 r/min 的薄膜孔洞结构全部为三维立方,而旋涂速率为 2500 r/min 的薄膜孔洞则全部为二维六角结构,旋涂速率处于二者之间的薄膜孔洞同时具有这两种结构^[16],因此可以通过控制旋涂速率改变两种结构的比例.

进一步分析表明,溶胶凝胶法制作介孔 SiO₂ 薄膜的工艺特点使得热处理后的薄膜孔洞内壁主要分布的是 Si, FT-IR 谱表明旋涂速率为 900 r/min 样品的孔洞表面积大,并且单位面积含有更多的 Si 原子,说明孔洞内表面上的 Si 原子相对数目要比旋涂速率为 2000 r/min 的样品多,致使低能电子相对数目变大^[12],表现为 S 参数的增大,这也是介孔 SiO₂ 薄膜的 S 参数要明显大于单纯 SiO₂ 薄膜的原因.而旋涂速率的增大使更多三维立方结构的孔洞转变成了二维六角结构,所以可以认为三维立方结构比二维六角结构更能促进 S 参数的增大.

如果把立方结构考虑成球形模型,相同质量模板剂的表面积以球形为最小,而 FT-IR 谱却显示三维立方结构比表面积大.这说明这种结构的模板剂对周围的影响更大,导致周围孔壁收缩程度更大,形成了更大的孔洞,也就是总体孔隙率变大.其收缩方式即为 IIC 模型.

因此,对于溶胶凝胶法制作的介孔 SiO₂ 薄膜,旋涂速率为 900 r/min 的样品所含的三维立方结构的孔洞比例比旋涂速率为 2000 r/min 的样品更大, S 参数更高,孔隙率也更大.这一推论和 XRR 结果相一致.

为了更好地理解正电子在样品中的湮没机制,

作归一化的 $S-W$ 参数图(图 6).从图 6 可以看出,每一种薄膜的 (W, S) 点均在三个区域比较密集,表明正电子湮没主要发生在三种截然不同的区域内,即薄膜表面、内部和 Si 基底^[12].对应薄膜表面和内部正电子湮没的 (W, S) 点,旋涂速率为 900 r/min 的样品 S 参数比旋涂速率为 2000 r/min 的样品大,而 W 参数比后者小,说明两者湮没机制有所区别,原因就是前者因为含有三维立方结构孔洞的比例更高,使得低能电子的相对数量更多.两者 (W, S) 点分布趋势是类似的,说明湮没总体趋势相同,表明两种薄膜的孔洞构成方式相同,只不过是不同结构孔洞的比例不同.

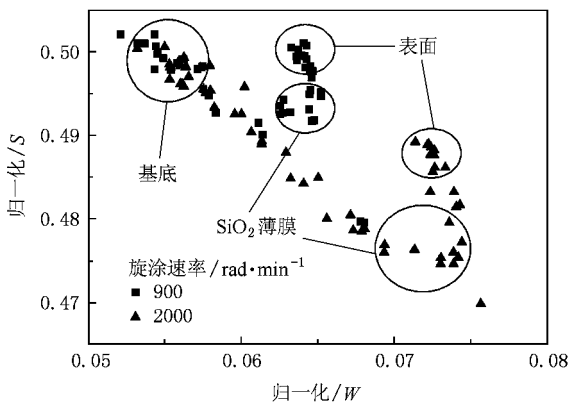


图 6 薄膜归一化的 $S-W$ 参数图

3.3. Ps-TOF 谱测试

Ps-TOF 谱是测量从物质表面逃逸的正电子素能量的技术.正电子素在纳米尺寸的孔洞中形成,经过与孔壁多次碰撞,一部分会从开口于样品表面的孔洞中逃脱,通过测量这些逃逸正电子素的能量,就可以得出样品的近表面孔洞结构信息^[19].

样品的 Ps-TOF 谱如图 7 所示,正电子能量为 0.7 keV.对于体内湮没峰和溢出正电子素湮没峰,即第一个峰和第二个峰,旋涂速率为 2000 r/min 的样品都要比旋涂速率为 900 r/min 的样品高.这表明测试范围内旋涂速率为 2000 r/min 的样品形成和飞出的正电子素更多,即入射深度附近的三维结构孔洞更多、孔隙率更大.这从另一个角度说明了以上有关三维立方结构能产生更多的正电子素而且具有更

大孔隙率的论述.图 7 中的第三个峰是由于仪器本身造成的.0.2, 0.7 keV 的 Ps-TOF 谱显示有正电子素飞出,而 2 keV 的正电子素全部在膜内湮没,证明薄膜既有二维结构又有立方结构.0.2, 2 keV 的两种样品的 Ps-TOF 谱线基本没有差别,说明相应入射深度附近孔洞结构基本相同.由(3)式可以计算 0.2, 0.7, 2 keV 的正电子平均入射深度分别约为 2, 20, 200 nm.

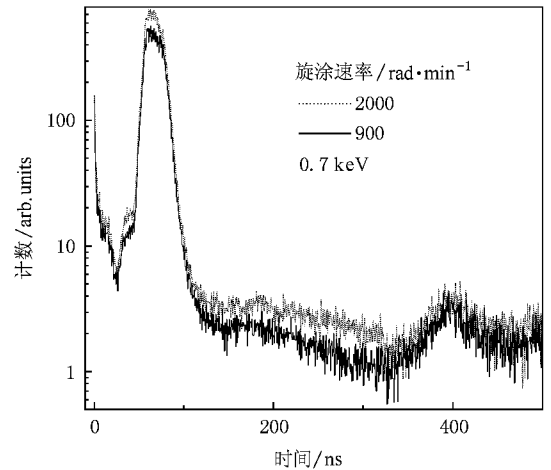


图 7 正电子能量为 0.7 keV 的 Ps-TOF 谱

4. 结 论

本文通过蒸发诱导自组装技术和调节旋涂速率制备了具有不同介孔结构的 SiO_2 薄膜.随旋涂速率的增加孔结构由三维立方结构转变到二维六角结构.XRR 和 DBS 结果表明前者具有更大的空隙率,正电子湮没 DBS 显示 Si 介孔薄膜中三维立方结构孔洞的内表面电子密度要高于二维六角结构.Ps-TOF 和其他方法辅助说明了样品既有三维结构又有二维结构.可以通过控制旋涂速率改变薄膜的孔洞结构比例从而改变平均孔隙率.结果表明,XRR 和正电子湮没技术均能为介孔薄膜的结构表征提供一致的有用信息.而正电子湮没技术具有高灵敏度和原子尺度微探测的优点,可以直观和半定量地提供材料中微观结构的信息,已经成为研究材料微结构以及薄膜科学一种独特的分析方法.

- [1] Shamiryan D , Abell T , Iacopi F , Maex K 2004 *Mater. Today* **7** 34
- [2] Wang T T , Ye C , Ning Z Y , Cheng S H 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 892 (in Chinese) [王婷婷、叶超、宁兆元、程珊华 2005 物理学报 **54** 892]
- [3] Miller R D *Science* 1999 **286** 421
- [4] Yin M Z , Yao X , Wu X Q 2002 *J. Chin. Ceram. Soc.* **30** 766 (in Chinese) [殷明志、姚熹、吴小清 2002 硅酸盐学报 **30** 766]
- [5] Wang B Y , Ma Y Y , Zhang Z , Yu R S , Wang P 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 119
- [6] Suzuki R , Kobayashi Y , Mikado T , Matsuda A , McElheny P J , Mashima S , Ohgaki H , Chiwaki M , Yamazaki T , Tomimasu T 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 2438
- [7] Jia Q J , Jiang X M , Jiang Z M 1998 *Phys. Test. A* **34** 3 (in Chinese) [贾全杰、姜晓明、蒋最敏 1998 理化检验 **A** **34** 3]
- [8] Cui M Q , Cui Y L , Dong J J , Du H B , Wei M C , Yang G H , Yi R Q , Zhao Y D , Zheng L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6287 (in Chinese) [崔明启、崔延莉、董建军、杜华冰、韦敏习、杨国洪、易荣清、赵屹东、郑雷 2006 物理学报 **55** 6287]
- [9] Zhou C L , Wang D N , Ma C X , Wang B Y , Wei L , He Q , Jia Q J 2003 *High Energ Phys. Nuc. Phys.* **27** 67 (in Chinese) [周春兰、王丹妮、马创新、王宝义、魏龙、何庆、贾全杰 2003 高能物理与核物理 **27** 67]
- [10] Gibaud A , Dourdain S , Vignaud G 2006 *Appl. Surf. Sci.* **253** 3
- [11] Boissiere C , Grosso D , Lepoutre S , Nicole L , Bruneau A B , Sanchez C 2005 *Langmuir* **21** 12362
- [12] Hao X P , Yu R S , Wang B Y , Chen H L , Wang D N , Ma C X , Wei L 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6868
- [13] Sakka S 1982 *J. Non-Cryst. Solids* **48** 31
- [14] Kresge C T , Leonowicz M E , Roth W J , Vartuli J C , Beck J S 1992 *Nature* **359** 710
- [15] Shunsuke T , Hiromi T , Takanori M 2006 *Thin Solid Films* **495** 186
- [16] Jia H P , Wan I L 2005 *Bull. Korean Chem. Soc.* **26** 418
- [17] Yin J H , Yang H J , Mei J S , Lei Q Q 2006 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **22** 41 (in Chinese) [殷景华、杨红军、梅金硕、雷清泉 2006 高分子材料科学与工程 **22** 41]
- [18] Yang Y X , Huang Z , Deng W J , Shao J G , Chen Y R , Liu X N 2008 *Micropor. Mesopor. Mater.* **116** 267
- [19] Yu R S , Ohdaira T , Suzuki R , Ito K , Hirata K , Sato K , Kobayashi Y , Xu J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4966

Pore structure determination of mesoporous SiO₂ thin films by slow positron annihilation spectroscopy^{*}

Wang Qiao-Zhan¹⁾ Yu Run-Sheng²⁾ Qin Xiu-Bo²⁾ Li Yu-Xiao¹⁾ Wang Bao-Yi^{2)†} Jia Quan-Jie²⁾

¹⁾ College of Physical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450001 , China)

²⁾ Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 27 February 2009 ; revised manuscript received 22 April 2009)

Abstract

Mesoporous silica thin films with different pore shapes were prepared by evaporation induced self-assembly method. The synchrotron radiation x-ray reflectivity and slow positron annihilation techniques were used to characterize the pore structures. The results indicated that with increase of the spin-coating speed , the pore structure transformed from 3-D cubic to 2-D hexagonal , the average porosity also decreased. The correlation of the film structures and positron annihilation parameters was sought for with FT-IR spectroscopy and isotropic inorganic pore contraction model.

Keywords : synchrotron radiation , x-ray reflectivity , Doppler broadening , positronium time-of-flight

PACC : 6140G , 3485 , 0785 , 2930K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10835006 , 60606011 , 10705031).

[†] Corresponding author. E-mail : wangboy@ihep.ac.cn