

# 实验条件对纳米多孔二氧化硅薄膜性能的影响\*

王娟,张长瑞,冯坚

(国防科技大学 航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

**摘要:**以正硅酸乙酯 (TEOS) 为先驱体,采用酸/碱两步溶胶—凝胶法,结合旋转涂胶和超临界干燥等工艺在硅片上制备了  $\text{SiO}_2$  薄膜。XRD 和 AFM 表明该  $\text{SiO}_2$  薄膜为无定形态,具有多孔网络结构,表面均匀、平整,其  $\text{SiO}_2$  粒子和孔隙的直径为 30 ~ 40nm。利用椭偏仪测量了薄膜的厚度和折射率,薄膜的厚度为 300 ~ 1100nm,折射率为 1.13 ~ 1.23,孔隙率为 50% ~ 70%,介电常数为 1.9 ~ 2.4。 $\text{SiO}_2$  薄膜的厚度随溶剂异丙醇 (IPA) 用量的减少、催化剂  $\text{NH}_4\text{OH}$  用量的增加、 $\text{SiO}_2$  溶胶粘度的增大和旋转涂胶速度的降低而增大,介电常数随  $\text{NH}_4\text{OH}$  用量和  $\text{SiO}_2$  溶胶粘度的增加而降低,IPA 用量和旋转速度对  $\text{SiO}_2$  薄膜的介电常数影响较小。

**关键词:** 纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜; 溶胶—凝胶; 低介电常数

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A

## Effects of Experimental Conditions on the Properties of Nanoporous Silica Films

WANG Juan, ZHANG Chang-ru, FENG Jian

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** Crack-free homogeneous nanoporous silica films on silicon wafers has been synthesized via a supercritical drying of wet gel films that were obtained by spinning coating the polymeric silica sol using acid/base two step sol-gel method with tetraethoxysilane (TEOS) as precursor. The nanoporous film is amorphous and three-dimensioned network, cross-linked by the primary particles which sizes distributed between 30 ~ 40nm showed by XRD and AFM. The thickness and refractive index of the silica films were measured by spectroscopic ellipsometry. The silica films' thickness is 300 ~ 1100nm, refractive index is 1.13 ~ 1.23, porosity is 50% ~ 70% and dielectric constant is 1.9 ~ 2.4. The silica films' thickness increases as the solvent isopropanol (IPA) amount reduced, catalyst  $\text{NH}_4\text{OH}$  amount increased,  $\text{SiO}_2$  sol viscosity increased and spin speed reduced. The films' dielectric constant lowers as  $\text{NH}_4\text{OH}$  amount and  $\text{SiO}_2$  sol viscosity increases while IPA amount and spinning speed has little effect on the films' dielectric constant.

**Key words:** nanoporous silica film; sol-gel; low dielectric constant

纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜具有密度低、折射率可调、介电常数低、热稳定性高、声传播速度低等特性,可应用于光学膜、介质膜、传感器、过滤器和超声探测器等<sup>[1]</sup>。对纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜的制备与表征已成为学术界研究的热点之一<sup>[2~4]</sup>。特别是随着超大规模集成电路向高封装密度、高运行速度发展,器件特征尺寸不断减小,互连延迟、串扰和能耗迅速增大,迫切需要用低介电常数介质薄膜代替传统的  $\text{SiO}_2$  薄膜 ( $k \approx 4$ )<sup>[2~4]</sup>。纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜不仅具有低介电常数 ( $k < 2.5$ ),还具有适合微电子应用的许多优点,其孔径远小于微电子特征尺寸,与集成电路工艺兼容<sup>[2,3]</sup>。纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜的孔洞可由溶剂挥发或特定热稳定性的纳米粒子(造孔剂)分解产生。文中采用酸/碱两步溶胶—凝胶法(sol-gel)、旋转涂胶(spin coating)与超临界干燥(supercritical drying, SCD)等工艺在 Si 片上制备了纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜,利用 XRD、AFM 和椭偏光谱仪研究了该薄膜的结构和性能,讨论了实验条件对其厚度和介电常数等的影响。

\* 收稿日期: 2004-11-05  
基金项目: 国家部委重点资助项目(41312040307)  
作者简介: 王娟(1976—),女,博士生。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

正硅酸乙醚 (TEOS) 为高纯试剂,天津化学试剂一厂生产;异丙醇 (IPA)、盐酸 (HCl)、氨水 (NH<sub>4</sub>OH) 均为超净高纯试剂,北京化学试剂研究所生产;去离子水;三甲基氯硅烷 (TMCS) 为分析纯。

在磁力搅拌器的快速搅拌下,向 TEOS 与 IPA 的混合液中滴加 H<sub>2</sub>O、HCl 与 IPA 的混合物,使 TEOS:IPA:H<sub>2</sub>O:HCl = 1:3:1:1.8 × 10<sup>-3</sup> (摩尔比,下同)。静置 2h 后,向上述溶液中滴加 H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>OH、与 IPA 的混合物,使 TEOS:IPA:H<sub>2</sub>O:HCl:NH<sub>4</sub>OH = 1:x:4:1.8 × 10<sup>-3</sup>:y × 10<sup>-3</sup>,*x* 简称为 IPA 的用量,*x* = 3 ~ 12;*y* = 3.6 ~ 16.2。SiO<sub>2</sub> 溶胶在密封状态下反应,待粘度合适后,在 IPA 保护气氛下将 SiO<sub>2</sub> 溶胶旋转涂覆在洁净的 Si 片上,旋转速度为 2000 ~ 4000r/min,时间为 20s。旋涂在 Si 片上的湿凝胶薄膜经老化和超临界干燥得到 SCD-SiO<sub>2</sub> 薄膜。为消除 SCD-SiO<sub>2</sub> 薄膜内残存的高极化度有机基团、降低薄膜的介电常数和保持疏水性,采用 TMCS 对 SCD-SiO<sub>2</sub> 薄膜进行了疏水修饰,将 SCD-SiO<sub>2</sub> 薄膜以小于 2℃/min 的升温速度加热至 350℃ 后保温 60min,当 SiO<sub>2</sub> 薄膜的温度降至 100 ~ 140℃ 时,用 N<sub>2</sub> 置换石英管中的空气,向石英管中注入少量 TMCS,反应 6h。文中如不特殊指明, SiO<sub>2</sub> 薄膜均指 TMCS 修饰后的薄膜。

### 1.2 测试方法

利用 NDJ-7 型旋转粘度计测量 SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度;用 SIEMENS D500 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 分析薄膜的晶态结构;用 Multimode Nanoscope E 扫描探针显微镜 (AFM) 表征薄膜的形貌;用 M-2000UI 宽光谱变角度椭偏仪测试 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度 *d* 与折射率 *n*,取波长 632.8nm 处的数值作为 *n* 值,并计算其密度、孔隙率与介电常数<sup>[5]</sup>。SiO<sub>2</sub> 薄膜的密度  $\rho = (n - 1)/0.202$ 、孔隙率  $p = 1 - \rho/\rho_{th}$  ( $\rho_{th}$  为致密 SiO<sub>2</sub> 的密度,  $\rho_{th} = 2.27\text{g/cm}^3$ )、介电常数  $k = 1 + 6.33(n - 1)$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的微观结构

SiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 表明其为无定形态。图 1 为 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 照片, SiO<sub>2</sub> 薄膜具有多孔网络结构,由 SiO<sub>2</sub> 基本粒子连结形成的团聚体延伸构成整个 SiO<sub>2</sub> 网络,薄膜表面非常均匀、平整,其 SiO<sub>2</sub> 基本粒子和孔隙的直径为 30 ~ 40nm,表面粗糙度 rms 为 4.3nm。

### 2.2 纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和介电常数

纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和介电常数等性能与其制备条件密切相关,温度、水与 TEOS 的摩尔比 *R*、溶剂 IPA 的用量、催化剂 NH<sub>4</sub>OH 的用量、SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度和旋转涂胶的速度等都对 SiO<sub>2</sub> 薄膜的性能有重要影响。因为在制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜时超净室的温度恒定,故温度的影响不作讨论。从 TEOS 的反应机制可知,*R* = 2 是其水解和缩聚反应进行完全的理论值,但由于反应过程中生成了中间产物,故 *R* = 2 时反应不完全。*R* 增大,有利于水解反应,产生高度支化结构,而低 *R* 值生成的凝胶具有低支化结构与较小的孔结构。实验中水与 TEOS 的比 *R* 确定为 4。

图 2 是 IPA 用量对纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和介电常数等的影响。随着 IPA 用量的增加, SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度几乎呈线性降低,当 IPA 用量从 3 增加至 12 时,薄膜的厚度从 908nm 降低至 309nm;因此,IPA 用量对 SiO<sub>2</sub> 薄膜厚度的影响明显,对 SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率、孔隙率和介电常数的影响不明显。薄膜的折射率为 1.16 ~ 1.19,孔隙率约为 60%,介电常数约为 2.1。通常认为增加 IPA 用量,降低了 TEOS 的浓度,将得到孔隙率更高的 SiO<sub>2</sub> 薄膜。但 IPA 用量增加的同时降低了 TEOS 的反应速度, SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度增大,使速度降低<sup>[6]</sup>,在旋转涂胶过程中低浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶的缩聚反应速度小于高浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶的反应速度,由低浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶制备的薄膜网络结构更加不完善,溶剂的挥发速度较大,故其折射率、孔隙率和介电常数与由高浓度 SiO<sub>2</sub> 溶胶制备的薄膜相当。因此不能简单地通过增加溶剂用量实现制备高孔隙率 SiO<sub>2</sub> 薄膜的目的。如果在薄膜制备过程中 IPA 不挥发,即使 IPA 用量为 3, SiO<sub>2</sub> 薄膜的理论孔隙率可达 95%,介电常数也只有 1.1。可见在旋转涂胶过程中尽管有 IPA 保护气氛,溶剂的挥发仍占主导地位。

因此控制 SiO<sub>2</sub> 薄膜制备过程中特别是旋转涂胶过程中溶剂的挥发是得到低介电常数薄膜的关键所在。

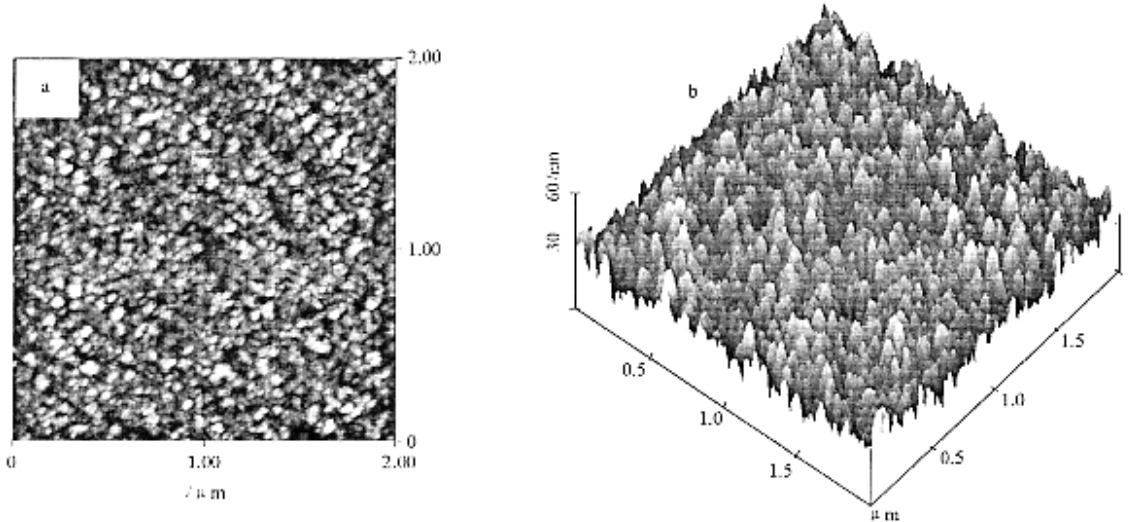
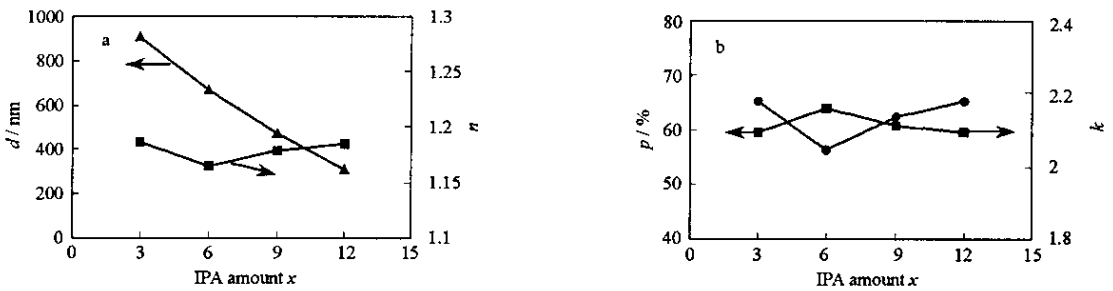


图1 纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 形貌

Fig.1 AFM images of nanoporous silica film (a) planar and (b) 3D



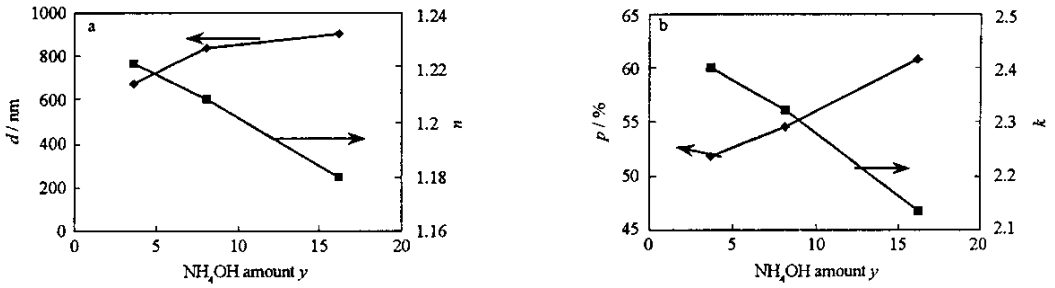
TEOS:IPA:H<sub>2</sub>O:HCl:NH<sub>4</sub>OH = 1 : x : 4 : 1.8 × 10<sup>-3</sup> : 16.2 × 10<sup>-3</sup> spin rate of 3000 r/min

图2 IPA用量对纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 (a) 厚度和折射率 (b) 孔隙率和介电常数的影响

Fig.2 The effect of IPA amount on (a) the thickness and refractive index, (b) porosity and dielectric constant of silica films

随着催化剂 NH<sub>4</sub>OH 用量的增加, TEOS 的缩聚反应速度增大, SiO<sub>2</sub> 溶胶粘度增大的速度加快<sup>[6]</sup>, 在旋转涂胶过程中因溶剂的部分挥发引起的 SiO<sub>2</sub> 溶胶的缩聚反应速度更快, 凝胶网络更加完善, 溶剂的挥发速度因此受限, 得到的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度较大, 孔隙率较高; 同时 TEOS 缩聚反应速度增大, 生成的 SiO<sub>2</sub> 溶胶支化度增加, 因此也更容易得到高孔隙率的 SiO<sub>2</sub> 薄膜。当 NH<sub>4</sub>OH 用量从 3.6 × 10<sup>-3</sup> 增加至 16.2 × 10<sup>-3</sup> 时, SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度从 676.2nm 增加至 897.8nm, 折射率从 1.221 降至 1.1797, 孔隙率由 50.8% 增加至 60.8%, 介电常数由 2.40 降至 2.13 (见图 3)。NH<sub>4</sub>OH 的用量也有上限, 当 NH<sub>4</sub>OH 用量增至 16.2 × 10<sup>-3</sup> 时, 在室温下 SiO<sub>2</sub> 溶胶的凝胶时间只有 20min; 当 NH<sub>4</sub>OH 用量进一步增加时, SiO<sub>2</sub> 溶胶甚至因反应过快出现沉淀, 而无法用于旋转涂胶制备薄膜。

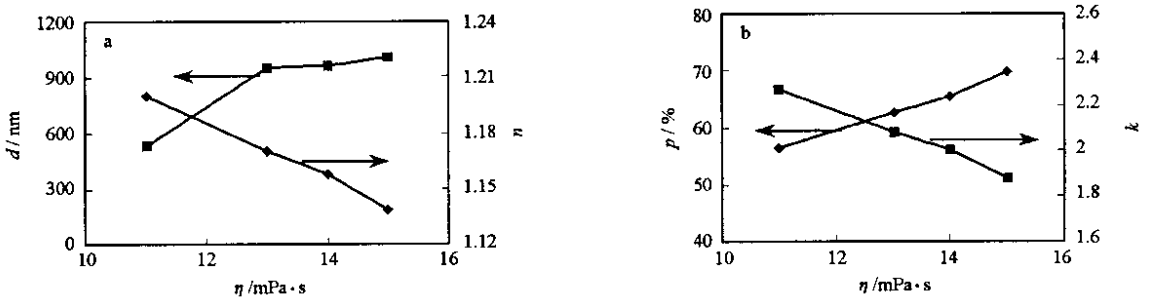
SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度对 SiO<sub>2</sub> 薄膜的表面均匀性、厚度、孔隙率和介电常数有重要影响, 适合旋转涂胶的 SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度范围是 9 ~ 15mPa·s<sup>[6]</sup>。随着 SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度增加, 溶胶内部的粘性力增大, 更容易得到较大厚度的 SiO<sub>2</sub> 薄膜; SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度增加, 表明 TEOS 的反应程度增大, SiO<sub>2</sub> 溶胶的网络结构更加完善, 在旋转涂胶过程中, 溶剂的挥发速度因此降低, 得到的薄膜具有较大的厚度和较低的折射率, 介电常数较低。当 SiO<sub>2</sub> 溶胶粘度由 11mPa·s 增大至 15mPa·s 时, SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度从 533.5nm 迅速增至 1012.4nm, 折射率由 1.2001 降至 1.188, 孔隙率由 56.4% 增加至 69.7%, 介电常数由 2.27 降至 1.88 (见图 4)。可见, SiO<sub>2</sub> 溶胶的粘度对 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和介电常数等的影响非常显著。



TEOS:IPA:H<sub>2</sub>O:HCl:NH<sub>4</sub>OH = 1:6:4:1.8 × 10<sup>-3</sup>: y × 10<sup>-3</sup>, spin rate of 3000r/min

图 3 NH<sub>4</sub>OH 用量对纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 (a) 厚度和折射率、(b) 孔隙率和介电常数的影响

Fig.3 The effect of NH<sub>4</sub>OH amount on (a) the thickness and refractive index, (b) porosity and dielectric constant of silica films.

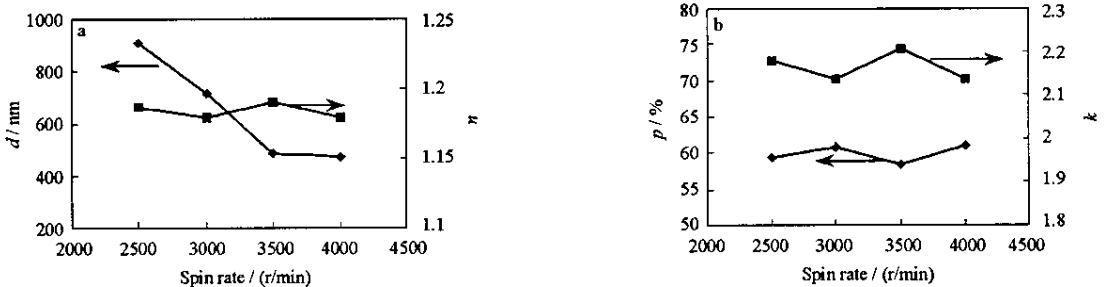


TEOS:IPA:H<sub>2</sub>O:HCl:NH<sub>4</sub>OH = 1:6:4:1.8 × 10<sup>-3</sup>: 16.2 × 10<sup>-3</sup>, spin rate of 3000r/min

图 4 SiO<sub>2</sub> 溶胶粘度对纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 (a) 厚度和折射率 (b) 孔隙率和介电常数的影响

Fig.4 The effect of SiO<sub>2</sub> sol viscosity on (a) the thickness and refractive index (b) porosity and dielectric constant of silica films

相同粘度的 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 随着旋转速度的增大, SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度降低, 折射率和孔隙率、介电常数变化不大 (见图 5)。SiO<sub>2</sub> 薄膜厚度的降低是离心力增大的结果。通常认为随着旋转速度的增大, 溶剂的挥发速度也增加, 得到的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的孔隙率将降低; 但由于 SiO<sub>2</sub> 溶胶的旋转涂胶是在 IPA 保护气氛中进行的, 因此 IPA 的挥发速度受到限制, 旋转速度增加, SiO<sub>2</sub> 薄膜的孔隙率并没有降低。



TEOS:IPA:H<sub>2</sub>O:HCl:NH<sub>4</sub>OH = 1:6:4:1.8 × 10<sup>-3</sup>: 16.2 × 10<sup>-3</sup>

图 5 旋转速度对纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 (a) 厚度和折射率、(b) 孔隙率和介电常数的影响

Fig.5 The effect of spin rate on (a) the thickness and refractive index (b) porosity and dielectric constant of silica films

综上所述, SiO<sub>2</sub> 溶胶的组成、结构和旋转涂胶参数对纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 薄膜的厚度和介电常数等起决定性作用, 能够限制旋转涂胶过程中 SiO<sub>2</sub> 溶胶内溶剂的挥发速度, 必然有利于提高 SiO<sub>2</sub> 薄膜的孔隙率和降低其介电常数。

而采用分段限制内迭代步数方法。对于限定内迭代步数方法,当给定内迭代次数较少时,内迭代收敛精度不够;当给定内迭代次数较多时,在很大一部分计算区域造成浪费。综合考虑计算时间精度和计算效率,建议在平均攻角附近给定较少的迭代步数,而在角速度为零附近给定较多的迭代步数。

## 4 结 论

(1)在空间三阶精度守恒变量型 WNNND 格式基础上应用双时间步隐式方法求解了 NACA0012 翼型跨声速俯仰强迫振荡流场,计算结果与实验值和参考数值结果吻合较好;

(2)内迭代收敛判据的取法对计算结果有明显影响,因此在非定常问题的求解过程中选取一个适中的收敛判据是非常重要的;

(3)物理时间间隔影响计算精度,不易取得过大,要保证每周期内至少分布 200 个物理时间步长;

(4)对双时间隐式方法,在内迭代中尽可能使用设定内迭代收敛判据的方法,对于采用强制限定内迭代步数的方法,建议分段限定内迭代步数,在最大振幅附近增加内迭代步数,这样才能在保证计算时间精度的前提下提高计算效率。

## 参 考 文 献 :

- [1] Jameson A. Time Dependent Calculations Using Multigrid with Application to Unsteady Flows past Airfoils and Wings[R]. AIAA-91-1596, 1991.
- [2] 刘伟,赵海洋,谢昱飞. 三阶 WNNND 格式的构造及在复杂流动中的应用[J]. 应用数学和力学, 2005, 26(32): 32-39.
- [3] 沈清. 一种高精度、高分辨率激波捕捉的迎风型 NND 格式[A]. 第七届全国计算流体力学会议文集[C], 1994.
- [4] Liu X D, Osher S, Chan T. Weighted Essential Non-oscillatory Schemes[J]. Journal of Computational Physics, 1994, 115: 217-237.
- [5] Jiang G S, Shu C W. Efficient Implementation of Weighted ENO Schemes[J]. Journal of Computational Physics, 1996, 126: 202-228.
- [6] 刘伟. 细长机翼摇滚机理的非线性动力学分析及数值模拟方法研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2004.
- [7] 袁先旭. 非定常流动数值模拟及飞行器动态特性分析研究[D]. 中国空气动力研究与发展中心, 2002.
- [8] Landon R H. NACA0012 Oscillating and Transient Pitching, Compendium of Unsteady Aerodynamic Measurements, Data Set3[R]. AGARD Report R2702, 1982.
- [9] Batina J T. Unsteady Euler Airfoil Solutions Using Unstructured Dynamic Meshes[R]. AIAA-89-0115, 1989.
- [10] 郭正. 包含运动边界的多体非定常流场数值模拟方法研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2002.
- [11] 宋文萍, 杨永, 乔志德. 用双时间推进法求解非定常 N-S 方程的有关问题讨论[J]. 西北工业大学学报, 2000(3).

(上接第 19 页)

## 3 结 论

以 TEOS 为先驱体,采用酸/碱两步溶胶-凝胶法,结合旋转涂胶和超临界干燥、疏水修饰等工艺在硅片上制备了均匀平整、无微裂纹的纳米多孔  $\text{SiO}_2$  薄膜,该  $\text{SiO}_2$  薄膜为无定形态,具有多孔网络结构,其  $\text{SiO}_2$  基本粒子和孔隙的直径为 30~40nm,表面粗糙度为 4.3nm。 $\text{SiO}_2$  薄膜的厚度随 IPA 用量的减少、 $\text{NH}_4\text{OH}$  用量的增加、 $\text{SiO}_2$  溶胶粘度的增大和旋转涂胶速度的降低而增大; $\text{SiO}_2$  薄膜的介电常数随  $\text{NH}_4\text{OH}$  用量和  $\text{SiO}_2$  溶胶粘度的增加而降低,IPA 用量和旋转速度对  $\text{SiO}_2$  薄膜的介电常数影响较小。限制旋转涂胶过程中的溶剂挥发是制备高孔隙率、低介电常数  $\text{SiO}_2$  薄膜的关键。

## 参 考 文 献 :

- [1] Hurbesh L W, Peco J F. Thin Aerogel Films for Optical, Thermal, Acoustic and Electronic Applications[J]. J. Non-Cryst. Solids, 1995, 188: 46-53.
- [2] Lee W W, Ho P S. Low-dielectric-constant Materials for ULSI Interlayer-dielectric Applications[J]. MRS Bulletin, 1997, 22(10): 19-23.
- [3] Hyun S H, Kim J J, Park H H. Synthesis and Characterization of Low-dielectric Aerogel Films[J]. J. Am. Cera. Soc., 2000, 83(3): 533-540.
- [4] Jain A, Rogojevic S, Ponoth S, et al. Porous Silica Materials as Low-k Dielectrics for Electronic and Optical Interconnects[J]. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 513-522.
- [5] Jo M H, Park H H, Kim D J, et al.  $\text{SiO}_2$  Aerogel Film as a Novel Intermetal Dielectric[J]. J. Appl. Phys., 1997, 82(3): 1299-1304.
- [6] 王娟,张长瑞,冯坚. 溶胶-凝胶法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶薄膜溶胶粘度的研究[J]. 国防科技大学学报, 2003, 25(6): 30-34.

