

SiC 膜对 ZGO 膜耐腐蚀性能的研究

姬杨玲, 庄大明, 张 弓

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)

摘 要: 利用中频磁控溅射方法, 采用氧化锌镓(ZGO(97.5 %ZnO+2.5 %Ga₂O₃))陶瓷靶材和SiC陶瓷靶材, 制备了ZGO和SiC/ZGO复合薄膜。考察了制备SiC膜时的沉积时间、氩气压强、基底温度对其耐腐蚀保护性能的影响, 同时考察了SiC薄膜对ZGO薄膜功能特性的影响。试验结果表明, 提高溅射气体的压力可以增强SiC膜对ZGO薄膜的耐腐蚀保护作用, 提高基底温度对提高SiC/ZGO的耐腐蚀性能的效果显著, SiC薄膜的存在对ZGO的红外反射性能有增强作用。基底温度260℃, 沉积SiC膜160 s能对ZGO膜起到防腐保护作用。

关键词: 氧化锌镓薄膜; SiC 薄膜; 磁控溅射; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)02-0021-04

A Study on the Corrosion Resistance Properties of SiC/ZGO Films to ZGO Film

Ji Yang-ling, Zhuang Da-Ming, Zhang Gong

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: ZGO and SiC/ZGO films were prepared by mid-frequency AC magnetron sputtering technique using ZGO (97.5%ZnO+2.5% Ga₂O₃) ceramic and SiC targets. The effects of deposition time, Ar pressure and substrate temperature for SiC growing on corrosion resistance of SiC/ZGO films were examined. The influences of SiC on the functional properties of ZGO were observed as well. The results showed that the increase of Ar pressure can enhance the corrosion-resistance of SiC films to ZGO film. The protection effect of SiC/ZGO was obviously promoted by increasing substrate temperature. SiC played a favorable effect for enhancing the infrared reflectivity of ZGO film. The SiC film showed the anti-corrosion performance to the ZGO film when the matrix temperature was 260℃ and the deposition time was 160 s.

Key words: ZGO film; SiC film; magnetron sputtering; corrosion resistance; infrared reflection

0 引 言

氧化锌铝(ZAO)^[1-4]、氧化锌镓(ZGO)^[5,6]、氧化锌硼(ZBO)薄膜都是以ZnO为基的掺杂金属氧化物功能薄膜。它们不仅具有很高的电导率和可见光透过率,而且还具有很好的红外反射性能。因此,具有广阔的应用前景,可以作为透明电极应用于多种类型的太阳能电池和平板显示器件领域,也可以作为红外反射薄膜应用于汽车风挡玻璃和建筑玻璃以及其它许多领域。与氧化铟锡(ITO)^[7-10]薄膜相比,掺杂氧化锌薄膜具有制备工艺、光电学性能以及价格上的优势。然而由于ZGO、ZAO、ZBO的耐腐蚀性能差,尤其对于在工作状态时暴露于空气或器件制备过程中受工艺的影响往往不能

满足要求,使其应用就受到了许多限制。此外,暴露于空气的功能薄膜还不可避免的受到机械(摩擦磨损)作用。化学和机械的作用将导致功能薄膜电学光学等性能的退化乃至消失。实际上SiC、Al₂O₃等陶瓷薄膜兼具很高的化学稳定性和耐磨性。若在掺杂氧化锌薄膜上再沉积一层连续的耐蚀耐磨保护层,形成复合薄膜,则可能使复合薄膜既保持功能薄膜的功能特性,又使表面具有化学稳定性和耐磨性。这样的材料设计思路对于功能薄膜具有普遍意义。

文中制备了SiC/ZGO复合薄膜,研究了SiC薄膜制备工艺参数对ZGO薄膜的腐蚀保护作用的影响。通过对SiC薄膜的表面形貌观测分析了SiC耐腐蚀保护作用的原因。

1 试验方法

收稿日期: 2006-03-22; 修回日期: 2006-03-23

作者简介: 姬杨玲(1979-),女(汉),河南焦作人,硕士生。

ZGO、SiC 薄膜的制备均采用中频交流磁控溅射系统,磁控靶的有效面积为 120 mm×250 mm。

复合膜的制备:首先使用 ZGO 陶瓷靶材在基片上沉积一层 ZGO 红外反射薄膜。溅射时使用的工作气体为 99.99 %的高纯氩气;在沉积 SiC 薄膜

前,首先在 ZGO 薄膜两端约两厘米处用铝箔制作掩模留作腐蚀前后测试 ZGO 导电性的电极,溅射 SiC 薄膜所用工作气体为 99.99 %的高纯氩气,靶材是 SiC 陶瓷靶。图 1 为 SiC/ZGO 复合薄膜的示意图。

腐蚀试验采用 2 %的 HCl 溶液作为腐蚀剂。为

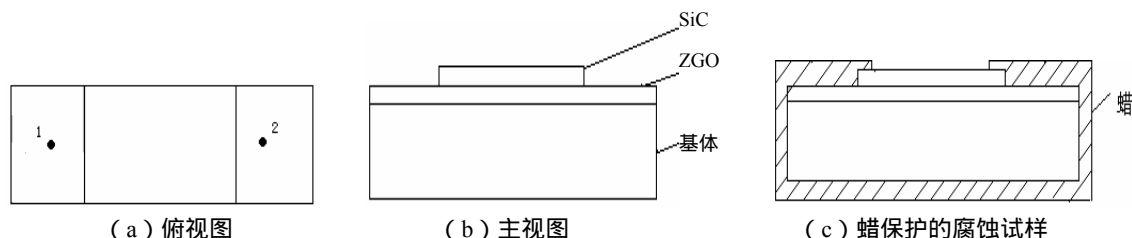


图 1 SiC/ZGO 复合薄膜的示意图

Fig.1 Sketch of SiC/ZGO films (a) planform (b) front view (c) waxed sample for corrosion test

了避免盐酸溶液从试样四周的侧面渗透腐蚀 ZGO,因此在腐蚀之前,按图 1(c)所示的方式在复合薄膜试样的周围包上一薄层蜡。然后将试样在 2 %的盐酸溶液中浸泡 3 min,结束后去蜡。通过对比腐蚀前后图 1(a)中 1, 2 两点间的电阻变化来评价 SiC 的耐腐蚀性能。

基体试样有两种:普通载波片和单晶硅片。分别用做腐蚀试验和薄膜形貌和结构测试分析。载波片的尺寸为 25.4 mm×76.2 mm,硅片尺寸为 2 mm×2 mm。试样在镀膜前使用 SSC22 型超声波清洗机加丙酮清洗,后再用去离子水漂洗烘干。

采用 L116B 型椭圆仪测试薄膜的厚度。采用 Leo1530 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察薄膜表面形貌。

2 SiC/ZGO 复合薄膜的制备工艺参数

为考察 SiC 薄膜对 ZGO 薄膜耐腐蚀保护作用,所有 ZGO 的制备工艺固定不变,具体制备参数如表 1 所示。

表 1 溅射沉积 ZGO 薄膜所用的工艺参数

Table 1 Technological parameters of ZGO film prepared by magnetron sputtering

本底真空/Pa	Ar 溅射气压/Pa	溅射电流/A	基体温度/°C	溅射时间/min
3.0×10^{-3}	5.0×10^{-1}	2.0	250	10

在制备 SiC 薄膜时,分别变化薄膜厚度(以沉

积时间表示)、氩气压强和基体温度这 3 个对薄膜致密性影响较大的工艺因素的参数。相对固定的工艺参数包括本底真空 3.0×10^{-3} Pa,溅射电流为 0.5 A。

3 SiC/ZGO 复合薄膜的耐腐蚀性能

3.1 SiC 膜厚的影响

利用 SiC 靶材在 ZGO 薄膜上制备不同厚度的 SiC 薄膜。在本底真空为 3.0×10^{-3} Pa, Ar 溅射气压 0.8 Pa, 溅射电流为 0.5 A, 基体不加热的条件下,制备了不同厚度的 4 种试样,它们的沉积时间分别为 120、160、200 和 240 s。经测试所制备的 SiC/ZGO 复合试样的 SiC 薄膜表面已不导电,说明 SiC 溅射时间为 120 s 时,就可以形成连续的 SiC 薄膜。分别将不同 SiC 厚度的复合薄膜,放入 2 %的 HCl 溶液中,时间 3 min,腐蚀前后 ZGO 的电阻变化如表 2 所示。

表 2 腐蚀前后 ZGO 薄膜电阻的变化(Ar 溅射气压 0.8 Pa)
Table 2 Variation of ZGO resistance before and after corrosion (Sputtering pressure 0.8 Pa)

SiC 的沉积时间/s	120	160	200	240
腐蚀前 ZGO 的电阻/ Ω	54	54	54	54
腐蚀后 ZGO 的电阻/ Ω	∞	∞	73	54

由表 2 知:当 SiC 沉积时间为 120 s 和 160 s 时, ZGO 薄膜的电阻为 ∞ ,说明 ZGO 已经被腐蚀掉了, SiC 膜没能很好的保护 ZGO 薄膜不受腐蚀。SiC 膜沉积时间为 200 s 时, ZGO 薄膜电阻增大了

19 Ω , 说明 SiC 对 ZGO 薄膜已经有一定程度的保护作用,但仍出现腐蚀,ZGO 尚不能得到完全保护。当 SiC 沉积时间为 240 s 时,ZGO 薄膜的电阻没有发生变化, SiC 起到了很好的防腐蚀保护作用。腐蚀结果显示,上述结果可能与薄膜生长的特性有关:对于一定厚度的薄膜,往往呈现柱状晶粒生长,会形成沿柱状晶界的细小孔隙,甚至形成贯通整个薄膜厚度的针状孔隙。所发生 ZGO 薄膜的腐蚀应该与 SiC 薄膜中存在的孔隙有关。腐蚀液会通过这些孔隙到达 ZGO 薄膜,进而腐蚀 ZGO。因此这些孔隙的状态,包括孔隙多少、大小以及是否贯通将直接影响 SiC 对 ZGO 的保护作用。随着沉积时间的增加,贯通的细孔逐渐减少,当沉积时间为 240 s 的时 SiC 薄膜中贯通的细孔状结构消失, SiC 得以有效地保护 ZGO 薄膜不受盐酸的腐蚀。

3.2 氩气压强的影响

其他制备工艺参数不变,将沉积 SiC 薄膜时的氩气压强增加到 1.2 Pa,制备了 SiC 沉积时间分别为 160、200 和 240 s 的 3 种 SiC/ZGO 复合薄膜。SiC/ZGO 复合薄膜在 2 % 的 HCl 溶液中浸泡 3 min 后,ZGO 薄膜的电阻变化如表 3 所示。

表 3 腐蚀前后 ZGO 薄膜电阻的变化 (Ar 溅射气压 1.2 Pa)
Table 3 Variation of ZGO resistance before and after corrosion (Sputtering pressure 1.2 Pa)

SiC 的沉积时间/s	160	200	240
腐蚀前 ZGO 的电阻/ Ω	54	54	54
腐蚀后 ZGO 的电阻/ Ω	80	59	54

对比表 3 和表 2 中的数据,可知:对于同样为 160 s 时 SiC 薄膜,当溅射气体压力为 1.2 Pa 时,虽然出现 ZGO 电阻增值,但与在 0.8 Pa 条件下制备的薄膜相比,其耐腐蚀性有明显提高。对于沉积时间为 200 s 的试样,也有同样的变化规律。这是由于溅射气压提高,真空腔内的 Ar 气分子自由程变小,溅射出来的粒子在渡越过程中,与气体分子发生碰撞的几率增加,会以各种角度到达基体表面,在一定程度上会抑制薄膜的柱状生长的倾向,从而减少贯通细孔。结果显示,增加氩气溅射压强,可以在一定程度上改善 SiC/ZGO 复合薄膜的耐腐蚀性能。

3.3 温度的影响

为了考察基体温度对 SiC 薄膜耐腐蚀性能的影响,在其他条件保持与前述薄膜相同的条件下,将基体温度提高到 260 $^{\circ}\text{C}$,分别制备了出一组不同厚度的 SiC 薄膜,其沉积时间分别为 160、200、240 s。这样得到的 3 种 SiC/ZGO 复合薄膜的腐蚀性能如表 4 所示。

表 4 腐蚀前后 ZGO 薄膜电阻的变化 (基体温度 260 $^{\circ}\text{C}$)
Table 4 Variation of ZGO resistance before and after corrosion (Substrate temperature 260 $^{\circ}\text{C}$)

SiC 的沉积时间/s	160	200	240
腐蚀前 ZGO 的电阻/ Ω	54	54	54
腐蚀后 ZGO 的电阻/ Ω	54	54	54

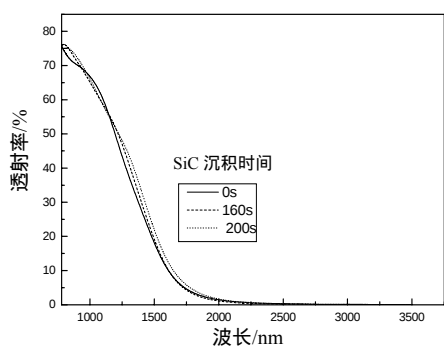
表 4 中的结果显示:提高基体温度后, SiC 沉积时间为 160、200 和 240 s 的复合薄膜经过 2 % 的 HCl 溶液腐蚀 3 min 后 ZGO 薄膜的电阻均没有发生变化,说明 ZGO 已经受到 SiC 薄膜的完全保护。SiC 起到了很好的防腐蚀保护作用。在较低的基体温度下,到达基体表面的原子能量低、迁移性差,薄膜生长缺陷较多,容易形成孔隙。基体温度提高,到达基体表面的原子能量增大、迁移性增加,形成的 SiC 薄膜均匀,相应地孔隙大大的减少,容易获得比较致密的薄膜。所以增加基体温度后制备的 SiC 薄膜沉积时间为 160 s 时在腐蚀环境中就能够很好的保护 ZGO 薄膜。

此外,采用 SEM 对不同条件下制备的 SiC 薄膜的表面形貌进行了观察,发现试样表面均很均匀致密。这也进一步说明了上述关于细小孔隙的推测的正确性,或说明甚至晶界的状态决定着耐腐蚀性。工艺参数则是通过影响细小孔隙和晶界状态而影响腐蚀性能。

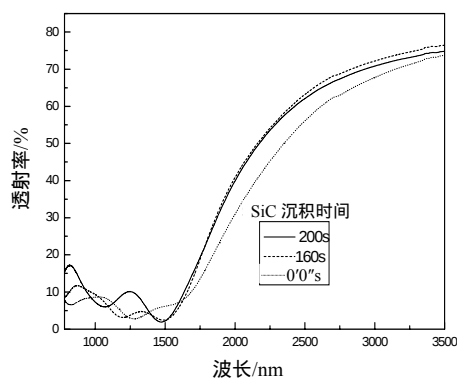
4 SiC 薄膜对 ZGO 薄膜的红外性能的影响

ZGO 薄膜具有很好的红外反射性能,耐腐蚀保护 SiC 薄膜的存在不应该损 ZGO 其功能特性。为了确定 SiC 透明薄膜对 ZGO 薄膜的红外性能的影响,测试了 ZGO 薄膜以及两种在其上沉积了 SiC 薄膜的 SiC/ZGO 复合薄膜的红外特性,其中 SiC 沉积时间分别为 160 s 和 200 s。采用红外光谱仪对复合薄膜的红外透射率进行测试,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, SiC 沉积时间分别为 160 s 和 200 s 时,复合薄膜的红外透射曲线和 ZGO 的红外透射

曲线几乎是重合的,也就是说 SiC 不仅起到了保护 ZGO、增强抗腐蚀能力的作用,而且 SiC 还有增强 ZGO 的红外反射的作用。并且对 ZGO 的红外透射性能没有明显影响。



(a) 透射率



(b) 反射率

图2 ZGO 和 SiC/ZGO 复合薄膜红外透射率和反射率

Fig.2 Transmittance and reflection of ZGO and SiC/ZGO films

5 结 论

(1) 增加氩气压强有利于改善 SiC 薄膜的耐腐蚀保护性能。

(2) 提高制备 SiC 薄膜的基体温度,能显著提高 SiC 薄膜的耐腐蚀保护性能。在基底温度为 260 ,沉积时间为 160 s 条件下制备 SiC 薄膜就能完全保护 ZGO 薄膜不受腐蚀。

(3) SiC 薄膜对 ZGO 的红外反射性能有增强的作用,而对 ZGO 的红外透射性能没有明显影响。

参考文献:

[1] Chen M, Pei Z L, Sun C, et al. ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 85(2-3):

212-217.

- [2] Fu En-Gang, Zhuang Da-Ming, Zhang Gong, et al. Substrate temperature dependence of the properties of ZAO thin films deposited by magnetron sputtering [J]. Applied Surface Science, 2003, 217(1-4):88-94.
- [3] Fu En-Gang, Zhuang Da-Ming, Zhang Gong, et al. Properties of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Microelectronics Journal, 2004, 35(4):383-387.
- [4] May Christian, Menner Richard, Strümpfel Johannes, et al. Deposition of TCO films by reactive magnetron sputtering from metallic Zn:Al alloy targets [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169-170: 512-516.
- [5] 赵方红, 庄大明, 张弓, 等. 功率密度对中频磁控溅射制备的氧化锌镓薄膜性能的影响 [J]. 真空科学与技术, 2005,25(3):222-237.
- [6] 余旭许, 马瑾, 计峰, 等. 射频磁控溅射制备 ZnO:Ga 透明导电膜及特性 [J]. 半导体学报, 2005, 26(2):314-318.
- [7] Lokhande B J, Patil P S, Uplane M D. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique [J]. Thin Solid Film, 2001, 302-303:59-63.
- [8] Alam M J, Cameron D C. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process [J].Thin Solid Film, 2000, 377-378:455-459.
- [9] Park J Y, Kim H S, Lee D H.et al. A study on the etch characteristics of ITO thin film using inductively coupled plasmas [J]. Surface and Coatings Technology, 2000,131(1-3):247-251.
- [10] Wang Zhongchun, Hu Xingfang. Structural and electrochemical characterization of 'open- structured' ITO films [J]. Thin Solid Film, 2001, 392 (1):22-28.

作者地址: 北京清华大学机械系 100084

Tel: (010)62789338

E-mail: jyl03@mails.tsinghua.edu.cn