

各种氧化硅相在薄膜中的性质

摘要 本文综述了各种氧化硅相在薄膜中的性质,同时较充分地讨论SiO和Si₂O₃膜的性质与化学和结构变化的关系。

1. 历史发展

SiO₂ 由于其突出的介质特性及其在光学和电子技术上稳定性而经常被采用。因此在发展薄膜技术时依靠这种材料是显而易见的。

在第二次世界大战期间内已经以工业规模的化学方法(从溶液中沉积胶体硅酸液)有所应用^[1]。在真空蒸发时当然必须首先采取恰当的途径,因为在直接加热的蒸发源内(四十年代初才有的)二氧化硅会还原为一氧化硅^[2-4]。因此人们因势利导直接蒸发二氧化硅,这就是加热Si和SiO₂混合物或从所谓“固体SiO”出发,这是通过Si和SiO₂混合物升华而得到的^[2-4]。

面的精度和困难,诸如各种检测方法的调整与公差,也许能举行一次座谈会。因此我必须请求大家原谅,当我未谈到一些很重要的检测方法的时候,如Burch〔文献11〕的散射光干涉方法、平面反射镜的检测。还应当提一下,目前卡尔·蔡司所用的检测方法是同行许多合作者的集体的成果。(以下为分工情况,从略)

参考文献

- 1 J. B. Saunders, J. of Research of the NBS 1961, 65B, 239
- 2 M. V. R. K. Murty, Appl. Opt., 1964, 3(7), 853
- 3 W. J. Bates, Proc. Phys. Soc., 1946, 59, 940
- 4 A. Offener, Appl. Opt., 1963, 2, 153

这样制备出来的膜是硬的和牢固的,同时也很适用于作保护膜和复制(Replika)膜^[4]。它们也可作为电绝缘膜^[6],作为红外区介电膜^[6]并可用作所谓陶瓷金属(Cerm-et)一膜的垫入介质^[7, 8]。

在550毫微米之下的强吸收^[9]和折射率为1.8—2.0^[7]使其在光学多层膜系中不能使用。较高的损耗因数妨碍其用作聚缩介质^[6]。

通过附加退火或在提高剩余气体压强下蒸发可以得到一些改进,但不够用^[4, 9]。在五十年初 Auwarter 发明的反应蒸发的方法才获得决定性的补救^[10]。这就是在10⁻⁴ 托氧气中蒸发低氧化物(在我们的情况下是一氧化硅)。通过正确选择参数,即使在较高压

- 5 F. J. Green, K. G. Burch, Meeting of the Institute of Physics, London, 1971
 - 6 J. H. Hindle, Monthly Notices of the RAS, 1931, 91, 592
 - 7 J. D. Lytle, Appl. Opt., 1970, 9(11), 2497
 - 8 Wetthauer, Brodhun, Ztschr. f. Instr. Kunde, 1920, 40, 96
 - 9 Espiard, Favre, Nouv. Rev. d'Opt., 1970, 1(6), 395
 - 10 G. Schwesinger, Optik 1972, 34, 553
 - 11 J. M. Burch, Nature, 1953, 171, 889
- 译自:“über Methoden zur Prüfung astronomischer Optik” von C. Kühne
CARL ZEISS, Oberkochen

大舟 译 潘君华 校

强下不仅将获得硬的和牢固的，而且也是充分氧化的薄膜。通过这些方法可见区吸收大为消除，而折射率降低到1.55。因此应用这些膜（用于组合的多层膜系）是可能的。这意味着薄膜光学应用中的一种技术突破^[11]。

Cremer, Krausu 和 Ritter 的深入研究指出，在用总的组成成份 $\text{SiO}_{1.5}$ 膜时已经达到这种改进。因此常称这些膜为 Si_2O_3 膜。 Si_2O_3 膜也将用于电子技术，因为损耗因数能降到2—0.1%^[11]。

在六十年代初，由于有效的电子射线蒸发源的发展， SiO_2 没有还原便直接蒸发是

可能的^[11]。在这时候也发展了高效率的与高频溅射用的设备，藉此便能制备出高质量的 SiO_2 膜^[16, 18]。因此今天部分地采用纯的 SiO_2 膜代替了 SiO 和 Si_2 膜。

在这种简短回顾之后应当叙述各个氧化硅相位在薄膜中的特性并将其互相作比较。

2. 各种氧化硅相的性质

图1*给出关于主要性质的一览表。数值是从各种刊物取下并可为代表的平均值。最右面上记录石英玻璃数值作比较。

表1* 各个氧化硅相的性质 (S = 膜, M = 坚实的材料)

性 质	$\text{SiO}(S)$	$\text{Si}_2\text{O}_3(S)$	$\text{SiO}_2(S)$	$\text{SiO}_2(M)$ 石英玻璃
折射率 n 大约为 550毫微米	1.8—2.0	1.55	1.46	1.46
吸收谱带为 λ (μ 单位)	<0.55	<0.3	<0.2	<0.2
ϵ 损耗因数	5—9	3—5	3.8—3.9	3.8
δ (欧姆厘米)	2—15	2—0.1	0.1—0.06	0.02
介电强度伏/厘米	10^7 — 10^{12}	10^{12} — 10^{16}	10^{17}	10^{17}
	$2 \cdot 10^9$ — $5 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$ — $5 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$ — 10^7	$8 \cdot 10^8$

* 原文图1改为表1，故译文缺图1。

人们看到， SiO_2 膜正好接近于石英玻璃。微小偏差主要与膜的多孔性有关系。在电子射线蒸发时只有在提高基底温度 ($T > 200^\circ\text{C}$) 下才得到很密的膜。Hacman 对用电子射线在超高真空中蒸发的 SiO_2 —膜的测定证实，在基底温度大约为 50°C 时紧密的程度为95%，而在基底温度为 250°C 时紧密的程度为98.7%^[17]。在反应溅射时也推荐提高基底温度以消除膜的多孔性^[18]。通过高频溅射将能制备出很紧密的 SiO_2 膜^[16]。

Si_2O_3 以及特别是 SiO —膜在其性质方面逐渐与石英玻璃不相符。这里只有 SiO 的介电常数有所提高，而这是用高损耗因数换来的。以后可根据结构模型试行论证。

此外引人注意到，数据显示出很大。图2

作为例子示出从各种文献取下的与蒸发速率有关的 SiO 膜的介电常数和损耗因数的数

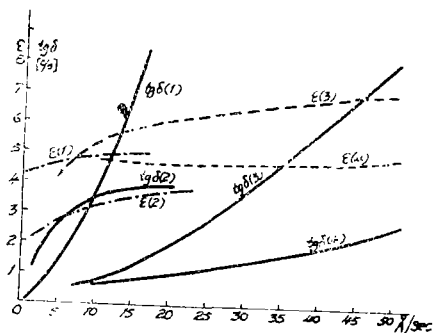


图2 按 Zinsmeister^[19] 各个作者作的 SiO 膜的介电常数 ϵ 和损耗因数 $\text{tg}\delta$

* 原文图1改为表1

值^[10]。特别在 SiO 膜的情况下互有出入是与两种原因有关系：

1. 膜成分的变更。
2. 膜的结构变化

1. 在凝结时 SiO 容易氧化,如存在适当的物质,特别是氧和水蒸汽的时候。仅有少数的文献资料有把握地提及 SiO 的准确成份。在许多情况下存在着介于 SiO_{1.0}-SiO_{1.3} 之间不固定成份的膜。对纯的 SiO-膜来说一般总是可认为数据与 SiO₂ 有较大偏差,例如 $\eta = 2.0$, $\varepsilon = 9$, $e = 10^7$ 。

在熟知的反应蒸发时氧化作用很快提高到大约 SiO_{1.5} = Si₂O₃。因为 Si₂O₃-膜在很大程度上已相当于 SiO₂ 膜 (而不是可能认为从 SiO 到 SiO₂ 是一种线性变化),所以 SiO 的数据变化到石英玻璃的数据,主要完成于 SiO-Si₂O₃ 的阶段。这就容易理解为什么各方数据出入较大的原因。在认识了氧化作用率对膜特性的重要性之后,人们便去研究许许多多与氧化作用有关系的特性。在部分情况下所取参数不是膜本身的氧化作用率,而是确定它在凝结面上的 O₂/SiO 碰撞数。

图 3 示出根据 Cremer, Kraus 和 Ritter^[12] 所确定的与成分有关的消光系数。在比例 SiO_{1.5} 达到时实际上吸收已经消失的事实可以认为有一个 Si₂O₃ 相。

图 4 按 Anastasio^[20] 给出当提高碰撞数比例时 ε 从 9 减少到 3。碰撞数比例相当于 SiO 到 Si₂O₃。

图 5 示出(同一作者)在 SiO_{1.0}-SiO_{1.2} 范围内把损耗因数从 16% 减到 2%。图 6 (从 Poat 一篇文献取下来的) 给出相当于接下去的 SiO_{1.3}-SiO_{1.7} 的高碰撞数比例 (如从 2% 减到 0.2%)。所示出的再上升是由于疏松膜中有水蒸汽结合进去 (很高的碰撞数比例) 的原故。

在图 7 上根据 Priest, Caswell 与 Budo^[22] 的测量绘出膜上能力对氧气部分压力的关系。人们觉察到随着氧气部分压力的

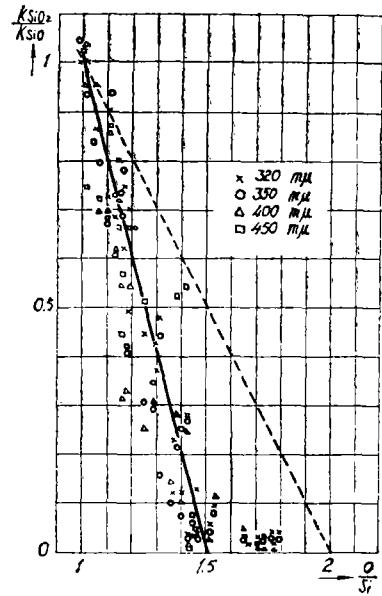


图 3 根据 Cremer, Kraus 与 Ritter^[12] 使视 O/Si 系数而定的 SiO₂-膜的相对消光常数与 O/Si = 1 消光常数有关系。

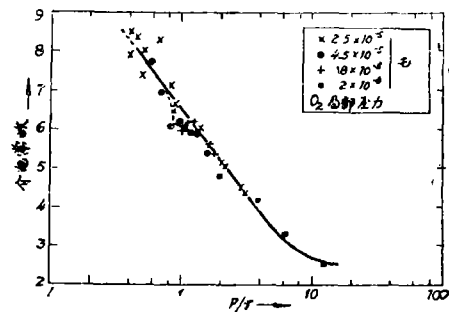


图 4 根据 Anastasio^[20] 在蒸发时 ε 与碰撞数比例 p/r ($p = O_2$, $r = SiO$) 之间关系

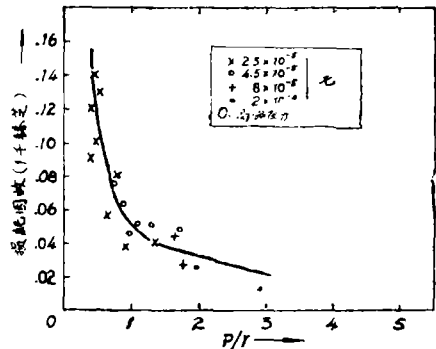


图 5 根据 Anastasio^[20] 蒸发时损耗因数与碰撞数比例 p/r ($p = O_2$, $r = SiO$) 之间关系。

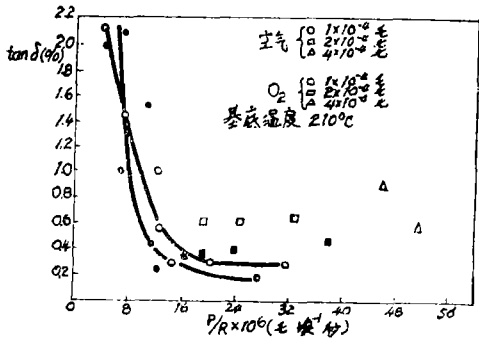


图6 根据 Poat⁽²¹⁾ 在蒸发时损耗因子与碰撞数比例 P/R ($P = O_2$ —压力(托), $R = SiO$ (埃/秒))

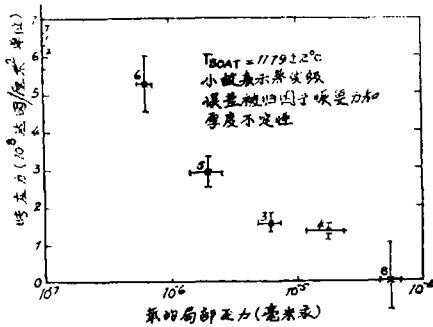


图7 与按 Priest, Caswell 与 Budo⁽²²⁾ 蒸发时 O_2 —局部压力有关的膜应力提高(也就是提高氧化程度)拉伸应力减小。

这些例子应当证明膜的性质与氧化程度的相关性。

2. 化学总成分不变而结构变化的 SiO 和 Si_2O_3 膜的性质研究较少也不大为人所知。这些结构变化大多是由退火或紫外线照射而产生的。

Cremer 和 Pulker⁽²³⁾ 论述由于在惰性大气中或真空中 $300^\circ C$ 退火, 不改变膜的总成分下 SiO 膜的光吸收减少的问题。直到此时始终只观察与 SiO —膜氧化有关的吸收减少。

图8绘出, 温度处理前后在氧气退火(氧化作用)时和真空退火(无氧化作用)时透射性曲线。在高温的基片上蒸发时出现类似在真空退火时的效应。

Garski⁽²⁴⁾ 对 SiO_x —($x = 1.0 \sim 1.2$) 膜

详细地研究其在红外光谱区的变化, 这些变化是在 350° 和 $600^\circ C$ 长时间退火而总成分无基本变化下发生的。变化很大, 以后再讨论。

如在很高温度下进行惰性气体中退火 ($700^\circ - 900^\circ C$) 则 SiO —膜产生强烈的吸收增高以及折射率提高。这是 Hass⁽⁴¹⁾, Hass, Salzberg 与 Nishimura 等⁽²⁵⁾ 介绍的。

Bradford 和 Hass⁽²⁶⁾, Bradford, Hass, McFarland 和 Ritter⁽²⁷⁾ 以及以后的 Mickelsen⁽²⁸⁾, Johnson⁽²⁹⁾ 观测到在用紫外线辐射照射时 Si_2O_3 膜的紫外吸收减少。紫外线吸收的大部分将不致造成膜氧化的同时而被消除。Mickelsen 发觉到紫外照射使损耗因数从 0.4% 降到 0.15%。这种效应只有详细讨论膜的结构才能理解。

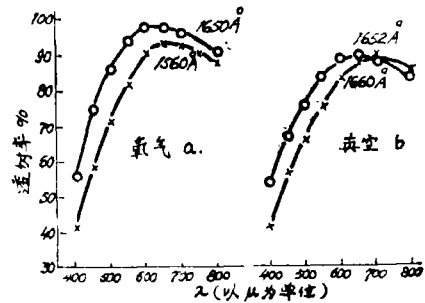


图8 与按 Cremer 和 Pulker⁽²³⁾ 的波长有关的 SiO —膜(在氧气中与在真空中 $300^\circ C$ (退火(x)之前与(o)之后)透射率 a. 在 O_2 气中退火 b. 在真空中退火在两次试验时膜厚几乎一样

3. SiO 与 Si_2O_3 的结构模型的讨论

到目前为止仅以气态保证化合物 SiO 的存在⁽³⁰⁻³²⁾。

SiO 固相(大块的或作为薄膜)是 x 射线非晶形的。 $d = 3.6 \text{ \AA}$ 的漫射衍射圈将作为特性示出⁽²⁻⁴⁾。在较高温凝结时 ($> 800^\circ C$) 或以后加热至 $700^\circ C$ 以上时出现非晶形 Si 和 SiO_2 。在高温退火 ($> 900^\circ C$) 时则衍射图表

示晶态的Si和石英玻璃^[41]或在1100℃以上出现白硅石^[83]。这种强烈的不相称说明 Hass 与其它作者求得的吸收值和折射值的增加。它单义地归究于硅沉淀。在950℃被沉淀的硅晶体直径为40~50 Å^[83]。从 SiO—冷凝器中得到1000埃~10μ 硅沉淀，冷凝器经过一些过滤器而被破坏^[84]。在低温下分散相的沉淀可以在 GeO 膜上被观察到。只要在200~300℃或在紫外线照射与机械压力下在这里出现 Ge—沉淀。至少局部出现的不成比例（如同在 SiO 技术产品上可以被观察到的那样）可以认为是由于某些结构上的问题^[85]。

不明显的不成比例的 SiO 结构与键的关系的问题尚未解决。一些作者根据散射强度傅立叶分析^[86, 87]或根据 SiK α —光谱得出结论，即使在最细的分布范围内也仅存在 Si 和 SiO₂ 的混合。在制造由 Cr 与 SiO 的陶瓷金属—膜的时候，Glang, Holmwood 与 Head 通过 Si 和 Cr 反应得到硅化铬 Cr₃Si₂^[88]。这可看作在 SiO 中存在着活性硅的根据。在 SiO 中具有 Si 夹杂物的情况至少在定性上可以解释许许多多的特性，例如折射率、吸收、 ϵ , $\text{tg}\delta$ 和 φ 。必须注意到，在 SiO 中硅的容积部分为30%，而在 Si₂O₃ 中大约为12%。在均匀分布的情况，这便粗略地得到，在 SiO 中 Si—Si 距离增大为1.5倍，而在 Si₂O₃ 为2倍。在这种情况下结实硅的特殊性质至少损失一部分。在用金属陶瓷膜时可观察到近似特性。

所谓金属陶瓷的混合膜 (Einlagerungsschichten) 常常供电学^[7, 8]和光学^[40]用途 (例如金属—SiO)。正如近来 Neugebauer 指出，金属—氧化硅—金属陶瓷的电特性几乎完全是由所加入的金属与容纳它的介质之体积比例来确定的^[8]。实际上金属的特殊性质已不起作用。

另一方面也可以认为在 SiO₂ 中 Si 的高度扩散以及它和由于被加入的材料与容纳它的介质之内的化学亲合势在两物之间可以得

到各种键的形成。

Fassler 和 Krämer 通过 SiK— α 发射光谱证实，SiO 不是均匀的物质，却可能是由 Si 和各种 Si—O 化合物的混合物组成的。Si 和 SiO₂ 的简单（粗）混合是不存在的^[41]。

SiO 红外光谱也相当于不是简单的混合，而是许多光谱的叠合 (图9)^[9, 42]。在粗混合场合下只会有 SiO₂ 光谱。它在不成比例的产品中也是被发现的。各种膜的光

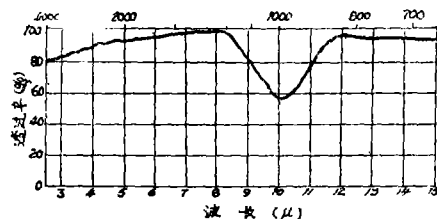


图9 按 Ritter^[42]2200° 埃厚的 SiO 膜的红外区—透射曲线

谱有明显区别，如有些膜是通过 Si 的氧化得到的以及有些相当于大致成分是 SiO^[28]的。Garski 根据红外检验得出结论，在 SiO—膜中存在孤立的 SiO₄ 四面体，在它们之间用统计地分布着剩余的 Si。此外可能出现 OSi₄—结构；Si 可以作为 SiO₄ 四面体的阳离子存在或者也与其它 Si 原子结合。通过在 350℃ 退火发生离析出来 SiO₄—四面体的结合。当时剩余的硅有一部分便被消耗掉。

在退火时剩余硅的这种消耗可说明由 Cremer 和 Pulker 观测到的透射率的增加，因为在可见区 SiO 膜的吸收必须无疑地归结于以某种形式加入的硅。各个作者证实光学吸收与导电率^[18] (图10) 或者损耗系数^[11, 46] (图11) 有直接关系。因此可理解，由于退火引起结构变化也表明改进了的电特性，如同许多作者所介绍的—样^[13, 21, 28, 43, 44, 46, 47]。

Si₂O₃ 也是 x 射线非晶形的并只得出玻璃谱带 (Glasbanden)。开始在 950℃ 温度时 (定量上开始在 1600℃ 以上) 在 Si₂O₃ 上证实了硅沉淀不成比例^[48]。

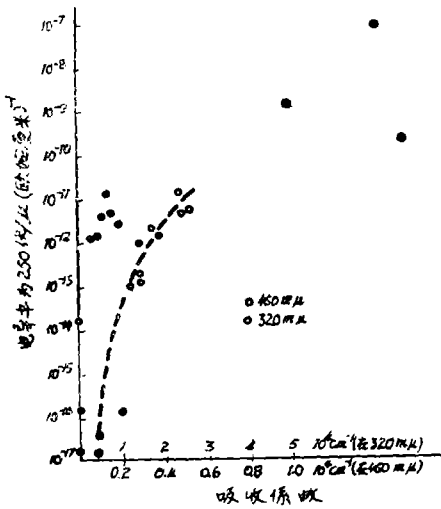


图10 按 Johansen⁽⁴⁵⁾ 电导率与光吸收之间关系

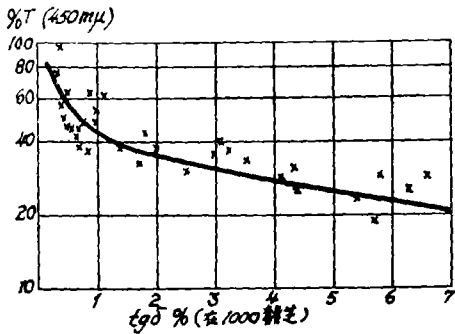


图11 按 Ritter⁽⁴⁴⁾ 光学透射与损耗因数之间关系

关于结构和键关系的问题在当前有两项工作。

Fassler 和 Krämer 作的 Si_2O_3 x 射线 K_{α} 一发射的研究证实所定义的具有对着 SiO_2 稍微移动的 K_{α} 一电偶。这表明, 仅存在同类化合的硅原子。

Riechert 与 Weiner⁽⁴⁸⁾ 根据 Si_2O_3 玻璃图的 x 射线分析及借助电子密度分布的计算推荐下列 Si_2O_3 膜型: “ Si_2O_3 如同 SiO_2 一玻璃由 “ SiO_4 ” 四面体构成 (然而在这个四面体中平均有 $\frac{1}{4}$ 氧原子是被空位置代替的) 也就是说并未进入。

根据类似结构的想像来说明在 Si_2O_3 膜的紫外线照射时上述的效应^[28]。

这就是由于在氧离子一空位上捕获了电

子引起紫外线一吸收。由于紫外线照射释放了电子并就此消除吸收。

Si_2O_3 红外光谱类似 SiO_2 (非晶形) 的光谱, 可是其旁的谱带不在 12.5μ 即在 $11.5\mu^{[42]}$ (图12)。 12.5μ 带是作为环形光谱带来说明的, (因为它只在环状 SiO_4 一存在时出现), 而 11.5μ 光谱带被看成另一种形式结合的征象。此外报导, 在某些制备条件下以及通过在辉光放电之际, 以硅氢化合物与 N_2O 氧化制备氧化硅膜时也出现 11.5μ 光谱带^[50, 51]。这可能关系到 Si_2O_3 一相的形成, 因为这些过程很相似于制造 Si_2O_3 的化学方法^[51, 52]。

Si_2O_3 一膜的特性也许可作为 SiO_2 结构的缺陷来说明。万不得已情况下即使缺乏形成和结构的知识, 也可通过硅的夹入来定性说明。

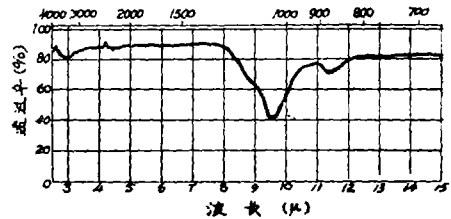


图12 按 Ritter⁽⁴²⁾ 2700埃厚 Si_2O_3 一膜的红外区透射曲线

4. 结 论

1. 目前可以比较简单地制备具有可再现特性的 SiO_2 一膜。在 SiO 和 Si_2O_3 膜的情况下, 必须正确地控制用来制造具有可再现特性膜的各项参量。

2. 膜的特性对于 SiO_2 是符合期望的。对于 Si_2O_3 与 SiO , 至少在定性上这些特性是可理解的。对于定量的理解存在着引人注目的评价焦点。

译自“Vakuum - Technik”21

Jahrg Hef 2/3 1972, p. 42

〔施评治译 卢寿枏校〕