

文章编号 1004-924X(2008)09-1603-05

反应烧结碳化硅表面改性的初步研究

王彤彤^{1,2},高劲松¹,王笑夷¹,陈红¹,郑宣鸣¹,范镛¹,申振峰^{1,2}

(1 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 光学技术研究中心,吉林 长春 130033;
2 中国科学院 研究生院,北京 100039)

摘要:应用电子束蒸发硅,霍尔离子源电离甲烷,并辅助沉积的方法在反应烧结碳化硅(RB SiC)基底上沉积了碳化硅(SiC:H)改性薄膜。X射线衍射(XRD)测试表明制备的碳化硅改性薄膜为 α 相。通过控制沉积速率,制备了硬度为9.781~13.087 GPa,弹性模量为89.344~123.413 GPa的碳化硅改性薄膜。比较同样条件下镀制银膜的抛光良好微晶玻璃和经过精细抛光的改性RB SiC,结果表明两者反射率相近;附着力实验表明,制备的薄膜和基底结合良好;在温度冲击实验下,制备的薄膜无龟裂和脱落。

关键词:薄膜制备;碳化硅薄膜;表面改性;离子辅助电离;硬度和弹性模量

中图分类号:O484.1; TN304.055 **文献标识码:**A

Preliminary study of reaction bonded silicon carbide surface modification

WANG Tong-tong^{1,2}, GAO Jin-song¹, WANG Xiao-yi¹, CHEN Hong¹,
ZHENG Xuan-ming¹, FAN Di¹, SHEN Zhen-feng^{1,2}

(1. *Optical Technology and Research Center, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract: SiC:H surface-modified coatings were fabricated on Reaction Bonded Silicon Carbide (RB SiC) substrates. Silicon was evaporated by E-beam and methane was ionized as reactive gas by End-Hall ion source. X-ray Diffraction (XRD) results show the fabricated film is α phase, its hardness and elastic modulus are in the range of 9.781~13.087 GPa and 89.344~123.413 GPa, respectively. After surface-modification polishing and coating silver, the reflectance of modified RB SiC film is close to that of fine polished Zerodur glass coating with silver. Moreover, the fabricated coatings to the substrate show very good adhesion and no fall-off and cracks in thermal impact test from liquid nitrogen temperature to boiling water temperature for 5 cycles.

Key words: thin film fabrication; silicon carbide thin film; surface modification; ion assisted ionizing; hardness and elastic modulus

收稿日期:2007-11-22;修订日期:2008-01-03.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 60478035)

1 引言

外太空未知领域和自身居住的地球一直是人类不停探索的对象,科技的迅猛进步使空间应用的望远镜和相机获得了空前的发展。反射镜作为光学系统中的主要部件,在满足轻量化要求的同时,还要求反射镜材料具有可以在恶劣环境下长时间工作的物理特性,从而提出了低密度、高硬度、高弹性模量、高比刚度、低热膨胀系数、均匀线膨胀系数等极高的参数标准^[1-2]。经过多年的研究和发展,反应烧结碳化硅(Reaction Bonded Silicon Carbide, RB SiC)因为其优异的物理、机械性能,可以直接制作出近净尺寸的反射镜基底和较低的花费等特点,成为近些年来各大公司和科学家们主要应用的空间望远镜和相机的反射镜基底材料。不过因为 RB SiC 制备的工艺限制,除了碳化硅以外,还有一定比例的硅掺杂其中,导致了双金属性,因此需要对其进行表面改性来提高光学性能^[3-5]。通常的改性方法是采用物理汽相沉积硅或者化学汽相沉积 β 相碳化硅。由于硅的物理性质要比 RB SiC 差,而且 RB SiC 基底中的碳化硅通常为 α 相,所以和 β 相碳化硅之间较大的晶格常数差异,致使改性膜和基底之间的物理性质有较大不同。因此如果能制备出和基底同为 α 相并具有相近性质的碳化硅改性膜是很有意义的。

通过离子源电离反应气体并辅助沉积的方法,本文已经成功地制备出 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜^[6-7],因此拟采用这种方法来制备碳化硅改性膜并进行研究。

2 实验

霍尔离子源可以通过电离惰性气体,输出离子流密度均匀并具有较高能量的等离子体,而且霍尔离子源结构简单、工作稳定、易于维护,很适合用于长时间的连续镀膜工艺。

本实验基底采用国内生产的 RB SiC 和 K9 玻璃。在镀膜之前,基底用去离子水,乙醇和石油醚分别进行 10 min 的超声波清洗,采用拱形夹具固定。在制备之前,基底通过烘烤加热到 250 °C 并恒温 1 h。在镀制薄膜之前,真空度抽至 $2 \times$

10^{-3} Pa。纯度为 99.995% 的硅被施加 8 kV 高压的电子枪发射出的高能电子束加热蒸发。同时在霍尔离子源通入纯度为 99.999% 的氩气作为工作气体,氩气在霍尔离子源中被电离,霍尔源中喷出的具有一定能量的氩离子和通入真空室中纯度为 99.999% 的甲烷气体分子发生碰撞。作为反应气体的甲烷在和离子源输出的氩离子碰撞后,被电离,生成初始的反应物质。电子枪蒸发的硅和电离的甲烷在烧结碳化硅基底表面上结合,形成碳化硅。由于霍尔离子源的轰击作用,碳和硅在基底上的表面迁移率大大增加,提高了碳和硅结合的几率,进而提高了薄膜的整体性能。薄膜的沉积厚度应用 Telemark 公司生产的 MDC-360C 型晶体控制仪控制。图 1 是制备改性碳化硅薄膜的工艺示意图。

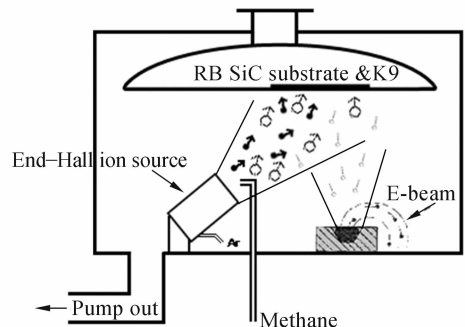


图 1 电子枪蒸发,霍尔离子源辅助制备碳化硅改性薄膜的工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fabrication of SiC coating by E-beam evaporation with end-Hall ion source assistance

3 结果和讨论

3.1 薄膜的晶体结构

为了确定制备的碳化硅改性膜的晶体结构,应用日本 Rigaku 公司制造的 XRD 测试仪对同一制备条件不同沉积速率下的碳化硅改性薄膜的晶体结构进行了测试,图 2 是在沉积速率为 0.3 nm/s 下测试的结果。

通过 XRD 测试结果,确定制备的碳化硅改性薄膜为 α 相。在图 2 中可以看出由于制备的碳化硅晶化并不完全,造成了衍射峰不是严格的对称,产生这种情况主要有两个原因。其一是霍尔离子源输出的离子能量较低,甲烷被电离的程度

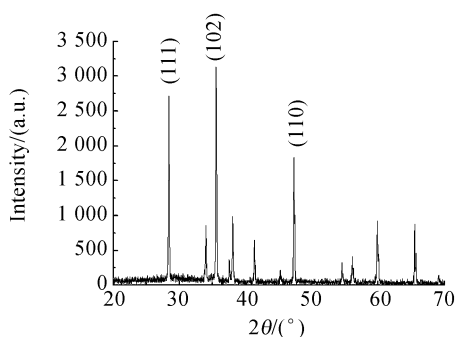


图2 XRD测试结果
Fig. 2 XRD test result

不够完全,导致成膜的过程中含有一定量的H原子;另一个原因就是烘烤的温度不够。

3.2 碳化硅薄膜的硬度和弹性模量

图3是碳化硅改性膜成膜过程的示意图。离化率的高低决定了作为反应气体的甲烷被电离的程度,这也影响着碳化硅改性膜的组成。从图3可以看出,由于甲烷是正四面体结构,4个氢原子分布在4个顶点,在初始电离的情况下,每个H原子的电离几率和第一电离能都是完全相同的。大多数的甲烷分子在氩离子的碰撞下失去一个氢,而由于电离能的提高和多次碰撞几率减小的影响,剩下的氢原子很难从碳原子上被完全电离。随着这种难度的增大,含氢原子少的碳化硅组分逐渐减少。因此制备的薄膜为含有一定量氢的碳化硅(SiC:H)改性膜。

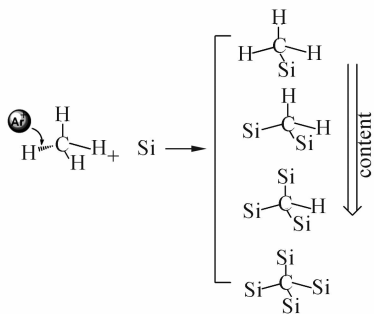


图3 碳化硅改性膜成膜过程示意图
Fig. 3 Formation process of SiC:H coating for modification

使用 Nano Indenter XP 纳米压痕硬度仪测量了不同沉积速率下碳化硅改性膜的硬度和弹性模量,测量参数如下:压力为 $400 \mu\text{N}$,行程为 6 mm ,运行时间为 5 min ,速度为 1.2 mm/min 。

图4是在不改变其他实验参数,改变沉积速

率下测试的碳化硅改性膜的硬度和弹性模量值。沉积速率变化在 $0.1 \sim 0.5 \text{ nm/s}$ 之间。

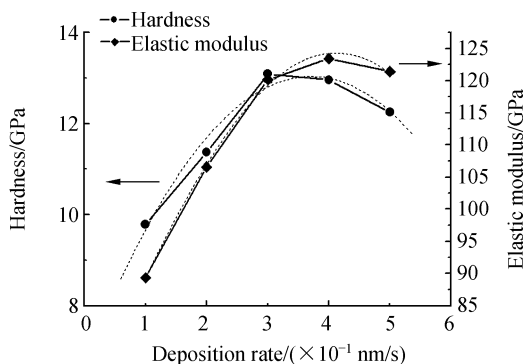


图4 不同沉积速率下的硬度和弹性模量
Fig. 4 Hardness and elastic modulus at different deposition rates

从图4可以看出,随着沉积速率的增加,碳化硅改性膜的硬度和弹性模量都增加,但是当沉积速率达到 0.3 nm/s 时,硬度和弹性模量和 0.4 nm/s 的沉积速率相比并无明显变化,而继续提高沉积速率则硬度和弹性模量开始降低。在以前制备 $\text{Ge}_{1-x}\text{C}_x$ 薄膜时也观察到了类似的结果^[8]。由于碳和硅都属于第四主族,原子序数相差较小,可以形成稳定的化合物。因此可以说在某一个沉积速率下碳和硅能生成具有固定化学计量比的化合物。

当沉积速率较低时,硅的含量较少,被电离的甲烷在基底表面相互之间成键的几率较高,除了C-Si键之外,会有一定的C-C键存在,也有一部分C-H, Si-Si键存在,这种成键方式引入了杂质,降低了制备的薄膜的硬度,同时这种成键方式在薄膜中的不均匀性,也导致了不会获得很高的弹性模量。沉积速率提高,意味着蒸发的硅增加,硅和碳之间的结合几率大大增加,薄膜之中C-Si键居于主体,薄膜的晶体结构也随着薄膜的生长趋于有序,整体趋向生成具有固定化学计量比的化合物。因此随着沉积速率的增加,制备的改性薄膜的硬度和弹性模量增加。当沉积速率达到 0.3 nm/s , 0.4 nm/s 时,在这两种沉积速率下碳化硅改性膜的硬度和弹性模量基本相同,这意味着薄膜的生长已经达到了一个相对稳定状态。当继续增加沉积速率时,硅蒸发的更多了,成膜的时候, Si-Si 之间更容易成键,薄膜的整体性

质开始表现为硅膜的的性质。因此单纯依靠提高蒸发速率并不能提高碳化硅改性膜的硬度和弹性模量,这就需要通过以后继续优化工艺参数,进一步提高改性膜的性能。

3.3 改性抛光结果

RB SiC 由于其中含有硅,导致了金属二相性,因此即使经过精细的抛光,也很难达到很低的粗糙度,根据 Beckmann-Kirchhoff 的标量散射理论^[9]及 Church 等对粗糙表面的测量结果^[10],证明了粗糙度决定了表面散射的程度,如果粗糙度高,表面散射就高,相应的就会影响反射率。

应用美国 Digital Instrument 公司生产的 Dimension 3100 型原子力显微镜对未改性的反应烧结碳化硅基底进行了测试,结果如图 5 所示。图中黑色部分为硅,灰色部分为碳化硅。从图 5 中可以清晰地看到因为金属的二相性,虽然硅和碳化硅两种材料抛光都比较好,很平滑,但是由于两种材料的抛光速度不同,使接触的位置产生了高低差异,形成了台阶,这种结构就造成了光在照射到表面的时候散射会提高,降低了反射效率。改性的目的就是要弥补这种缺陷,降低甚至消除这种散射损失。

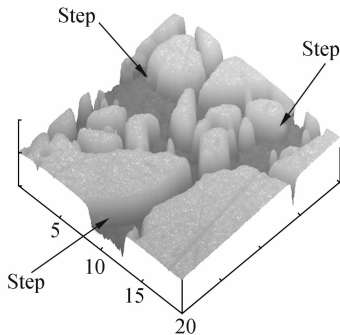


图 5 RB SiC 基底的原子力显微镜测试结果

Fig. 5 Topographic image of RB SiC surface taken by AFM

图 6 是使用原子力显微镜测试的镀制了碳化硅改性膜后的结果。和没有改性之前相比,已经观察不到金属二相性造成的台阶状结构。但是由于基底表面最初存在的高低不平的结构,导致镀制了碳化硅改性膜的基底表面依然粗糙不平,所以需要再进行精细的抛光来获得更加光滑的表面。

为了直观地对比改性前后的效果,采用 Lamda 900 UV/Vis 分光光度计分别测量了同一

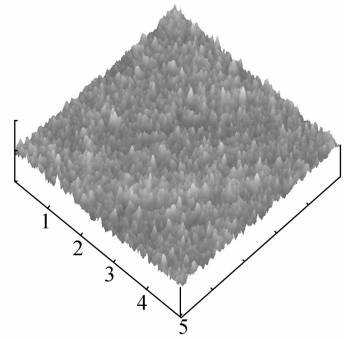


图 6 RB SiC 改性后的原子力显微镜测试结果

Fig. 6 Topographic image of RB SiC surface after surface modification taken by AFM

次实验中镀制银膜的 3 个样品:抛光良好的微晶玻璃和改性前、后经过抛光的 RB SiC 基底。

图 7 的测量结果中可以看出,在没有改性之前 RB SiC 基底和抛光良好的微晶玻璃之间的反射率有 7% 左右的差距,而在改性之后两者仅有 1% 左右的差距,已经非常接近抛光良好的微晶玻璃。可见改性之后,散射有了明显的降低,反射率得到了比较显著的提高。

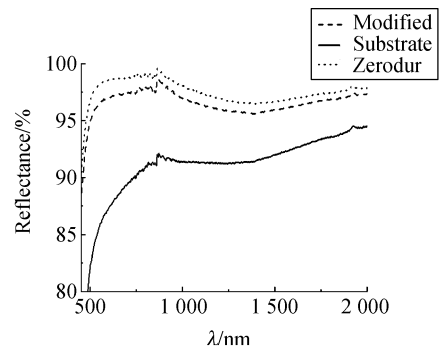


图 7 微晶玻璃和改性前、后 RB SiC 基底镀银的反射率测试结果

Fig. 7 Reflectance of Zerodur glass, RB SiC substrates before and after modification, all coated with silver

3.4 附着力测试

膜层和基底的附着力,一直是衡量膜层质量好坏的一个标准。对用于表面改性的碳化硅薄膜,要求膜层和基底有非常好的结合,因为在抛光的过程中和实际的空间应用中,如果出现掉膜会严重影响反射镜的性能。把一个面积大小为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的铝质挂钩使用 AB 胶固化在镀制了碳化硅改性膜的 RB SiC 基底上,然后在对碳

化硅改性膜施加持续增加的拉力,当施加 150 N 的拉力(5.88×10^6 Pa)时,铝质挂钩从 AB 胶固化处脱落,而碳化硅改性膜无任何变化,所以碳化硅改性膜和 RB SiC 基底有良好的附着性。制备的碳化硅改性膜和 RB SiC 基底都为 α 相,因此晶格系数相近,两者匹配较好,具有良好的结合性。

3.5 温度冲击实验

空间应用的碳化硅反射镜需要在恶劣的环境下长时间稳定工作,温度变化带来的影响是主要问题之一,所以必须测试温度冲击对制备的碳化硅薄膜的影响。

首先把镀制有碳化硅薄膜的碳化硅基底放置于液氮(77 K)中 30 min,接着迅速取出,放入已经准备好的沸水中 30 min,然后取出放入液氮中 30 min,重复这个过程 5 次。

目测温度冲击后的碳化硅薄膜,表面无变化,

无脱膜,无龟裂,证明了制备的碳化硅薄膜在强烈的温度冲击下非常稳定。

4 结 论

采用了霍尔离子源电离甲烷,并辅助沉积的方法在反应烧结碳化硅基底上镀制了碳化硅(SiC:H)改性膜。测试结果表明,这种 α 相碳化硅薄膜具有较高的硬度和弹性模量,同时在改性抛光后可以获得和抛光良好的微晶玻璃近似的反射率。在和基底具有良好的附着性的同时,薄膜在温度冲击下也具有良好的稳定性。

本文感谢长春光机与物理所应用光学实验室的老师完成 XRD 测试,以及吉林大学材料科学学院的老师帮助测量了硬度和弹性模量。

参考文献:

- [1] 高明辉,刘磊,任建岳.空间相机反射镜碳化硅材料性能测试[J].光学精密工程,2007,15(8):1170-1174.
GAO M H, LIU L, REN J Y. Characteristic test of SiC for space camera's mirror[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(8):1170-1174. (in Chinese)
- [2] 张剑寒,张宇民,韩杰才,等.空间用碳化硅反射镜的设计制造与测试[J].光学精密工程,2006,14(2):179-184.
ZHANG J H, ZHANG Y M, HAN J C, et al.. Design, fabrication and testing of space-borne SiC mirror[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14 (2):179-184. (in Chinese)
- [3] BREIDENTHAL R S, SKEY R G, GEANY J J. Optical surfacing of one-meter class reaction-bonded silicon carbide [J]. *SPIE*, 1995, 2453: 248-253.
- [4] JOHNSON S. SiC coatings on RB SiC mirrors for ultra-smooth surfaces[J]. *SPIE*, 1993, 2018: 237-247.
- [5] TANG H, HUANG ZH R, TAN SH H. PVD SiC and PVD Si coatings on RB SiC for surface modification[J]. *SPIE*, 2006, 6149: 61490A-1-61490A-6.
- [6] 王彤彤,高劲松,王笑夷,等.用低压反应离子镀的方法制备 $Ge_{1-x}C_x$ 单层非均匀增透膜的研究[J].光学技术,2007,33(2):302-304.
WANG T T, GAO J S, WANG X Y, et al.. Study of single layer inhomogeneous $Ge_{1-x}C_x$ antireflection coating prepared by RLVIP technique[J]. *Optical Technique*, 2007, 33(2): 302-304. (in Chinese)
- [7] 王彤彤,高劲松,王笑夷,等.离子源辅助电子枪蒸发制备 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜[J].光子学报,2007,36(4):715-718.
WANG T T, GAO J S, WANG X Y, et al.. Preparation of $Ge_{1-x}C_x$ thin film by e-gun evaporation assisted with ion source[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, 36(4): 715-718. (in Chinese)
- [8] 王彤彤,高劲松,王笑夷,等.低压反应离子镀制备 $Ge_{1-x}C_x$ 薄膜的硬度研究[J].光学仪器,2006,28(4):79-82.
WANG T T, GAO J S, WANG X Y, et al.. Study hardness of $Ge_{1-x}C_x$ coatings prepared by RLVIP technique [J]. *Optical Instruments*, 2006,28(4):79-82. (in Chinese)
- [9] BECKMANN P, SPIZZICHINO A. *The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces*[M]. New York: Pergamon Press, 1963.
- [10] CHURCH E L, TAKACS P Z, LEONARD T A. The prediction of BRDF's from surface profile measurements [J]. *SPIE*, 1989, 749: 136-150.

作者简介:王彤彤(1979—),男,吉林长春人,博士研究生,主要研究方向为光学薄膜的理论和制备。E-mail: wangttbox@hotmail.com

高劲松(1968—),男,吉林白城人,研究员,主要研究方向为光学薄膜的前沿研究以及特种光学薄膜。E-mail: gaojs@ciomp.ac.cn