

聚酰亚胺 LB 膜热解制备 SiC 薄膜的 XPS 研究*

金邦坤¹ 季明荣² 杨培芳³ 何平笙^{1**}

(中国科学技术大学 ¹高分子科学与工程系

²结构分析中心 ³材料科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 用 XPS 对沉积在硅基片上的聚酰亚胺 LB 膜以及由它真空热解制备的 SiC 薄膜进行了研究,并对其形成过程进行了跟踪分析. XPS 结果显示聚酰亚胺 LB 膜结构均匀,质量良好;真空热解时,约在 670℃ 时 LB 膜中的 C 与衬底 Si 反应形成 SiC; Ar 离子溅射深度俄歇谱表明所制备的 SiC 膜中 Si 和 C 浓度成梯度分布,说明 SiC 是由 Si 和 C 相互扩散反应形成的.

关键词 Langmuir-Blodgett (LB) 膜, 聚酰亚胺, SiC 膜, XPS

X 射线光电子能谱(XPS)是当前表面分析中使用最广泛的谱仪之一,它通过测定内层电子能级谱的化学位移,可确定材料中原子的结合状态和电子分布状态,并可根据元素所具有的特征电子结合能及谱图的特征谱线,鉴定除氢氦之外的所有元素^[1].同时实验过程中对样品表面损伤小,灵敏度极高.特别适合于膜薄、量少的 LB 膜的分析测试.

碳化硅是一种非常优良的半导体材料,具有较宽的带隙和很高的硬度,因而深受人们的关注.近年来已经发展了许多方法来制备碳化硅材料.我们曾通过将沉积在单晶硅片上的聚酰亚胺 LB 膜在 10^{-5} mbar 和 1000℃ 下真空热解,使 LB 膜中的残留碳与 Si 基片发生反应制备出 SiC 膜^[2,3].傅利叶红外光谱、X 射线光电子能谱、X 射线衍射、X 射线劳厄照相和扫描电子显微镜等的表征结果表明所制得的是 β -SiC 的准单晶膜,而且膜的结构规整、膜厚超薄.为了进一步分析真空热解的过程及弄清热解反应的机理,本文利用 XPS 对聚酰亚胺 LB 膜真空热解制备 SiC 膜的反应过程进行了实时监测和分析.

1 实验

1.1 基片的清洗

为了尽可能地去掉 Si 衬底上的 SiO_2 ,单晶 Si 基片按下列方法进行了仔细的清洗.先用乙醇为溶剂在超声波清洗器里清洗 30~40 min,以洗去 Si 表面的有机物质;再在 1:9 的 HF(4%)溶液中

漂洗数分钟,以除去 Si 表面的 SiO_2 ;然后依次在 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:7$ 的溶液中煮洗 3 min;在 $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2:5$ 的溶液中煮洗 3 min;最后用高纯去离子水清洗干净.其中每一步之间也均用去离子水冲洗.

1.2 聚酰亚胺 LB 膜的制备

聚酰亚胺 LB 膜是按 Kakimoto^[4]的前驱物方法制备的.前驱物——聚酰胺酸(均苯四甲酸二酐 + 4,4'-二胺基二苯醚结构, PMDA-ODA) N,N' -二甲基十八胺盐的 10^{-3} mol/L(二甲基甲酰胺/苯)溶液滴铺在 10^{-3} mol/L CdCl_2 亚相上,以 20 mm/min 速度压缩成膜,然后在恒定膜压 25 mN/m 下以 6 mm/min 速度在单晶硅基片上沉积成 Y 型 LB 膜,再在真空和 300℃ 下亚胺化 1 h 得聚酰亚胺 LB 膜^[2,3].

1.3 仪器分析

XPS 测试在 VG ESCALAB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪上进行.激发源为 $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV)射线,阴极电压 12 kV,工作电流 20 mA,测试室真空度大于 1×10^{-9} mbar.数据采集采用固定分析器能量(CAE)的方法获得,能量分辨率为 0.1 eV.样品室内有加热装置,可实时升温、原位测量.测试室装有尾气分析器,可监测测试过程中释放出的气体.

(1) 将 Si(111)基片上的 5 层聚酰亚胺 LB 膜,通过样品杆放入样品室中.改变探测器与样品法线之间的角度(0° 、 40° 、 60°),探测膜中不同深度

* 2001-06-05 收稿,2001-08-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29674027);** 通讯联系人

的元素分布信息.

(2) 将 Si(111) 基片上的 7 层聚酰胺酸盐 LB 膜不经亚胺化, 直接放入 XPS 样品室中作原位升温处理, 每间隔一定时间稳定 15 min, 对膜进行探测, 以观察 LB 膜随温度升高的变化情况 (亚胺化过程也是真空加热过程, 所以这里可与真空热解

一起进行).

(3) 对 101 层聚酰亚胺 LB 膜真空热解得的 SiC 膜 (热解条件见前文^[2,3]) 进行 Ar61 离子溅射深度俄歇谱检测, 以观察 SiC 膜中 C 和 Si 的原子浓度分布情况. Ar 离子束能量为 3 keV, 高压 2.97 kV.

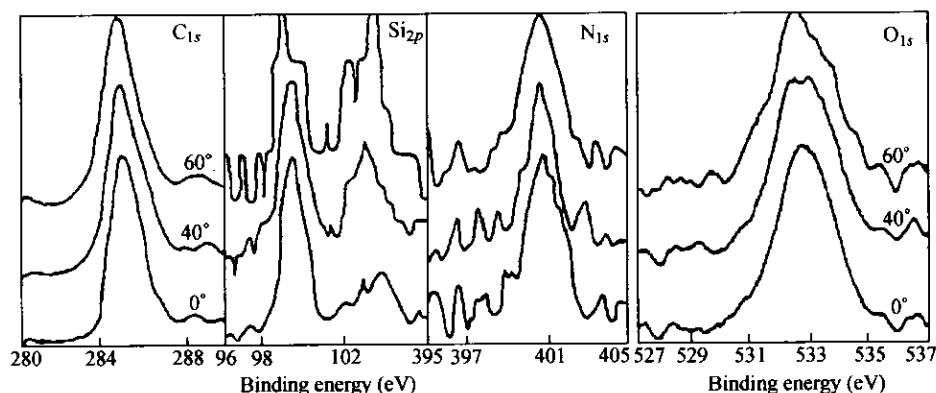


Fig. 1 XPS spectra of 5 layers PI LB film measured from different angles

2 结果与讨论

图 1 为聚酰亚胺 LB 膜以不同角度测试时的 C_{1s} 、 Si_{2p} 、 N_{1s} 、 O_{1s} 图. Si_{2p} 图中 99.6 eV 峰对应于基片 Si, 103.4 eV 峰对应于 Si—O 键中的 Si. O_{1s} 峰也可进一步分解为 532.2 eV 的硅氧键峰和 533 eV 的碳氧键峰. 比较不同角度下的 XPS 谱图可以发现, 除对应于 Si—O 键的 103.4 eV Si_{2p} 峰和 O_{1s} 峰外, 其它峰的半峰高宽度和信号强度均没有明显的变化, 说明各原子在膜中的分布均匀, 也即所制备的 LB 膜是均匀的. 根据 XPS 的结果可以计算出各元素的原子比例为 C:N:O = 1.000:0.0929:0.2040, 这与聚酰亚胺分子结构单元中的原子比 C:N:O = 22:2:5 = 1.000:0.0909:0.2272 非常接近, 说明样品表面的 C、N、O 的成份主要来自聚酰亚胺 LB 膜中. 结合能为 103.4 eV 的 Si_{2p} 峰的存在说明在膜与基片之间仍有一层氧化硅. 随着探测角的增大, 103.4 eV 峰的信号逐渐增强, Si—O 键的 Si_{2p} 峰强度与 Si—Si 的 Si_{2p} 峰强度之比也随之增大. 这是由于当 X 射线垂直入射时 (入射角为 0°), 由于 5 层膜很薄, X 光会将膜击穿而打在硅基片上, 从而主要表现出 Si—Si 的信号; 而当倾斜入射时, 则部分地打在氧化硅层上. 越靠近表面, 氧化硅的浓度越大, Si—O 键的信号越强. O_{1s} 图中

也是类似情况, 533 eV 处的碳氧峰基本不变, 而 532.2 eV 处的硅氧键峰随探测角增大而增大, 也印证了氧化硅层的存在. 应该指出的是 O_{1s} 峰实际上更为复杂, 其中包含有 Si—O、C—O、C—O—C、C=O 等键, 图中左峰除含有 Si—O 键外, 还包括 C=O 峰, 随着探测角的增大, 其中 Si—O 峰成分增加, 故会略为向左移动. 氧化硅层的出现, 说明尽管我们仔细地清洗了 Si 基片, 但在膜的沉积和存放过程中, Si 基片还是在一定程度上被其吸附的空气中的 O_2 氧化了.

图 2 和图 3 分别是 7 层聚酰胺酸盐 LB 膜在 XPS 样品室中作原位升温所得的不同温度下的 C_{1s} 和 Si_{2p} 谱图. C_{1s} 峰可被进一步分解为能量分别为 284.7、285.6、286.4 和 288.3 eV 的 4 个峰 (图 2 中插图). 根据 Pauling 的电负性法则, 化学位移与原子的电负性有如下关系^[5]:

$$\Delta E \propto \Delta q = Q + \sum I_n$$

$$I_n = 1 - \exp[-(\chi_A - \chi_B)/4]$$

其中 q 表示原子的有效电荷, Q 表示原子的形式电荷, I_n 为相邻原子间键的离子特性, χ_A 、 χ_B 为原子 A、B 的电负性. 根据公式可知相邻原子电负性越大, 则该原子的化学位移也越大. 据此可对上述 C_{1s} 峰指证如下:

结合能(eV):	284.7	285.5	286.4	288.3
对应的 C 原子:	ODA 环上不与 O、N 相连 C	ODA 环上与 O、N 相连 C	ODA 中 C—O 的 C	PMDA 中的羰基 C
		PMDA 中与 C—O 相连 C		N—C=O 中 C
		PMDA 中不与 C—O 相连 C		侧链中羧基 C

Si_{2p} 峰则包含了对应于 Si—Si 键的 99.1 eV 峰和 SiO₂ 的 103.5 eV 峰.SiO₂ 的 Si_{2p} 峰强与基片 Si 的峰强之比为 0.46.

样品在 350℃ 下加热 15 min 后,288.3 eV 处的峰明显减弱,经 500℃ 处理后完全消失.这个过程的前部分实际上是聚酰胺酸盐的亚胺化过程,长链脂肪酸盐被脱去(聚酰胺酸盐的亚胺化条件为真空、300℃ 下加热 1 h^[2]),其后伴随着 PMDA 和 N—C=O 中的羰基键的断裂,随着高端峰强的减弱,整个峰形向左偏移.350℃ 以后,286.4 eV 的 C—O 键也开始断裂.在 500℃ 时,284.7 eV 的峰明显增强,并向左偏移了大约 0.2 eV,这说明其时聚酰亚胺的结构已大部分分解,形成了无定形 C(石墨结构,结合能 284.5 eV).其间在 350℃ 时, Si_{2p} 图中的氧化硅峰增大,它包括 103.4 eV 的 SiO₂ 峰和 102.3 eV 的 Si₂O₃ 峰^[6].500℃ 时 Si₂O₃ 峰继续增大,并从峰形上可看出此时在 101.2 eV 处还出现了对应于 SiO 的 Si_{2p} 峰^[6], (此峰不可能为 SiC 峰,因为 C_{1s} 图上无对应 C 峰).说明 Si 被进一步氧化,形成了 SiO_x (x < 2).

聚酰亚胺在高温下的分解比较复杂,包括键断裂和生成自由基等过程.ESR 和 FT-IR 的研究结果显示,聚酰亚胺涂膜在 200℃ 以上时分解产生自由基,并在 Si 表面形成了 Si—O—C 键导致界面键合^[7].Sharman^[8] 和 Coltman^[9] 发现聚酰亚胺在加热或辐射时除了释放出 H₂ 外,还释放出 CO. Heacock 和 Berr^[10] 等用质谱方法分析了 540℃ 时聚酰亚胺膜的真空热解气体分解产物,主要含有下列气体:CO₂ (35.1 mol%), CO (58.7 mol%), H₂ (2.6 mol%) 和 H₂O (1.2 mol%). 分解残余物含 96.96% 的 C,也就是说最后基本上只剩下碳架.这与 500℃ 时 C_{1s} 图中 284.5 eV 处的无定形 C 峰的显著增强相印证.同时实验中在 400 ~ 600℃ 时尾气分析器确实检测到有 m/e = 2、18、28、32、44 的峰,表明有 H₂、H₂O、CO、O₂、CO₂ 气体放出(这里 m/e = 28 的气体不可能是 N₂,因为没有检测到 m/e = 14(N⁺) 的碎片峰).

样品进一步处理至 670℃ 时, C_{1s} 图上在

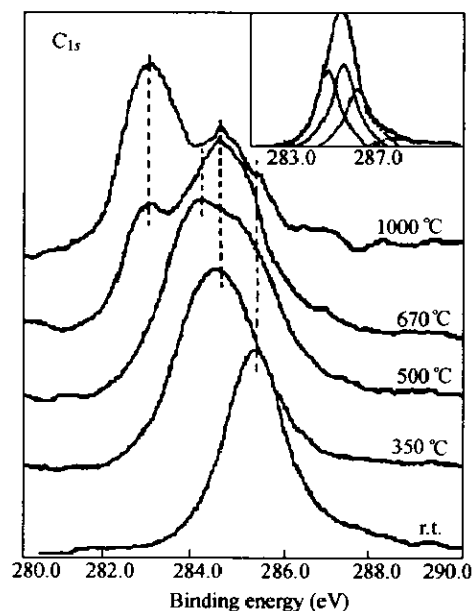


Fig. 2 C_{1s} spectra of PI LB film at different temperature

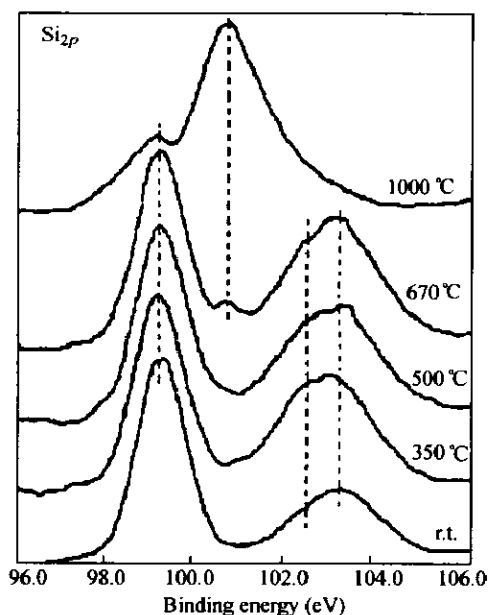


Fig. 3 Si_{2p} spectra of PI LB film at different temperature

284.1 eV 处出现一很强的新峰,此峰的对对应关系不详,估计为一中间过渡产物.根据电子能量损耗光谱(Electron energy loss spectroscopy, EELS),此时

形成了所谓的 C—Si 合金^[11],此合金可于 940 K (667℃)以上温度转化成 SiC.其时原 LB 膜中的各峰均已显著减弱,只微剩 285.4 eV 的峰,而在 282.9 eV 处的峰即是 SiC 峰^[12,13],SiC 是由 284.1 eV 处的过渡物与 Si 反应而得.与此相印证,此时 Si_{2p}图上在 100.8 eV 处相应地也出现了对应于 Si—C 键的峰^[12,13],更证明了 SiC 的形成.

温度升至 1000℃并保持 1 h 后,C_{1s}图中 282.9 eV 处的 SiC 峰已占主导地位,此时 LB 膜中的 C 已基本转化为 SiC.图中在 284.5 eV 处仍存在一弱峰,它显然不应再是膜中未反应的残留 C,因为这里膜厚只有 7 层,在如此高的温度和如此长的反应时间内应早已反应完全(关于反应速度将另篇报道).Van Bommel^[14]等曾发现在高温下,Si 有从 SiC 中挥发的倾向,从而在其表面留下富余 C.通过改变探测角,我们发现这些 C 确实是附着在 SiC 膜的表面.在 Si_{2p}图上,此时存在的主要是 100.8 eV 处的 SiC 峰.另外 99.1 eV 处的 Si 峰仍存在,这是由于这里的膜很薄(只有 7 层),X 射线很容易透过 SiC 层打到衬底上.

图 4 为 101(111),1000℃/1 h 样品的 Ar 离子溅射深度俄歇谱(AES).开始时,样品表面有明显相对富余的 C.如上所述,这是因为样品在高温处理时,Si 会从样品表面挥发所致.稍后 Ar 离子束穿过表面残余 C,打到 SiC 层上,C 与 Si 之比即接近 1:1,随着 Ar 离子束的深入,C 与 Si 线基本平行地延伸,Si 线在上,C 线在下,两线距离随时间延长逐渐增大.这一结果说明 SiC 的形成机制可能是以高温下的 Si、C 互相扩散反应而成.Si 源源不断向上扩散,C 向下扩散,在 SiC 膜内形成了

一个浓度梯度(这里所选用的灵敏度因子为本仪器的固有参数,C 0.15, Si 0.40,与手册上所给的不同,C 0.21, Si 0.36).

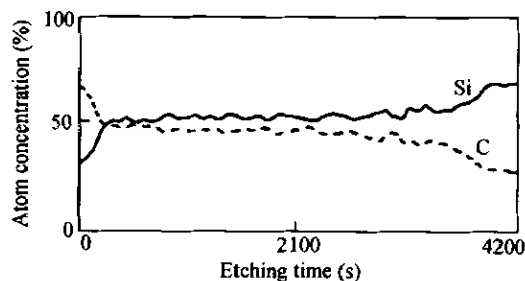
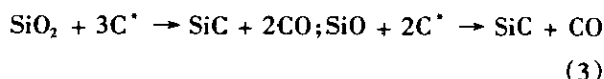
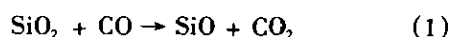


Fig. 4 Auger Electron Sputting spectrum of 101(111), 1000℃/1 h SiC film

综上所述,利用有机聚酰亚胺 LB 膜真空热解制备无机 SiC 薄膜是可行的.约在 500℃左右聚酰亚胺热解成无定形 C 骨架,在约 670℃与衬底 Si 开始反应生成 SiC.其后 C 和 Si 的原子由于都具有足够的动能,两者之间相互扩散反应直至反应完全.

吸附在 LB 膜中的 O₂ 在低温时将 Si 氧化成 SiO_x (x < 2),在高温(约 670℃)时则被分解放出的 CO 还原生成 SiC^[13,15,16]:



其中 C* 指的是 C_{1s}图上对应于 284.1 eV 的过渡态碳,随着反应的进行,聚酰亚胺中的 C 不断转化成过渡态 C*,C* 再进一步与 Si 反应成 SiC.

REFERENCES

- 1 Wu Renjie(吴人洁). Surface and Interface of Polymers (高聚物的表面与界面). Beijing(北京): Academy Press (科学出版社), 1998. 89
- 2 He Pingsheng(何平笙), Zhou Yue(周悦), Jin Bangkun(金邦坤), Li Chun'e(李春娥). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 1999, 12(1): 23 ~ 27
- 3 Yang Baifang, Cai Weili, He Pingsheng, Sheng Yongning, Jin Bangkun, Ruan Yaozhong, Journal of Applied Physics, 1995, 77(12): 6733 ~ 6735
- 4 Kakimoto M, Suzuki M, Konishi T, Imai Y, Iwamoto M, Hino T. Chem Lett, 1986, 823 ~ 826
- 5 Siegbahn K, Nordling C, Fahlman A, Nordberg H, Hamrin K, Hedman J, Johansson G, Bergmark T, Karlsson S E, Lindberg B. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electronspectroscopy. Uppsala: Almqvist and wilksells, 1967. 52
- 6 Grunthaner F J, Grunthaner P J, Vasquez R P, Lewis B F, Maserjian J, Madhukar A. Phys Rev Lett, 1979, 43: 1683 ~ 1686
- 7 Yao Hongxi(姚洪喜), Xue Xingguo(薛兴国), Zhu Pinfang(竺品芳). Research and Applications of FT-IR spectra(红外研究与应用). Changchun (长春): Jilin Univ Press (吉林大学出版社), 1989. 59 ~ 61
- 8 Sharman D M. J Vac Sci Tech, 1978, 15: 1113 ~ 1116
- 9 Coltman Jr R R, Klabune C E. J Nucl Mater, 1981, 103 ~ 104: 717 ~ 721

- 10 Heacock J F, Berr C E. Society of Petroleum Engineers Trans, 1965, 5: 105
- 11 Bozso F, Yates Jr J T, Choyke W J, Muehlhoff L, J Appl Phys, 1985, 57(8): 2771 ~ 2778
- 12 Belton D N, Harris S J, Schmieg S J, Weinen A M, Perry T A. Appl Phys Lett, 1989, 54: 416 ~ 417
- 13 Stoner B R, Ma G-H M, Wolter S D, Glass J T. Physics Reviews, 1992, B45: 11067 ~ 11084
- 14 Van Bommel A J, Crombeen J E, Tooren A V. Surface Science, 1975, 48: 463 ~ 472
- 15 Lee J G, Miller P D, Cutler I B. On the reaction of solids. Ed by Wood J, Lindqvist O, Helgesson C, Vannerberg N-G. Proc of 8th Intern Symp. New York: Plenum Press, 1997. 707
- 16 Pickrell D J, Zhu W, Badzian A R, Newnham R E, Messier R. J Mater Res, 1991, 6: 1264

STUDY ON THE PROCESS OF PREPARING SiC FILM BY PYROLYSIS OF POLYIMIDE LB FILM

JIN Bangkun¹, JI Mingrong², YANG Beifang³, HE Pingsheng¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering; ² Structure Research Laboratory;

³ Department of Materials Science and Engineering;

University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract LB films of polyimide with promellitic dianhydride (PMDA) and 4, 4'-diaminophenylether (ODA) structure were fabricated by so-called "precursor" method, and SiC ultrathin films were obtained by pyrolyzing the polyimide LB films at a high vacuum of 1×10^{-5} mbar and a temperature of 1000 °C. In order to study the mechanism of this pyrolysis process, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technology was used to study the polyimide LB film and to trace the pyrolysis process of the LB film *in-situ*. By probing the polyimide LB film from different angles, it was found that in the LB films, the elements were much evenly distributed, the quantitative analysis of the elements was also in very good agreement with the theoretical value. The *in-situ* trace showed that at about 500 °C the molecules of polyimide decomposed to amorphous carbon; in the meantime, some small molecular weight gases were given out; the remained skeleton C in the LB film began to react with Si from substrate to form SiC at about 670 °C. Higher temperature and longer time would be helpful for the reaction of SiC formation to proceed thoroughly. It also found that at lower temperature, the substrates were oxidized to SiO_x ($x < 2$) by the oxygen it absorbed, but at higher temperature, the SiO_x was reduced to SiC by the skeleton C in the LB films. Auger Electron Sputting (AES) spectrum indicated that the atoms of C and Si distributed gradiently in the SiC films, suggesting the mutually diffusion mechanism in the SiC formation.

Key words Langmuir-Blodgett (LB) film, Polyimide, SiC film, XPS