

在柔性衬底上制备的非晶硅薄膜力学性能研究*

丁天怀 王 鹏 徐 峰

(清华大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以聚酰亚胺膜作为柔性衬底材料, 用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术制备氢化非晶硅薄膜。喇曼(Raman)光谱分析表明适当温度下的退火工艺使氢化非晶硅薄膜具有均匀的微硅晶体结构和良好的表面质量。在扫描电子显微镜下进行的力学性能实验研究表明, 由于非晶硅薄膜和聚酰亚胺膜之间较强的相互作用, 使非晶硅薄膜具有优异的柔韧力学性能, 可以在 5mm 以上的曲率半径下保持良好的弹性变形能力, 在受拉伸情况下可以达到 1.7% 的弹性形变范围, 抗拉伸强度达到 1.45GPa, 完全能够贴附于一般规则和不规则曲面并承受较大的应力作用。

关键词: 氢化非晶硅薄膜; 柔性衬底; PECVD; 喇曼; 扫描电子显微镜; 力学性能

PACC: 6854; 75122; 85100; 65435

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)03-0284-06

1 引言

科学家已经在实验室研制出具有优良光电学性质的氢化非晶硅薄膜(α -Si:H film), 并广泛地应用于太阳能电池(solar cell)、位置和图像检测器(position and image detector)及薄膜晶体管(TFTs)等各个方面^[1~3]。随着微电子机械系统(MEMS)的不断发展, 机械工业、航空航天、汽车工业和环境监控等领域都对氢化非晶硅薄膜器件提出了新的要求, 希望其不但具备传统的优良光电学性能, 而且具有能够适用于各种规则和不规则曲面的柔韧力学性能^[4]。1990 年, 日本的 Kishi 首次提出柔性非晶硅薄膜的概念, 并在柔性衬底材料上制备出简单的非晶硅薄膜太阳能电池^[5], 在此之后柔性氢化非晶硅薄膜器件逐渐成为各国科学家关注和研究的主要内容^[6]。到 2001 年, 日本的 Ichikawa 在聚酰亚胺(polyimide)衬底材料上利用等离子体化学气相沉积技术(PECVD)制备了 40cm × 80cm 的柔性 α -Si:H

太阳能电池, 其具有 9% 的光电转换效率, 能够完全取代传统的硬质 α -Si:H 太阳能电池^[7]。与此同时, 葡萄牙的 Fortunato 等人在柔性大面积 α -Si:H 薄膜位置传感器方面的研究取得了巨大的成功, 他们同样利用 PECVD 技术在聚酰亚胺上制备了 α -Si:H 薄膜, 并进行了引线设计和传感器的封装^[8]。这些研究成果表明, 柔性 α -Si:H 薄膜器件在制备工艺上已经取得突破, 正在向产品化的方向发展。

然而, 各国科学家仅注重于在柔性衬底上制备氢化非晶硅薄膜光电学性能的研究, 而对其力学性能未能做定量的实验研究。为此, 本文利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术, 在聚酰亚胺柔性衬底材料上制备氢化非晶硅薄膜。喇曼(Raman)光谱分析表明适当温度下的退火工艺可以改善该氢化非晶硅薄膜的微晶化程度, 并提高其表面质量, 从而增强氢化非晶硅薄膜的力学性能。对退火后的薄膜在扫描电镜下进行力学抗拉伸强度实验和抗弯曲强度实验, 为柔性衬底上制备的氢化非晶硅薄膜的力学性能研究提供了详细的实验数据, 证明了该柔性

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50175056)

丁天怀 男, 1945 年出生, 教授, 博士生导师, 现从事新型传感器与智能仪器的研究工作。

王 鹏 男, 1977 年出生, 博士研究生, 现从事新型传感器的研究工作。

徐 峰 女, 1946 年出生, 副教授, 现从事新型传感器的研究工作。

2002-05-10 收到, 2002-10-08 定稿

©2003 中国电子学会

薄膜可以适用于一般曲面并承受较大的应力作用。

2 薄膜的性能及制备

2.1 衬底材料性能

实验样品采用 $75\mu\text{m}$ 厚 Upllex-s 聚酰亚胺膜作为衬底材料。聚酰亚胺膜由于其优异的耐热性能、介电性能、粘附性能、低线胀系数、耐辐射性能、机械性能以及良好的化学物理稳定性等,近年来在航空航天、精密机械和微电子技术等领域得到了广泛的应用^[9]。本文对 Upllex-s 聚酰亚胺膜进行了抗疲劳拉伸实验,如图 1 所示。结果表明,其与普通聚酰亚胺薄膜相比具有更高的机械强度,特别是其在常温下的抗张强度达到 400MPa ,抗张模量为 9.0GPa ,表现出优秀的柔韧力学性能。

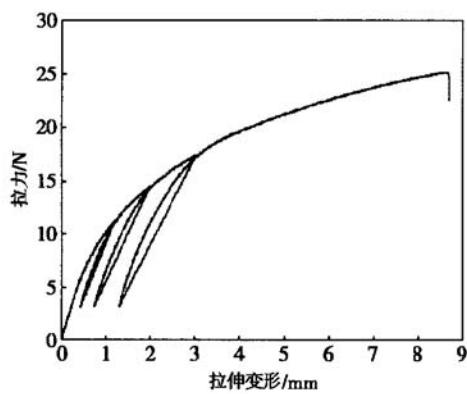


图 1 Upllex-s 聚酰亚胺膜抗疲劳拉力-变形曲线

Fig. 1 Antifatigue stretching curve of Upllex-s polyimide film

2.2 制备工艺

氢化非晶硅薄膜制备在平行板电容式等离子体增强化学气相沉积系统中进行,采用 RF 和 DC 双重功率源激励等离子体辉光放电。具体工艺条件如下:基底温度 250°C ,反应室气压 30Pa ,在高纯氢气的稀释下硅烷浓度 10Vol\% ,激励辉光放电功率 50W ,沉积薄膜面积 $15\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。沉积后的非晶硅薄膜在室温下自然冷却后,在 350°C 下进行真空退火,真空中度 $2.5 \times 10^{-6}\text{Pa}$,保持时间在 4h 以上。图 2(a) 和 (b) 分别示出了氢化非晶硅薄膜在退火前后在扫描电子显微镜下的表面形貌,从中可以看出,退火工艺使薄膜表面针孔愈合,明显改善了非晶硅薄膜的表面质

量,从而提高了其力学强度。退火后的柔性氢化非晶硅薄膜实物如图 3 所示。

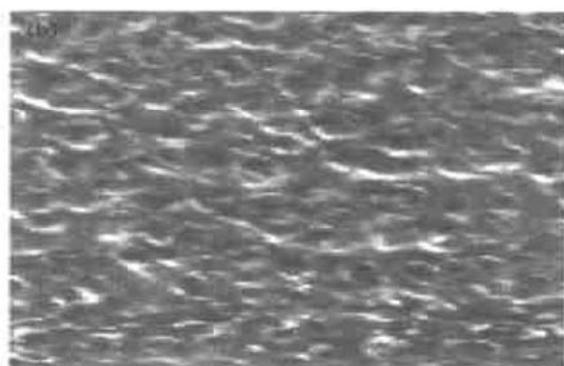
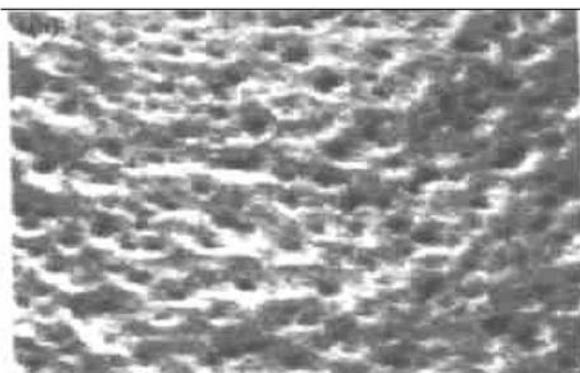


图 2 氢化非晶硅薄膜退火前后的表面形貌 $\times 500$ (a) 退火前; (b) 退火后

Fig. 2 SEM map of $\alpha\text{-Si:H}$ film before and after annealing $\times 500$ (a) Pre-annealing; (b) After annealing

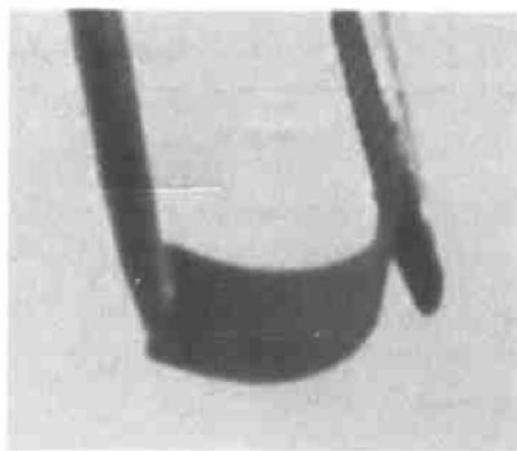


图 3 柔性衬底上制备的氢化非晶硅薄膜实物图

Fig. 3 Photograph of $\alpha\text{-Si:H}$ film on flexible substrate

较为成熟的理论表明,在基底温度高于 250°C

时, 利用 PECVD 技术沉积的硅薄膜开始晶化^[10]。在本文的薄膜制备过程中, 基底温度保持在 250 ℃, 喇曼散射分析实验表明其具有纳米硅晶体结构, 同时也证明了低温退火过程可以促进薄膜的微晶化。图 4(a) 和(b) 分别示出了退火前后氢化非晶硅薄膜的喇曼散射图(Raman 测试仪器型号为 Renishaw 公司 RM 100 型, 喇曼位移范围 100 ~ 4000 cm⁻¹, 光谱分辨率为 1 cm⁻¹)。根据经验公式 $\Delta d = 2\pi(-A/\Delta\omega)^{1/2}$ 可计算图 4 中两种硅薄膜的

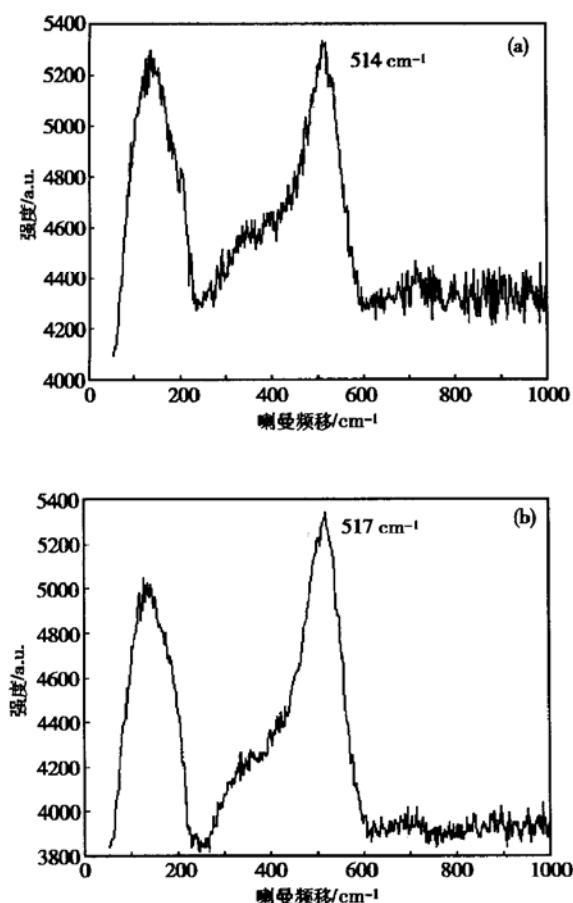


图 4 氢化非晶硅薄膜的喇曼散射图 (a) 退火前; (b) 退火后

Fig. 4 Raman spectra of α -Si: H film on flexible substrate (a) Before annealing; (b) After annealing

晶粒尺寸, 公式中 A 为经验常数 $224 \text{ cm}^2 \cdot \text{Hz}$, $\Delta\omega$ 为喇曼散射峰相对于单晶硅 TO 模 520 cm^{-1} 的位移^[11], 通过公式可以得到薄膜(a)和(b)的晶粒尺寸分别为 4 nm 和 5.5 nm 。与退火前的非晶硅薄膜相比, 退火后的非晶硅薄膜具有更尖锐的 TO 声子振动峰, 而 TA 峰与 TO 峰的相对比值较低, 表明薄

膜的微晶化程度更高, 晶体化结构更加均匀稳定。

3 力学性能研究

对于硅脆性材料和聚酰亚胺塑性材料的结合体, 在微米级厚度下, 不能采用传统应力-应变实验方法评估其弯曲强度和拉伸强度。为保证氢化非晶硅薄膜的有效性能, 应以其破坏程度为强度衡量标准, 因此可以利用扫描型电子显微镜观察其在不同应力条件下的表面形貌, 通过形貌结构的变化反映其抗弯曲能力和抗拉伸能力。

3.1 抗弯曲实验

为了准确地评价退火后氢化非晶硅薄膜的抗弯曲能力, 本文设计了三个曲率半径分别为 8 mm 、 5 mm 和 2.5 mm 的三个标准圆柱体。将 $1 \mu\text{m}$ 厚度的氢化非晶硅薄膜贴附于圆柱体表面, 室温下保持 30 min 等待胶液完全固化, 使其分别达到对应圆柱体的曲率半径。在贴附过程中, 非晶硅薄膜均未发生明显的断裂现象。

利用 S-450 型扫描电子显微镜观察氢化非晶硅薄膜在不同弯曲程度下的表面形貌, 图 5 示出了四种情况下薄膜的扫描电镜图。在 8 mm 和 5 mm 曲率半径的弯曲程度下, 非晶硅薄膜表面保持致密均匀的形貌结构, 与正常无应力情况相比没有明显的变化, 撤消弯曲应力后薄膜恢复到正常表面形貌结构, 表明柔性氢化非晶硅薄膜具有良好的弹性变形能力; 在 2.5 mm 曲率半径的弯曲程度下, 非晶硅薄膜表面出现细小但清晰可见的碎裂现象, 撤消弯曲应力后裂缝仍然存在, 表明非晶硅薄膜结构被永久性破坏, 丧失了弹性变形能力。

由此可以推断, 在曲率半径大于 5 mm 的情况下, 柔性衬底上的氢化非晶硅薄膜具有良好的弹性弯曲能力, 能够保证其有效的光电性能; 在曲率半径介于 5 mm 至 2.5 mm 之间时, 柔性薄膜表面开始出现逐渐明显的裂缝, 致密均匀的微晶结构被破坏; 在曲率半径小于 2.5 mm 的情况下, 破坏裂缝永久性存在, 柔性薄膜丧失了弹性弯曲变形能力。

由于氢化非晶硅薄膜内部的 Si: H 键结合很不稳定, 同时晶界间的相互作用不可避免地导致大量微小缺陷的存在, 在弯曲情况下缺陷附近极易出现应力集中, 因此氢化非晶硅薄膜在一定的曲率半径下发生明显的碎裂现象, 有别于单晶硅薄膜和多晶

硅薄膜的完全脆性断裂。这一现象不仅发生在柔性衬底上非晶硅薄膜的弯曲过程中，同时也是很多硬

性衬底上非晶硅薄膜失效的主要原因之一。

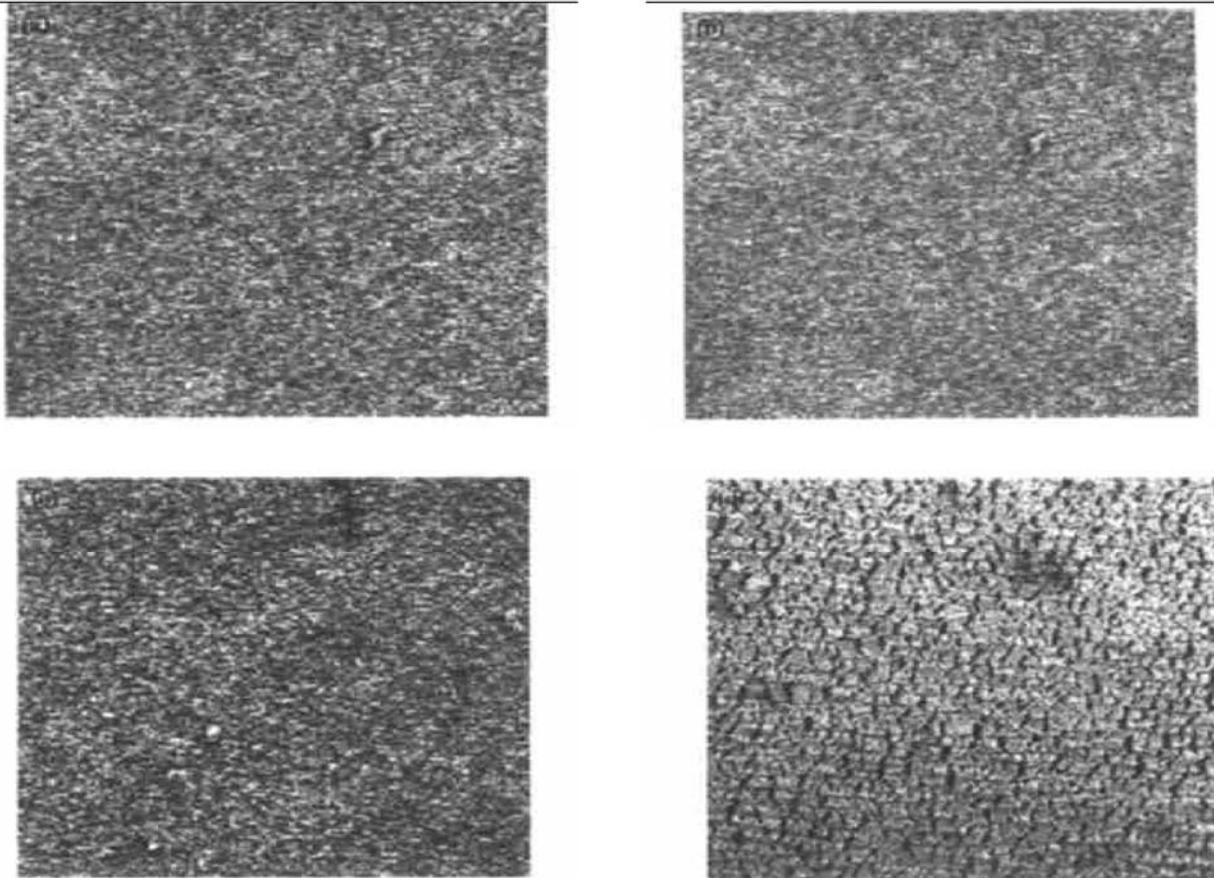


图 5 弯曲氢化非晶硅薄膜的扫描电镜图 $\times 100$ (a) 正常情况; (b) 8mm 曲率半径; (c) 5mm 曲率半径; (d) 2.5mm 曲率半径

Fig. 5 SEM map of flexural α -Si:H film $\times 100$ (a) Normal; (b) 8mm radius; (c) 5mm radius; (d) 2.5mm radius

3.2 抗拉伸实验

柔性衬底上制备的氢化非晶硅薄膜抗拉伸实验在 S-450 型扫描电镜的附属拉伸实验台上进行。薄膜宽度 5mm, 厚度 800nm, 实验有效长度 60mm; 加力频率 1Hz, 每次加力幅值 0.1N, 电镜刷新频率 2Hz。图 6 示出了该氢化非晶硅薄膜的拉力-拉伸变形曲线。当拉伸变形达到 1mm (DP1 点, 相对变形 1.7%) 时, 薄膜表面出现明显裂缝, 硅微晶结构受到初步破坏, 如图 7(a) 所示。当拉伸变形达到 3mm (DP2 点, 相对变形 5.4%) 时, 裂缝宽度增大, 薄膜表面开始碎裂, 硅微晶结构被彻底破坏, 如图 7(b) 所示。当拉伸变形达到 18mm 时, 聚酰亚胺基底断裂, 氢化非晶硅薄膜表面完全破碎。

选取 DP1 点为薄膜拉伸失效点, 利用经典力学

拉伸强度计算公式 $p = F/S$, 近似计算氢化非晶硅薄膜的拉伸强度为 1.45GPa。

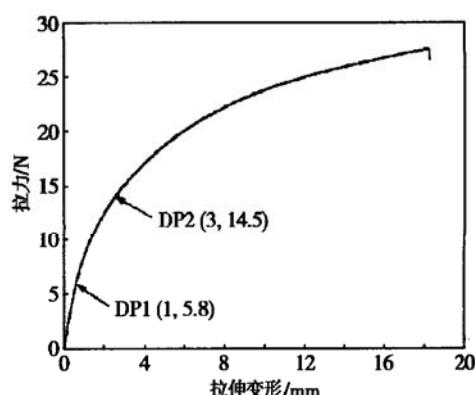


图 6 柔性衬底上制备的氢化非晶硅薄膜拉力-变形曲线

Fig. 6 Stretching curve of α -Si:H film on flexible substrate

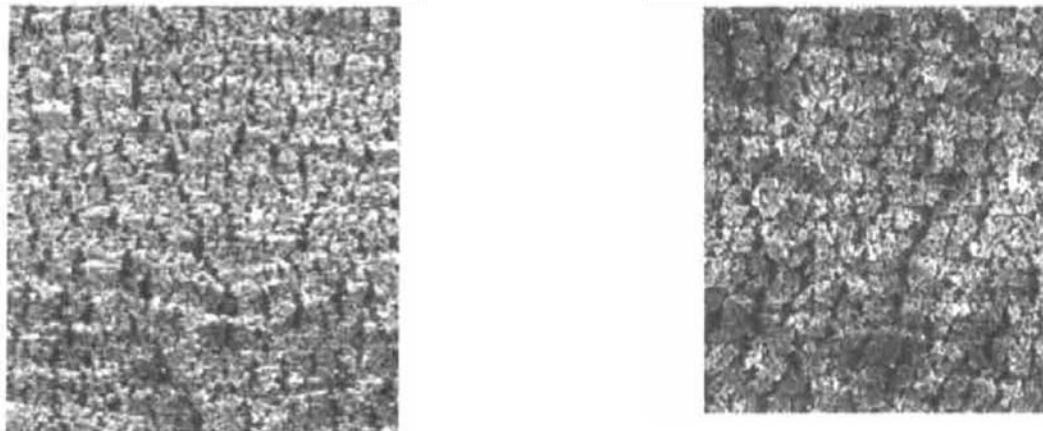


图 7 拉伸氢化非晶硅薄膜的扫描电镜图 $\times 200$ (a) DP1 点; (b) DP2 点
Fig. 7 SEM images of stretched α -Si H film $\times 200$ (a) DP1 point; (b) DP2 point

3.3 实验结果分析

实验结果表明, 柔性衬底上制备的氢化非晶硅薄膜可以在 5mm 以上的曲率半径下保持良好的弹性变形能力; 在受拉伸情况下可以达到 1.7% 的弹性形变范围, 抗拉伸强度达到 1.45GPa.

由此可见, 对于氢化非晶硅薄膜等超薄材料, 采用具有优异力学性能的聚酰亚胺衬底材料可以直接提高抗弯曲能力和抗拉伸能力. 这是因为 Uplix-s 聚酰亚胺膜具有良好的粘附性能, 特别是在 250 °C 的制备温度下聚酰亚胺大分子团表现异常活跃, 极易与氢化非晶硅薄膜形成化学粘附, 产生由聚酰亚胺逐渐和连续变化到非晶硅薄膜的过渡粘附层, 使非晶硅薄膜与聚酰亚胺膜之间形成较强的结合力^[12]. 同时, 氢化非晶硅薄膜的厚度远小于聚酰亚胺膜厚度, 使得聚酰亚胺膜在力学行为表现中起主导作用, 又由于受超薄材料尺度效应的影响, 氢化非晶硅薄膜在一定程度上继承了聚酰亚胺膜优异的柔韧力学性能.

4 结论

以具有优异力学性能的 Uplix-s 聚酰亚胺膜作为柔性衬底材料, 利用等离子体化学气相沉积技术制备的一种新型氢化非晶硅薄膜, 在进行退火工艺后具有良好的表面质量和均匀的微硅晶体结构, 其晶粒尺寸达到 5.5nm.

在扫描电子显微镜下对退火后的氢化非晶硅薄膜进行材料抗弯曲和抗拉伸实验. 结果表明柔性衬

底上制备的氢化非晶硅薄膜具有优异的柔韧力学性能, 完全能够贴附于一般规则和不规则曲面并承受较大的应力作用.

未来的工作重点是对氢化非晶硅薄膜的内部应力分布进行分析, 并考虑聚酰亚胺衬底与非晶硅薄膜的热膨胀系数差异, 得到柔性衬底上氢化非晶硅薄膜的破坏机理, 从而寻求更完善的方法提高其力学强度.

参考文献

- [1] Fortunato E, Vieira M, Ferreira L, et al. Large area position sensitive detector based on amorphous silicon technology. Mater Res Symp Proc, 1993, 297: 981
- [2] Hu Hongxun. The future and development of amorphous silicon solar cell. Acta Energiae Solar Sinica, 1994, 15(2): 2(in Chinese)
[胡宏勋. 非晶硅太阳电池的发展与前景. 太阳能学报, 1994, 15(2): 2]
- [3] Nascetti A, Caputo D. Amorphous silicon photoresistor as nonlinear optical device for high dynamic range imagers. IEEE Trans Electron Devices, 2002, 49(3): 395
- [4] Fortunato E, Ferreira I, Giuliani F, et al. Flexible large area thin film position sensitive detectors. Sensors and Actuators, 2000, 86: 182
- [5] Kishi Y, Inoue H, Murata K, et al. Ultralight flexible amorphous silicon solar cell and its application for an airplane. Tech Dig Int PVSEC-5. Kyoto, Japan, 1990: 645
- [6] Shinohara H, Abe M. Fabrication and properties of the flexible α -Si H solar cells on plastic films using roll-to-roll method. 1st WPCPEC. HI, USA, 1996: 682
- [7] Ichikawa Y, Yoshida T, Hama T, et al. Production technology for amorphous silicon-based flexible solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 66: 107

- [8] Fortunato E, Ferreira I, Giuliani F, et al. New ultralight flexible large area thin film position sensitive detector based on amorphous silicon. *Journal of Non Crystalline Solids*, 2000, 266~269: 1213
- [9] Ding Mengxian, He Tianbai. New polyimide material. Beijing: Press of Science, 1998 (in Chinese) [丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料. 北京: 科学出版社, 1998]
- [10] Lin Hongyi, Yu Weiwu, Wu Xuhui, et al. Fractal aggregation model of hydrogenated nanocrystalline silicon films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1995, 16(8): 567 (in Chinese) [林鸿溢, 余卫武, 武旭辉, 等. 纳米硅薄膜分形凝聚模型. 半导体学报, 1995, 16(8): 567]
- [11] Chen Maorui, Chen Kunji, Jiang Jiangong, et al. Layer by layer deposition of silicon films using PECVD method. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, 15(9): 638 (in Chinese) [陈茂瑞, 陈坤基, 姜建功, 等. 利用逐层生长技术制备硅薄膜的研究. 半导体学报, 1994, 15(9): 638]
- [12] Xue Zengquan, Wu Quande, Li Hao. Thin film physics. Beijing: Electronical Engineering Press, 1991 (in Chinese) [薛增泉, 吴全德, 李浩. 薄膜物理. 北京: 电子工业出版社, 1991]

Fabrication Method and Mechanics Behaviors of A Novel Flexible Amorphous Hydrogenated Silicon Film*

Ding Tianhuai, Wang Peng and Xu Feng

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A route is developed to fabricate novel flexible amorphous hydrogenated silicon films (α -Si H films) on polyimide substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition and annealing technique. Raman spectra analysis presents that the film has well proportioned microcrystalline structure and stability. It is proved by mechanics behaviors experiments using scan electron microscope (SEM) that the film can hold well elastic property under 5mm curvature radius, can support 1mm elastic deformation and its breaking strength is 1.45GPa. The α -Si H film on flexible substrate can be used on all kinds of regular and unregular curve faces and support biggish stress.

Key words: α -Si H film; flexible substrate; PECVD; Raman; scan electron microscope; mechanics behavior

PACC: 6854; 75122; 85100; 65435

Article ID: 0253-4177(2003)03-0284-06

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50175056)

Ding Tianhuai male, was born in 1945, professor. He is engaged in research work including novel sensors and intelligent instruments.

Wang Peng male, was born in 1977, PhD candidate. He is engaged in flexible film sensors.

Xu Feng female, was born in 1946, associate professor. She is engaged in novel sensors.