

新型金黄色富硅氮化硅阳光控制膜的制备及性能

贾绍辉¹, 张家震¹, 张淮凌¹, 杨田林²

(1. 威海中镀膜玻璃股份有限公司, 山东 威海 264200; 2. 山东大学威海分校, 山东 威海 264209)

摘 要: 采用磁控溅射方法, 以纯 Si 作为靶材, Ar 和 N₂ 为溅射气体在 3 300 mm 宽幅的玻璃基片上制备出大面积均匀的金黄色阳光控制膜。利用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱和椭偏仪对不同工艺参数下薄膜的结构、组成和光学参数进行了表征。结果表明: 金黄色阳光控制膜的主要成分为富硅氮化硅相; 溅射功率和溅射气体通过影响薄膜中硅/氮化硅含量比而改变薄膜的外观颜色。优化工艺条件下制备的金黄色阳光控制膜的色度指标为 $L^*=62.4$, $a^*=4.5$, $b^*=31.6$, 遮阳系数可达 0.59, 具有良好的装饰和节能效果。

关键词: 阳光控制膜; 氮化硅; 磁控溅射; 玻璃基片

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)04-0566-06

网络出版时间: 2016-03-18 16:07:24

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20160318.1607.016.html

Preparation and Properties of Golden Silicon Nitride Solar Control Films

JIA Shaohui¹, ZHANG Jiazhen¹, ZHANG Huailin¹, YANG Tianlin²

(1. Weihai CNG Coated Glass Holding Co. Ltd, Weihai 264200, Shandong, China;

2. Weihai Campus of Shandong University, Weihai 264209, Shandong, China)

Abstract: The golden solar control film was prepared on the 3300 mm wide glass substrate by a magnetron sputtering method with pure Si as a target material and Ar and N₂ as sputtering gases. The structure, composition and optical parameters of the film prepared at different process parameters were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and ellipsometer, respectively. The results show that the main component of the golden solar control film is a silicon nitride phase. The appearance color of the thin film and the silicon/silicon nitride content in the membrane can be controlled by sputtering power and gas. The chromaticity index of the golden silicon nitride solar control film obtained under the optimum process conditions is $L^*=62.4$, $a^*=4.5$ and $b^*=31.6$, and the shading coefficient is 0.59, indicating good decoration and energy saving effect.

Keywords: solar control film; silicon nitride; magnetron sputtering; glass substrate

金黄色的产品一直受到大众的喜爱, 尤其是与黄金具有类似颜色的金黄色更加吸引人的眼球。现今, 已有很多的装饰品、产品都有金黄色的款式。一款金黄色的镀膜玻璃能够增加市场上玻璃产品颜色的多样性。目前, 侯俊英等^[1]利用氮化钛采用多弧离子镀的方法制备了金黄色膜层, 孙维连等^[2]采用中频非平衡磁控溅射方法制备了氮化锆金黄色膜层。何新快等^[3]利用不锈钢电解法, 以

K₂Cr₂O₇ 和 MnSO₄ 为电解液在不锈钢表面得到了金黄色膜层。

氮化硅薄膜具有很高的硬度^[4-7]、优良的化学稳定性和抗高温氧化能力, 同时又有良好的耐磨性和抗划伤能力^[8]。氮化硅薄膜的研究主要集中在微电子材料领域, 被广泛用作表面钝化保护膜、绝缘层、杂质扩散掩膜、SiO₂ 层刻蚀掩膜以及半导体元件的表面封装等^[9-11]; 由于其具有优良的光电、钝化性

收稿日期: 2015-09-28。 修订日期: 2015-10-13。

第一作者: 贾绍辉(1973—), 男, 高级工程师。

通信作者: 张家震(1987—), 男, 本科。

Received date: 2015-09-28. Revised date: 2015-10-13.

First author: JIA Shaohui (1973-), male, Senior Engineer.

E-mail: jsh@lanxing.com

Correspondent author: ZHANG Jiazhen (1987-), male, Undergraduater.

E-mail: zjz2000@163.com

能, 在太阳能电池行业也得到了越来越广泛的应用^[12-14]。如果能利用氮化硅在玻璃基底上制备出金黄色阳光控制膜, 其膜层将具有优良的性能, 方便后期钢化 and 加工。至今为止, 尚没有利用氮化硅在玻璃基底上制备金黄色膜层的研究。

磁控溅射法具有操作简单, 制备温度低, 适宜大面积镀膜, 膜层附着能力强, 致密性和均匀性好等优点^[15]。然而, 采用磁控溅射法溅射硅靶, 在玻璃基底上制备金黄色膜层时, 关键工艺是需要通过控制溅射功率和工艺气体总流量使膜层中的硅/氮化硅含量比发生改变, 从而使膜层呈现出金黄色。

本工作采用反应磁控溅射方法, 利用硅靶在玻璃基底上制备了金黄色阳光控制膜, 研究了工艺参数对薄膜的结构、组成和光学参数的影响。

1 实验

1.1 样品制备

选用普通 5 mm 的浮法钠钙硅酸盐白色玻璃作为衬底, 其尺寸为 600 mm×900 mm, 用德国 Benteler 型清洗机处理后, 放入溅射腔室进行镀膜。镀膜设备为德国 Von Ardenne 公司的 GC330H 型镀膜机组(工厂生产线用)。靶材采用纯度为 99.9% 的硅靶, 硅靶安装在孪生磁控溅射阴极上。镀膜机组内, 衬底的移动速率 $v=229$ cm/min, 衬底温度 40 °C, 背底真空为 1×10^{-4} Pa, 气体为 Ar 和 N₂, 其纯度均为 99.99%。为研究溅射工艺条件对薄膜结构与性能的影响, 设计 A 和 B 两个实验序列: A 系列: 固定总气体流量为 900 mL/min, Ar 和 N₂ 的分压比 $P(\text{Ar})/P(\text{N}_2)=1.95$ 不变, 功率参数在 80~140 kW 范围变化; B 系列: 固定 Ar 和 N₂ 的分压比 $P(\text{Ar})/P(\text{N}_2)=1.95$, 功率为 120 kW 不变, 总气体流量 (Ar+N₂) 参数在 700~1 300 mL/min 范围变化。

1.2 样品表征

采用德国 Von Ardenne 公司的 Exsitu 型在线测试仪测定样品玻璃面的反射色 L^* 、 a^* 、 b^* 值和样品波长为 550 nm 处的透过率, 测试仪用的 D65 标准光源, 观察角度为 10°。用 Ellip A 型椭圆仪测试了薄膜的厚度、折射率和消光系数。利用日本 Rigaku 公司产 D/max 2500V/PC 型 X 射线衍射仪分析膜层中 Si 的相态。用 X 射线光电子能谱仪(XPS, VG ESCALAB250)测量了薄膜中的元素组分。

为了更加清晰直观地反应样品颜色的变化, 需将 L^* 、 a^* 、 b^* 值转换成 $x_{10}y_{10}$ (观察者角度为 10°) 色度坐标。 x_{10} 、 y_{10} 色度坐标可以描绘在二维图上, 由

X 、 Y 、 Z 三刺激值按照式(1)和式(2)计算出:

$$x_{10} = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (1)$$

$$y_{10} = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (2)$$

式中的 X 、 Y 、 Z 可由样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值通过式(3)、式(4)和式(5)计算得到:

$$Y = Y_{10} \left(\frac{L^*+16}{116} \right)^3 \quad (3)$$

$$X = X_{10} \left[\left(\frac{a^*}{500} \right)^3 + \frac{Y}{Y_{10}} \right] \quad (4)$$

$$Z = Z_{10} \left[\frac{Y}{Y_{10}} - \left(\frac{b^*}{200} \right)^3 \right] \quad (5)$$

式中: X_{10} 、 Y_{10} 、 Z_{10} 为全反射漫射体的 3 个刺激值(下标表示标准观察者角度为 10°); L^* 、 a^* 、 b^* 值是采用在线测试仪得到的样品玻璃面的反射色。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对膜层颜色的影响

溅射功率是磁控溅射工艺中的重要工艺参数, 影响溅射靶材的正离子(Ar⁺)能量, 使反应溅射过程发生改变, 影响到膜层的结构和成分, 对其研究有重要意义。实验测定了总气体流量为 900 mL/min、 $P(\text{Ar})/P(\text{N}_2)=1.95$ 时不同溅射功率条件下样品的颜色特征值(见表 1)。图 1 为膜层颜色随功率的变化情况。由图 1 和表 1 可见, 当靶材溅射功率在 120 kW 时, 膜层样品 A3 呈现出最佳的金黄色(见图 1); 低于此功率膜层颜色变浅; 高于此功率, 膜层颜色变深, 逐渐偏红色。

表 1 改变功率时膜层颜色的变化情况

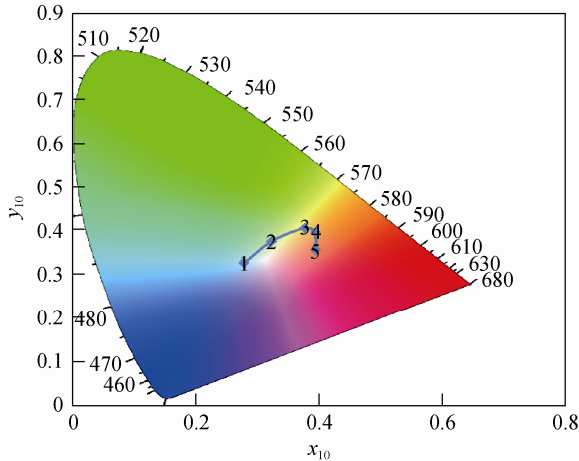
Table 1 Film's colour changed with the increasing of the sputtering power

Sample	Power/kW	$L^*a^*b^*$ value			Colour
		L^*	a^*	b^*	
A1	80	60.9	-4.1	-3.7	To green
A2	100	68.8	-2.8	16.4	Shallow than gold
A3	120	62.4	4.5	31.6	Golden
A4	130	56.5	12.5	30.6	Golden to red
A5	140	48.9	20.7	16.3	Red golden

Gas flow=900 mL/min; Gas pressure: $P(\text{Ar})/P(\text{N}_2)=1.95$, the same blow.

基于总结膜层颜色随总气体流量的变化规律的需要, 实验测试了 $P(\text{Ar})/P(\text{N}_2)=1.95$ 、溅射功率为 120 kW 时, 不同总气体流量下薄膜的颜色(见表 2)。当总气体流量控制在 900 mL/min 时, 膜层样品 B3 呈现出最佳的金黄色(见图 2); 总气体流量

<900 mL/min 时, 膜层颜色变深, 逐渐偏红色; 总气体流量>900 mL/min 时, 膜层颜色变浅, 逐渐偏绿色。



In Fig.1, the numbers 1–5 represents film samples A1–A5, respectively.

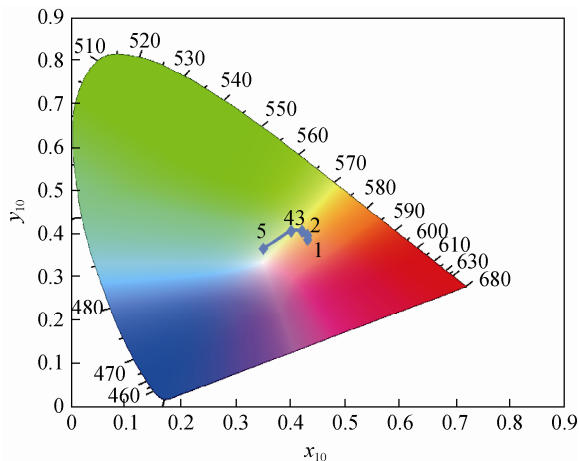
图 1 膜层颜色随功率的变化情况

Fig. 1 Film's colors in different sputtering power condition

表 2 改变总气体流量时膜层颜色的变化情况
Table 2 Film's color varies with the gas flow

Sample	Gas flow/ (mL·min ⁻¹)	L*a*b* value			Colour
		L*	a*	b*	
B1	700	56.8	13.1	26.9	Red golden
B2	800	58.9	10.5	29.5	Dark gold
B3	900	62.4	4.5	31.6	Golden
B4	1000	64.5	0.8	30.0	Shallow than gold
B5	1300	65.4	-3.9	12.1	Golden green

Power =120 kW; Gas pressure: P(Ar)/P(N₂)=1.95, the same blow.



In Fig.2, the numbers 1–5 represents film samples B1–B5, respectively.

图 2 膜层的颜色随总气体流量的变化情况

Fig. 2 Film's colors in different gas flow condition

根据膜层颜色随总气体流量和功率的变化规律, 对工艺参数进行了优化, 当镀膜腔室内的总气

体流量为 900 mL/min、溅射功率达到 120 kW、衬底移动速率 v=229 cm/min 时, 磁控溅射法溅射硅靶制备的薄膜才会呈现出最佳的金黄色。

2.2 薄膜的结构与组成

金黄色阳光膜(样品 A3)的 XRD 谱(见图 3)中没有发现任何清晰的衍射峰, 表明薄膜中没有结晶相形成。文献[16–17]研究表明, 利用磁控溅射方法, 在基底不加热的条件下制备的富硅氮化硅膜层均为非晶态, 经过退火处理后膜层中的硅才会有自晶化趋势, 进一步说明了膜层非晶状态结果的可靠性。另外, 金黄色阳光膜(A3 样品)的溅射功率较高和总气体流量较小, 导致成膜速度快, 膜层在基底表面还未进行有序排列, 就被下一层覆盖, 膜层缺陷较多, 也是膜层非晶结构的原因之一。

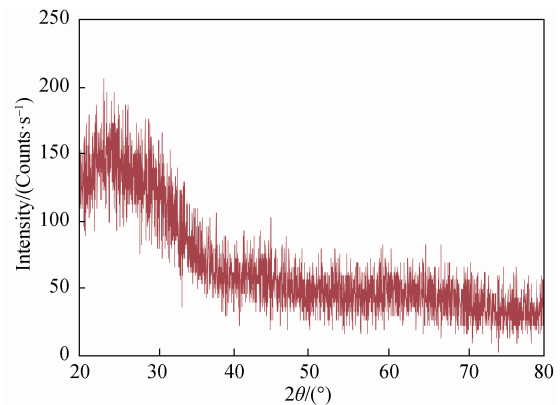


图 3 典型金黄色薄膜样品 A3 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of typical golden film sample A3

金黄色阳光膜(样品 A3)的 XPS 谱线(见图 4)表明薄膜的主要成分是 Si 和 N, 通过 XPS 窄扫描得到 Si 2p 和 N 1s 光电子谱, 经 Shirley 背景扣除、峰拟合后积分得到相应的峰面积, 代入式(6)得到样品 A3 的 n(Si):n(N)摩尔比为 1.9:1.0。

$$X_{Si/N} = \frac{I_{Si}}{S_{Si}} : \frac{I_N}{S_N} \quad (6)$$

式中: $X_{Si/N}$ 为 Si 与 N 两元素的摩尔比; I_{Si} 为 Si 2p 的峰面积; S_{Si} 为其相对灵敏度因子(软件自带); I_N 为 N 1s 的峰面积; S_N 为其相对灵敏度因子。

进一步的 XPS 分析结果表明, 偏绿色薄膜(样品 A1)中 n(Si):n(N)摩尔比为 1.1:1.0, 暗红色薄膜(样品 A5)中 n(Si):n(N)为 3.6:1.0, 皆高于正常 Si₃N₄ 的 0.75:1.0, 是较为典型的富硅氮化硅材料。样品 A1、样品 A3、样品 A5 的膜层颜色由偏绿色→金黄色→红金色变化时(见图 1), n(Si):n(N)由 1.1:1.0→1.9:1.0→3.6:1.0 逐渐增大, 表明随功率增加

膜层成分由氮化硅向纯硅方向转变。原因是在溅射反应过程中，由于溅射功率很高，使 Ar^+ 具有更高的能量去轰击硅靶，产生的硅原子来不及与氮气发生反应，导致薄膜中硅含量升高。

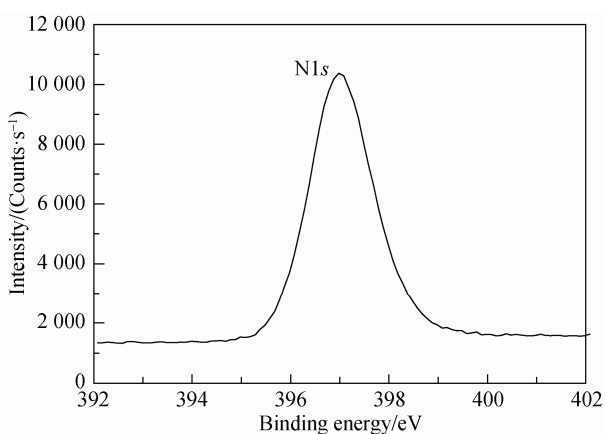
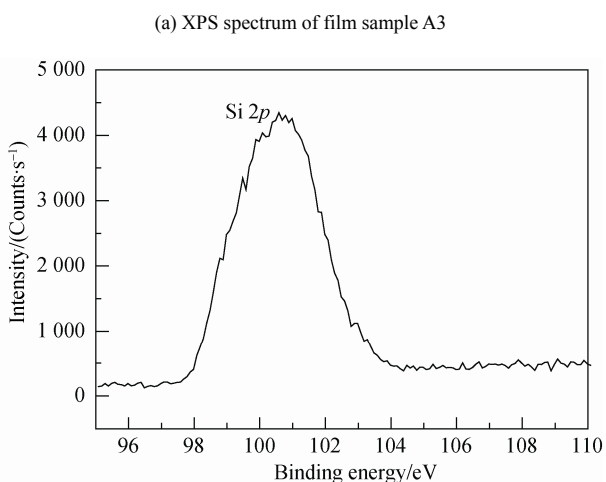
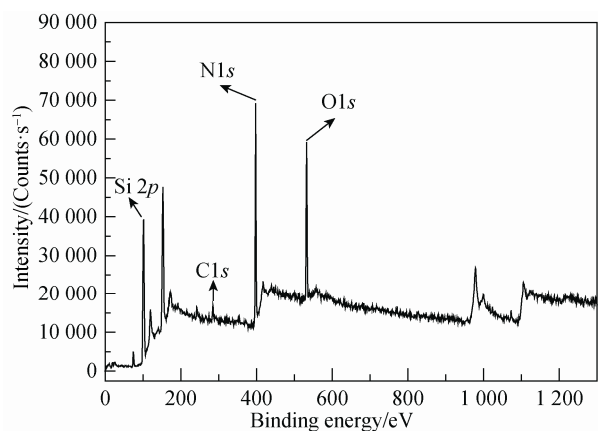


图 4 样品 A3 的 XPS 分析

Fig. 4 XPS spectra analysis of A3 sample

分析膜层厚度、折射率随功率的变化关系(见图 5)，膜层厚度随着功率升高而先快速降低后缓慢升

高，是因为在 80~100kW 时，溅射硅原子的沉积速率升高，使其与氮原子反应的几率减小，膜层成分由分子直径较大的氮化硅向原子直径较小的硅方向转变，膜层厚度会变小；膜层折射率的迅速变化也表明此时膜层成分发生了相同的转变。在 100~140 kW 时，膜层折射率的缓慢变化表明膜层成分的转变趋缓，此阶段膜层厚度缓慢升高，说明了溅射功率的升高增加了入射离子的能量，进而提高了溅射产额，膜层随着溅射功率的升高而增厚。

A 系列样品的膜层消光系数随溅射功率升高而增大(见图 5)，且曲线与折射率曲线有相似的形态，近乎平行，表明影响消光系数与折射率的因素相同，在溅射功率升高时，消光系数也随着膜层成分由氮化硅向纯硅方向转变而逐渐增大。

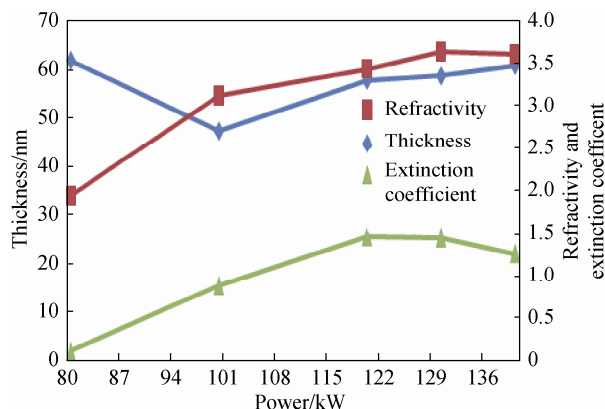


图 5 A 系列的膜层厚度、折射率和消光系数随功率的变化
Fig. 5 Film thickness, refractive index and extinction coefficient of A series samples as function of power

金黄色阳光控制膜(样品 B3)在波长为 550 nm 处的折射率是 3.43(见图 6)，介于非晶硅的折射率 4.08 和 Si_3N_4 的折射率(Si_3N_4 的折射率约是 2.0^[18])之间，表明膜层不是正常的化学计量比的氮化硅。颜色偏绿时(样品 B4)，折射率逐渐变小，逐渐接近正常 Si_3N_4 的折射率(见图 6)；颜色偏红时(样品 B2)，折射率逐渐变大，逐渐接近非晶硅的折射率。膜层的结构由正常的化学计量比的氮化硅逐渐变成富硅的氮化硅。这一规律与 XPS 的分析结果一致。这是由于在气体总流量很低时，反应腔室内的气压低，致使气体分子的平均自由程大，减少了被溅射出的硅原子与氮气的反应机会，因而薄膜中的硅/氮化硅含量比升高。

分析膜层厚度、折射率随总气体流量的变化关系(见图 6)，膜层厚度随着总气体流量升高而增大，折射率随着总气体流量升高而减小。总气体流量升

高时, 反应腔室内的气压升高, 腔室内的气压决定了气体分子的平均自由程, 气压越高, 分子平均自由程越小, 使溅射出的靶材原子与氮气碰撞的几率增大, 膜层中的硅/氮化硅含量比降低, 折射率因此变小。故折射率随着总气体流量升高而减小。在溅射功率不变, 总气体流量升高时, 将产生大量的高能 Ar^+ , 溅射出更多的硅原子, 因而, 在溅射功率不变的情况下, 膜层厚度会随着总气体流量的增加而增加。

B 系列样品在总气体流量较低时的膜层消光系数数值明显高于总气体流量较高时的消光系数(见图 6), 消光系数是表征光吸收的, 其与吸收系数的关系式如下:

$$k = \alpha\lambda/(4\pi) \quad (7)$$

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (8)$$

式中: κ 为膜层的消光系数; α 为膜层的吸收系数; λ 为照射光波长; d 为膜厚; T 为透过率。

由式(7)可见, 在一定波长下, 消光系数正比于吸收系数, 而吸收系数越大, 则膜层的透过率越低[式(8)], 且进一步的实验表明样品 B1 的透过率为 32.94%, 样品 B5 的透过率为 55.66%。因此金黄色薄膜的透过率随消光系数的减小而增大。

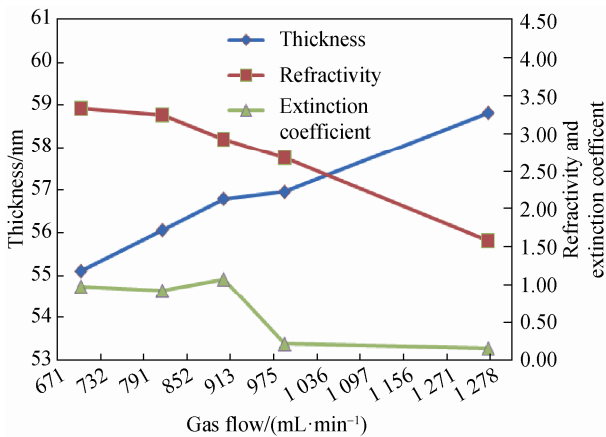


图 6 B 系列的膜层厚度、折射率和消光系数随总气体流量的变化

Fig. 6 Membrane layer thickness, refractive index and extinction coefficient of B series samples as function of gas flow

综上所述, 金黄色阳光控制膜(样品 A3)是在总气体流量为 900 mL/min、溅射功率达到 120 kW、镀膜机组速率 $v=229$ cm/min 时制备的具有一定硅/氮化硅含量比的非晶相富硅氮化硅膜层。制备过程中主要通过控制总气体流量和溅射功率, 间接地控制

膜层中的硅和氮化硅含量比。膜层成分分析表明, 总气体流量小并且溅射功率高时, 薄膜中非晶硅含量升高, 折射率变大, 膜层偏红。总气体流量大, 且溅射功率低时, 薄膜中的氮化硅含量升高, 导致膜层折射率变小, 膜层偏绿。

从反应溅射过程分析总气体流量小并且溅射功率高时硅/氮化硅含量比升高的原因, 其理论解释表现在以下 2 个方面: 一方面是在溅射反应过程中, 由于溅射功率很高, 使得 Ar^+ 具有更高的能量去轰击硅靶, 产生的硅原子来不及与氮气发生反应, 导致薄膜中硅含量增高; 另一方面由于工艺气体总流量很低, 导致反应腔室内的气压降低, 致使气体分子的平均自由程升高, 减少了被溅射出的硅原子与氮气的反应机会, 因而薄膜中的硅/氮化硅含量比升高。富硅氮化硅独特的结构使得镀膜玻璃呈现出金黄色的色泽, 可广泛应用于建筑幕墙和室内装潢。

3 结论

- 1) 富硅的氮化硅镀膜玻璃是一种金黄色的装饰玻璃, 可广泛应用于建筑幕墙和室内装潢。
- 2) 当总气体流量为 900 mL/min、溅射功率达到 120 kW、镀膜机组速率 $v=229$ cm/min 时, 采用硅靶制备的薄膜会呈现出最佳的金黄色。
- 3) 富硅氮化硅薄膜的 $n(Si):n(N)$ 摩尔比为 1.9:1.0, 高于正常 Si_3N_4 的 0.75:1.0。

参考文献:

- [1] 侯俊英, 魏蔚, 王海梅. 氮化钛仿金镀层的耐磨性研究[J]. 电镀与精饰, 2004, 26(2): 31-33.
HOU Junying, WEI Wei, WANG Haimei. Plat Finish (in Chinese), 2004, 26(2): 31-33.
- [2] 孙维连, 安广, 孙铂, 等. 磁控溅射 ZrN 薄膜厚度对其色度的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 47-49, 78.
SUN Weilian, AN Guang, SUN Bo, et al. Surf Technol (in Chinese), 2012, 41(2): 47-49, 78.
- [3] 何新快, 陈白珍, 周宁波, 等. 不锈钢电解法快速着金色的工艺研究[J]. 材料保护, 2004, 37(3): 31-32, 35.
HE Xinkuai, CHEN Baizhen, ZHOU Ningbo, et al. Mater Prot (in Chinese), 2004, 37(3): 31-32, 35.
- [4] 沃银花, 杜平凡, 姚奎鸿, 等. 钢铁表面氮化硅薄膜生成技术[J]. 表面技术, 2005, 34(2): 8-10, 14.
WO Yinhua, DU Pingfan, YAO Kuihong, et al. Surf Technol (in Chinese), 2005, 34(2): 8-10, 14.
- [5] LATTEMANN M, ULRICH S, HOLLECK H, et al. Investigation and characterization of silicon nitride and silicon carbide thin films[J]. Surf Coat Technol, 2002, 11: 1248-1253.
- [6] 杨辉, 马青松, 葛曼珍, 等. CVD 法氮化硅薄膜制备及性能[J]. 陶瓷学报, 1998, 19(2): 91-96.
YANG Hui, MA Qingsong, GE Manzhen, et al. J Ceram (in Chinese),

- 1998, 19(2): 91–96.
- [7] 庄大明, 刘家浚, 李文治, 等. 工艺因素对离子束增强沉积氮化硅薄膜组成与结构的影响[J]. 摩擦学学报, 1995, 15(2): 97–103.
ZHUANG Daming, LIU Jiajun, LI Wenzhi, et al. Tribology (in Chinese), 1995, 15(2): 97–103.
- [8] 田民波, 刘德令编译. 薄膜科学与技术手册(下册)[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [9] GWILLIAM R M, SHANNON J M, CHEN S M, et al. Electrical characterization of silicon nitride produced by plasma immersion ion implantation[J]. Surf Coat Technol, 1997, 93: 269–273.
- [10] STAMPER A K, PENNINGTON S L. Characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposited nitrides films used in very large scale integrated applications [J]. J Electron Chem Soc, 1993, 140: 1748–1752.
- [11] KOBAYASHI I, OGAWA T, HOTTA S. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride [J]. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 336–342.
- [12] SCHMIDT J, KERR M. Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2001, 65(1): 585–591.
- [13] KIM Jinkuk, PARK Jejun, HONG Ji Hwa, et al. Double antireflection coating layer with silicon nitride and silicon oxide for crystalline silicon solar cell[J]. J Electroceram, 2013, 30(1): 41–45.
- [14] FUKUI K, OKADA K, INOMATA Y, et al. Surface and bulk-passivated large area multicrystalline silicon solar cells [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 1997, 48 (1): 219–228.
- [15] 闫宁宁, 汪洪, 刘静, 等. 氧分压对室温制备掺铝氧化锌薄膜性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(9): 1251–1257.
YAN Ningning, WANG Hong, LIU Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(9): 1251–1257.
- [16] 曾友华, 郭享群, 王启明, 等. 富硅氮化硅薄膜的制备及其发光特性[J]. 半导体光电, 2007, 28(2): 209–212.
CENG Youhua, GUO Xiangqun, WANG Qimin, et al. J Semicond Optoelectron (in Chinese), 2007, 28(2): 209–212.
- [17] 张龙龙, 周炳卿, 张林睿, 高玉伟. PECVD 制备富硅氮化硅薄膜的工艺条件及其性质的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 757–763.
ZHANG Longlong, ZHOU Bingqing, ZHANG Linrui, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(4): 757–763.
- [18] 丁文革, 桑云刚, 于威, 等. 富硅氮化硅/c-Si 异质结中的电流输运机理研究[J]. 物理学报, 2012, 24: 484–489.
DING Wenge, SANG Yungang, YU Wei, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2012, 61(24): 484–489.