

# 二氧化硅高阻隔薄膜制备的质谱诊断及性能研究

张军峰, 陈强, 张跃飞, 刘福平

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600)

**摘要:** 采用 40kHz 中频脉冲电源, 利用电容耦合等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术, 以六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 为单体、氧气为反应气体, 氩气为辅助气体, 在 PET 薄膜表面沉积应用于透明高阻隔包装的氧化硅薄膜, 并对其进行研究。为了了解氧化硅的形成机理, 通过四极杆质谱仪对等离子体放电的气相中间产物及活性粒子进行了原位检测; 而通过傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 及原子力显微镜 (AFM) 对沉积薄膜进行化学组成及表面形貌分析表征, 探讨了沉积过程中等离子体气相粒子的产生和反应对薄膜特性的影响。

**关键词:** 氧化硅; 质谱; 透氧率; 原子力显微镜

**中图分类号:** TB43; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2008)10-0031-02

## Diagnosis and Characterizations of SiO<sub>x</sub> Gas Barrier Film by Mass Spectrometer

ZHANG Junfeng, CHEN Qiang, ZHANG Yuefei, LIU Fuping

(Beijing Key Laboratory of Plasma Physics and Materials, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

**Abstract:** With carrier gas O<sub>2</sub>, diluted gas Ar, and monomer hexamethyldisiloxane (HMDSO) the films were prepared in capacitively coupled plasma. The characterization of SiO<sub>x</sub> film deposited on PET substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) with 40kHz mid-frequency pulse power source as a transparent barrier layer was investigated. The intermediate precursor and reactive species or molecules were detected in-situ by means of quadrupole mass spectrometer. The composition and surface topography of thin films were also investigated through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and atomic force microscope (AFM). The influence of the generation and reaction of plasma gas particles on characteristics of the SiO<sub>x</sub> film was discussed.

**Key words:** SiO<sub>x</sub>; mass spectrum; OTR, AFM

氧化硅薄膜具有良好的绝缘特性、耐磨性、较低的透湿透氧性、耐化学性以及良好的透光性, 广泛应用在微电子、抗腐蚀和高阻隔包装等各个领域<sup>[1-4]</sup>。本文采用等离子体化学气相沉积法, 以 HMDSO/O<sub>2</sub> 混合气体制备无机氧化硅薄膜, 可在相对低的温度下进行, 同时对基体几乎没有损伤, 工艺灵活, 能实现微观尺度上的成分设计与控制<sup>[2]</sup>。反应过程中等离子体中产生的电子离子与反应单体碰撞离解, 生成活性的中间产物, 如自由基。这些活性自由基通过进一步的反应, 引起薄膜的生长。为了控制薄膜的质量、了解沉积机理, 利用四极杆质谱仪对氧化硅薄膜沉积过程进行实时在线检测, 研究等离子相的反应过程, 同时通过傅立叶变换红外光谱仪对所制备薄膜成份分析。

## 1 实验

薄膜的制备是在平行板式电容耦合等离子体增强化学气相

沉积系统 (见图 1) 进行的。采用 40kHz 中频脉冲电源在极板

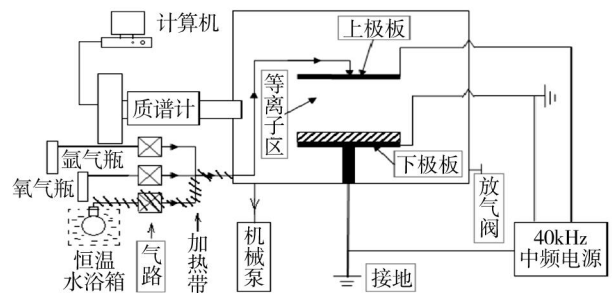


图 1 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

之间产生均匀的等离子体。典型的实验条件是本底 2.0Pa, 工作气压 20Pa, 单体与氧气的体积流量比率为 2:1, 平均功率为 200W, 占空比为 50%, 薄膜沉积时间为 10min。

收稿日期: 2008-07-15

作者简介: 张军峰(1982-), 男, 济南人, 北京印刷学院硕士生, 主攻低温等离子体诊断。

薄膜沉积过程中采用四极杆残余气体分析质谱仪进行实时原位诊断。氧化硅薄膜沉积完成后,采用傅立叶变换光谱仪 (FTIR-8400,日本岛津公司生产,扫描精度为  $4\text{cm}^{-1}$ ) 对制备在 KBr 基片上薄膜结构进行分析;而对制备在单晶硅 (p-Si (100)) 上的薄膜进行表面形貌 AFM (本原纳米仪器公司, CSPM4000,轻敲模式) 测量;薄膜的阻隔性能测试采用美国 Illinois 生产的 8001 透氧仪测试氧的透过性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子碰撞电离质谱图分析

放电前后的质谱图见图 2,离子的鉴定参考文献 [5]。放

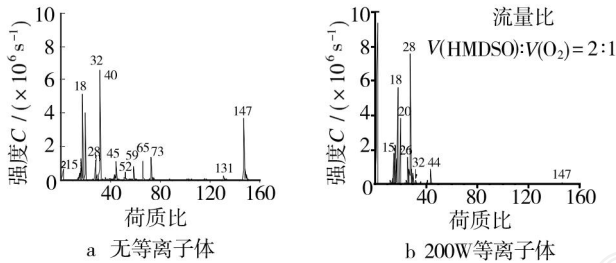
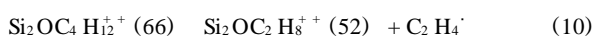
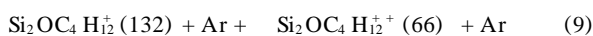
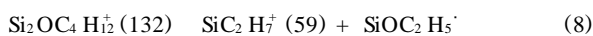
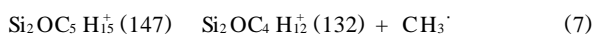
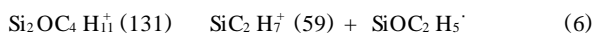
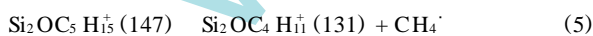


图 2 氧化硅制备过程中质谱分析图

Fig. 2 The mass spectrum of  $\text{SiO}_x$  in the deposition process

电前最强的有机硅离子峰位于质荷比为 147 处,对应离子是  $\text{Si}_2\text{OC}_5\text{H}_{15}^+$ ,由 HMDSO 单体离解失去一个甲基自由基形成,是单体裂解的最主要初始产物,进一步裂解可形成相对分子质量更小的有机硅粒子。在等离子体放电条件下,质荷比在 40 ~ 150 的有机硅化合物碎片离子的信号明显减弱,同时大量小相对分子质量离子受等离子体的作用而生成。放电前存在的  $\text{O}_2$  离子峰在放电后几乎消失,而放电后的质谱图中  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  以及  $\text{H}_2\text{O}$  离子峰与放电前相比有明显增长。因而可以推断:等离子体放电后将产生活性原子氧自由基并与碳氢自由基发生氧化反应,生成挥发性产物  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  以及  $\text{H}_2\text{O}$ 。

通过谱图分析并参考文献,推断离子的反应途径可能是:



### 2.2 傅立叶变换红外光谱图 (FTIR)

红外光谱见图 3,在  $\text{O}_2$  所占比例较少时,沉积薄膜的主峰

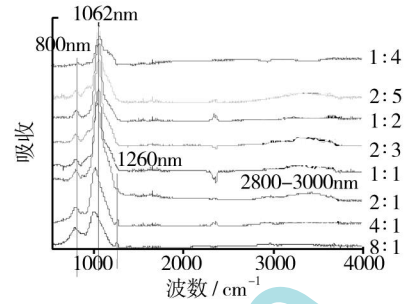


图 3 单体与  $\text{O}_2$  的体积比例对  $\text{SiO}_x$  薄膜结构影响的红外光谱图

Fig. 3 The appearance energy (AE) of the main fragments deduced from dissociation of HMDSO

红移于  $1008\text{cm}^{-1}$ ,对应的是  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  伸展峰,同时在  $800\text{cm}^{-1}$  处对应较强的  $\text{Si}-\text{C}$  伸展峰,在  $1260\text{cm}^{-1}$  处对应  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  对称伸展峰,说明薄膜中含有大量有机碳氢化合物,薄膜的成分主要是  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 。随着  $\text{O}_2$  所占体积比例逐渐增加, $1260\text{cm}^{-1}$  处对应的  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  ( $x=1\sim 3$ ) 吸收峰向高波数方向移动,当单体与  $\text{O}_2$  体积比例达到 1:1 时, $1260\text{cm}^{-1}$  处对应的  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  ( $x=1\sim 3$ ),吸收峰完全消失,在此过程中,主峰的位置向高波数方向移动,最后固定在  $1062\text{cm}^{-1}$  不再变化,形成稳定的网状交联结构  $\text{SiO}_x$  化合物。随着  $\text{O}_2$  的加入, $1260\text{cm}^{-1}$  处的有机物的含量逐渐减少,但在  $800\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{Si}-\text{C}$  伸展峰始终存在,这说明有机物随  $\text{O}_2$  比例增大而减少,但不可能彻底去除。前期制备的薄膜 XPS 分析得出薄膜中 O 与 Si 的物质的量比值为  $1.32^{[6]}$ ,另外 C 的物质的量含量为 23.5%,薄膜中存在的这些 C 不是以对应于  $1260\text{cm}^{-1}$   $\text{Si}-\text{CH}_3$  碳氢化合物的形态存在,而是主要以  $\text{Si}-\text{C}$  相接合<sup>[7]</sup>。

### 2.3 不同 $\text{O}_2$ 与单体体积比例下的薄膜透氧率 (OTR)

图 4 为透氧测量结果 (OTR),在功率为 200W、沉积时间

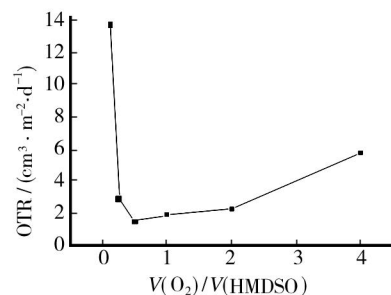


图 4 透氧率随氧气与单体体积比例的变化

Fig. 4 The relative intensity of every reactive radical with different ratio of  $V(\text{O}_2)/V(\text{HMDSO})$

为 10min 不变的情况下,随氧气与单体比例从 0.25 升高至 0.5 过程中,OTR 从  $13.7\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$  降至最小为  $1.42\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ ;当比例进一步升高后,OTR 又逐渐升高至  $5.69\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。结合 FTIR 分析认为,镀层的成分先是纯度较

(下转第 36 页)

的微胶囊。

### 2.5 微胶囊的密封性能

将反应得到的各种粒径的微胶囊干燥后一起置入二芳基乙烷中,浸泡3个月之后,经肉眼观察,囊芯包覆的分散蓝未泄漏到外界的二芳基乙烷中。取出外界的二芳基乙烷,进行紫外-可见吸收谱图测定,见图9。可以从下图看出,外界的二芳

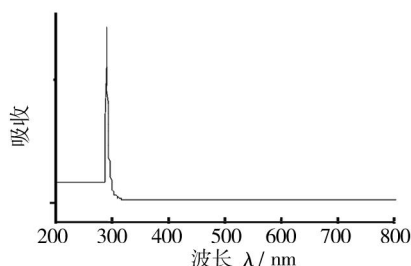


图9 二芳基乙烷的紫外-可见吸收谱图

Fig. 9 The UV-visible absorption spectra of diaryl-ethane. The absorption peak at approximately 280 nm indicates that the dispersed blue in the external diaryl-ethane remains pure, demonstrating that the core material is well preserved and no leakage has occurred.

## 3 结论

以酚醛环氧树脂为囊壁,溶有分散蓝的二芳基乙烷为囊芯,采用界面聚合法,制得了酚醛环氧树脂微胶囊。通过两种

分散手段,调节不同反应温度和时间,制备得到囊壁厚度约为50nm,粒度分布为10~500 $\mu\text{m}$ 的酚醛环氧树脂微胶囊。得到的胶囊外形比较规则,粒度分布范围可控。经过测试,微胶囊的密封性能良好,在常温下保存3个月后,囊芯物质不泄漏。

### 参考文献:

- [1] 应国清,熊文说,石陆娥,等.微胶囊的制备及其在食品工业中研究进展[J].药物生物技术,2007,14(6):455-459.
- [2] 郭明勋,于玲.明胶微胶囊化技术[J].明胶科学与技术,2000,20(3):113-122.
- [3] 罗艳,陈水林.分散染料微胶囊的制备及其结构、性能的关系[J].印染助剂,2002,19(5):7-10.
- [4] 彭珍,傅伟文,罗远芳,等.酚醛型环氧树脂/双酚A型氰酸酯树脂体系固化动力学研究[J].应用化工,2008,37(3):300-303.
- [5] 曹虹霞,高来宝,张永波,等.环氧树脂微胶囊的性能及其应用[J].针织工业,1999,(2):52-54.
- [6] 方雷,石光,李国明,等.原位聚合法制备环氧树脂微胶囊[J].华南师范大学学报(自然科学版),2006,(1):82-86.
- [7] 宋健,陈磊,李效军.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [8] 方雷,石光,李国明,等.环氧树脂微胶囊的制备研究[J].中国胶粘剂,2005,14(11):9-12.

(上接第32页)

高但强度较小的氧化硅转变为纯度较低镀层较厚的无定形碳氢化合物。由于氧化硅具有良好的阻隔效果,而无定形碳氢化合物阻隔较差,从而造成阻隔性能先升高后降低的趋势,其中在单体比例为0.5时阻隔效果较好。 $\text{O}_2$ 比例较高时薄膜透氧率略有上升,这是因为,薄膜中含C有机组分减少,柔韧性降低,容易发生龟裂,从而造成阻隔性能降低。

## 3 结论

质谱在线测量分析显示,薄膜沉积过程中,HMDSO单体先裂解成质荷比为147的粒子,随后进一步裂解成质荷比更小的自由基和活性粒子, $\text{Si}_2\text{OC}_5\text{H}_{13}$ 可能是生成 $\text{SiO}_x$ 的主要前驱体,并推断了离子的裂解途径。对薄膜制备过程中气相粒子的诊断说明,氧气在等离子体相中与有机物发生氧化反应,同时氧原子与有机硅单体的含硅碎片结合,有利于制备无机氧化硅薄膜。红外光谱分析显示:等离子体增强化学气相沉积制备的二氧化硅薄膜,在氧气含量较高时氧化硅纯度较高,含碳有机杂质含量较少,但薄膜中碳含量的减少造成薄膜柔韧性下降,沉积的薄膜容易发生龟裂,不利于薄膜阻隔性的提高。

### 参考文献:

- [1] RAMU T S, WERTHEIMER M R, KLEMBERG-SAPIEHA J. Dielectric Properties of Plasma-Polymerized Hexamethyldesil

Oxane Films: I Complex Permittivity[J]. IEEE Trans Electr Insul, 1986, (E1-21):549.

- [2] CHEN K S, INAGAKI N, KATSUURA N. Deposition of  $\text{SiO}_x$  Films from Hexamethyldisiloxane/Oxygen Radiofrequency Glow Discharge: Process Optimization by Plasma Diagnostics[J]. J Appl Pol Sci, 1982, 27:4655.
- [3] AIRCO J Felts. GC-MS Investigation of Hexamethyldisiloxane-Oxygen Fed Plasmas[C]. Society of Vacuum Coaters 36th Annual Conference, 1993.
- [4] RIZIKA Adam. Airco Coating Technology, Vapor Cceting with  $\text{SiO}_x$ : The Hexible Glass Barrier[C]. Pack Expo '92 Conference, 1992.
- [5] BASNER R, FOEST R, SCHMIDT M, et al. Absolute Total and Partial Electron Impact Ionization Cross Section of Hexamethyldisiloxane[J]. International J of Mass Spectrometry, 1998, 176:245-252.
- [6] SUN Yun-jin, CHEN Qiang. Silicon Dioxide Coating Deposited by PDPs and Its Barrier Properties[J]. J Chinese Physics Letters, 2008, 25(5):1753-1756.
- [7] ALEXANDER M R, SHORT R D, JONES F R. An X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigation into the Chemical Structure of Deposits Formed from Hexamethyldisiloxane/oxygen Plasmas[J]. J Journal of Materials Science, 1996, 31:1879-1885.