

## 制备二氧化硅薄膜的质谱原位诊断及其特性研究

张军峰, 陈 强, 张跃飞

(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 40 kHz 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二氧化硅薄膜,并对其进行研究。在薄膜的制备过程中,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;薄膜;四极杆质谱仪;在线检测;性能

中图分类号:O484.4;TH848;TB43

文献标识码:A

文章编号:1002-0322(2009)01-0061-05

### In-situ diagnosis during preparation of SiO<sub>x</sub> thin films by mass spectroscopy and their characteristics

ZHANG Jun-feng; CHEN Qiang; ZHANG Yue-fei

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

**Abstract:** As a highly transparent barrier material, the SiO<sub>x</sub> thin films were deposited on PET substrates by capacitively coupled PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) under 40kHz mid-frequency impulsive power source taking HMDSO (hexamethyldisiloxane) as monomer, O<sub>2</sub> as reaction gas and diluted Ar as auxiliary gas. The formation mechanism of SiO<sub>x</sub> film during its preparation was investigated. The intermediate gaseous products and active particles due to plasma discharge were detected in-situ by means of quadrupole mass spectroscopy, and the chemical composition and surface morphology of the thin films were characterized by FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and AFM (atomic force microscope) to explore the effects of the formation and reaction of gaseous plasma particles on the properties of the thin film.

**Key word:** SiO<sub>x</sub> thin film; quadrupole mass spectroscopy; in-situ detection; film properties

二氧化硅薄膜具有良好的绝缘特性<sup>[1]</sup>、耐磨性<sup>[2]</sup>、较低的透湿透氧性<sup>[3,4,5]</sup>、耐化学性<sup>[3]</sup>以及良好的透光性<sup>[3]</sup>,因而二氧化硅薄膜广泛应用在微电子、抗腐蚀和高阻隔包装等各个领域。目前制备二氧化硅薄膜的方法很多,有热分解沉积法、溅射法、真空蒸发法、阳极氧化法、等离子体氧化法、热氧化法等<sup>[1-2]</sup>。采用等离子体技术制备氧化硅时,由于离子体中含有大量高能量的电子,它们可以提供化学气相沉积过程所需的激活能。电子与气相分子的碰撞可以促进气体分子的分解、化合、激发和电离过程,生成活性很高的各种化学基团,因而显著降低薄膜沉积的温度范围,使得原来需要在高温下才能进行的过程得以在低温实现。另一方面,由于等离子体反应必然存在离子轰击现象。对等离子体功率的适当调

配,可以通过控制离子对沉积薄膜的轰击来调整薄膜的内应力,使得薄膜沉积后的应力较其它沉积方式的低。

采用等离子体技术制氧化硅有物理蒸镀法和化学气相沉积两种方法<sup>[2]</sup>。物理蒸镀法技术较成熟,主要包括磁控溅射镀膜工艺、电子束蒸镀或者电阻加热蒸镀,此技术沉积速率较高,但镀膜不均匀,基材温度较高,不能在不耐高温的有机基材表面成膜;化学方法有溶胶-凝胶法(SOL-GEL法),等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)。采用等离子体化学气相沉积法制备无机薄膜材料则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。

在等离子体化学制备氧化硅时,所采用较为广泛的是六甲基二硅氧烷(HMDSO)。它具有无

收稿日期:2008-05-04

作者简介:张军峰(1982-),男,山东省济南市人,在读硕士。

联系人:陈强,教授。

毒、安全、饱和蒸气压高,聚合物氧化硅成分高等优点。HMDSO/O<sub>2</sub>混合气体沉积氧化硅是通过等离子体中产生的电子离子碰撞离解,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,其中部分引起薄膜的生长、部分导致粉末的生成、生成物的刻蚀、或稳定的挥发性产物而被从反应腔体中抽走<sup>[6-7]</sup>。为了控制薄膜的质量和了解沉积机理,需要对这些活性中间体进行实时监测,本文就是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,同时通过傅立叶变换红外光谱仪对所制备薄膜成份进行分析,并利用原子力显微镜对薄膜表面形貌进行了分析,研究氧化硅薄膜可能的生长机理。

### 1 实验

薄膜的制备是在平行板电容耦合等离子增强化学气相沉积系统(如图 1)进行的。上极板接电源,下极板与腔体相连并接地。单体 HMDSO 与由质量流量计控制的 Ar 及 O<sub>2</sub>,经导气管混合通过上极板下端均匀分布的针状气孔引入两极板

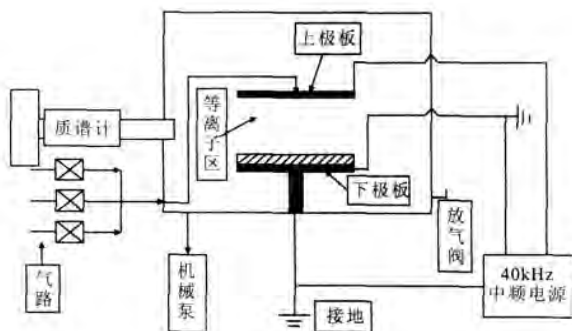


图 1 实验装置原理图

Fig.1 Schematic of experimental setup

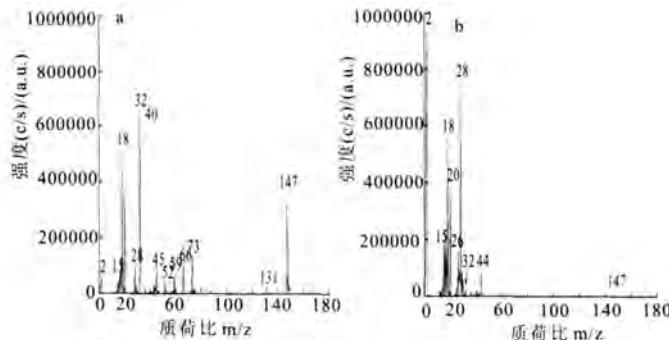
之间。采用 40 kHz 中频脉冲电源在极板之间产生均匀的等离子体。典型的实验条件是本底 2.0 Pa,工作气压 20 Pa,单体与 O<sub>2</sub>的比例为 2:3,平均功率为 50 W,占空比为 50%,薄膜沉积时间为 10 min。实验过程中采用四极杆残余气体分析质谱仪(Hiden Analysis RGA PSM 001)进行实时原位诊断。质谱仪通过法兰安装在立方体不锈钢真空腔侧面,探头伸入腔体 4 cm,距离等离子体电极中心 20 cm。质谱仪取样孔直径 100 μm,离子源使用的是双灯丝电子碰撞电离离子源,采用 70 eV 能量的高能电子取样气体进行电子碰撞电离。实验中采用三级差分分子泵使质谱仪本底真空 2 × 10<sup>-5</sup> Pa,工作气压不高于 1 × 10<sup>-4</sup> Pa(低于质谱仪的工作气压要求 ≤ 4 × 10<sup>-4</sup> Pa)。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 cm<sup>-1</sup>)对制

备在 KBr 基片上的薄膜结构进行分析;而对制备在单晶硅(p-Si(100))上的薄膜进行表面形貌的原子力测量(AFM,本原纳米仪器公司,CSM4000, tapping mode)测量;薄膜的阻隔性能测试采用美国 Illinois 生产的 8001 透氧仪测量氧的透过性。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 电子碰撞电离质谱图分析

图 2(a)显示的是反应腔体不放电, HMDSO/O<sub>2</sub>混合气体直接进入质谱仪进行电离产生的质谱图。从图中可以看到 HMDSO 的分子离子峰( $m/z=162$ )非常弱<sup>[8-10]</sup>,说明质谱仪的离子源已经使其充分离解。图谱中有机硅化合物离子碎片中最强的谱线位于  $m/z=147$  处,对应离子是 Si<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>,即由 HMDSO 单体离解失去一个甲基自由基形成。由此可以认为,在质谱仪的离子源作用下(70 eV),HMDSO 单体失去一个甲基基团是其最容易发生的离解电离方式。当受到等离子体放电条件下,图 2(b)表明,在分子量区域有机硅化合物碎片离子的信号明显减弱,大量小分子量的离子受等离子体作用而生成。



(a) 无等离子体; (b) 50 W 等离子体(HMDSO:O<sub>2</sub>=2:3, 20 Pa, 占空比 50%)

图 2 氧化硅制备过程中质谱分析图

Fig.2 Mass spectra of SiO<sub>2</sub> in film deposition process

图谱中同时存在其它有机硅化合物的碎片离子峰,主要是  $m/z = 43$  (SiCH<sub>3</sub><sup>+</sup>),  $m/z = 45$  (SiCH<sub>5</sub><sup>+</sup>/SiOH<sup>+</sup>),  $m/z = 52$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>),  $m/z = 59$  (SiC<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>),  $m/z = 66$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>),  $m/z = 73$  (SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>/Si<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>),  $m/z = 131$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>),  $m/z=133$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>)。

图 3 为粒子裂解的初始电位。主要粒子的出现电位数值为:  $m/z = 15$  (CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), AE=15.0 eV;  $m/z = 43$  (SiCH<sub>3</sub><sup>+</sup>) AE = 15.2 eV;  $m/z = 45$  (SiCH<sub>5</sub><sup>+</sup>/SiOH<sup>+</sup>) AE = 24 eV;  $m/z = 52$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>) AE=34.4 eV;  $m/z=59$  (SiC<sub>2</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>) AE=4.3eV;  $m/z = 66$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>) AE=31.8 eV,  $m/z = 73$  (SiC<sub>3</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>/Si<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>) AE=19.4 eV;  $m/z=131$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>) AE=18.6 eV;  $m/z=133$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>) AE= 14.9 eV  $m/z=147$  (Si<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup>) AE=11.0 eV。

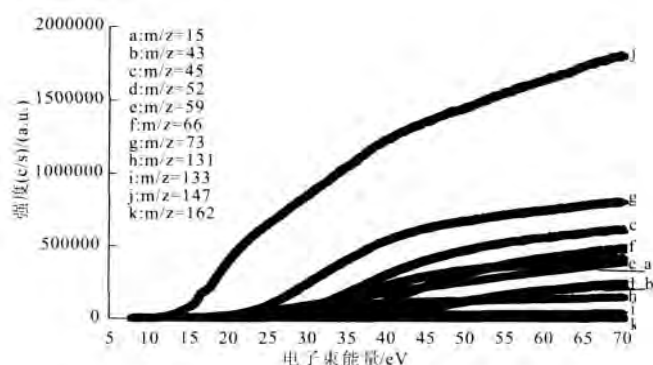
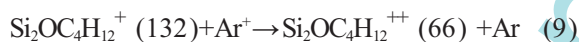
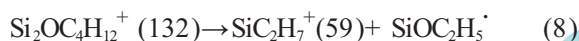
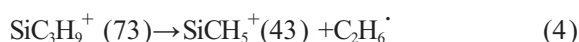
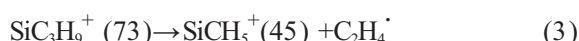
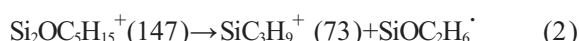


图 3 HMDSO 裂解生成的主要碎片粒子的出现电位(AE)

Fig.3 Appearance energy (AE) of the main fragments particles due to HMDSO scission

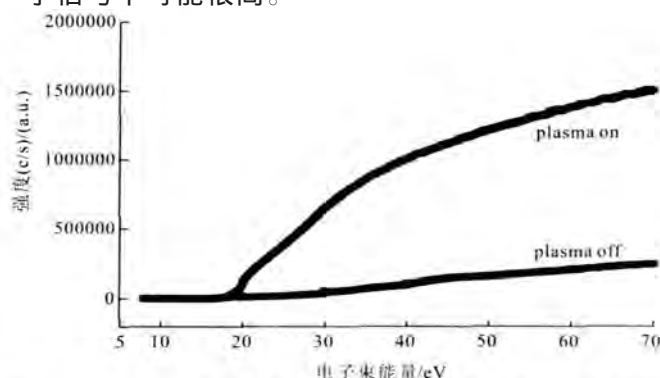
结合图 2 和 3,推断离子的反应途径可能是:



其中可以看到,不同结构的离子可能会对相同质荷比的离子峰,例如  $\text{SiOH}^+$  和  $\text{SiCH}_5^+$  离子峰都位于  $m/z=45$  处,  $\text{SiC}_3\text{H}_9^+$  和  $\text{Si}_2\text{OH}^+$  离子都位于  $m/z=73$  处,这就造成反应机理的变化。根据同位素在自然界的含量,对于同位素离子峰可以依据各同位素离子峰峰值的相对强度,把不同的离子区分出来。对在电子碰撞电离过程中生成双电荷的离子,如  $m/z=52$  ( $\text{Si}_2\text{OC}_2\text{H}_8^{++}$ ) 和  $m/z=66$  ( $\text{Si}_2\text{OC}_4\text{H}_{12}^{++}$ ),这些双电荷离子的鉴定就是通过同位素法进行的<sup>[11]</sup>。由于带有两个电荷,相邻同位素离子在质荷比上的差值不是 1 而是 0.5,这就可以将单离子和双离子区分出来。

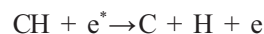
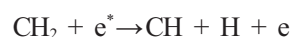
HMDSO 分子结构中含有 6 个甲基,而且 Si-C 键的键能只有 4.5 eV,反应腔内放电后应该有较强的甲基基团信号,这被图 4 中随电子能量增长的谱线强度所证明,放电后  $\text{CH}_3^+$  信号明显比放电前增强。但在质谱图 2(b)中,放电后并没有看到甲基离子信号的明显增强。分析原因,这可能是由于甲基自由基从产生到进入质谱并被检测到要经历较长的路程。同时作为活性反应基团,甲基自由基很容易复合,生成稳定的乙烷或

甲烷分子,因而在放电后的图谱中看到的甲基离子信号不可能很高。

图 4  $m/z=15$   $\text{CH}_3^+$  离子在放电前后随电子能量增长(8~70 eV)的谱线强度Fig.4 Spectral line intensity of  $m/z=15$   $\text{CH}_3^+$  ions with increasing electron energy(8~70 eV) before and after discharge

在质谱图中能生成甲基离子信号的粒子主要有甲烷、乙烷及有机硅化合物。有机硅化合物分解强烈(质谱图 2(b)所示),不可能在质谱中再次裂解出大量甲基离子。乙烷在 70 eV 高能电子作用下,生成甲基离子的电子碰撞电离横截面为  $0.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ,比甲烷的  $0.38 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  低一个数量级<sup>[12]</sup>,乙烷对产生甲基离子信号的贡献可以忽略,因此质谱中的甲基离子信号主要来自于甲基自由基复合生成的甲烷。

另外,放电后的谱图 2(b)中看到有大量氢离子和氢气离子的存在,这是由于 C-H 键的键能只有 3.5 eV,很容易断开,脱氢形成自由基是主要的反应:

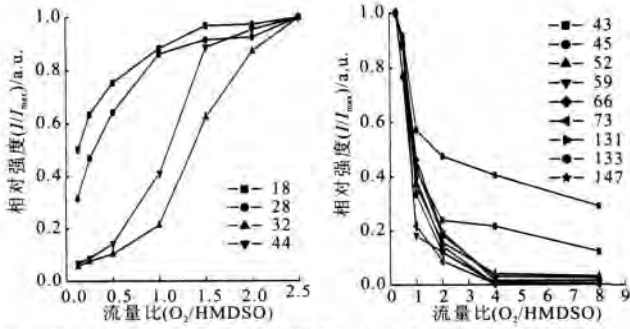


仔细对比分析放电前后质谱图还可以看到,放电前存在的  $\text{O}_2$  离子峰在放电后几乎消失,而放电后的质谱图中  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  以及  $\text{H}_2\text{O}$  离子峰与放电前相比有明显增长。因而可以推断:等离子体放电后将产生活性原子 O 自由基并与 C、H 等自由基反应生成  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  以及  $\text{H}_2\text{O}$  等物质。

实验发现  $\text{O}_2$  与 HMDSO 的比例对反应基团的浓度有一定的影响。图 5(a)显示,随着  $\text{O}_2$  含量的增加氧化物  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}$  的含量在开始阶段迅速增加,随后  $\text{CO}$  进一步氧化, $\text{CO}_2$  含量随之上升。当  $\text{O}_2$  含量超出氧化反应需要时, $\text{O}_2$  的含量也开始上升。这和图 5(b)所的结果相一致。图 5(b)表明加入少量  $\text{O}_2$ ,所有的有机硅化合物离子基团的相对含量迅速降低,随后相对含量达到稳定状态。因而可以得到,加入少量  $\text{O}_2$  将促进有机硅化合物碎片的氧化,有利有机硅的裂解。过多  $\text{O}_2$



含量,将造成氧化反应过饱和,超出 Si 与 O 的原子比例 2:1,不能促进有机硅化合物的裂解。



(a) 不同质荷比离子; (b) 相对于  $m/z=147$  不同基团浓度变化 (20 Pa, 平均功率 50 W)

图 5 单体与  $O_2$  比例对反应基团浓度的影响

Fig.5 Effect of HMDSO/ $O_2$  ratio on concentration of different reactive radicals

### 2.2 傅立叶变换红外光谱图(FTIR)

图 6 显示,在  $O_2$  含量较少时,沉积薄膜的主峰红移于  $1008\text{ cm}^{-1}$ ,对应的是 Si-O-Si 伸展峰,同时在  $800\text{ cm}^{-1}$  处对应较强的 Si-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  $O_2$  含量逐渐增加,  $1260\text{ cm}^{-1}$  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,说明  $x$  的数值逐渐减少也就是  $\text{CH}_3$  含量逐渐减少,当单体与  $O_2$  含量比例达到 1:1 时,  $1260\text{ cm}^{-1}$  处对应的  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  ( $x=1\sim 3$ ) 的吸收峰完全消失,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  $O_2$  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 Si-C 伸展峰始终存在,这说明有机物不可能彻底去除。前期制备的薄膜 XPS 分析得出薄膜中 O 与 Si 的比值为 1.32,另外 C 的含量为 23.5%,薄膜中存在的这些 C 不是以对应于  $1260\text{ cm}^{-1}$  Si- $\text{CH}_3$  碳氢化合物的形态存在,而是主要与在  $800\text{ cm}^{-1}$  Si-C 相接合<sup>[13]</sup>。

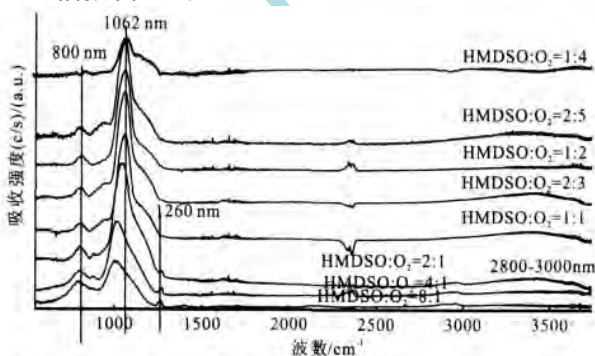


图 6 单体与  $O_2$  的比例对  $\text{SiO}_x$  薄膜结构影响的红外光谱图 (平均功率 50 W, 30 Pa, 10 min)

Fig.6 FTIR spectra showing the effect of HMDSO/ $O_2$  ratio on film structure (Average power:50W,40Pa,10min)

图 7 显示的是薄膜中 Si-O-Si 的组分与 Si-C 组分含量的比值,结果表明随着单体的增加, Si-O-Si 呈上升趋势,氧化硅成分所占的比重增加。这和 XPS 的分析<sup>[13]</sup>结果:随着  $O_2$  比例的增加,薄膜中 O 的含量升高, C 的含量减少,而 Si 的含量基本不变是一致的。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,  $O_2$  含量的增加将降低透氧率。

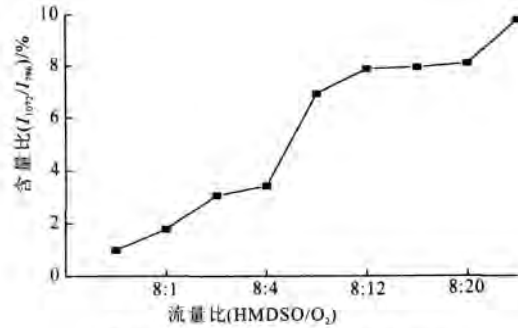


图 7 薄膜中无机与有机含量对比

Fig.7 Inorganic compound versus organic compound in film

### 2.3 不同单体与 $O_2$ 比例时的薄膜透氧率(OTR)

图 8 为透氧测量结果 (OTR) 在功率为 200 W、沉积时间为 10 min 不变的情况下,随单体比例从 0.2 升高至 0.5 过程中,OTR 从  $13.7\text{ cc/cm}^2\cdot\text{Day}$  降至最小为  $1.42\text{ cc/cm}^2\cdot\text{Day}$ ;当单体气压进一步升高后,OTR 开始升高至  $2.83\text{ cc/cm}^2\cdot\text{Day}$ 。结合 FTIR 和 OES,镀层的成分先是纯度较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。但参考薄膜透氧率发现透氧率先下降后上升,这是因为  $O_2$  含量较高时,薄膜中含 C 有机组分减少,薄膜柔韧性降低,容易发生龟裂,从而造成阻隔性能降低。

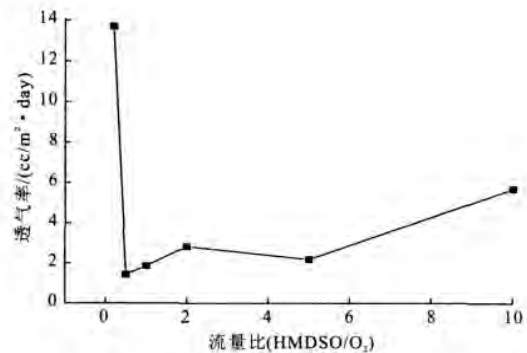


图 8 OTR 随单体与  $O_2$  比例的变化

Fig.8 OTR change with different HMDSO/ $O_2$  ratios

### 2.4 原子力显微镜

图 9 显示的是在单晶硅基底上沉积的氧化

硅薄膜表面形貌三维立体图。从图中可以看到,在硅基底上沉积了一层均匀致密的薄膜,其表面粗糙度为 9.95 nm。

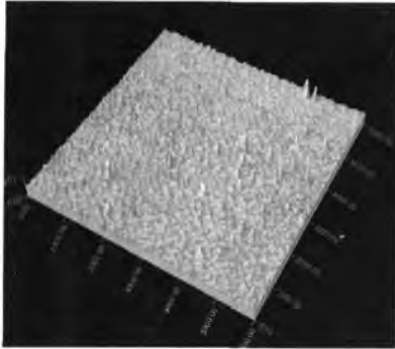


图 9 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 三维图像(HMDSO:O<sub>2</sub>=2:3, 50W, 占空比 50%, 10min)

Fig.9 Three-dimensional AFM image of SiO<sub>2</sub> film. (HMDSO/O<sub>2</sub>=2:3, average power 50W, duty cycle 50%, deposition time 10min)

### 3 结论

通过质谱在线测量分析,我们得到在薄膜沉积过程中, 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。Si<sub>2</sub>OC<sub>3</sub>H<sub>15</sub><sup>+</sup> 可能是生成 SiO<sub>x</sub> 的主要前驱体。在等离子体化学气相沉积的二氧化硅薄膜,在氧气含量较高时氧化硅纯度较高,含碳有机杂质含量降低,但过多的 O<sub>2</sub> 造成薄膜柔韧性下降,不利于薄膜阻隔性的提高。AFM 三维立体形貌图显示,沉积薄膜致密均匀没有裂痕,有利于透氧性能的提高。

### 参考文献

[1] Ramu T S, Wertheimer M R, and J.E. Klemberg-Sapieha, IEEE Trans. Electr. Insul. E1- 21, 549 (1986).

- [2] Chen K S, Inagaki N, and Katsuura N, J. Appl. Pol. Sci. 27, 4655 (1982).
- [3] J. Felts Airco, in Proc. Society of Vacuum Coaters 36th Annual Conference, 1993 :324- 332.
- [4] Nelson R J, in Proc. the Society for the Research of Polymerized Compound Surfaces, Fukui City Japan (9 July 1993).
- [5] Adam Rizika, Airco Coating Tecnology, Pack Expo '92 Conference (1992).
- [6] Wrobel AM, Wertheimer MR. In: de 'Agostino R, editor. Plasma deposition, treatment, and etching of polymers .San Diego: Academic Press, 1990 :163-267.
- [7] Hollenstein Ch, Howling AA, Courteille C, Magni D, Scholz SM, Kroesen GMW, Simons N, de Zeeum W, Schwarzenbach W. Appl Phys 1998 ,31:74- 84.
- [8] Alexander M R, Jones F R and Short R D 1997 Plasmas Polym. 2 (N4) 277-300.
- [9] Hays A K, Proc. Electrochemical Soc. 1982,75: 82- 86.
- [10] Basner R, Foest R, Schmidt M, Becker K and Deutsch H, International J. of Mass Spectrometry, 1998,176: 245- 252.
- [11] NIST Mass Spectrometry Data Center, NIST Chemistry WebBook, EPA MS number 61595.
- [12] Li K, Gabriel O and Meichsner J. Fourier transform infrared spectroscopy study of molecular structure formation in thin films during hexamethyldisiloxane decomposition in low pressure rf discharge. J. Phys. D: Appl. Phys. 2004,37:588- 594
- [13] 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. Journal of Materials Science. 1996,31:1879- 1885.

## 《第十届国际真空展览会》征稿通知

《第十届国际真空展览会》将于 2009 年 5 月 19~22 日在北京国际会议中心隆重举行。

为了回顾和展示国际真空展览会近二十年的发展历程,本届展会将制作《[国际真空展览会回顾](#)》[宣传片](#),在展览会上滚动播放,并发给各参展单位。欢迎各单位及个人积极提供有关各届真空展的图片和影像资料(请注明是哪届真空展)。

为了展示真空行业的创新发展、新人新貌以及我们伟大祖国壮丽、秀美的大好河山,本届展会将同时举办《[祖国山河多娇,真空新人新貌](#)》[摄影大赛](#)(详情见摄影大赛细则)。欢迎各单位及摄影爱好者踊跃投稿(请注明拍摄地点)。

图片和作品请发 QQ :912413879 和 [zhousip@126.com](mailto:zhousip@126.com) 各发一份,截止日期到 2009 年 3 月 1 日。

(中国真空学会办公室)