

PECVD 法低温沉积高阻隔 SiO_x 薄膜

孙运金, 桑利军, 陈强*, 张军峰, 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: 根据磁场对带电粒子的约束原理, 本文采用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)技术借助于磁场约束电子以提高气体分子的离解率达到提高薄膜沉积速率的目的。在实验中以六甲基二硅氧烷和氧气的混合气体来沉积氧化硅薄膜。通过变化放电功率和放电时间来研究薄膜的结构和阻隔性的关系。采用红外光谱研究沉积薄膜的结构成分, 测试结果表明薄膜成分主要为二氧化硅。采用透氧分析仪(OTR)来测量薄膜的阻隔性能, OTR 结果表明聚酯有机基材上沉积氧化硅薄膜后阻隔性能大大提高。阻隔性从原膜的 135cc/m².day 降低至 0.349 cc/m².day。同时 SEM 和 AFM 表面形貌分析表明了薄膜的生长是以柱状方式生长, 氧化硅层的结构为迷津结构并含有一定的缺陷, 这可能是导致透氧透气的主要原因。

关键词: 磁控等离子体、氧化硅结构、表面形貌分析

序言

等离子体增强化学气相沉积技术是材料表面改性和薄膜沉积的基本方法之一。由于处理过程为高真空环境, 沉积薄膜的质量高、含有杂质少、性能好。此技术目前得到广泛应用, 尤其是包装材料领域中, 可对包装材料进行表面改性, 沉积不同的薄膜材料, 增加材料的抗腐蚀、耐摩擦、耐酸碱而保持材料本身性能不变^[1-3]。在高阻隔包装领域中, 如食品包装药品包装, 在普通的包装材料表面沉积一层纳米级氧化硅薄膜来提高薄膜的阻隔性能和机械性能是当前高阻隔包装材料的发展趋势。由于镀层氧化硅薄膜具有耐酸碱、耐摩擦、可微波加热、阻隔性优、透明度高优点, 引起很多薄膜生产厂家和相关研究机构的兴趣^[4-8]。

目前, 在普通包装材料表面沉积氧化硅高阻隔层涂覆技术有: 物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。物理气相沉积技术较成熟并达到工业化生产, 但镀层附着力差、抗褶皱性低难以满足高阻隔性应用要求。如电子束蒸镀或电阻加热蒸镀氧化硅, 虽然薄膜的沉积速率快, 但镀层缺陷多, 抗褶皱性低, 不适用于用作高阻隔包装材料; 磁控溅射(包括反应磁控溅射)成膜质量好, 但沉积速率慢, 膜层附着力差, 生产成本低, 设备复杂维修保养成本高^[10], 也不能应用于工业化生长; 化学气相沉积技术反应机理复杂, 膜层附着力强, 但沉积速率慢, 工业应用有问题。因此人们一直不断探索和发展新的 CVD 来弥补和代替物理气相沉积技术。到目前为止, 化学气相沉积技术发展包含: SOL-GEL 法, 等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)^[11]。PECVD 技术具有沉积温度低、绕镀性好、薄膜与基体结合强度高、设备操作维护简单、工艺参数调节方便灵活、薄膜厚度和成份组成结构可控制等优点, 但此技术沉积速率低、镀膜不均匀是影响其广泛应用的主要原因。

本文在 PECVD 技术基础上, 借助磁场来约束等离子体, 提高单体的离解率和等离子体密度以达到提高薄膜沉积速度的目的。研究了放电混合气体的气压和功率对沉积薄膜的阻隔性能影响, 并借助红外光谱分析薄膜的结构成分、SEM, AFM 分析表面形貌, 研究薄膜的阻隔性能与沉积机理的关系。

实验装置

两平行可卷绕式不锈钢滚筒长度为 90cm, 电源为 40KHz 的脉冲电源, 磁场在放电区域产生平行于电场的闭合磁路。图 1 为实验装置原理图和氩气放电图。整个卷绕工艺装置是在密封的真空室里面, 本底真空度维持在 1.0×10^{-3} Pa, 沉积气压为 1~20 Pa, 通过气体质量流量计控制气体流量。薄膜的沉积厚度可通过调节收放滚筒的变频调速器的转速进行调节。在进行氧化硅薄膜沉积之前, 先用氩气对薄膜表面进行预处理, 以去除聚酯薄膜表面的杂质并激发活化表面分子结构。采用 HMDSO 和氧气作为沉积氧化硅薄膜的先驱气体。

薄膜的结构分析通过傅立叶变换红外光谱仪(FTIR-8400, 日本岛津公司的, 扫描精度为

4cm^{-1})。阻隔性主要是测试薄膜的氧气透过率(OTR oxygen transmission rate), 测试仪器为美国的 Illinois 8001。测试条件按照国标标准 DIN53380, 环境温度为 23°C , 相对湿度为 50%。用 AFM、SEM 分析薄膜的表面形貌, SEM 测试仪器为日本 HITACHI 的 S-4800, AFM 为本原纳米仪器公司的 CSPM4000, 测量模式为 tapping mode。

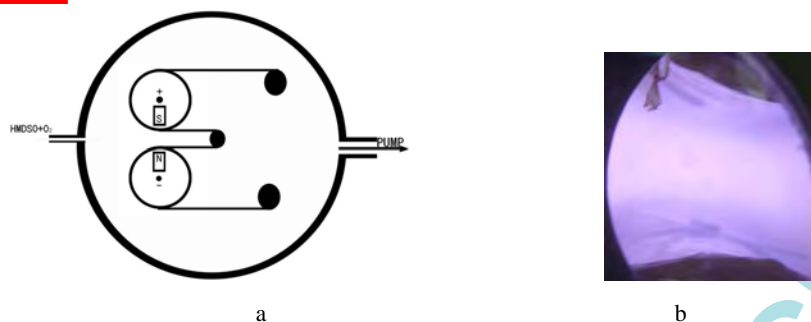


图 1 实验装置图 (a) 和氩气放电图 (b)

实验结果及分析

FTIR

图 2 为 PECVD 沉积氧化硅薄膜的 FTIR 结构图谱。气压在 $0.3\text{Pa}\sim 2.5\text{Pa}$ 范围内变化时, 其谱线均在 1030cm^{-1} 出现 Si-O-Si 特征吸收振动峰, 并且对应 2900cm^{-1} 位置出现 CH_3 伸缩峰且强度远低于 Si-O-Si 峰强度, 表明沉积薄膜主要成分为氧化硅但含有碳氢化合物杂质。

四条谱线表明随气压从 0.3Pa 升高至 2.5Pa , Si-O-Si 峰强度随气压升高, 而对应的 CH_3 峰强度没有变化, 说明随气压升高, 沉积薄膜的氧化硅纯度越高, 表明薄膜厚度变厚, 沉积速率升高。

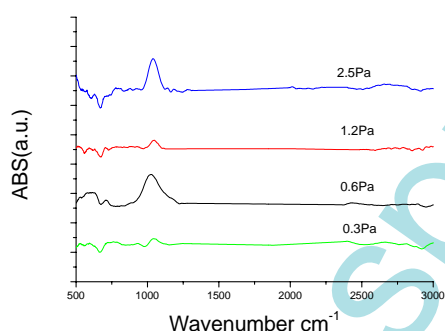


图 2 沉积薄膜随气压变化的 FTIR

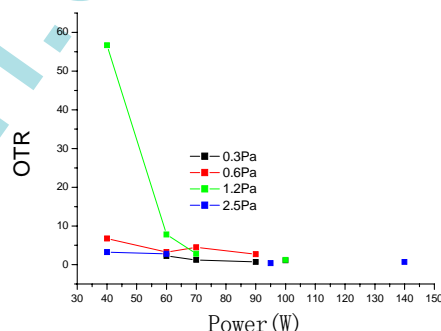


图 3 沉积薄膜随气压的变化的 OTR

阻隔性能

图 3 为沉积薄膜随气压从 0.3Pa 至 2.5Pa 的 OTR 变化趋势, 氧化硅薄膜的沉积时间保持不变为 60s。OTR 曲线表明随放电功率从 40W 升至 140W , 薄膜的 OTR 从原膜的 $135\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 持续降低, 在 90W 左右达到最小值为 $0.349\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, 然后随功率升高 OTR 稍微上升并保持恒定为 $0.692\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 。其原因为随功率升高, 沉积氧化硅阻隔层的厚度增加导致薄膜阻隔性提高, 但并不是氧化硅厚度越高, 阻隔性能越高, 因为随功率升高氧化硅层的厚度进一步增加, 对应的缺陷密度增加从而引起 OTR 升高。

比较不同气压下的 OTR 变化曲线, 我们发现不管是低工作气压 0.3Pa 还是高工作气压 2.5Pa , 功率超过 60W 以后薄膜的 OTR 都较低且变化趋势一致。可见气压变化对 OTR 的影响较功率影响低。

表面形貌

图 4 氧化硅薄膜的 SEM 图。由图 4a 可知沉积薄膜表面呈现有规则排列的迷津结构, 膜层致密且无裂纹, 理论上可以使水汽、氧气、二氧化碳等气体达到完全阻隔, 但此迷津结构含有缺陷, 这可以从图 4b 薄膜的截面图中看出。截面图显示迷津结构是从氧化硅层与基材的表面开始生长

的,因此难以避免氧化硅层结构缺陷和膜层微孔引起的 OTR 升高的影响,从截面图中可测量出氧化硅膜层的厚度为 50~100nm 之间。

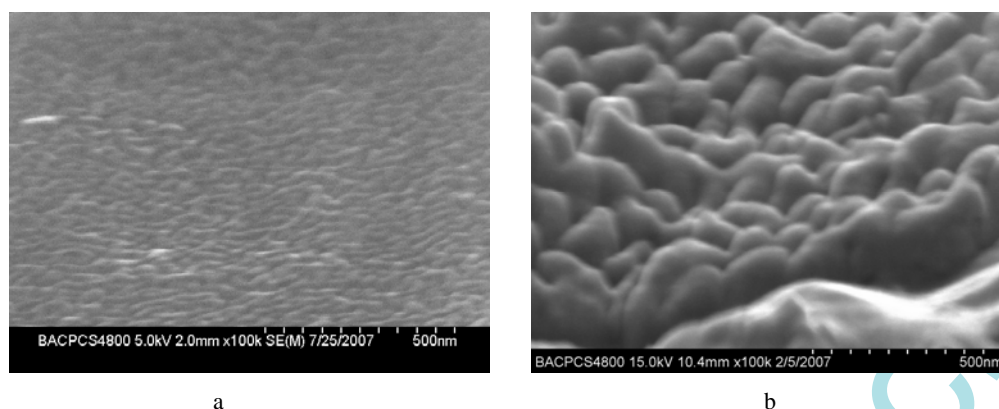


图 4 沉积 SiO_x 薄膜的 SEM (a-平面图, b-截面图)

为进一步分析薄膜的生长机理,采用 AFM 分析不同沉积时间的沉积样品。图 6 为沉积薄膜在 2s、4s、8s 的 AFM 图。由图可看出薄膜在 2s 沉积时间内先是以聚集成核的方式在基材表面先聚集生长成棒状结构,随时间的增加此棒状结构不断升高变粗而最后成膜,沉积时间进一步延长至 8s 时即沉积一层致密的氧化硅薄膜,表面粗糙度(R_{ms})也从 4.25nm 降至 1.74nm,表明成膜更加均匀,同时进一步证明了 SEM 分析图像的迷津结构和 OTR 随功率先降低而后升高的原因。

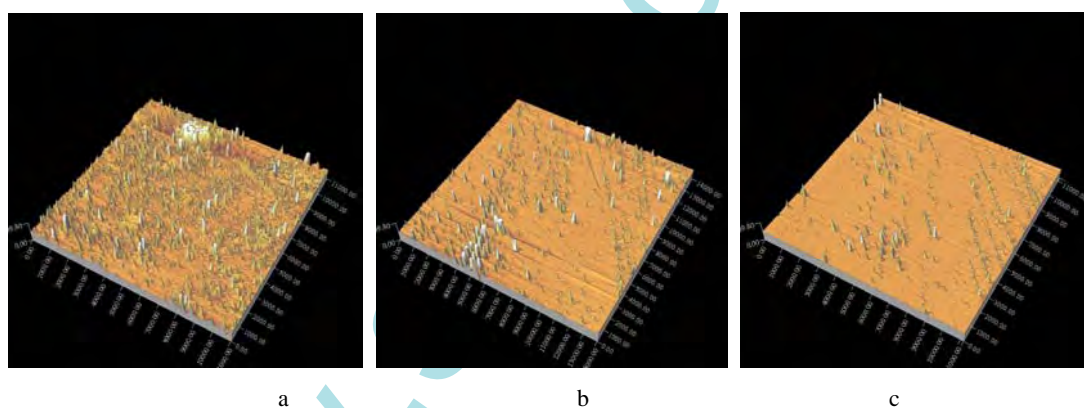


图 6 氧化硅薄膜的 AFM (放电功率: 80W; 工作气压 1.2Pa; 沉积时间 a-2s, b-4s, c-8s)

结论

本文采用 PECVD 技术,并借助磁场来提高等离子体密度和单体电离率来增加薄膜沉积速率并提高沉积薄膜质量。以 HMDSO 和氧气混合物为单体产生高密度等离子体在有机基材 PET 表面沉积高阻隔氧化硅层。采用 FTIR 光谱来分析氧化硅的结构,表明在 1030cm^{-1} 出现了氧化硅的伸缩振动峰,但同时含有 CH_3 杂质。采用 OTR 测试来分析薄膜的阻隔性能,随着功率从 40W 增加到 140W 过程中,薄膜的 OTR 一直降低最后保持 $0.692\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 不变;并在功率为 90W 左右达到最低,OTR 为 $0.349\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 。SEM 表面分析表明沉积的氧化硅层呈现迷津结构,并通过截面图分析薄膜是以棒状结构生长的,薄膜中的缺陷是导致阻隔下降的主要原因;AFM 分析进一步证明薄膜的生长方式先是在基材表面聚集成核而再进行柱状生长并成膜的机理。

致谢

本课题受到北京市人才强校计划拔尖人才和大学生研究计划资助,在此表示感谢!

参考文献

- [1]R. Rank, T. Wunsche, S. Gunther, Surface and Coatings Technology 174-175(2003):218-221
- [2]L. Zajickova, V. Bursikova, V. Perina, A. Machova, D. Subedi, J. Janca, S.Smirnov, Surface and Coating Technology 142-144(2001):449-454
- [3]G. Czeremuskin, M. Latreche, M. R. Wertheimer, and A. S. da Silva Sobrinbo, Plasmas and Polymers, Vol. 6, Nos. 1/2, June 2001:107-120
- [4] John Madocks, Jennifer Rewhinkle, Loren Barton, SVC Annual Technical Conference 2004:1-12
- [5] C. Lasorsaa, P.J. Morando, A. Rodrigo, Surface & Coatings Technology 194 (2005): 42– 47
- [6] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Surface and Coatings Technology 142-14(2001): 849-855
- [7] A. Lazarian, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 106 (2007): 225–256
- [8] Axel Sonnenfeld, Andrea Bieder, Philipp Rudolf von Rohr, Plasma process and polymers, 3(2006):606-617
- [9] Yves Leterrier, Progress in Materials Science 48 (2003): 1–55
- [10]Rudiger Foest, Frank Adler, Florian Sigeneger, Martin Schmidt, Surface and Coatings Technology 163-164(2003):323-330
- [11]Toshihiro Hirotsu, Zhongke Hou, and Ashton Partridge, Plasmas and Polymers, Vol. 4, No.1 (1999):1-15