

射频等离子沉积聚硅氧烷薄膜的 XPS 研究

齐尚奎* , 吕晋军 , 张平余 , 杨生荣

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

王云飞, 王敬宜

(兰州物理研究所, 兰州 730000)

摘要: 用 CVD 方法在一台射频放电等离子体聚合实验装置内成功地制备了沉积聚酯薄膜基底有机聚硅氧烷薄膜。该薄膜在有原子氧模拟实验装置内具有抗原子氧剥蚀的良好性能,对航天器等材料表面起到防护作用。有机聚硅氧烷薄膜与等离子体沉积时氧的泄露量有关,且沉积密度经 AFM 检测有较大的差异。并用 XPS 较详细考察了不同工艺制备的聚硅氧烷官能团构成和表面状态,以期得到优良的防剥蚀膜。

关键词: 原子氧;CVD;有机聚硅氧烷;XPS

中图分类号:O635.1;TG174.4 文献标识码:A

1 前言

原子氧是残余大气的主要成份,它受环境温度、太阳活动、季节、纬度的变化对航天器产生极大剥蚀效应,特别是在低地球轨道,原子氧对飞行器表面的危害比其它因素的影响更严重,它可以在材料表面形成裂痕或微缺陷,使原子氧可以进入基材内部发生氧化,更加重了原子氧的剥蚀作用,此外,太阳紫外波长的光,特别是短波长紫外线与原子氧协同作用更增加了原子氧对一些材料的剥蚀效应。

为了防止原子氧剥蚀,在航天器外部采用耐原子氧的新材料如表面改性或保护膜,它应在不改变原基材性质的基础上起到材料的保护剥蚀作用,延长其使用寿命,已有报道在航天器外层使用聚酰亚胺树脂、四氟乙烯、有机硅氧烷等是有效地保护原子氧剥蚀的材料。业已证实,用射频溅射沉积含硅氧烷及不同 Si/O 沉积比的有机聚合物是防原子氧有效的保护材料^[1-7]。为了了解在聚酯薄膜外沉积的有机聚硅氧烷的化学性质,用 XPS 剖析了它们的结构。XPS 对有机化合物的精细结构表征已广泛地得到应用^[8-10]。

2 实验仪器和试样的制备

2.1 PHI-5702 XPS/AES 多功能电子能谱仪,用 AlK α 线做激发源, Si(100)单色器,激发功率 250 W,通过能量 39 eV。将用于分析检测不同工艺方法制造的有机聚硅氧烷膜的 Si、O 和 C 的化学结构。

2.2 Shimadzu SPM-9500 型原子力显微镜 (AFM) 利用其纳米级空间分辨力,观察不同工艺条件下获得的有机聚硅氧烷膜的致密状态和精细结构。

* 通讯联系人, Email: lsl@ns.lzb.ac.cn

2.3 样品制备

使用空间研究院 510 研究所研制的射频放电等离子体实验装置,工作条件:功率 100 W,真空压强 10 mPa,原料气为六甲基二硅氧烷,由微量针阀向等离子放电室泄漏高纯氧,在等离子体放电环境下产生聚合反应,控制高纯氧的泄漏量将获得不同的沉积在聚酯薄膜表面的聚硅氧烷沉积膜。将不同泄漏体积比的纯 O₂ 与原料气六甲基二硅氧烷制成沉积膜,该方法称之为 plasma enhanced chemical vapour deposition(PECVD)。样品用于 XPS 和 AFM 检测。

3 分析结果和讨论

3.1 制备工艺对沉积膜的影响

对不同工艺方法制备的膜表面的 XPS 分析用射频等离子放电方法,将六甲基二硅氧烷和高纯 O₂ 按不同体积比在聚酯薄膜表面沉积制成四种不同工艺方法的样品,经 XPS 检测结果列于表 1。图 1 给出这四种工艺方法制备的 XPS 精细谱。

表 1 六甲基二硅氧烷和纯 O₂ 体积比的 CVD 膜的实验结果

Table 1 Results of CVD Me₃-Si-O-Si-Me₃ films as a function of their volume ratio to pure O₂

No.	Pure volume ratio to O ₂	Aton(%)		
		Si	O	C
1	0%	12.2	16.9	70.8
2	25%	16.1	23.9	59.9
3	50%	28.7	41.1	20.3
4	75%	34.3	42.2	23.5

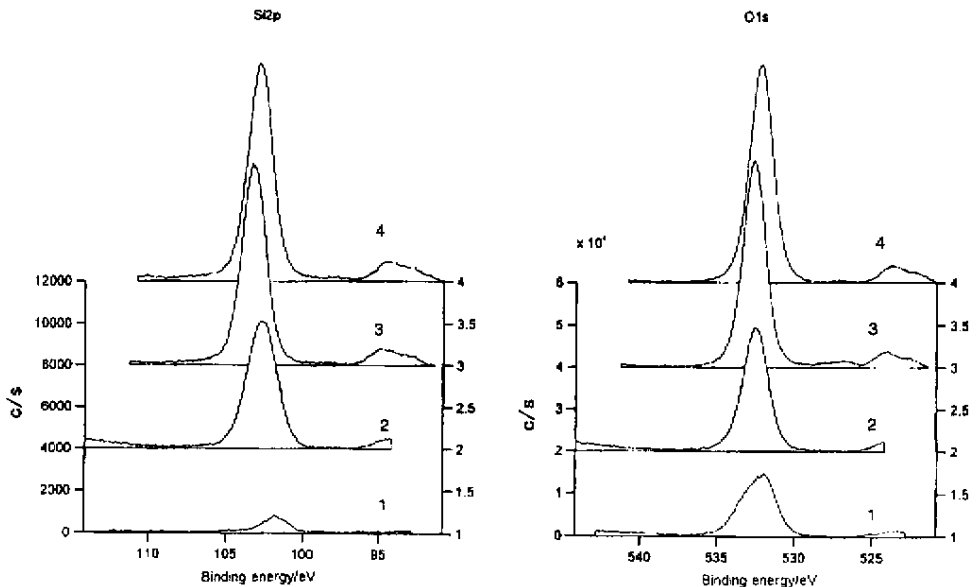


图 1 样品的 Si_{2p}、O_{1s} 的 XPS 精细谱

Fig. 1 XPS results of the elements Si_{2p} and O_{1s} spectra of samples

向系统内控制泄漏高纯氧气的量对沉积膜生成的有机硅氧化物的产物有重要的意义。在相同的技术条件下,控制原料气的配比和分压强对CVD膜的沉积物构成不同。由图2、表2的数值可以看出,二种方法获得的产物差异较大,具有 Si-O-Si 和 SiO_x 结构的基团产物比例越大,实验表明对防原子氧剥蚀有贡献。

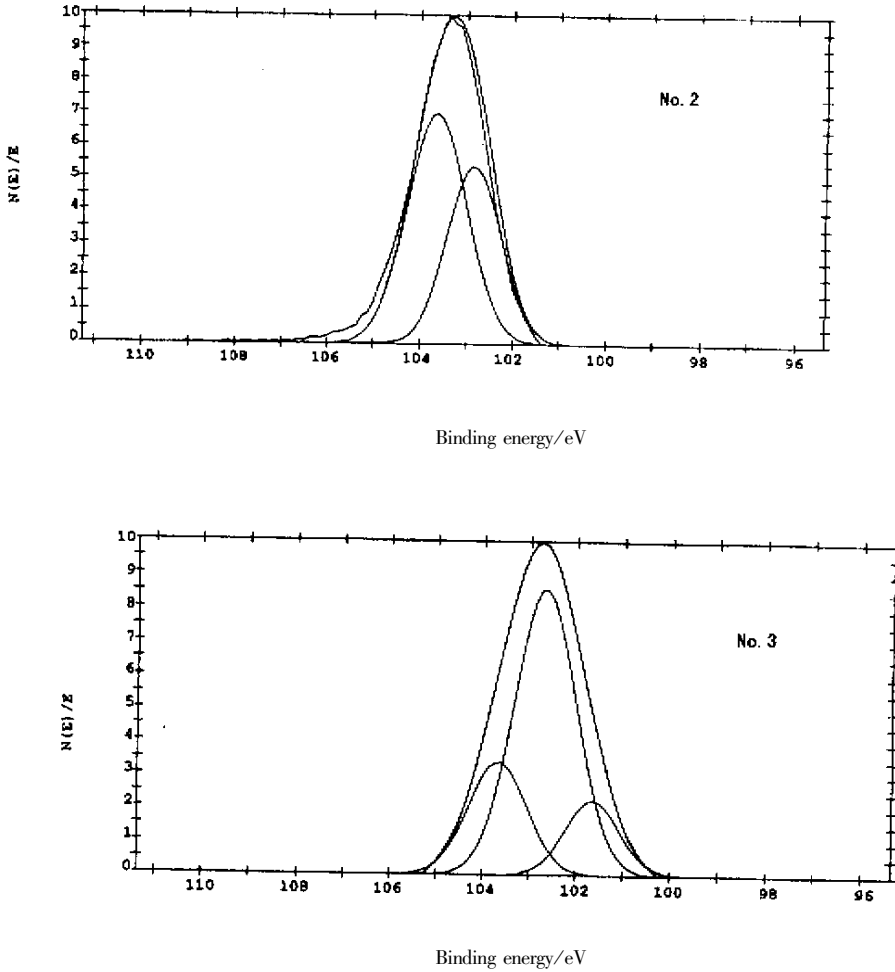


图2 对样品的 $\text{Si}2p$ 谱的化合物分离(曲线拟合)的结果

Fig.2 XPS Curve fitting Spectra of Compound Silicon Samples $\text{Si}2p$

表2 样品的硅-碳膜的化合物分离(曲线拟合)

Table 2 The results of curve-fitting of silicon-carbon films compound of samples

No.	Binding of $\text{Si}2p/\text{eV}$	Compound	FWHM	Peak area ratio%
2	103.6	SiO_x	1.40	14.5
	102.7	$[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-]_n$	1.65	66.7
	101.7	$-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-$	1.51	18.8
3	103.6	SiO_x	1.49	64.5
	102.8	$[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-]_n$	1.44	35.5

3.2 角分辨 XPS 对沉积氧膜的分析

角分辨是指 XPS 信号与接受光电子的能量分析器与样品表面的夹角 θ 之间的关系。当出射角在 $90^\circ \sim 10^\circ$ 变化,即可得到由表面 3 个分层至单分子层的信息。低角度的信息是来自最表面的特征光电子信息。图 3 分别是 Si2p、O1s 分析结果。该方法是一种非破坏性的深度剖析。它们随角度变化的原子浓度分布见图 4。

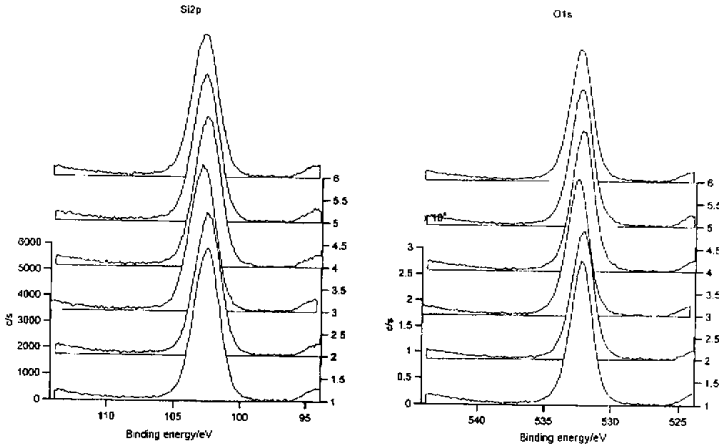


图 3 样品 2 的角度分辨 XPS 谱(由 $90^\circ \sim 10^\circ$ 每个取样梯度为 20°)

Fig.3 XPS angle depth profile spectra of sample No.2

The take - off angles step was 20° between $90^\circ \sim 10^\circ$

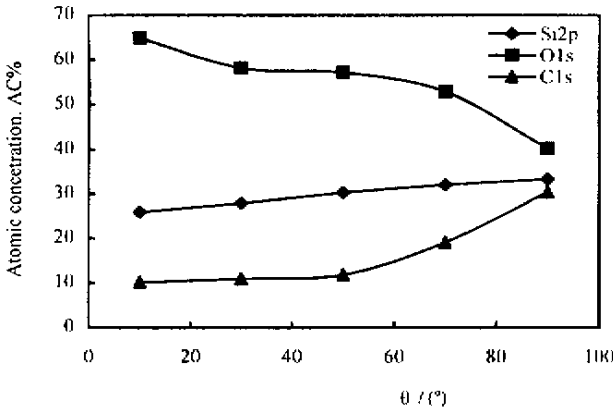


图 4 角分辨 XPS 分析 Si2p、C1s 和 O1s 的原子浓度分布

Fig.4 Atomic concentrations of Si2p , C1s and O1s by angle depth profile XPS

由图 4 可见内层 C 的原子浓度比低角度 10° 时多 3 倍,而 Si2p 的浓度则表现为最表层浓度最高,结果表明是由 $CH_x - Si - O - Si - CH_x$ 组成,内层主要表现为 $[Si - O - Si]_n$ 结构。

3.3 原子力显微镜(AFM)对防原子氧膜的表征

由 XPS 的结果可以看到,膜的化学结构与氧气的泄露量有关。有关的文献表明,XPS 和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)能有效地表征膜的各功能团的存在,这些功能团的防原子氧机理目前还不清楚^[11]。

曾用 SEM 观察薄膜表面的沉积膜,因其表面光滑致密未果。AFM 具有纳米级的分辨能力,可以有效地观测沉积膜的表面状态。图 5 是对一组沉积膜的观测结果。样品是 O_2 泄漏体积比 25% 的试样,因反应时间短表面沉积膜不均匀,生成絮状沉积物(图 5a), Si/O 原子比为 2.3/21.2,膜表面没有覆盖完全,膜最厚处约 73.4 nm。图 5c 是 O_2 泄露 25% 完全反应后的沉积膜 Si/O 原子比 16.4/24,均匀致密,最厚的部位约 26.02 nm。而图 5b 是 O_2 泄露 50% 时的沉积膜, Si/O 原子比 28.3/60.2,表面粗糙,起伏不均匀最厚处约 102.77 nm,与样品 2 相比 XPS 分析结果主要表现为存在更多的 SiO_x 生成物。

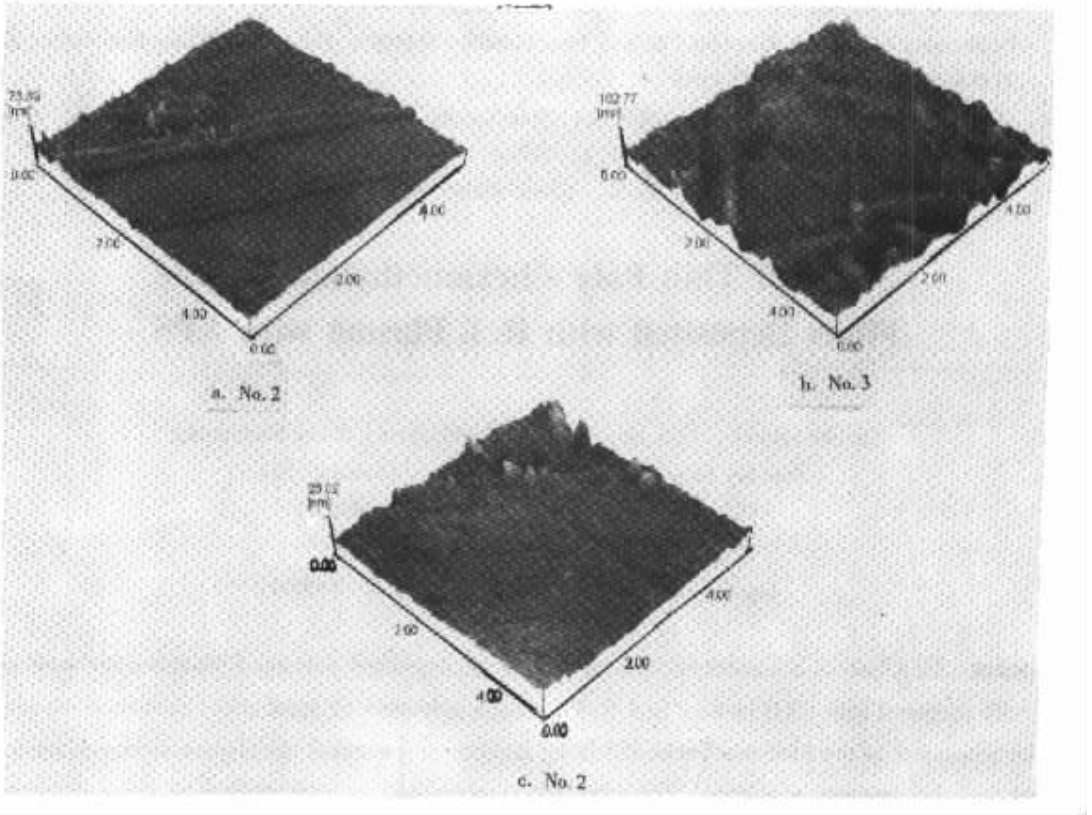


图 5 聚硅氧烷膜的 AFM

Fig. 5 AFM images of Poly-hexamethyl disiloxane films

4 结论

1. XPS 的研究表明几种工艺方法沉积膜表面硅有机化合物的结构有差异,性能好的主要表现为 $Si-O-Si$ 结构为主, SiO_x 较少,不同的工艺方法二种化学结构比例有差异。

2. 角分辨 XPS 分析结果可见,最表层是 $CH_3[Si-O-Si]_nCH_3$ 与 $Si-O-Si$ 共存。内层(约 3 个分子层)主要以 $Si-O-Si$ 和 SiO_x 形式存在。

3. 不同体积比氧气的泄漏反应沉积膜 AFM 形貌和致密情况有差异, XPS 的化学生成物亦不同。

参 考 文 献

1730

- [2] Herak T V , Thomson D J. *J. Appl. Phys.* , 1990 , **67** : 6347
- [3] Andosca R G , Varhue W J. *J. Appl. Phys.* , 1992 , **72** : 1126
- [4] Selamoglu N , Ucha J A , Ibbotson D E , Flamm D L. *J. Vac. Sci. Technol.* , 1989 , **B7** : 1345
- [5] Huo D T C , Yan M F , Chang C P , Foo P D. *J. Appl. Phys.* , 1991 , **69** : 6637
- [6] Garcia P , Catherine Y , Vide Le. *Les Couches Minces* , 1991 , **256** : 201
- [7] Ray S K , Maiti C K , et al. . *J. Vac. Sci. Technol. B* , 1992 , **10** : 1139
- [8] Stickle W F , Moulder J F. *J. Vac. Sci. Technol. A* , 1990 , **9** : 1441
- [9] Qi Shangkui (齐尚奎) , Gao Ling (高玲) , Feng Liangbo (冯良波). *Vacuum Science and Technology (真空科学与技术学报)* , 1995 , **15** : 103
- [10] Lin Weiwei (林薇薇) , Nan Junyi (南军义) , Tian Yonghui (田永辉) , Liang Huijian (梁辉建). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 592
- [11] Wrobel A M , Wickrammanayaka S , et al. . *Chem. Mater* , 1995 , **7** : 1403

Study of Thin Poly – hexamethyladisiloxane Films Deposited with R.f. Plasma with XPS

Qi Shangkui* , Lü Jinjun , Zhang Pingyu , Yang Shengrong

(State Key Laboratory of Solid Lubrication of Chemical Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000)

Wang Yunfei , Wang Jingyi

(Lanzhou Physics Institute of China , Lanzhou 730000)

Abstract Thin poly – hexamethyladisiloxane films on deposited polyester film substrate were successfully prepared with CVD method in a R.F. plasma polymerizing apparatus. Elemental oxygen erosion resistance of the films was measured in an equipment simulated the elemental oxygen environments and the property was good. The films can protect the material surface of the apparatus in space. Property of the films related to the loss of oxygen in the film preparation and deposited density of the films that was tested by AFM was not uniform. Functional groups structure and surface chemical state of the films , which were prepared under different processing parameters were investigated by using XPS in present work in order to obtain films that had good elemental oxygen erosion resistance.

Key words Elemental oxygen , CVD , Poly – hexamethyladisiloxane film , XPS

* To whom correspondence should be addressed , Email : lsl@ns.lzb.ac.cn