

# 沉积参数对 $\text{SiN}_x$ 薄膜结构及阻透性能的影响\*

丁万昱<sup>1)†</sup> 王华林<sup>1)‡</sup> 苗 壮<sup>3)</sup> 张俊计<sup>1)‡</sup> 柴卫平<sup>1)‡</sup>

1) 光电材料与器件研究所, 大连交通大学, 大连 116028)

2) 材料科学与工程学院, 大连交通大学, 大连 116028)

3) 国家包装产品质量监督检验中心, 大连 116028)

(2008 年 6 月 17 日收到, 2008 年 8 月 4 日收到修改稿)

利用直流脉冲磁控溅射法在室温下制备无氢  $\text{SiN}_x$  薄膜. 通过傅里叶变换红外光谱、台阶仪、紫外—可见分光光度计、接触角测量仪、透湿测试仪等表征技术, 分析了  $\text{N}_2$  流量、Si 靶溅射功率等实验参数对  $\text{SiN}_x$  薄膜成分、结构、及阻透性能、透光性能、接触角等性能的影响. 研究表明, Si 靶溅射功率固定时, 在低  $\text{N}_2$  流量条件下, 或  $\text{N}_2$  流量固定时, 在高 Si 靶溅射功率条件下, 制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜中 Si—N 键含量高, 结构致密, 薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的阻透性能优良, 随着  $\text{N}_2$  流量的增加或者 Si 靶溅射功率的降低,  $\text{SiN}_x$  薄膜成分、结构发生变化, 红外光谱发生偏移, 其对  $\text{H}_2\text{O}$  的阻透性能下降. 在  $\text{N}_2$  流量为 6 sccm, Si 靶溅射功率为 300 W 时制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜在可见光波段透过率超过 97.5%, 对  $\text{H}_2\text{O}$  的接触角为  $30^\circ$ , 同时其对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数最低, 为 0.764. 综合性能满足柔性有机电致发光器件封装用阻透膜的要求, 因此  $\text{SiN}_x$  薄膜有望成为新一代柔性有机电致发光器件封装用阻透材料.

关键词:  $\text{SiN}_x$ , 磁控溅射, 微观结构, 阻透性能

PACC: 6855, 6860, 7830G

## 1. 引 言

自 Tang 和 Van Slyke 于 1987 年首次报道有机电致发光器件 (organic light emitting diode, OLED) 以来<sup>[1]</sup>, 由于其具有主动发光、超薄超轻、全固态、抗震性好等优点而引起广泛的关注, 尤其, 如果利用柔性聚合物材料作为器件的衬底, 可以制成柔性 OLED 器件 (flexible OLED, FOLED), 人们梦寐以求的柔性显示器等将成为现实. 但目前影响 FOLED 器件商业化应用的最大障碍是其使用寿命问题<sup>[2]</sup>, 由于  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  的渗入将导致 FOLED 器件中发光材料和活泼金属阴极失效, 使 FOLED 器件难以达到  $1 \times 10^4$  h 的使用标准. 而解决这一问题的最佳办法便是在 FOLED 器件的柔性衬底与器件的功能层之间制备一层结构致密的保护膜, 以防止  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  的渗入<sup>[3-5]</sup>.

$\text{SiN}_x$  薄膜是一种重要的精细陶瓷薄膜材料, 由于它具有硬度高、抗腐蚀、耐高温、导热性与绝缘性好、光电性能优良等优点, 因而在微电子系统、微机

械系统、材料表面改性等诸多领域都得到广泛的应用<sup>[6-8]</sup>. 最近, Yen 等人发现  $\text{SiN}_x$  薄膜的膜厚极限非常低<sup>[9,10]</sup>, 厚度为 1.5 nm 时仍能形成连续的薄膜, 可用于 FOLED 器件阻  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  渗透用保护膜. 因此, 对  $\text{SiN}_x$  薄膜的研究再一次在国内外引起重视<sup>[11,12]</sup>. 由于 FOLED 器件阻  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  渗透用保护膜需具有综合的物理化学性能, 如对  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  渗透系数低、对可见光波段透过率高、疏水性能优良、薄膜内应力低等, 因此研究  $\text{SiN}_x$  薄膜综合物理化学性能具有重要的实际应用意义.

## 2. 实 验

本文利用大连交通大学光电材料与器件研究所拥有的直流脉冲磁控溅射 (direct current pulse magnetron sputtering, DCPMS) 系统, 在不同  $\text{N}_2$  流量和 Si 靶溅射功率下制备  $\text{SiN}_x$  薄膜, 以研究  $\text{N}_2$  流量和 Si 靶溅射功率对  $\text{SiN}_x$  薄膜成分、结构、及其对  $\text{H}_2\text{O}$  的阻透性能的影响. 实验中同时采用经过抛光处理

\* 大连市科技计划项目 (批准号 060907) 资助的课题.

† E-mail: dwysd@djtu.edu.cn

的(100)取向单晶 Si 片、载波片、柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 为基片,依次经过丙酮、酒精、去离子水超声清洗,各 10 min,然后经  $\text{N}_2$  吹干,最后固定在载物台上.溅射靶材选取纯度为 99.99% 的单晶 Si 靶,工作气体为高纯  $\text{N}_2$  (99.999%) 和高纯 Ar (99.999%). 在实验过程中,真空室的本底真空为  $1.5 \times 10^{-3}$  Pa;反应气压为 0.6 Pa.具体实验参数如表 1 所示.

表 1 实验参数表

Ar / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$\text{N}_2$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	Si 靶溅射 功率/W	电源频率 /kHz	翻转时间 / $\mu\text{s}$
20	2—15	150—400	100	1.0

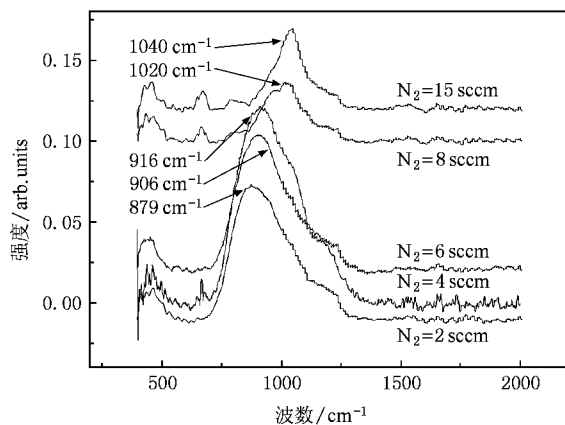
本实验通过改变  $\text{N}_2$  流量和 Si 靶溅射功率制备具有不同成分、结构、性能的  $\text{SiN}_x$  薄膜,薄膜厚度皆为 300 nm 左右.利用美国 Nicolet 仪器公司生产的 NEXUS 470 型傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪,Labthink TSY-T1 透湿性测试仪, Dektak 6M 型台阶仪, J-3310 型紫外—可见分光光度计, Goniostar 型接触角测量仪等设备分析薄膜的成分、结构、及阻透性能、透光性能、对  $\text{H}_2\text{O}$  的接触角等性能.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 红外光谱

为研究  $\text{N}_2$  流量对  $\text{SiN}_x$  薄膜结构、性能的影响,在其他参数不变的情况下 (Si 靶溅射功率为 300 W),单纯改变  $\text{N}_2$  流量,制备不同结构、性能的  $\text{SiN}_x$  薄膜.图 1 为不同  $\text{N}_2$  流量下在 Si 片上沉积的  $\text{SiN}_x$  薄膜的 FT-IR 光谱.从光谱中可以看出,谱线在  $480 \text{ cm}^{-1}$ ,  $900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  处出现吸收峰,分别对应 Si—N 弯曲振动峰、Si—N 伸缩振动峰、及 Si—O 伸缩振动峰<sup>[13-17]</sup>.在  $\text{N}_2$  流量为  $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (sccm) 时,FT-IR 吸收主峰位于  $879 \text{ cm}^{-1}$ .随着  $\text{N}_2$  流量的增加,FT-IR 吸收主峰逐渐向高波数方向偏移;当  $\text{N}_2$  流量增加至 15 sccm 时,FT-IR 吸收主峰峰位已偏移至  $1040 \text{ cm}^{-1}$  处.

$\text{SiN}_x$  薄膜中 Si—N 伸缩振动峰的峰位应位于  $870 \text{ cm}^{-1}$  处<sup>[13-17]</sup>,由于背底真空中含有少量的  $\text{O}_2$  分子,并且 O 元素活性性要远高于 N 元素,因此,被溅射出来的 Si 原子在沉积过程中首先与 O 元素结合,

图 1 Si 靶溅射功率为 300 W 时,不同  $\text{N}_2$  流量下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜 FT-IR 光谱

在薄膜中形成部分 Si—O 键结构,其 FT-IR 吸收峰位于  $1080 \text{ cm}^{-1}$  处<sup>[13-17]</sup>,因此  $\text{SiN}_x$  薄膜中 Si—N 伸缩振动峰峰位不同程度地向高波数方向偏移.同时,在 Si 靶溅射表面,溅射出的 Si 元素会与等离子体中的 N 元素形成氮硅化合物,导致靶中毒现象出现<sup>[11,12]</sup>.随着  $\text{N}_2$  流量的增加,靶中毒现象逐渐加剧,导致 Si 靶溅射率不断降低,直接导致  $\text{SiN}_x$  薄膜生长速率不断降低,如图 2 所示.这样等离子体中的高能离子对薄膜生长表面的轰击效应增加,由于 Si—N 键键能 ( $439 \text{ kJ/mol}$ ) 低于 Si—O 键键能 ( $799.6 \text{ kJ/mol}$ ),因此薄膜生长表面遭到轰击时首先被破坏的是 Si—N 键, Si—N 键被破坏后一方面会使薄膜结构变得疏松,另一方面会增加薄膜中不饱和 Si 垂悬键 (Si-键) 的含量. Si-键在大气中会吸附  $\text{O}_2$  形成 Si—O 键结构,进一步增加薄膜中 Si—O 键含量.同时,随着  $\text{N}_2$  流量的增加,等离子体中亚稳态 Ar 原子 ( $\text{Ar}^*$ ) 含量降低,由等离子体理论可知<sup>[18]</sup>,这将导致等离子体中  $\text{N}_2^+$  的相对含量显著增加,这样在薄膜中形成 Si— $\text{N}_2$  键结构. Si— $\text{N}_2$  键结构也是一种不稳定的结构,受到离子轰击时易分解,导致薄膜结构疏松同时形成 Si-键,进而在大气中形成 Si—O 键结构<sup>[18,19]</sup>.综合这三种因素可知,随着  $\text{N}_2$  流量超过 6 sccm,薄膜中 Si—O 相对含量不断增加,同时薄膜结构疏松,薄膜中 Si-键含量高,这样的样品在空气中放置时,会吸附大量的  $\text{O}_2$  并与薄膜中 Si-键反应形成 Si—O 键,进一步提高薄膜的 Si—O 键含量.因此,在高  $\text{N}_2$  流量条件下制备的样品,其 FT-IR 谱线主峰偏移至  $1040 \text{ cm}^{-1}$  处,与  $\text{SiO}_2$  的吸收峰相近<sup>[13-19]</sup>.

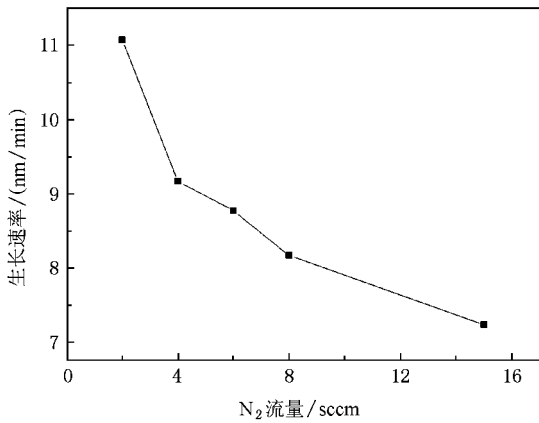


图2 Si靶溅射功率为300 W时, SiN<sub>x</sub>薄膜生长速率随N<sub>2</sub>流量变化曲线

为研究Si靶溅射功率对SiN<sub>x</sub>薄膜结构、性能的影响,在其他参数不变的情况下(N<sub>2</sub>流量为4 sccm),单纯改变Si靶溅射功率,制备不同结构、性能的SiN<sub>x</sub>薄膜.图3为在不同溅射功率下制备的SiN<sub>x</sub>薄膜FT-IR光谱.从光谱中我们依然可以得出相同规律,即随着Si靶溅射功率的降低,在SiN<sub>x</sub>薄膜的FT-IR光谱中,870 cm<sup>-1</sup>处的Si—N伸缩振动峰强度逐渐减弱,但1080 cm<sup>-1</sup>处的Si—O伸缩振动峰强度逐渐增强.这种现象可以验证前文所提到的原因,随Si靶溅射功率的降低, Si靶的溅射速率降低,即到达薄膜生长表面的Si原子密度减小,其效果等同于靶中毒<sup>[12]</sup>. FT-IR结果说明等离子体中Si元素的密度是影响SiN<sub>x</sub>薄膜成分和结构的重要条件.

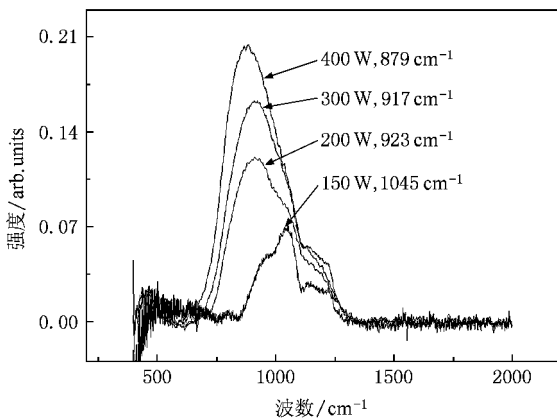


图3 N<sub>2</sub>流量为4 sccm时,不同溅射功率下制备的SiN<sub>x</sub>薄膜FT-IR光谱

### 3.2. 接触角

SiN<sub>x</sub>薄膜作为FOLED器件封装用阻H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>保

护膜材料,我们最关心其对H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>阻透性能.H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>透过基底及保护膜渗入FOLED器件内部的过程可通过溶解-扩散模型来描述,此模型主要包括三个阶段:1)H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>在SiN<sub>x</sub>薄膜上边界层的吸附与溶解;2)H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>在SiN<sub>x</sub>薄膜中进行扩散;3)H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>在SiN<sub>x</sub>薄膜下边界层脱附<sup>[20]</sup>.因此,H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>透过保护膜渗透进FOLED器件,首先需要在SiN<sub>x</sub>保护膜表面吸附与溶解,而SiN<sub>x</sub>保护膜表面的疏水性能将大大影响H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>在保护膜表面的吸附与溶解状况,进而影响保护膜对H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>的阻隔性能.

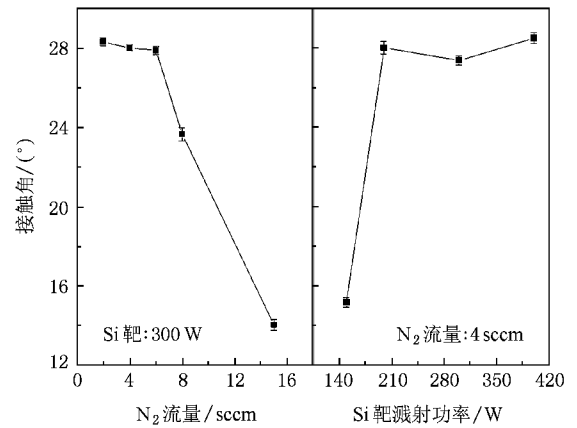


图4 不同沉积参数下制备的SiN<sub>x</sub>薄膜的接触角变化曲线

为研究沉积参数对SiN<sub>x</sub>薄膜疏水性能的影响,我们测试了SiN<sub>x</sub>薄膜对H<sub>2</sub>O的接触角,图4为不同沉积参数下在载波片上制备SiN<sub>x</sub>薄膜的接触角变化曲线,其接触角越大,表示薄膜疏水性越强.从图4可以看出,在其他沉积参数不变的条件下(Si靶溅射功率为300 W),当N<sub>2</sub>流量为2 sccm时, SiN<sub>x</sub>薄膜对水的接触角为28°左右,随着N<sub>2</sub>流量的增加,薄膜的接触角略有下降,当N<sub>2</sub>流量超过6 sccm时,薄膜的接触角急剧下降,当N<sub>2</sub>流量为15 sccm时,薄膜的接触角下降至14°左右,接近于SiO<sub>2</sub>薄膜的接触角(15°).同时,在其他沉积参数不变的条件下(N<sub>2</sub>流量为4 sccm),溅射功率为150 W的薄膜接触角为15°左右,当溅射功率超过200 W时,薄膜的接触角保持在28°左右.

一般来说, SiN<sub>x</sub>薄膜疏水性能主要受以下几个因素的影响:首先, SiN<sub>x</sub>薄膜表面的Si-键可以通过化学吸附与羟基(-OH)相连,进一步与水形成氢键,因此SiN<sub>x</sub>薄膜疏水性能受薄膜表面Si-键含量的影响;其次,由于SiO<sub>2</sub>薄膜的疏水性能低于SiN<sub>x</sub>薄膜,

因此  $\text{SiN}_x$  薄膜疏水性能受薄膜表面 Si—O 键含量的影响;再次,疏松的结构及粗糙的表面会降低薄膜的疏水性能,因此  $\text{SiN}_x$  薄膜疏水性能受薄膜表面形貌及致密性的影响.通过前面的 FT-IR 分析可知,在 Si 靶溅射功率固定的前提下,随着  $\text{N}_2$  流量的增加,或在  $\text{N}_2$  流量固定的前提下,随着 Si 靶溅射功率的降低, $\text{SiN}_x$  薄膜表面的 Si—O 键增加,同时薄膜表面 Si—O 键含量增加,薄膜结构变得疏松.因此,综合这三方面的原因可知,在高  $\text{N}_2$  流量,或低 Si 靶溅射功率条件下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜,薄膜疏水性能差;而在低  $\text{N}_2$  流量,或高 Si 靶溅射功率条件下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜,薄膜疏水性能较好,有利于阻止  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  在薄膜上边界层的吸附与溶解,进而有利于阻止  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  的渗透.

### 3.3. 阻透性能

作为 FOLED 器件封装用阻  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  渗透保护膜,其阻止  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  的渗透是其最重要的功能,因此我们在不同沉积参数下以柔性 PET 为基底材料制备  $\text{SiN}_x$  薄膜,并对  $\text{SiN}_x/\text{PET}$  复合薄膜进行渗  $\text{H}_2\text{O}$  测试,测试时间为 24 h,结果如图 5 所示.由图 5 可以看出,在其他沉积参数不变的条件下(Si 靶溅射功率为 300 W),当  $\text{N}_2$  流量为 2 sccm 时, $\text{SiN}_x/\text{PET}$  复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数(WVTR)为 1.096,随着  $\text{N}_2$  流量的增加,复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数逐渐下降,当  $\text{N}_2$  流量为 6 sccm 时复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数降至最小值,为 0.764,此后继续增加  $\text{N}_2$  流量,复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数逐渐上升,当  $\text{N}_2$  流量增加至 15 sccm 时,复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数增加至 1.135.同时,在其他沉积参数不变的条件下( $\text{N}_2$  流量为 4 sccm),当 Si 靶溅射功率为 150 W 时,复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数为 1.087,当溅射功率超过 200 W 时,复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数保持在 0.8 左右.

裸 PET 基底材料对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数较高,为 4.85,表明 PET 基底本身结构较疏松<sup>[21]</sup>,不能为 FOLED 器件提供对  $\text{H}_2\text{O}$  的阻透作用,而  $\text{SiN}_x/\text{PET}$  复合薄膜可大大降低其对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数.因此, $\text{SiN}_x/\text{PET}$  复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的阻透性能,与  $\text{SiN}_x$  薄膜的成分、结构有密切关系.由前面的 FT-IR 测试结果及接触角测试结果可知,在 Si 靶溅射功率固定的前提下,随着  $\text{N}_2$  流量的增加,或在  $\text{N}_2$  流量固定的前提

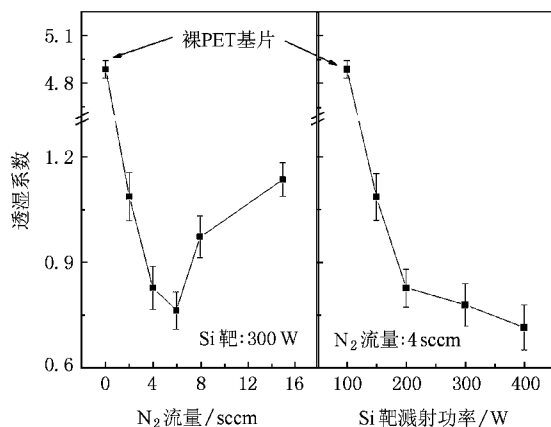


图5 不同沉积参数下制备  $\text{SiN}_x/\text{PET}$  复合薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数变化曲线

下,随着 Si 靶溅射功率的降低,薄膜的疏水性能降低, $\text{H}_2\text{O}$  易于在薄膜边界层吸附与溶解;同时  $\text{SiN}_x$  薄膜结构变得疏松,薄膜中 Si—O 键含量增加,由于  $\text{SiO}_2$  薄膜的阻透性能低于  $\text{SiN}_x$  薄膜,因此薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的透湿系数增加.综合考虑上述因素可知,在高  $\text{N}_2$  流量,或低 Si 靶溅射功率条件下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜,薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的阻透性能差;在低  $\text{N}_2$  流量,或高 Si 靶溅射功率条件下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜,薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$  的阻透性能较好,有利于保护 FOLED 器件免受  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  的侵蚀.

### 3.4. 透光性能

FOLED 器件以柔性  $\text{SiN}_x/\text{PET}$  复合薄膜取代玻璃基底,一般而言,玻璃在可见光波段的平均透过率在 90% 以上,如本研究所制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜透光率可与玻璃相仿,则能达到 FOLED 器件对衬底透光率要求.图 6 为以载玻片为基底制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜在可见光波段的平均透光率随沉积参数变化曲线.由图 6 可以看出,在其他沉积参数不变的条件下(Si 靶溅射功率为 300 W),当  $\text{N}_2$  流量为 2 sccm 时, $\text{SiN}_x$  薄膜在可见光波段的平均透光率为 94.85%,随着  $\text{N}_2$  流量的增加,薄膜在可见光波段的平均透光率呈上升趋势,当  $\text{N}_2$  流量超过 6 sccm 时,薄膜在可见光波段的平均透光率保持在 97.5% 左右;同时,在其他沉积参数不变的条件下( $\text{N}_2$  流量为 4 sccm),当 Si 靶溅射功率为 150 W 时,薄膜在可见光波段的平均透光率为 97.57%,随着溅射功率的增加,薄膜在可见光波段的平均透光率单调降低,当溅射功率增加至 400 W

后,薄膜在可见光波段的平均透光率降低至 91.55%.

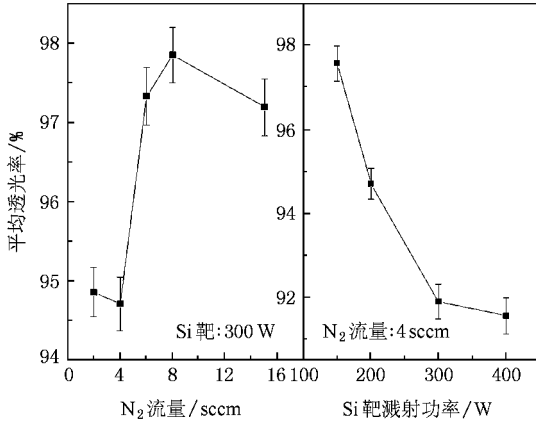


图 6 不同沉积参数下制备  $\text{SiN}_x$  薄膜可见光透过率变化曲线

一般而言,  $\text{SiO}_2$  在可见光波段的平均透光率高于  $\text{SiN}_x$  薄膜, 因此薄膜在可见光波段的透过率随薄膜中 Si—O 键含量的增加而增加. 通过前面的 FT-IR 分析结果可知, Si 靶溅射功率固定时, 在高  $\text{N}_2$  流量条件下, 或  $\text{N}_2$  流量固定时, 低 Si 靶溅射功率条件下, 制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜, 薄膜中 Si—O 键含量较高, 因此薄膜在可见光波段的平均透光率较高; Si 靶溅射功率固定时, 在低  $\text{N}_2$  流量条件下, 或  $\text{N}_2$  流量固定时, 高 Si 靶溅射功率条件下, 制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜, 薄膜中 Si—O 键含量较低, 因此薄膜在可见光波段的平均透光率较低.

单纯从可见光透过率方面考虑, FOLED 器件封装用阻透材料的透光率越高越好, 因此薄膜中 Si—O 键含量越高越好. 但由于 Si—O 键结构过高会影响薄膜的致密性, 进而影响薄膜对  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  阻透性能及疏水性能, 因此需要在透光性能与阻透性能、疏水性能之间寻找合适的结合点. 我们注意到, 即便在低  $\text{N}_2$  流量, 或高 Si 靶溅射功率条件下制备的  $\text{SiN}_x$

薄膜, 其在可见光波段的平均透光率仍能保持在 90% 以上, 能够符合 FOLED 对衬底材料可见光透过率的要求. 因此综合考虑  $\text{SiN}_x$  薄膜透光性能及阻透性能、疏水性能, Si 靶溅射功率固定时, 低  $\text{N}_2$  流量条件, 或  $\text{N}_2$  流量固定时, 高 Si 靶溅射功率条件, 是制备具有良好阻透性能与透光性能的  $\text{SiN}_x$  薄膜的必要条件.

## 4. 结 论

本文利用直流脉冲磁控溅射方法在不同参数下制备具有不同成分、结构、性能的  $\text{SiN}_x$  薄膜, 利用 FT-IR、透湿性测试仪、紫外—可见分光光度计、接触角测量仪、型台阶仪等设备对薄膜的成分、结构、及阻透性能、透光性能等进行分析, 结果表明:  $\text{SiN}_x$  薄膜的成分、结构、阻透性能等强烈依赖于沉积参数. Si 靶溅射功率固定时, 在高  $\text{N}_2$  流量条件下, 或  $\text{N}_2$  流量固定时, 低 Si 靶溅射功率条件下, 制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜中 Si—O 键结构含量高, 平均透光率接近 100%, 但薄膜结构疏松, 疏水性能差, 阻透性能差, 综合性不能满足 FOLED 器件封装用保护膜的要求. Si 靶溅射功率固定时, 在低  $\text{N}_2$  流量条件下, 或  $\text{N}_2$  流量固定时, 高 Si 靶溅射功率条件下, 制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜中 Si—N 键结构含量高, 薄膜结构致密, 疏水性能高, 阻透性能高, 平均透光率高于 90%. 在最佳工艺参数下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜 ( $\text{N}_2$  流量为 6 sccm, Si 靶溅射功率为 300 W), 薄膜中 Si—N 键含量高, 结构致密, 对  $\text{H}_2\text{O}$  的渗透系数最低, 为 0.764, 可见光波段的平均透光率为 97.5%, 综合性能满足 FOLED 器件封装用保护膜的要求, 因此  $\text{SiN}_x$  薄膜有望成为新一代 FOLED 器件封装用阻透材料.

[1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913  
 [2] Kumar R S, Auch M, Ou E, Ewald G, Jin C S 2002 *Thin Solid Films.* **417** 120  
 [3] Hack M, Chwang A, Tung Y J 2005 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **870** H3.1.1  
 [4] Nisato G, Mutsaers C, Buijk H 2004 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **814** 1811  
 [5] Zhu T, Li Y L 2007 *Semicond Technol.* **32** 358 (in Chinese)  
 [朱 彤, 李来运 2007 半导体技术 **32** 358]

[6] Morosanu C E 1980 *Thin Solid Films* **171** 65  
 [7] Bustillo J M, Howe R T, Muller R S 1998 *Proc. IEEE* **86** 1552  
 [8] Matsumoto M, Inayoshi Y, Suemitsu M, Miyamoto E, Yara T, Nakajima S, Uehara T, Toyoshima Y 2008 *Applied Surface Science* **254** 6208  
 [9] Yen B K, Richard L W, Robert J W et al 2003 *J. App. Phys.* **93** 8704  
 [10] Akira H, Toshiharu M, Toshikazu N, Shigehira M, Atsushi M, Hironobu U, Naoto M, Hideki M 2008 *Thin Solid Films* **516** 3000

- [ 11 ] Ding W Y , Xu J , Piao Y , Li Y Q , Gao P , Deng X L , Dong C 2005 *Chin . Phys . Lett .* **22** 2332
- [ 12 ] Ding W Y , Xu J , Li Y Q , Piao Y , Gao P , Deng X L , Dong C 2006 *Acta Phys . Sin .* **55** 1363 ( in Chinese ) [ 丁万昱、徐 军、李艳琴、朴 勇、高 鹏、邓新绿、董 闯 2006 物理学报 **55** 1336 ]
- [ 13 ] Yvete T , Jeremy T , Robert F C *et al* 2003 *J . App . Phys .* **94** 915
- [ 14 ] Yang G R , Zhao Y P , Hu Y Z *et al* 1998 *Thin . Solid . Films* **333** 219
- [ 15 ] Vargheese K D , Rao G M 2001 *J . Vac . Sci . Technol . A* **19** 1336
- [ 16 ] Liu Y C , Furukawa K , Gao D W *et al* 1997 *App . Surf . Sci .* **121/122** 233
- [ 17 ] Yota J , Hander J , Saleh A A 2000 *J . Vac . Sci . Technol A* **18** ( 2 ) 372
- [ 18 ] Ding W Y 2007 *Ph . D . Thesis* ( Dalian University of Technology ) ( in Chinese ) [ 丁万昱 2007 博士学位论文( 大连理工大学 ) ]
- [ 19 ] Gao P 2007 *Ph . D . Thesis* ( Dalian University of Technology ) ( in Chinese ) [ 高 鹏 2007 博士学位论文( 大连理工大学 ) ]
- [ 20 ] Barrer R M 1941 *Diffusion In and Through Solid* ( Cambridge : Cambridge University Press ) p57
- [ 21 ] Lewis J S , Weaver M S 2003 *Quantum Electronics IEEE* **10** 1

## Influence of deposition parameter on chemical structure and moisture resistant properties for $\text{SiN}_x$ films deposited by DC pulse magnetron sputtering \*

Ding Wan-Yu<sup>1,2)†</sup> Wang Hua-Lin<sup>1,2)</sup> Miao Zhuang<sup>3)</sup> Zhang Jun-Ji<sup>1,2)</sup> Chai Wei-Ping<sup>1,2)</sup>

1 *✉ Institute of Optoelectronic Materials and Device , Dalian Jiaotong University , Dalian 116028 , China )*

2 *✉ School of Materials Science and Engineering , Dalian Jiaotong University , Dalian 116028 , China )*

3 *✉ National Center For Packaging Product Quality Supervision And Inspection , Dalian 116028 , China )*

( Received 17 June 2008 ; revised manuscript received 4 August 2008 )

### Abstract

Hydrogen-free  $\text{SiN}_x$  films were deposited by direct current pulse magnetron sputtering at room temperature . We have studied the influence of  $\text{N}_2$  flow rate and Si target sputtering power on the structural characteristics and properties of deposited films by using Fourier-transform infrared spectroscopy , auto water vapor permeability tester , ultraviolet-visible spectrophotometer , stylus profilometer and contact angle measurement . The results indicate that the content of Si—O bonding in  $\text{SiN}_x$  films increaseds and moisture resistant property of  $\text{SiN}_x$  films decreases with increasing  $\text{N}_2$  flow rate or decreasing Si target sputtering power . The films deposited at 300 W of Si sputtering power and 6 sccm of  $\text{N}_2$  flow rate show excellent water vapor permeability ( 0.764 ) with transmittance higher than 97.5% in visible range .

**Keywords :**  $\text{SiN}_x$  , magnetron sputtering , microstructure , water vapor permeability

**PACC :** 6855 , 6860 , 7830G

\* Project supported by the Dalian Foundation for Development of Science and Technology , China ( Grant No.060907 ) .

† E-mail : dwysd@djtu . edu . cn