

Diss. ETH No. 16418

PECVD OF  $\text{SiO}_x$  FILMS FROM OXYGEN AND  
HEXAMETHYLDISILOXANE IN A DOUBLE SOURCE  
REACTOR

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by

Andrea Bieder  
Dipl. Ing. ETH

born on the 25<sup>th</sup> Oct. 1976  
citizen of Walkringen (BE), Switzerland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Ph. Rudolf von Rohr, examiner  
Prof. Dr. N. Spencer, co-examiner

Zurich 2006

# Summary

Silicon oxide thin films are used in optics, mechanics, microelectronics, and packaging. Such coatings can be deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The advantages of a PECVD process are the low deposition temperature, strong adhesion of the film on the substrate, good step coverage, wide range of controllable film properties, chemical inertness, and that the deposition is virtually not restricted to the line of sight.

In this study a better understanding of the influences of the film properties and the gas phase processes on the water vapor barrier performance of deposited silicon oxide thin films should be gained. Therefore mainly the impact of the process parameters oxygen-to-monomer flow rate ratio and power input was analyzed. This knowledge is important to design novel products with defined properties. The investigated  $\text{SiO}_x$  films were deposited from an oxygen/hexamethyldisiloxane (HMDSO) discharge onto PET films. The reactor is equipped with a remote microwave (MW) and a direct radio frequency (RF) plasma source. The two plasma sources can be ignited separately or simultaneously in the so called dual mode. The main advantage of the dual mode is the possibility of controlling separately the generation of active species in the gas phase and the flux and energy of ions bombarding the substrate. The ion bombardment of a growing film during the deposition process induces major changes of the chemical and physical properties.

An enhancement of more than a factor of 150 ( $0.13 \text{ g/m}^2/\text{day}/\text{bar}$ ) for gas barriers against water vapor was achieved. These values strongly

depend on the deposition technique and the process parameters. Preliminary experiments with films deposited from the MW plasma did not lead to an effective barrier against water vapor as a result of the missing substrate self-bias, hence a lack of ion bombardment onto the substrate.

The water vapor transmission rate (WVTR) of the  $\text{SiO}_x$  films is lowered by increasing the RF power. This is due to an enhanced network densification and surface diffusion. From gas phase analysis only limited conclusions can be drawn on the gas barrier performance of the deposited films. Despite the stronger influence of the MW than of the RF power input on the gas phase composition, the substrate self-bias is essential for the deposition of an effective gas barrier.

An increase of the oxygen-to-monomer flow rate ratio leads to an enhanced water vapor barrier performance for the RF mode, whereas for the dual mode an increase of the oxygen flow rate above 200 sccm results again in permeable films. These tendencies can be explained by a change of the surface roughness and the film composition.

During processing delamination and crack formation can occur, what reduces the barrier performance. An effective gas barrier corresponds to stiff and brittle films. Therefore coatings with a gradient in the mechanical properties (Young's modulus) are required. A possibility to achieve such a gradient is the variation of the carbon content, thus shifting the power input or the oxygen-to-HMDSO flow rate ratio during the deposition process.

Coated cylindrical structures showed a homogeneous center area whereas towards the edges a decrease of film thickness and a more inorganic character was observed. This is due to the fact that shadowing effects play an important role especially for narrow and/or high cylindrical structures. Silicon oxide films deposited from a RF plasma lead to higher deposition rates, than from dual mode due to a higher organic content of the film and a reduced loss to the walls. Powder formation and increased substrate temperatures result in thinner films on aluminum than on PVC substrates. The increased temperature is a result of substrate self-bias, thus the sheath that surrounds the conducting aluminum substrates.

# Zusammenfassung

Siliziumoxidschichten werden in der Optik, der Mechanik, der Mikroelektronik und der Verpackungstechnik verwendet.  $\text{SiO}_x$ -Schichten können mittels plasmaunterstützter chemischer Dampfabcheidung (PECVD) abgeschieden werden. Die Vorteile eines PECVD-Verfahrens sind: die niedrigen Temperaturen, die starke Adhäsion des Films am Substrat, die kohärente Schicht, die grosse Bandbreite von kontrollierbaren Filmeigenschaften, die chemische Beständigkeit und die Möglichkeit der Beschichtung von 3-dimensionalen Geometrien.

Diese Studie soll zu einem vertieften Verständnis über die Einflüsse der Filmeigenschaften und der Gasphasenprozesse auf die Wasserdampfbarriere von Siliziumoxidschichten führen. Es wurden hauptsächlich der Einfluss des Sauerstoff/Hexamethyldisiloxan (HMDSO) - Flussrateverhältnisses und des Leistungseintrags untersucht. Diese Erkenntnisse sind wichtig, um ein neues Produkt mit definierten Eigenschaften zu entwickeln. Die zu untersuchenden  $\text{SiO}_x$ -Schichten wurden mittels einer  $\text{O}_2$ /HMDSO Entladung auf PET-Folien abgeschieden. Der Reaktor ist mit einer indirekten Mikrowellen (MW) und einer direkten Radiofrequenz (RF) Plasmaquelle ausgestattet. Die zwei Plasmaquellen können separat oder gleichzeitig im so genannten dual-mode gezündet werden. Der Hauptvorteil des dual-mode besteht darin, dass die Bildung von aktiven Spezies in der Gasphase und der Ionenbeschuss unabhängig voneinander kontrolliert werden können. Durch den Ionenbeschuss werden Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften in der Schicht verursacht.

Für Wasserdampfbarrieren wurde eine Verbesserung um mehr als das 150-fache ( $0.13 \text{ g/m}^2/\text{day}/\text{bar}$ ) erreicht. Dieser Wert hängt stark von der Abscheidetechnik und den Prozessparametern ab. Experimente mit aus MW Plasma abgeschiedenen Schichten führten nicht zu effektiven Sperrschichten, weil der Substratbias und damit verbunden der Ionenbeschuss des Substrats fehlte.

Die Wasserdampf-Transmissionsrate (WVTR) von  $\text{SiO}_x$ -Schichten wird durch die Erhöhung der RF-Leistung reduziert. Gründe dafür sind eine Netzwerkverdichtung und eine erhöhte Oberflächendiffusion während des Abscheidungsprozesses. Aus den Gasphasenanalysen kann nur ein bedingter Schluss auf die Barriereigenschaften gezogen werden. Obwohl die MW-Quelle die Gasphasenzusammensetzung stärker beeinflusst als die RF-Leistung, ist die Ausbildung des Substratbias essentiell für die Abscheidung von effektiven Gassperrschichten. Eine Erhöhung des  $\text{O}_2/\text{HMDSO}$ -Flussrateverhältnisses führt zu einer verbesserten Wasserdampfbarriere. Für den dual-mode jedoch hat eine Erhöhung der Sauerstoffzufuhr über  $200 \text{ sccm}$  durchlässige Schichten zur Folge. Dies kann auf die erhöhte Oberflächenrauigkeit und Filmzusammensetzung zurückgeführt werden.

Während der Verarbeitung des  $\text{SiO}_x/\text{PET}$ -Verbunds kann es zu Delaminierung und Rissbildung kommen. Dies führt zu einer reduzierten Barrierewirkung. Eine effektive Gassperrschicht ist steif und brüchig. Deshalb sind Schichten mit einem Gradienten in den mechanischen Eigenschaften (E-Modul) notwendig. Diese können zum Beispiel durch die Variation des Kohlenstoffgehaltes erreicht werden.

Homogene Schichten wurden bei Zylindern im Zentrumsbereich gefunden. Dagegen nimmt zu den Kanten hin die Filmdicke ab und der anorganische Charakter zu, weil Abschattungseffekte vor allem für enge und/oder hohe zylindrische Strukturen eine wichtige Rolle spielen. Im RF-Plasma abgeschiedenen  $\text{SiO}_x$ -Schichten haben wegen ihres höheren organischen Anteils und des reduzierten Verlustes an Schichtmaterial an den Wänden eine höhere Abscheideraten als diejenigen aus dem dual-mode. Pulverbildung und eine erhöhte Substrattemperatur führen auf Aluminium zu dünnere Schichten als auf PVC-Substraten. Die erhöhte Temperatur ist ein Resultat des Substratbias, d.h. des Potentialgefälles, welches das leitende Aluminiumsubstrat umgibt.