

基于响应面法的原子层沉积高阻隔膜研究

赵丽丽, 林晶, 于贵文, 董静

(哈尔滨商业大学 包装科学与工程技术实验室, 哈尔滨 150028)

摘要: **目的** 研究分析等离子辅助原子层沉积技术 (ALD) 技术在 PET 表面上沉积超薄 Al_2O_3 阻隔层的工艺优化。**方法** 采用单因素结合响应面设计试验法, 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PET}$ 薄膜的沉积速率 (GPC) 进行优化, 通过 AFM 分析得到薄膜的生长模式和表面粗糙度, 最后用水蒸气透过率表征薄膜的阻隔性能。**结果** 最大 GPC 的沉积参数: TMA 脉冲时间为 0.17 s、吹扫时间为 11 s、 O_2 的脉冲时间为 0.35 s、吹扫时间为 10 s、沉积速率为 0.215 nm/cycle; 薄膜以层状生长模式生长, 表面粗糙度均方根 (RMS) 为 0.58 nm; 沉积 500 个循环后薄膜的水透过率从 $7.456 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$ 降低到 $0.319 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$ 。**结论** 通过响应面法优化了 ALD 制备工艺参数, Al_2O_3 在 PET 表面沉积 100 nm 左右时, 水蒸气阻隔性提高了 25 倍。

关键词: 原子层沉积; Box-Behnken 响应面法; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PET}$ 高阻隔膜

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)23-0167-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.020

Atomic Layer Deposition of High Barrier Films Based on Response Surface Method

ZHAO Li-li, LIN Jing, YU Gui-wen, DONG Jing

(Packaging Science and Printing Technology Engineering Laboratory, Harbin University of Commerce,
Harbin 150028, China)

ABSTRACT: The work aims to study and analyze the process optimization of deposition of ultra-thin Al_2O_3 barrier layer on PET surface by plasma-assisted atomic layer deposition (ALD). The deposition rate (GPC) of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PET}$ film was optimized by single factor combined with response surface design method. The growth mode and surface roughness of the film were obtained by AFM analysis. Finally, the barrier property of the film was characterized by water vapor transmission rate. According to the experimental results, the deposition parameters of the largest GPC were: TMA pulse time 0.17 s, purge time 11 s, O_2 pulse time 0.35 s, purge time 10 s, deposition rate 0.215 nm/cycle; the film grew in a layered growth mode with a rough surface. The root mean square (RMS) was 0.58 nm; the water permeability decreased from $7.456 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$ of the original film to $0.319 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$ after 500 cycles of deposition. The preparation parameters of ALD are optimized by response surface methodology, and the water vapor barrier was increased by 25 times when Al_2O_3 is deposited on PET surface at about 100 nm.

KEY WORDS: atomic layer deposition, Box-Behnken response surface method, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PET}$ high barrier film

在食品药品包装、薄膜太阳能电池面板和柔性电子封装等领域, 由于水蒸汽和氧气的渗透使产品保质期和器件性能受到了严重影响^[1-2]。目前大多数柔性

电子封装材料都存在以下矛盾: 铝塑复合膜的水蒸汽阻隔性满足要求但光透过率不满足^[3-4]; 有机高聚物材料光透过率满足但对水蒸汽的阻隔性不满足; 玻璃

收稿日期: 2022-01-17

基金项目: 哈尔滨商业大学青年创新人才计划 (18XN032); 黑龙江高校科技成果 (TSTAU-R2018009)

作者简介: 赵丽丽 (1981—), 女, 副教授, 主要研究方向为包装材料应用。

既太重又不能弯曲^[5]。文中主要针对柔性电子封装研究对水蒸汽具有高阻隔性的复合材料的制备方法。

真空镀膜能够提高聚合物的阻隔性,物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)^[6]方法能够在聚合物表面镀制几层的均匀增透薄膜,可以做到在整个可见光范围内具有非常低的反射率。原子层沉积技术(ALD)也可以说是CVD的一种^[7-9],从原理上说,ALD是通过化学反应得到生成物,但在沉积反应原理、沉积反应条件的要求和沉积层的质量上都与传统的CVD不同^[10]。在传统CVD工艺过程中,化学蒸汽不断通入真空室内,因此该沉积过程是连续的,沉积薄膜的厚度和温度、压力、气体流量以及流动的均匀性、时间等多种因素有关;在ALD工艺过程中^[11],则是将不同的反应前驱物以气体脉冲的形式交替送入反应室中,因此并非一个连续的工艺过程。相对于传统的沉积工艺而言,ALD在膜层的均匀性、阶梯覆盖率以及厚度控制等方面都具有明显的优势^[12-13]。

文中利用ALD技术在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)表面上沉积 Al_2O_3 阻隔膜。针对ALD制备速度慢的缺点,在完成单因素ALD的薄膜沉积实验的基础上使用design expert软件响应面试验方法,通过多项式拟合各影响因素与响应值之间的函数关系,以沉积速率(GPC)优化 Al_2O_3 /PET薄膜制备工艺条件,然后完成阻隔性测试。

1 实验设备

1.1 原子层沉积设备

实验使用的等离子体辅助原子层沉积设备由控制系统、气路系统、加热系统、真空系统、13.56 MHz射频源和自动匹配器、等离子体腔室和卷绕系统等组成。等离子体增强沉积使用的气体是氩气(Ar_2),气体流量是通过流量计来调节。单体的脉冲通入是通过程序控制气动阀的开启及关闭来实现,等离子体放电的开启及关闭通过程序控制,实验装置的结构原理图见图1。

ALD技术原理从根本上分析是材料与衬底的物理和化学吸附及材料之间的反应。物理吸附为分子作用力(范德华力),与活化能无关、且速度快,同时吸附热较小,温度升高的情况下易于发生解吸,通常在低温中进行。化学吸附为化学键作用力,有着明显的选择性、吸附热比较高,同时化学吸附比较稳定,不会轻易发生解吸现象,通常发生在中高温中^[14]。

ALD通过若干个半反应序列来完成一个不连续的薄膜生长过程。本实验的每一个生长循环分为4步:反应前驱体Trimethyl Aluminum(TMA)以气体脉冲的形式跟随载气(Ar_2)送入反应室中,在准备好的表面样品发生化学吸附反应;吹扫气体(Ar_2)把没有吸附在样品表面的TMA及反应生成的副产物

CH_4 吹走; O_2 脉冲跟随载气(Ar_2)进入沉积腔室和表面吸附的TMA发生化学反应;吹扫气体(Ar_2)把 O_2 和 CH_4 再次吹走;由于每一个周期生长厚度相同,因此通过控制循环次数可以精确控制薄膜生长厚度。

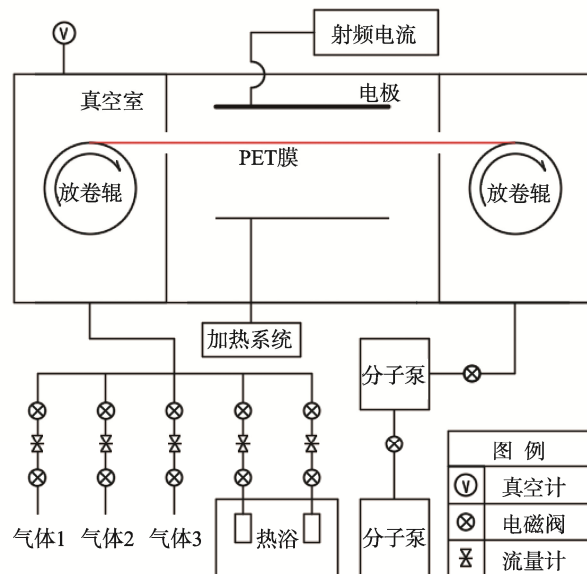


图1 等离子辅助原子层沉积设备结构原理
Fig.1 Schematic diagram of plasma assisted atomic layer deposition equipment

1.2 实验材料

- 1) $75\ \mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET)作为基体材料和水蒸气透过率的测量。
- 2) 单晶硅片用于薄膜厚度和表面形貌的测量。
- 3) TMA(99.999 9%)用于ALD的前驱体,熔点为 $17\ ^\circ\text{C}$,沸点为 $125\ ^\circ\text{C}$ 。
- 4) O_2 (99.999%)在ALD中作为氧源。
- 5) Ar_2 (99.999%),用于吹扫、载气和等离子体放电。

1.3 测试设备

法国HORIBA公司型号为UVISEL的椭圆偏振仪测试薄膜厚度,其光子能量范围为 $0.5\sim 6.5\ \text{eV}$;德国bruker公司dimension icon型原子力显微镜(AFM)来测量表面形貌和粗糙度,扫描频率 $1\ \text{Hz}$,采用接触模式检测;美国Mocon公司的W1/50型透湿仪测试阻隔性能,测试条件为样品面积 $50\ \text{cm}^2$ 、测试温度 $38\ ^\circ\text{C}$ 和相对湿度分别为 $100\ \%$,单位为 $\text{g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$ 。

2 结果与分析

2.1 单因素研究原子层沉积氧化铝生长速率(GPC)

ALD沉积参数:腔室本底 $(10\pm 2)\text{Pa}$,沉积温度为 $80\ ^\circ\text{C}$, Ar_2 流量为 $200\ \text{mL}/\text{min}$,TMA载气流量为 $250\ \text{mL}/\text{min}$,

O₂ 流量为 40 mL/min, 沉积周期为 500 cycle。

由图 2 可知, 当 TMA 脉冲时间为 0.2 s 时吸附达到饱和, 随着 TMA 通入时间的继续增加, 薄膜的生长速率变化很小; 当 TMA 的吹扫时间为 11 s 时, 可以将多余的 TMA 和副产物吹扫干净, 随着 TMA 吹扫时间的继续增加, 薄膜的生长速率几乎不变; 当 O₂ 的通入时间为 0.4 s 时可以吸附饱和, 随着 O₂ 吹扫时间的继续增加, 薄膜的生长速率几乎不变; 当 O₂ 的吹扫时间 10s 时, 可以将多余的 O₂ 及反应副产物吹扫干净, 随着 O₂ 吹扫时间继续增加, 薄膜的生长速率几乎不变。由此可知, TMA、Ar₂、O₂、Ar₂ 的通

入时间分别为 0.2、11、0.4、10 s 时达到饱和, Al₂O₃ 的 GPC 为 (0.199±0.001) nm/cycle。实验中沉积薄膜的厚度均在单晶硅基底上进行测量。

2.2 响应曲面试验分析因素交互作用

为了阐明 2.1 节的 4 个因素对 GPC 的影响规律, 在单因素考察的基础上, 选择 TMA 通入时间、TMA 吹扫时间、O₂ 通入时间和 O₂ 吹扫时间为变量, 以目标 GPC 为优化指标, 采用 Design-Expert V12.0.3 软件中的 Box-Behnken 响应面法设计 4 因素 3 水平试验, 见表 1 和表 2。

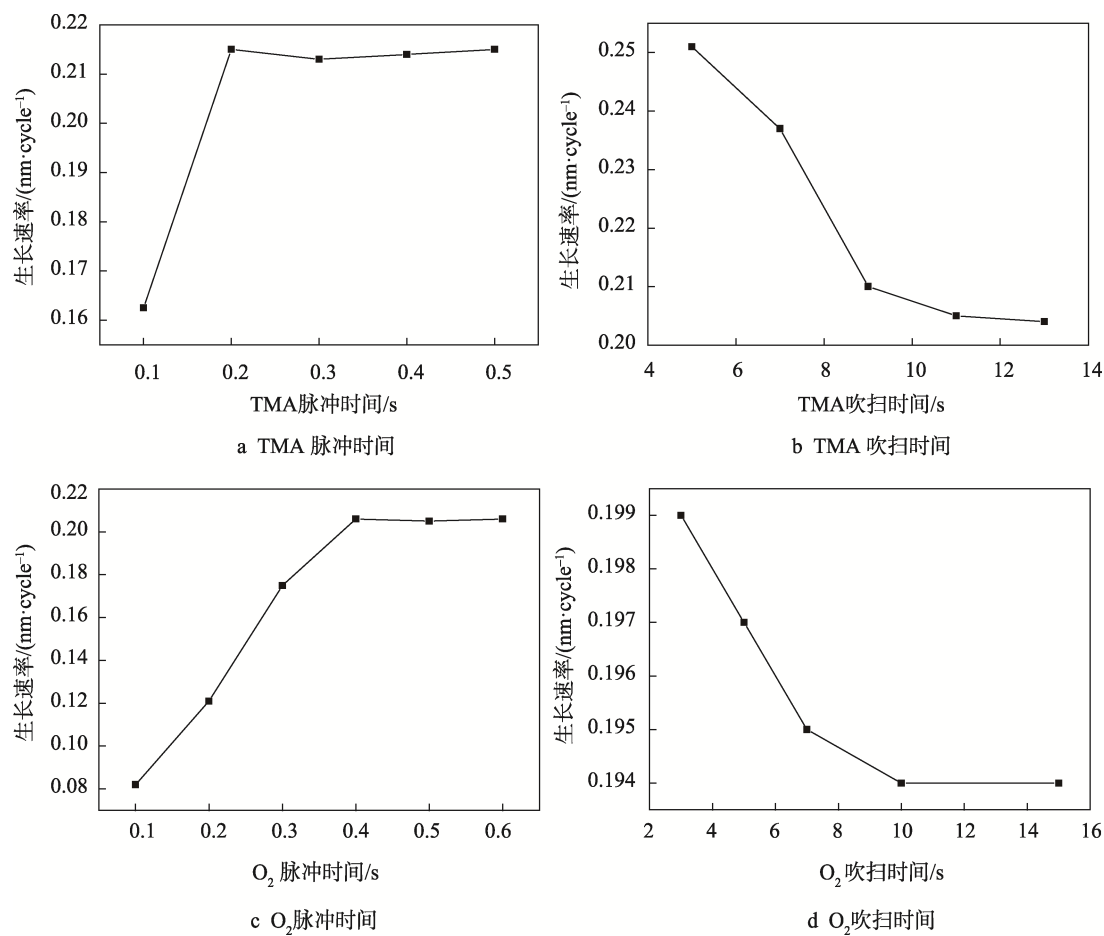


图 2 ALD 氧化铝薄膜的饱和生长曲线
Fig.2 Saturated growth curve of ALD aluminum oxide films

表 1 响应面试验因素及水平
Tab.1 Response surface test factors and levels

水平	TMA 脉冲时间 A/s	TMA 吹扫时间 B/s	O ₂ 脉冲时间 C/s	O ₂ 吹扫时间 D/s
-1	0.1	9	0.3	9
0	0.2	10	0.4	10
1	0.3	11	0.5	11

表 2 ALD 生长速率 Box-Behnken 响应面试验设计与结果
Tab.2 Box-Behnken response surface experimental design and results of ALD growth rate

编号	A	B	C	D	GPC/(mm·cycle ⁻¹)
1	1	0	0	-1	0.193
2	0	1	0	-1	0.201
3	0	0	0	0	0.214
4	1	0	0	1	0.196
5	-1	0	0	-1	0.21
6	0	1	1	0	0.2
7	0	1	0	1	0.2
8	0	0	0	0	0.213
9	-1	0	0	1	0.202
10	1	0	1	0	0.194
11	-1	0	1	0	0.198
12	1	1	0	0	0.193
13	0	0	0	0	0.214
14	1	0	-1	0	0.196
15	0	1	-1	0	0.2
16	0	-1	0	-1	0.203
17	0	0	0	0	0.213
18	1	-1	0	0	0.196
19	0	0	-1	-1	0.205
20	0	-1	1	0	0.195
21	0	0	0	0	0.214
22	0	0	-1	1	0.204
23	0	0	1	-1	0.201
24	-1	-1	0	0	0.206
25	0	0	1	1	0.197
26	-1	1	0	0	0.206
27	0	-1	-1	0	0.208
28	-1	0	-1	0	0.214
29	0	-1	0	1	0.199

通过 Design-Expert V12.0.3 软件分析拟合薄膜生长速率与考察因素变量的二次回归程： $G_{PC} = -0.986 - 0.11A + 0.12B + 0.12C + 0.10D - 0.005AB + 0.35AC + 0.025AD + 0.02BC + 0.0008BD - 0.007CD - 0.69A^2 - 0.006B^2 - 0.56C^2 - 0.005D^2$ ，结果见表 3。表 4 列出的是响应面回归模型的误差统计分析，相关系数 R^2 与修正相关系数 R^2_{adj} 均接近 1，且修正相关系数 R^2_{adj} 与预测相关系数 R^2_{pre} 的差值均小于 0.1，表明模型的预测值与试验数据十分接近，有充分的可靠性^[15]。方差分析可知该回归方程模型 $p < 0.0001$ ，模型显著，失拟项不显著 ($p = 0.3017 > 0.05$)，说明该二次方程模型拟合度好、误差小，能准确反映 4 个因素对 GPC 的影响，可以利用此模型对其沉积工艺

进行优化。比较各项 F 值可知各因素对响应值的影响大小为 $A > C > B > D$ 。其中 2 个因素不变对模型进行分析，考察各因素间的交互作用对 GPC 的影响（图 3），其中 AB 、 AC 和 CD 二维等高线图为椭圆形反映各因素对响应值 GPC 交互作用显著， AD 、 BC 和 BD 二维等高线图近似为圆形反映各因素对响应值 GPC 交互作用不显著。

通过 Design-Expert V12.0.3 软件优化，得到如图 4 所示的沉积参数：TMA 脉冲时间为 0.17 s、吹扫时间为 11 s、 O_2 的脉冲时间为 0.35 s、吹扫时间为 10 s，通过该优化能够更加精确地控制 ALD 的沉积参数以获得最快的沉积速率。

表 3 响应面回归模型方差分析
Tab.3 Analysis result of response surface regression model variance

方差源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值	显著性
Model	14	0.0013	$9.548\ 26\times 10^{-5}$	221.07	<0.000 1	显著
A-A	1	4×10^{-4}	$3.791\ 25\times 10^{-4}$	877.81	<0.000 1	
B-B	1	3.933×10^{-6}	$3.933\ 08\times 10^{-6}$	39.1	<0.000 1	
C-C	1	1×10^{-4}	$1.426\ 92\times 10^{-4}$	330.38	<0.000 1	
D-D	1	0.0025	$1.723\ 2\times 10^{-5}$	9.89	0.0092	
AB	1	1.796×10^{-6}	$1.795\ 6\times 10^{-6}$	117.04	<0.000 1	
AC	1	1×10^{-4}	$5.055\ 21\times 10^{-5}$	72.73	<0.000 1	
AD	1	0.0001	$3.141\ 6\times 10^{-5}$	4.15	0.006 08	
BC	1	0.0001	3.9×10^{-5}	5.03	0.041 5	
BD	1	3.96×10^{-6}	$3.960\ 1\times 10^{-6}$	9.16	0.009 0	
CD	1	2.176×10^{-6}	$2.175\ 63\times 10^{-6}$	90.29	<0.000 1	
A ²	1	3×10^{-4}	$3.070\ 34\times 10^{-4}$	710.89	<0.000 1	
B ²	1	3×10^{-4}	$2.700\ 63\times 10^{-4}$	625.29	<0.000 1	
C ²	1	2×10^{-4}	$2.326\ 39\times 10^{-4}$	538.64	<0.000 1	
D ²	1	2×10^{-4}	$2.289\ 63\times 10^{-4}$	530.13	<0.000 1	
残差	14	6.047×10^{-6}	$4.318\ 98\times 10^{-7}$			
失拟项	10	4.943×10^{-6}	$4.942\ 98\times 10^{-7}$	1.791 58	0.301 7	不显著
纯误差	4	1.104×10^{-6}	2.759×10^{-7}			
总离差	28	0.001 3				

表 4 响应面回归模型误差统计分析结果
Tab.4 Statistical analysis results of response surface regression model error

统计项目	数值
相关系数 R^2	0.994 8
修正相关系数 R^2_{adj}	0.989 5
预测相关系数 R^2_{pre}	0.899 9

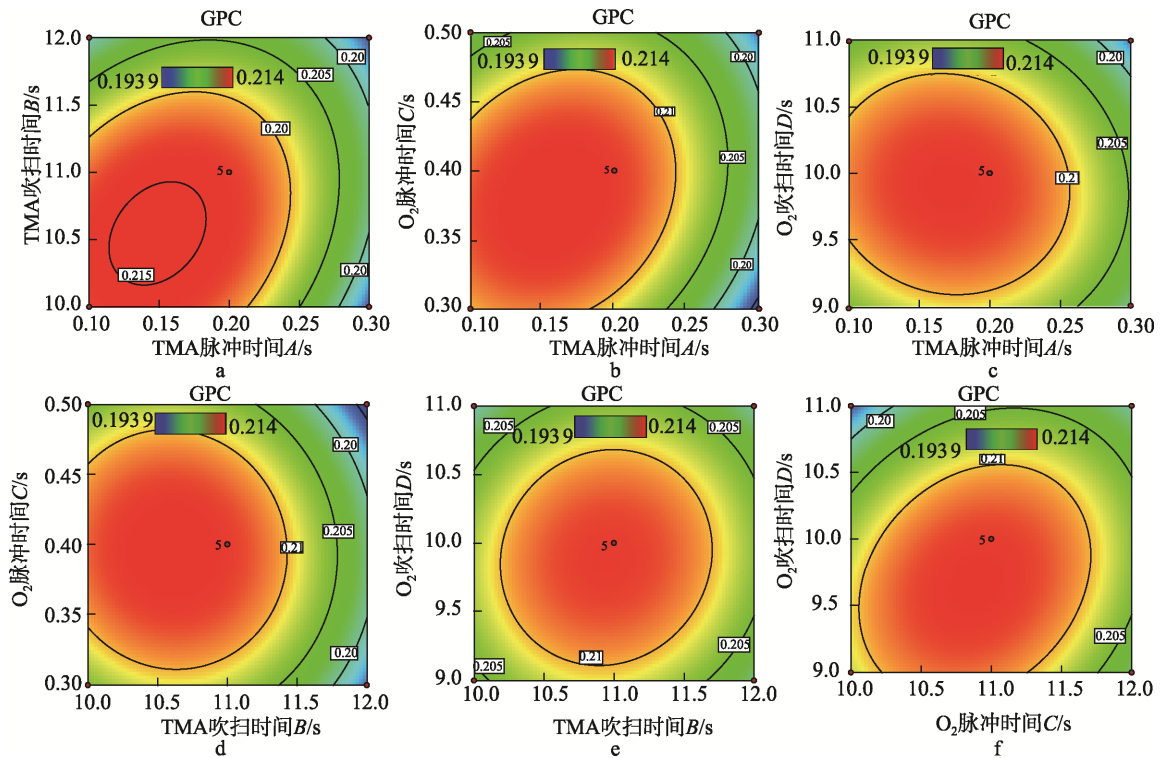


图 3 各影响因素相互作用等高线
Fig.3 Contour map of interaction of various influencing factors

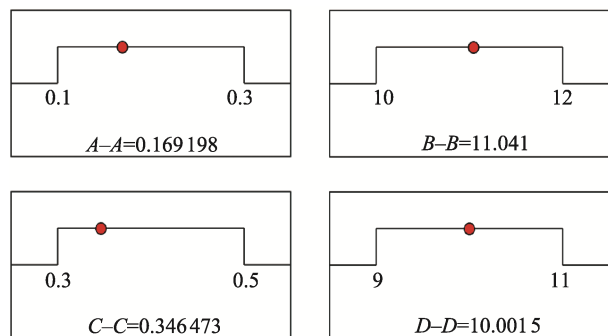


图 4 ALD 参数响应面优化结果

Fig.4 Optimization results of ALD parameter response surface

2.3 薄膜的表面形貌和透水率

利用上述优化后的参数制备 Al_2O_3 薄膜的沉积速率达到 0.215 nm/cycle , 如图 5 所示的 AFM 形貌和表面粗糙度分析曲线能够看出 PET 上薄膜以逐层生长模式生长, 薄膜的粗糙度均方根 (RMS) 为 0.58 nm 。对不同沉积周期的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PET}$ 在温度为 38°C 、相对湿度 100% 条件下进行了透水率测试, 薄膜的透水率曲线见图 6。随着循环次数的增加, 水汽透过率逐渐降低, 从原膜的 $7.456 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$ 沉积 500 个循环的 $0.319 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$, 水蒸气阻隔性提高了 25 倍。

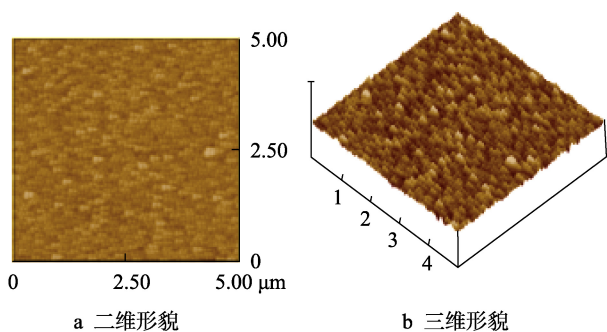


图 5 参数优化后沉积薄膜 AFM 形貌

Fig.5 AFM image of deposited film after parameter optimization

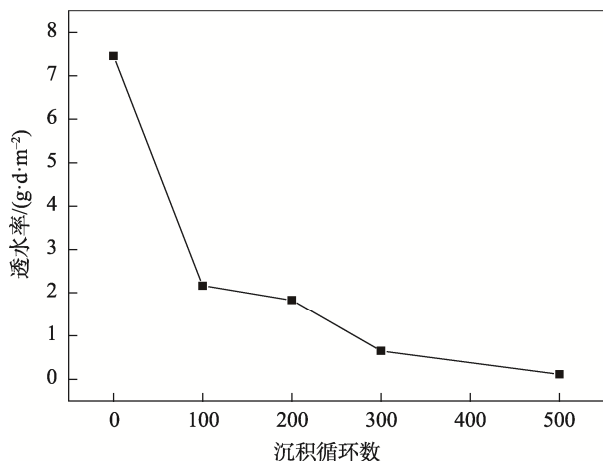


图 6 ALD 沉积氧化铝薄膜的透水率与沉积周期的关系

Fig.6 Relationship between water permeability and deposition period of ALD-deposited aluminum oxide films

3 结语

使用 TMA 和氧等离子体在 PET 上进行 ALD 沉积 Al_2O_3 涂层的研究, ALD 通过若干个半反应序列来完成一个不连续的薄膜生长化学吸附和反应过程。通过单因素试验和响应面法优化得到沉积参数: TMA 脉冲时间为 0.17 s 、吹扫时间为 11 s 、 O_2 的脉冲时间为 0.35 s 、吹扫时间为 10 s , 沉积速率为 0.215 nm/cycle ; 通过 AFM 分析薄膜以层状生长模式生长, 薄膜的粗糙度均方根 (RMS) 为 0.58 nm ; 沉积 500 个循环的透水率由原膜的 $7.456 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$ 降低到 $0.319 \text{ g}\cdot\text{d}/\text{m}^2$, 因此可以显著提高气体的阻隔性。

参考文献:

- [1] RIEDEL D, DLUGOSCH J, WEHLUS T, et al. Extracting and Shaping the Light of OLED Devices[C]// SPIE Organic Photonics + Electronics. Proc SPIE 9566, Organic Light Emitting Materials and Devices XIX, San Diego, California, USA, 2015, 9566: 90-98.
- [2] NAM T, et al. A Composite Layer of Atomic-Layer-Deposited Al_2O_3 and Graphene for Flexible Moisture Barrier[J]. Carbon, 2017, 116: 553-561.
- [3] PARK J S, CHAE H, CHUNG H K, et al. Thin Film Encapsulation for Flexible AM-OLED: A Review[J]. Semiconductor Science and Technology, 2011, 26(3): 034001.
- [4] JOHANSSON P. Utilization of Atomic Layer Deposition in Packaging Structures[D]. Tampere: Tampere university of technology, 2014: 1-6.
- [5] 杨永强. 基于柔性聚合物衬底具有封装集成特性的 OLED 器件[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 1-4.
YANG Yong-qiang. The Encapsulated OLED for the Flexible Polymer Substrate[D]. Changchun: Jilin University, 2015: 1-4.
- [6] 邱联昌, 许雨翔, 王少卿, 等. 硬质合金及耐磨涂层: 理论设计及产品开发(III)[J]. 硬质合金, 2019, 36(6): 399-405.
QIU Lian-chang, XU Yu-xiang, WANG Shao-qing, et al. Cemented Carbides and Hard Coatings: Theoretical Design and Product Development(iii)[J]. Cemented Carbide, 2019, 36(6): 399-405.
- [7] TANSKANEN A, KARPPINEN M. Iron-Based Inorganic-Organic Hybrid and Superlattice Thin Films by ALD/MLD[J]. Dalton Transactions (Cambridge, England: 2003), 2015, 44(44): 19194-19199.
- [8] KARTTUNEN A J, TYNELL T, KARPPINEN M. Layer-by-Layer Design of Nanostructured Thermoelec-

- trics: First-Principles Study of ZnO: Organic Superlattices Fabricated by ALD/MLD[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 338-348.
- [9] GEORGE S M. Atomic Layer Deposition: An Overview[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 111-131.
- [10] FRAGA M, PESSOA R. Progresses in Synthesis and Application of SiC Films: From CVD to ALD and from MEMS to NEMS[J]. *Micromachines*, 2020, 11(9): 799.
- [11] RIYANTO E, MARTIDES E, JUNIANTO E, et al. The Growth Mechanisms of Atomic Layer Deposition: An Overview[J]. *Eksergi*, 2020, 17(2): 56.
- [12] GOUGOUSI T. Atomic Layer Deposition of High-k Dielectrics on III-V Semiconductor Surfaces[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2016, 62(4): 1-21.
- [13] FRANKE S, BAUMKÖTTER M, MONKA C, et al. Alumina Films as Gas Barrier Layers Grown by Spatial Atomic Layer Deposition with Trimethylaluminum and Different Oxygen Sources[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2017, 35(1): 01B117.
- [14] 苗虎, 李刘合, 韩明月, 等. 原子层沉积技术及应用[J]. *表面技术*, 2018, 47(9): 163-175.
- MIAO Hu, LI Liu-he, HAN Ming-yue, et al. Atomic Layer Deposition Technology and Its Application[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(9): 163-175.
- [15] 李莉, 张赛, 何强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. *实验室研究与探索*, 2015, 34(8): 41-45.
- LI Li, ZHANG Sai, HE Qiang, et al. Application of Response Surface Methodology in Experiment Design and Optimization[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2015, 34(8): 41-45.

责任编辑: 曾钰婵