

# 等离子体气相沉积有机硅绝缘钝化膜

周坤彝 曹伟民 张吉人

(中国科学院成都有机化学研究所)

本文介绍了等离子体气相沉积有机硅绝缘钝化膜的制备、性质和结构,以及在晶体管芯柱中的应用结果、解释了绝缘钝化机理。

等离子体气相沉积是近年来十分引人注目的薄膜制备技术<sup>[1]</sup>。早在60年代末,已有制备半导体器件绝缘钝化膜的报道,但反应气体一般为硅烷和氧。近年来有机硅的等离子聚合受到重视<sup>[2,3]</sup>,认为是一种优良的绝缘钝化材料。我们以B3-D半导体管芯柱为基体,通过等离子体气相沉积有机硅膜,研究了绝缘钝化性质和机理。

## 一、实验

膜的沉积是在抽空的钟罩反应器中进行,更详细的装置和反应条件见文献[4]。基体置于平行板电极上,由射频电源激发产生辉光放电等离子体。主要实验条件如下:本底真空度小于3.8Pa;工作真空度为30—133Pa;射频功率为40—100W;工作气体为六甲基二硅胺烷(上海试剂一厂);添加气体为氩,纯度为99.99%;膜沉积率为50—100 Å/min;膜厚为1000 Å左右。

绝缘电阻值由CGZ-17B型高阻计测定。红外吸收光谱是在溴化钾上直接沉积膜后由Nicolet MX-1E型傅立叶变换红外光谱仪测定。用扫描电镜观察了膜的形貌。然后将其在潮湿条件下存放,并用不同酸碱度的溶液和溶剂进行浸泡、擦洗,测定芯柱阻值变化并评价其钝化性能。

## 二、结果

1. 膜的致密牢固性。对沉积于玻璃基体上的膜,通过电镜观察膜断面和形态,在膜上进行划格、胶纸粘贴、剥离等实验,表明膜层致密与基体结合牢固。

2. 膜的化学稳定性。表1为溶液、溶剂对膜水接触角的影响。实验结果表明,表面的湿润性不受实验溶液的浸泡及溶剂的擦洗影响。此外,膜在二甲基亚砷、四氢呋喃、三氯乙烷、氢氧化钠水溶液中的溶解度和差热分析<sup>[4]</sup>结果也证明膜有良好的化学稳定性和热稳定性。

表1 溶液、溶剂对膜水接触角的影响

实验条件	pH1, 溶液浸泡 4h	pH <sub>2</sub> , 溶液浸泡 4h	6% 氯化钠溶液浸泡 4h	丙酮擦洗	乙醇擦洗
水接触角*(度)	78(80)	85(82)	81.5(82)	81(85)	80(81.5)

\* 括号中数值为溶液、溶剂浸泡、擦洗前的接触角值。

3. 膜结构。图1为膜的红外吸收光谱。主要吸收峰为1020—1090cm<sup>-1</sup>,表征Si-O-Si键非对称伸缩振动。其次,2850—2960cm<sup>-1</sup>为CH<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>的C-H伸缩振动,1250cm<sup>-1</sup>为Si-CH<sub>3</sub>对称变形振动,840—760cm<sup>-1</sup>为Si-CH<sub>3</sub>平面摇摆振动和Si-C伸缩振动。结果表明膜结构是端基为甲基封闭的类二氧化硅,没有明显的N-H和羟基振动。这是膜具有良好憎水物理

性的原因。

4. B3-D芯柱的保护试验。表3和表2分别为随机选取的芯柱沉积保护膜前后在不同条件下的绝缘电阻值。结果表明:沉积有机硅保护膜使绝缘电阻值普遍提高三个数量级以上;沉积前后,在潮湿气氛中长期存放,阻值虽有不同程度下降,但沉积保护膜后的芯柱阻值仍比未沉积的在相同条件下普遍高三个数量级。

表2 沉积保护膜的心柱在不同条件下的绝缘电阻

绝缘电阻 ( $\Omega$ ) 测试条件	芯柱号						
	1	2	3	4	5	6	7
沉积前	$1.75 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$	$7.5 \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{11}$	$1.5 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{12}$
沉积后	$4.5 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{14}$	$1.0 \times 10^{14}$	$2.5 \times 10^{13}$	$2.5 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{13}$	$2.5 \times 10^{13}$
RH = 90% 中存放 68h 后	$2.3 \times 10^{13}$	$1.2 \times 10^{14}$	$6 \times 10^{13}$	$1.5 \times 10^{14}$	$1.1 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{14}$
再在 RH < 50% 中存放 24h 后	$1 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{14}$	$3.5 \times 10^{14}$	$3.5 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^{14}$	$3.5 \times 10^{14}$

表3 未沉积保护膜的芯柱在不同条件下的绝缘电阻

绝缘电阻 ( $\Omega$ ) 测试条件	芯柱号						
	1	2	3	4	5	6	7
干燥器中存放后	$5 \times 10^{11}$	$7.5 \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^{10}$	$1.5 \times 10^{11}$	$1.5 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{11}$
RH = 90% 中存放 22h 后	$2.5 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^9$	$1.5 \times 10^{10}$	$2.5 \times 10^{10}$	$1.5 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$

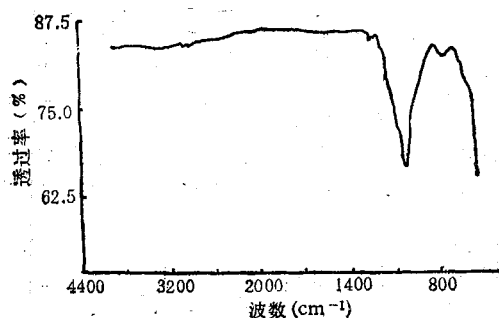


图1 膜的红外光谱

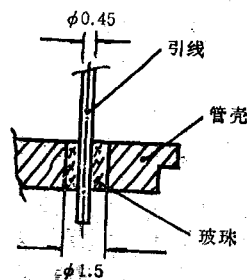


图2 B3-D 芯柱局部剖视

### 三、讨论

1. 限制芯柱阻值的因素。图2为B3-D芯柱的局部剖视。引线与管壳之间用玻璃珠绝缘(玻璃珠是由玻璃粉体在高温下烧结而成),其绝缘电阻除与粉体原料有关外,主要决定于玻璃珠的体缺陷和表面状态,即绝缘玻璃珠的体电阻和表面电阻。电镜观察表明,在玻璃珠与引线界面存在不同程度的裂纹外,玻璃珠体也有夹杂、孔洞等缺陷。周围环境中水和灰尘杂质的侵入会导致绝缘电阻降低。此外,烧结玻璃珠一般为二氧化硅结构,表面通常是由一层羟基和吸附水所覆盖<sup>[5]</sup>。因此,表面性质主要由强极性羟基所

决定,使表面电阻降低。

2. 有机硅保护膜的作用。针对上述限制芯柱阻值的因素,有机硅保护膜能很好地起到遮蔽缺陷和使表面惰化的作用。电镜观察了芯柱沉积保护膜后的形态,原来的裂纹、缺陷已不复在,由致密无针孔的膜所覆盖。膜结构表明,以非极性甲基端基取代极基,性能可以降低。表面能态,有较好的憎水性,达到惰化要求。

由此可见,等离子体气相沉积六甲基二硅胺烷膜满足了如下的绝缘钝化基本要求:

- (1) 膜本身有良好的绝缘介电性;
  - (2) 与基体(玻璃、金属、硅等)结合牢固且致密;
- (下转第166页)