

一种评估液晶显示器件中使用的 SiO₂ 膜层性能的新方法

汤安东

(深圳莱宝真空技术有限公司, 深圳 518034)

摘 要 玻璃基片上的 SiO₂ 膜已在液晶显示器件制造业中得到了广泛应用。SiO₂ 膜的性能在很大程度上决定了液晶显示器件的化学稳定性及使用寿命。SiO₂ 膜致密性及膜厚可由 P-蚀刻法测量出。本文提出了一种评估液晶显示器件中使用的 SiO₂ 膜层性能的简便而又快捷的方法。

关键词 SiO₂ 膜, 致密结构, P-蚀刻法, 膜厚。

1 引 言

二氧化硅(SiO₂) 薄膜在多种工业领域中得到了应用。自本世纪七十年代以来, 硅片上的 SiO₂ 膜层被广泛用作大规模集成电路(LSI) 器件的起钝化和保护作用的绝缘材料。现在玻璃基片上的 SiO₂ 膜层被用于液晶显示器(LCD) 制造业上, SiO₂ 膜层主要起阻挡层作用, 以防止钠钙基片玻璃中的碱金属离子通过氧化铟锡(ITO) 膜层向液晶层中扩散。实验证明, SiO₂ 膜的性能影响液晶显示器件的化学稳定性并且决定了它的使用寿命, 因此, SiO₂ 膜层对液晶显示器件工业十分重要。

目前, 为了评估 SiO₂ 膜的性能, 液晶显示器件制造厂在器件成盒后, 要进行器件寿命的稳定性测试, 这种测试过程通常要持续 10 天以上的时间。由于影响液晶显示器件寿命的原因除 SiO₂ 膜层性能外, 还有液晶显示器件的具体制造工艺等多种因素, 因此, 该种方法的测试结果准确性不够好。另外一种液晶显示器件产业界和氧化铟锡镀膜玻璃产业界常用的方法是所谓渗透测试法。此方法是将由两块有 SiO₂ 膜层的玻璃封装成一定大小的测试盒, 浸入 96℃ 以上的水浴锅中 48 小时, 再用原子吸收光谱法测量盒内所封装的测试液中的钠离子浓度。这种实验至少需要两天时间, 并且测试盒在沸水中长时间受热较容易破裂, 给测试结果带来误差。上述两种常用的方法在操作上比较复杂, 而且需要耗费较长的时间。

本文介绍一种用稀释的选择性蚀刻剂来研究 SiO₂ 膜层的方法, 根据 P-蚀刻^[1] 的测量原理, 作者提出了一种比较适合于产业界的用以评估 SiO₂ 膜层性能的方法。在十几分钟的时间内, 通过测量三个 P-蚀刻数据, 就可以定性地评估 SiO₂ 膜层的致密性及其阻挡钠离子迁移的特性。

2 理论背景分析

Pliskin 等人^[1]首先提出用 P-蚀刻技术来研究 SiO₂ 膜层的保护性能, 这种技术主要依赖于蚀刻剂的性能, 其通常的配比如下: HF(A. R., 48%) · HNO₃(A. R., 70%) · H₂O(DI) = 3 · 2 · 60(体积比)。对于同种质地的具有均匀结构和均匀厚度的 SiO₂ 膜层, 蚀刻深度 H 正比于蚀刻反应时间 t :

$$H = V_s t \tag{1}$$

式中 V_s 是 SiO₂ 膜层在 P-蚀刻剂中的蚀刻速率。

对于具有相同厚度的 SiO₂ 膜层的玻璃试样, 分三步对其进行蚀刻, 如图 1 所示, 可得出三种不同的台阶。蚀刻的深度(台阶深度)可用精度为 0.5 nm 的轮廓仪(如 Dektak III 和 Tenacor-P2)来进行测量。

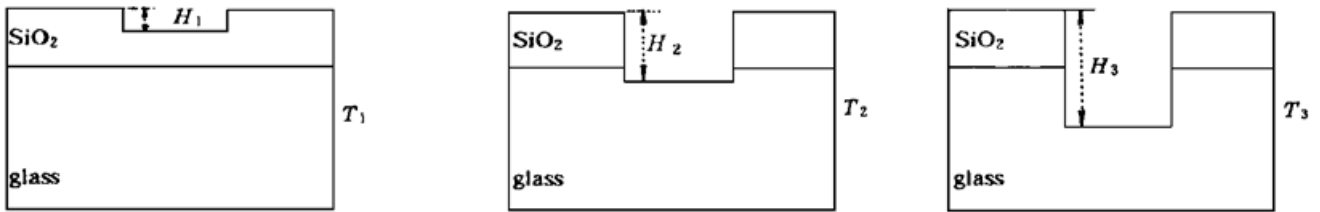


Fig. 1 Schematic graphs of three etching steps

需要特别注意的是, 必须确保第一步的蚀刻反应是在 SiO₂ 膜层中进行, 假定 SiO₂ 层的厚度为 H_s , 则

$$H_1 = V_s T_1 \tag{2}$$

$$H_2 = H_s + (T_2 - H_s/V_s) V_c \tag{3}$$

$$H_3 = H_s + (T_3 - H_s/V_s) V_c \tag{4}$$

式中 V_c 为钠钙玻璃在 P-蚀刻剂中的蚀刻速率, 这样可以得出:

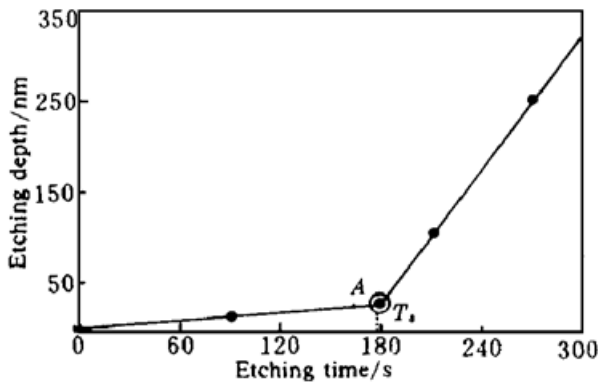
$$V_s = H_1/T_1 \tag{5}$$

$$V_c = (H_3 - H_2)/(T_3 - T_2) \tag{6}$$

$$H_s = (T_2 V_c V_s - H_2 V_s)/(V_c - V_s) \tag{7}$$

定义 SiO₂ 膜层刻尽时间为 T_s , 则:

$$T_s = H_s/V_s = (T_2 V_c - H_2)/(V_c - V_s) \tag{8}$$



T_s 的物理意义由图2中的 A 点可以看出。根据上述方程, 就可计算出 SiO₂ 膜层厚度 H_s 和蚀刻尽时间 T_s 。

通常, SiO₂ 薄膜沉积在玻璃基片之上, 可以看出, 钠钙玻璃的蚀刻速率 V_c 远远大于 SiO₂ 层的蚀刻速率 V_s , 其界限非常明显。图2是用射频溅射法制得的 SiO₂ 层的实测结果。值得指出的是: 由于 SiO₂ 和玻璃的折射率差别很小, 因此, 玻璃基片上的 SiO₂ 层厚度很难用椭偏仪测量。而本文提到的上述三步蚀刻测量法对测 SiO₂ 层厚度来说是很有效的。

Fig. 2 Etching rate of an RF-sputtered SiO₂ film on glass

3 实验结果及讨论

Pliskin^[2] 已经对由各种沉积方法制成的 SiO₂ 膜层的物理、化学性质作了详细的评述。P-蚀刻速率对膜层的结构和组成很敏感。沉积速率越大, 溅射沉积的原子达到最低能量状态和最致密结构状态的几率越小, 同时导致薄膜的结构多孔化, 且部分化学键发生变形, 这样, 膜层的 P-蚀刻速率越大。对于射频溅射制成的 SiO₂ 膜层, 这个观点已被本文作者的实验所证实。不同溅射功率下制成的 SiO₂ 膜层的蚀刻速率如表 1 所列。由于蚀刻速率与蚀刻液中 HF 酸含量有很大关系, 因此在实验中应确保 P-蚀刻液的 HF 总量远大于化学反应所需的 HF 量。为使反应连续、稳定地进行, 必须要使新鲜的蚀刻剂到达表面, 同时, 反应的生成物至少要如反应中它们所析出的速率一样快地从反应界面快速离开, 否则界面的反应速率将会受到液体(蚀刻剂和反应生成物)的扩散速率的影响而使情况复杂化。因此, 在蚀刻过程中, 要进行连续的搅动。

Table 1. P-etch rates of RF-sputtered SiO₂ films made under different sputtering powers

sputtering powers/kW	P-etch rate (at 25°C)/(nm/min)
6.6	10.71
6.0	9.356
5.5	8.422
5.0	7.667

通常, 对于由各种工艺方法制备成的 SiO₂ 膜层, 膜层的结构越疏松和多孔, 其阻挡钠离子渗透的作用就越小。决定其阻挡作用的因素主要有两个: 一是膜的结构致密性, 二是膜层厚度。膜的致密性可由 P-蚀刻法测出, 按照前述三步蚀刻原理, 可以算出蚀刻速率和膜厚。不同工艺制备的 SiO₂ 性能见表 2。其中, 除射频溅射工艺的数据外, 其它引自 Nagayama 等人^[3] 和 Hishinuma 等人^[4] 的研究结果。

Table 2. Results of Na⁺ leaching test and T_s

samples made by different process	P-etch rate/(nm/min)	extracted Na ⁺ /(mg/m ²)	T_s /min
soda lime glass	148.9	22.6	—
RF-sputtered SiO ₂ 200-450°C	10.71	0.4	2.64
LPD(H-coat, as deposited) SiO ₂	28.85	1.2	1.04
LPD(H-coat, heat treated at 400°C deposited) SiO ₂	16.03	0.4	2.75

可以看出: T_s 值越大, Na⁺ 渗透测试结果越好。因此, 可以通过测量 T_s 值来评估 SiO₂ 膜层性能, 这是一种简便而又快捷的方法。有关 T_s 值和 Na⁺ 渗透量之间的对应关系, 还有待于今后更深入地研究。

结 论 1) P-蚀刻法是一种测定 SiO₂ 膜层性能的简便而又可靠的方法;

2) 本文给出的三步蚀刻法和有关的方程, 适用于评估具有均匀结构和均匀厚度的 SiO₂ 膜层性能。这也是一种测量 SiO₂ 膜层厚度的有效方法, 膜层致密性可由蚀刻时间 T_s 值来衡量。

本文承于广陵高级工程师共同讨论修改, 张林波同志参加了实验工作。作者在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] W. A. Pliskin, R. P. Gnall, Evidence for oxidation growth at the oxide-silicon interface from controlled etch studies. *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**(7) ·872~ 873
- [2] W. A. Pliskin, Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods. *J. Vac. Sci. & Technol.*, 1977, **14**(5) ·1064~ 1081
- [3] H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, A new process for silica coating. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**(8) ·2013~ 2016
- [4] A. Hishinuma, T. Goda, M. Kitaoka *et al.*, Formation of silicon dioxide films in acidic solutions. *J. Appl. Surf. Sci.*, 1991, **48/49** ·405~ 408

A New Method of Evaluating the Performance of SiO₂ Coatings for LCD Usage

Tang Andong

(Shenzhen Leybold Vactech Co., Ltd., Shenzhen 518034)

(Received 15 April 1997; revised 13 July 1997)

Abstract The SiO₂ films on glass substrate are widely applied in liquid crystal devices (LCD) manufacturing. The performance of SiO₂ films determine both the chemical stability and the service life of LCD to a great extent. The thickness and the density of SiO₂ coatings can be measured by P-etch measurement. A simple and fast way to evaluate the performance of SiO₂ coatings for LCD usage is presented.

Key words SiO₂ films, dense structure, P-etch measurement, film thickness.