

# 高温处理对 $CN_x$ 薄膜晶化的影响\*

肖兴成 江伟辉 田静芬 宋力昕 胡行方

(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

(1998 年 11 月 16 日收到;1999 年 3 月 16 日收到修改稿)

利用直流磁控溅射制得非晶态氮化碳膜,然后在高温下、常压  $N_2$  气氛中进行热处理,利用 DTA、XRD 和 Auger 研究晶化前后氮化碳成分、结构以及键态的变化.实验结果表明:在 1186°C 附近出现了晶化现象,高温晶化处理可以促进无定形氮化碳向晶态转变,在 XRD 图谱上出现  $\alpha-C_3N_4$  衍射峰. Auger 实验结果表明膜中出现富 C、Si、N 的区域.

PACC: 8140G; 6140C; 8155J

## 1 引 言

1989 年, Liu 和 Cohen<sup>[1]</sup> 根据第一性原理赝势能带理论的计算结果预言  $\beta-C_3N_4$  的硬度超过了金刚石,是硬度最高的材料,以及其具有许多优异的性能,如宽的键带、高的光透过率、热导率,可广泛用于机械、电子、光、热等领域<sup>[2]</sup>. 这激起各国科学家用各种手段合成这种预言的物质. 最初,在金刚石成功合成的启发下,人们采用极端条件如震荡波压缩<sup>[3]</sup>、高压热解<sup>[4]</sup>来合成这种物质,但都不成功. 后来,人们又利用各种非平衡方法来合成氮化碳薄膜,包括各种 PVD<sup>[5]</sup>、CVD 方法<sup>[6,7]</sup>取得了一些进展,但大部分试验得到的是无定形的氮化碳薄膜,部分试验结果为极细的纳米晶粒镶嵌在无定形的基体上. 目前,由于氮含量还无法精确控制在化学计量比 (atom% N = 57),以及无法得到足以直接测定结构、性能的晶粒尺寸使得对这种物质的研究几乎处于停滞状态. 如何提高膜中氮含量,合成晶态氮化碳薄膜一直是人们最关心的问题,而对无定形氮化碳薄膜的后期晶化处理研究较少. McCulloch<sup>[8]</sup>研究了低温退火处理对  $CN_x$  膜结构的影响,随温度的提高,膜中 N 含量有较大的降低,而且,促使薄膜石墨化. 其中重要的原因是在高真空中 ( $N_2$  分压极低) 进行处理的.

在溅射制备氮化碳薄膜的过程中,一般不对基片加热,因为反应溅射得到的 C、N 的化学键强度较弱,较高的基片温度将会造成 CN 原子团的离解,从而降低膜中 N 含量<sup>[9]</sup>. 由于选择的溅射温度较低,

C、N 原子在基片上的扩散动力学条件难以满足,使得晶态氮化碳的形核、生长变得困难. 这样,提高 N 含量所需的低温和促进晶体生成所需的高温成为一对矛盾的因素,可见单纯依靠薄膜制备工艺的改进是难以制得晶态氮化碳. 如果先在低温条件下制得高 N 含量的氮化碳薄膜,然后在高温,并在  $N_2$  气氛下对无定形的氮化碳进行热处理,可巧妙地避开上述矛盾,而且,通过控制晶化工艺参数可以制得尺寸较大的晶粒,为晶态  $C_3N_4$  结构的表征和性能的测定、验证理论预言以及开发利用这种新型材料奠定基础. 本文根据这一思路首先采用 DC 磁控溅射合成无定形的氮化碳薄膜,然后在高温下、 $N_2$  气氛中进行热处理,研究晶化前后氮化碳结构的变化,期望找到合成晶态氮化碳较好的途径.

## 2 实验方法

采用 Plassy 多阴极磁控溅射仪在单晶硅 (001) 基片上沉积氮化碳,靶材为高纯石墨,溅射气体为 Ar 和高纯  $N_2$ ,直流溅射功率为 500 W,溅射气压为  $240 \times 10^{-3}$  Pa,本底真空度为  $4 \times 10^{-3}$  Pa,溅射时间为 1 h. 在 DAT-TG 分析仪上进行热分析, TG 的量程为 25 mg, DAT 的量程为 0.2 mV. 升温速率为  $15^\circ C/min$ ,在  $N_2$  气氛中进行分析. 在随后的热处理过程中,减少膜中 N 含量的损失,并阻止膜中 C 被氧化,将样品置于  $10^5$  Pa 下  $N_2$  气氛中进行处理. 处理温度根据 DTA 实验结果选择,保温时间为 2 h,升温速率为  $25^\circ C/min$ . 利用 XRD 进行物相鉴定,辐射波长  $CuK\alpha = 0.15418$  nm,扫描 Auger 电镜进行 C,

\*中国科学院上海硅酸盐研究所所长择优基金(批准号: SZ97-04)资助的课题.

N 含量的测定,并观察沉积膜的形态.

### 3 实验结果及讨论

#### 3.1 DTA 实验结果

对无定形氮化碳薄膜进行 DTA-TG 分析来研究温度变化对薄膜结构的影响尚属首次,实验结果如图 1(a)所示.为排除基片对分析的干扰,对基片单晶硅单独作了 DTA-TG 分析(图 1(b)).对比两者的热分析试验结果,可以断定图 1(a)中的热效应是由于薄膜在加热过程中发生结构上的变化所引起的.热重分析实验结果表明在对氮化碳薄膜加热过

程中,膜不断增重.这是由于尽管在  $N_2$  气氛保护,但由于纯度的限制,仍存在着少量的  $O_2$ ,所得膜中的 C 和基片 Si 被不断地氧化.从 DTA 结果可以看出,在  $1000^\circ\text{C}$  以下,膜基本没有什么反应.文献 [10] 报道过退火处理对无定形 CN 膜结构的影响,他们所用的温度均在  $1000^\circ\text{C}$  以下,对膜的晶化均不起作用.DTA 试验结果也从一个方面解释了他们的试验结果.很遗憾的是他们没有对更高的温度进行晶化处理.当温度超过  $1000^\circ\text{C}$ ,发生了有趣的现象.在  $1186^\circ\text{C}$  出现了放热峰,表明在此温度晶化生成了新物质.在  $1278^\circ\text{C}$  出现了吸热峰,同样,在  $1345^\circ\text{C}$  也出现了吸热峰,但此温度已经和 Si 的熔点很接近了,因此很难判断此温度是否生成了新的物质.

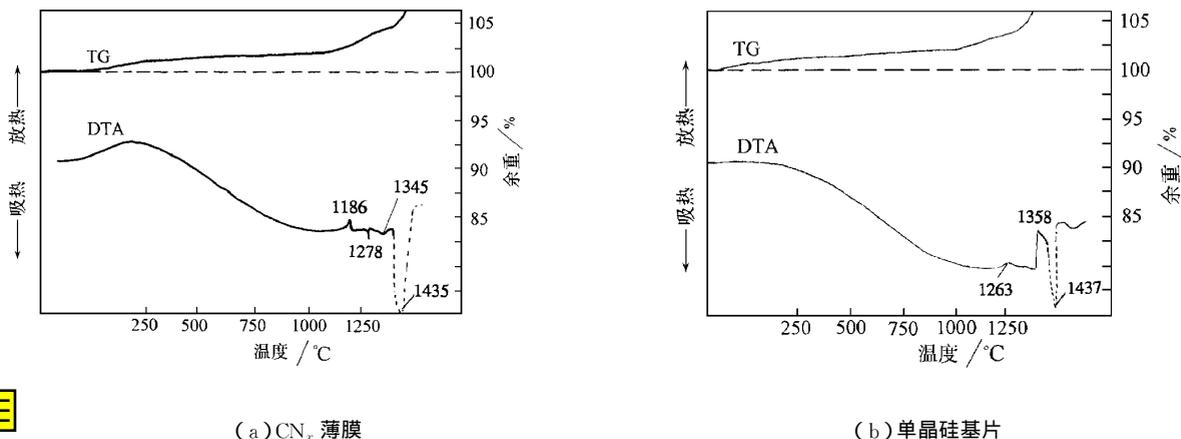


图 1 DTA 试验结果

#### 3.2 XRD 分析

图 2 给出了热处理前、后的样品以及基片单晶 Si (001) 面的 XRD 图谱,在 5 个 XRD 谱中均出现了单晶硅 (001) 晶面组中的 (004) 衍射峰 ( $2\theta = 69.2^\circ$ ).热处理前后单晶硅的衍射峰并没有多大的变化,可见在  $N_2$  气氛处理对基片结构的影响不大,这与 DTA 实验结果一致.根据基片衍射峰的位置,可排除另外其他样品中基片对衍射峰的影响.可以看到热处理前,薄膜中没有出现任何衍射峰,表明  $CN_x$  呈无定形态.而在放热峰出现前  $1100^\circ\text{C}$  保温,仅在  $2\theta = 28.6^\circ$  出现了较弱的衍射峰,在排除 SiC 和  $Si_3N_4$  衍射峰的可能的基础上(因膜中仅有 C、N 和 Si 三种元素),可以断定,此衍射峰是薄膜结构变化引起的,其位置与  $\alpha-C_3N_4$  (110) 面接近<sup>[11,12]</sup>.在 DTA 放热峰位置附近  $1180^\circ\text{C}$  保温 2 h 后,衍射峰增加了,这与前面 DTA 的实验结果一致,显然在此温度发生了非晶态向晶态的转变,衍射峰的位置与  $\alpha-C_3N_4$  的理论计算值基本一致.在衍射强度上存在一定的偏差,我们认

为主要是由于晶体在生长过程中存在着一定的择优取向造成的.可见,高温处理可以促进非晶的  $CN_x$  向  $C_3N_4$  晶体转变.在 DTA 放热峰位置附近  $1250^\circ\text{C}$  保温,出现了更多的衍射峰,衍射峰的位置与 SiC 和  $Si_3N_4$  的部分位置较为接近,而  $\alpha-C_3N_4$  的衍射峰消失了.这可能是由于高温处理使 Si 扩散进入到 CN 网络中破坏了 CN 的结合,与其中的 C 和 N 形成了 SiCN 化合物.其衍射峰的位置与  $\alpha-SiC$  和  $\beta-Si_3N_4$  的衍射峰位置一致(如图所标定的晶面指数),但是否是这两种化合物的混合还需要进一步的深入研究.由于破坏 CN 键所需的能量高于形成 SiCN 化合物放出的热量,故在 DTA 曲线上表现为吸热.

#### 3.3 扫描 Auger 分析

图 3 给出了晶化前后样品的 Auger 测试结果,对于晶化前样品成分较纯,仅含 C、N 元素,氮含量处于 25%—30% 之间.而晶化后 N 含量有所下降,尽管样品处于  $N_2$  气氛保护,但由于 C、N 原子结合较弱,较高的温度仍会使部分 N 逃逸出膜中.

Wan<sup>[10]</sup>在沉积过程中加热基片(真空室中),当  $T > 600^{\circ}\text{C}$  时,已经没有 CN 膜的沉积,也就是由于 N 的分压过低,温度使 C-N 很容易分解.与 Wan 的实验结果相比较,由于 N 的分压较高,可以在一定程度上阻止 C-N 的分解,因此膜中 N 含量的损失是相对较小的.尽管高温处理使 C-N 很容易分解,但 Auger

实验结果表明,在处理后的膜中仍存在着 N 的化合物,这表明膜中存在着稳定的 CN 化合物.对两种样品进行剥蚀,对不同层的成分进行分析,发现晶化前样品的成分分布较均匀,而处理后样品的 N 含量分布从外到内逐渐增加,说明 N 含量的减少确实是由于 C-N 的分解, N 从样品中渗出.由于内部 N 的扩散距离较大,较难逃出样品表面,因此 N 含量相对较高.同时,还出现了 O 的吸收峰,与处理前样品相比,从外到内 O 含量是逐渐降低的,这进一步证实了膜中的 O 是在热处理过程中引入的.以上实验结果启发我们,如果在样品表面沉积一层较稳定的、致密的保护层,阻止热处理过程中 N 的逸出,则更有利于 N 晶化所需的成分条件.同时,也可阻止 O 进入 CN 层中.由于 Auger 分析的表面厚度相对于膜厚还是较小的,因此,按 N 含量的这种变化趋势,可知内部应具有比 Auger 检测到的更高的 N,也就是说内部更容易满足 CN 晶体形核、生长的必要条件,这也是热处理后出现衍射峰的原因之一.

从  $1250^{\circ}\text{C}$  热处理后的样品扫描照片(图 4)可以看出,样品出现了“相分”区域,即出现了组分不均匀的现象.对不同颜色的 3 个区域进行 Auger 成分分析(图 5),发现成分差别较大,扫描电镜下较明亮的  $P_1$  区富 Si、C、N 及 O,其中的 O 来自于空气中的吸附氧,而 Si 则可能受基体的影响.在颜色较暗的  $P_2$ 、 $P_3$  区域中含有大量的 C,不含 Si、O.结合前面的 XRD 试验结果,由于衍射峰中不含 C 的峰,可以断定衍射峰主要来自于亮区.  $P_1$  区的 N 含量明显高于其他区域,这主要是由于 Si 的影响. Si 介入到 C—N 的网络中,形成了 SiCN 化合物,热处理使此区域的 N 含量损失也较小.

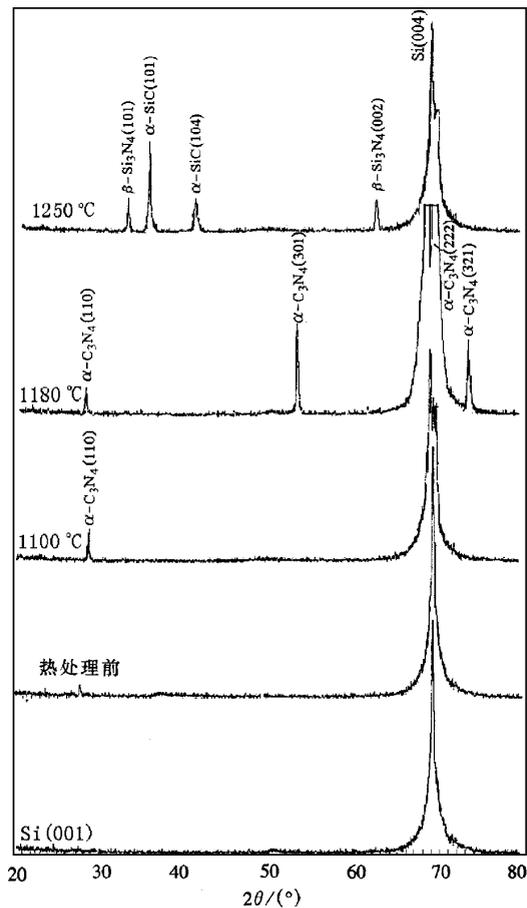


图 2 晶化前后 XRD 图谱

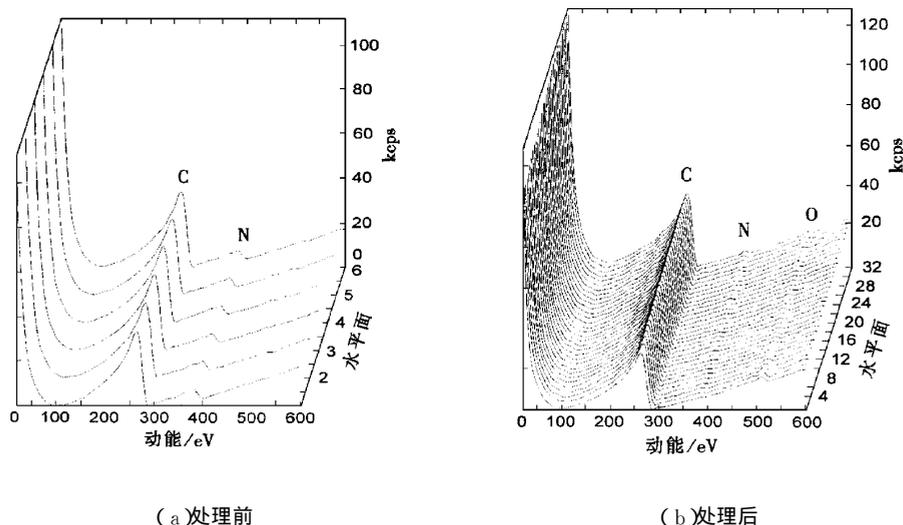


图 3 高温处理前后 Auger 成分分析比较

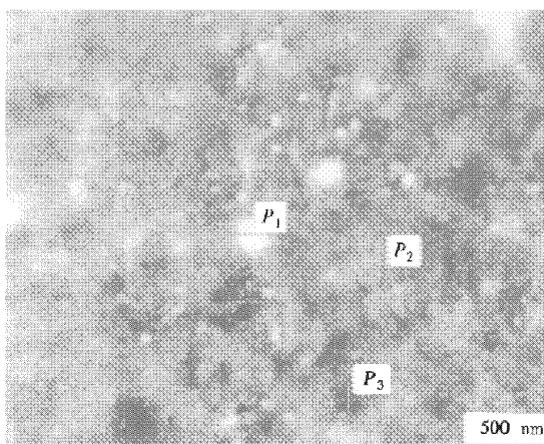


图 4 高温处理后样品的形貌

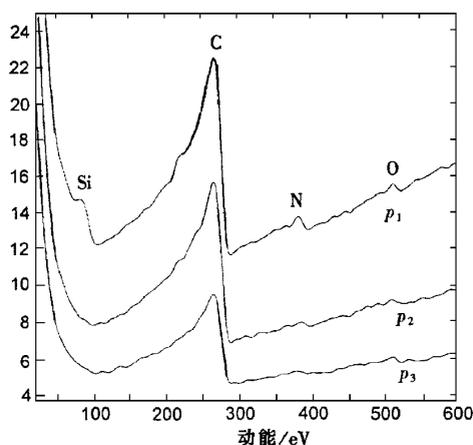


图 5 不同区域 Auger 成分分析

## 4 结 论

本文报道了对无定形  $CN_x$  薄膜 DTA 试验分析

结果, 1180°C 左右无定形  $CN_x$  向晶态  $\alpha-C_3N_4$  转变的温度, 在 XRD 上出现明显的衍射峰; 在 1250°C 左右 Si 已扩散进入 CN 网络中, 与 C, N 形成了 SiCN 化合物. 扫描 Auger 结合分析表明尽管高温晶化处理使膜中 N 含量降低, 但膜中含有 N 的化合物, 说明存在着稳定的 CN 化合物. 膜中存在分相区域, 富 Si 区域 N 含量较高.

衷心感谢李雅文博士对样品晶化处理提供的帮助, 感谢陆昌伟研究员、虞玲高工与作者有益的探讨.

- [1] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science*, **245** (1989), 841.
- [2] C. M. Sung, M. Sung, *Materials Chemistry and Physics*, **43** (1996), 1.
- [3] M. R. Wixom, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990), 10727.
- [4] L. Maya, D. R. Cole, E. W. Hagaman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991), 1686.
- [5] P. Hammer, M. A. Baker, C. Lenandi *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15** (1997), 107.
- [6] M. M. Lacerda, D. F. Franceschini, F. L. Freire *et al.*, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A15** (1997), 1970.
- [7] L. L. Chen, D. M. Bhusari, C. Y. Yang *et al.*, *Thin Solid Films*, **303** (1997), 66.
- [8] D. G. McCulloch, A. R. Merchant, *Thin Solid Films*, **290-291** (1996), 99.
- [9] W. T. Zheng, K. Z. Xing, N. Hellgren *et al.*, *J. Mater. Sci. Technol.*, **14** (1998), 25.
- [10] L. Wan, R. F. Egerton, *Thin Solid Films*, **279** (1996), 34.
- [11] Y. Guo, W. A. Goddard III, *Chemical Physics Letters*, **237** (1995), 72.
- [12] J. B. Wang, J. L. Lei, R. H. Wang, *Physical Review*, **B58** (1998), 11890.

## EFFECT OF HIGH-TEMPERATURE TREATMENT ON THE CRYSTALLIZATION OF $CN_x$ THIN FILMS\*

XIAO XING-CHENG JIANG WEI-HUI TIAN JING-FEN SONG LI-XING HU XING-FANG

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

(Received 16 November 1998; revised manuscript received 16 March 1999)

### ABSTRACT

The amorphous carbon nitride films were prepared by dc magnetron sputtering first and then were heat-treated at high temperature. DTA, XRD, Auger spectroscopy were used to study the difference of composition, structure before and after heat-treatment. The results showed that crystallization occurred at 1186°C. Heat-treatment can induce the crystallization of carbon nitride and the diffraction peaks appeared in the XRD pattern. The results of Auger spectroscopy also showed that there existed SiCN-rich area and the content of N decreased.

PACC: 8140G; 6140C; 8155J

\* Project supported by the Preferred Foundation of Director of Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences (Grant No. SZ97-D4).