

电解有机溶液法在 Si 表面制备类金刚石薄膜及退火对其结构的影响*

郭 栋 蔡 锴 李龙士 桂治轮

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(2001 年 2 月 21 日收到 2001 年 7 月 6 日收到修改稿)

在对不同有机溶剂分子结构分析的基础上, 选取甲醇、DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 和乙腈溶液为碳源, 以脉冲直流电源电解有机溶液的方法在 Si 片上制得了含氢类金刚石薄膜 (DLC 薄膜), 并研究了退火对薄膜结构的影响. 通过 X 射线光电子能谱 (XPS), 喇曼 (Raman) 和红外 (IR) 光谱对薄膜的结构进行了分析表征. XPS 表明薄膜的主要成分为 C. 喇曼光谱显示所得薄膜为典型 DLC 薄膜. 喇曼和红外光谱还表明, 膜中含有大量 H 并且主要键合于 sp^3 碳处. 随着退火的进行薄膜中的 H 被去除. 随温度升高薄膜电阻率的下降及喇曼峰形和峰位置的变化表明, C 的价键结构逐渐从 sp^3 转化为 sp^2 结构, 即薄膜经历了一石墨化过程. 通过三种溶液中所得薄膜的物理性能和各谱图特征几乎相同的事实和对三种溶液分子结构的比较推测, 甲基为此液相制备 DLC 薄膜法的功能团, 更有效的 C 源可从高介电常量的含甲基极性溶剂中选取.

关键词: 类金刚石薄膜, 退火

PACC: 6125, 6170A, 6855

1 引 言

类金刚石 (DLC) 薄膜由于具有硬度高、摩擦系数低、耐磨性好、化学惰性和从红外到紫外较宽范围内的高透射比等一系列优点, 它可作为切削工具等的耐磨镀层及光学器件的保护膜. DLC 薄膜的研究也在近 20 年中得到了广泛关注. 通常 DLC 薄膜是由物理或化学气相沉积法制备, 要求复杂的设备和高的基片温度. 为改进制备 DLC 薄膜的方法, 1992 年 Namba 等^[1] 提出了电解有机溶液制备 DLC 膜的新思路. 此法设备简单且可于室温进行, 然而过去几年中其 C 源主要限于甲醇和甲醇水溶液等体系且沉积物未得到充分验证^[2,3]. 为改进此液相制备法, 我们经过一系列有机溶剂的筛选测试, 选定甲醇, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和乙腈为溶液在 Si 表面制备了典型的 DLC 薄膜, 并对其结构进行了鉴定. 通过实验发现, 溶剂中的甲基可视为此类沉积 DLC 薄膜反应的功能团, 而与之相连的极性吸电子基团则起到了促进甲基电离并成膜的作用.

2 实验方法

实验装置类似一电解池, 不同的是以纯有机溶剂代替了电解质溶液^[4]. 将一尺寸 20mm × 10mm × 0.3mm 的 Si (100) 基片设为阳极, 选一石墨电极作阴极, 两极间距设为 4mm. 为研究温度对沉积过程的影响, 整个装置置于一恒温水浴中. 所用脉冲调制直流电源的占空比和频率分别为 50% 和 7kHz. 沉积前将 Si 片分别于甲醇和丙酮中超声清洗. 退火将沉积物于 100Pa 的 Ar 气氛中放置 2h 进行. 分析所用仪器为 Perkin-Elmer PHI 5300 ESCA X 射线光电子能谱仪, Perkin-Elmer L-710 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪和 Renishaw-1000 型喇曼光谱仪. 喇曼所用光源为 514.5nm 的 Ar 离子激光. 样品电阻率用四点探针法测量.

3 结果与讨论

根据以前的研究发现^[5], 高的电压能加速沉积

* 国家自然科学基金 (批准号 59882001) 资助的课题.

速率,但同时可能导致溶剂温度过高和膜质量的下降,所以经对比后本实验中电压选取为 1600V.为了解膜的形成过程我们详细记录了沉积过程中电流密度的变化情况,如图 1 所示.

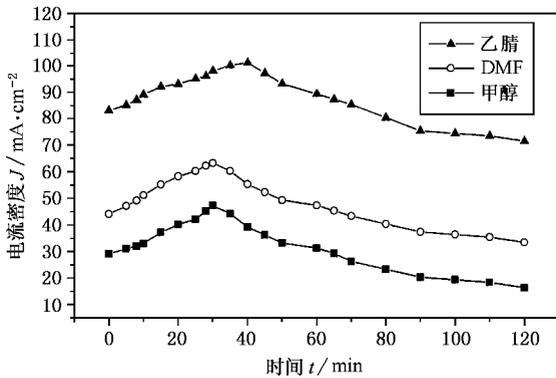


图 1 25°C 时 1600V 电压下不同溶液中电流密度 J 随时间 t 的变化图

由图 1 可知,三种溶液中电流的变化趋势基本相同,即在 30min 左右出现一峰值后逐渐下降直至几乎保持不变.其中甲醇中电流密度最低而乙腈中电流密度最高.如果在电流峰值时停止沉积,发现已有一层灰色物生成.为了保证膜的质量我们将沉积时间延长至 150min,此后随时间延长膜厚度变化已不明显.这表明成膜速率开始阶段较快而后逐渐下降.

三种薄膜具有几乎相同的物理特性,其某些参量如表 1 所示.沉积物不溶于强碱如 NaOH, KOH, 强酸如盐酸、硫酸和甲苯、苯等有机溶剂中,表现了优良的化学惰性.

表 1 三种溶液的分子结构和几种物理常量的对比

	甲醇	DMF	乙腈
分子结构	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$
介电常量 ϵ	32.70 ²⁵	36.71 ²⁵	37.5 ²⁰
偶极矩	1.7	3.86	3.92
所得薄膜厚度 l/nm	800	800	800
薄膜电阻率 $\rho/\Omega\cdot\text{cm}$	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸

实验还发现三种膜的 XPS 能谱、红外和喇曼光谱图具有相同的特征,分别如图 2、3 和 4 所示.由图 2 曲线 a 可知,样品的 XPS 谱有一明显 C1s 和 O1s 峰,此外没有任何其他元素信息.O 的出现很可能是

样品暴露于空气中造成的.这表明膜的成分主要为 C.与我们以前在 Al 和导电玻璃上所得膜不同^[6,7], Si 基片也没有被检测到,表明膜的结构比较致密和完整.400°C 退火后样品的 XPS 谱如图 2 曲线 b 所示, Si2p 和 Si2s 的出现表明退火破坏了膜的致密结构,以至于透过薄膜可以探测到基底信息.

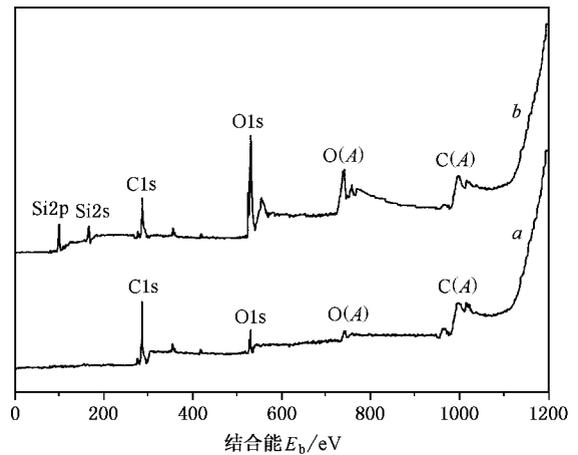


图 2 退火前后 XPS 谱图的比较,曲线 a 为未经退火,曲线 b 为 400°C 退火

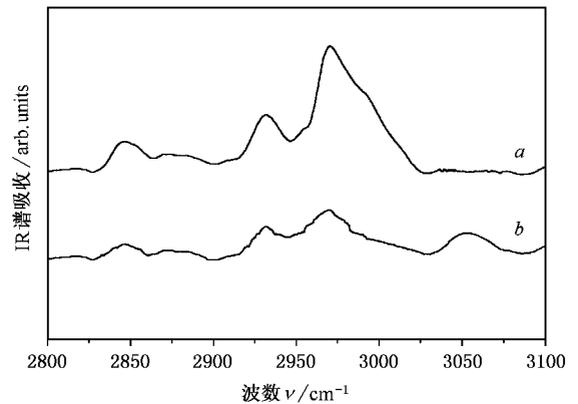


图 3 退火前后样品红外谱的比较,曲线 a 为未经退火,曲线 b 为 400°C 退火

图 3 曲线 a 中 2800—3100 cm^{-1} 范围内的三个峰是由 C—H 键的振动造成的.其中 2970 cm^{-1} 的峰代表 sp^3CH_3 反对称振动,而 2932 和 2850 cm^{-1} 处的吸收则分别相应于 sp^3CH_2 反对称和对称振动.由此可知,沉积物含 H 且主要键合于 sp^3 碳处.图 3 曲线 b 为 400°C 退火后样品的结果.可以看出,退火使得 $\text{sp}^3\text{C}-\text{H}$ 键的吸收大大下降,同时在 3055 cm^{-1} 出现一新峰,可归结于 $\text{sp}^2\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动.这表明退火在去除薄膜内的大部分 H 的同时使 sp^2C 结构有所

增加。

由图 4 可知, 未经退火或退火温度较低时(小于 400°C), 除了荧光现象外无喇曼吸收, 这可能是由于有机溶液分解物或实验过程中产生的其他杂质覆盖于薄膜上造成的, 前人的工作中也发现有类似现象^[8,9]。经 400°C 或更高温度退火处理后的样品在 1100 到 1800cm^{-1} 的范围内出现了 G 线和 D 线吸收, 即中心分别位于 1580 和 1350cm^{-1} 的宽峰(G 线) 的肩峰(D 线)。 G 线与类石墨结构的 sp^2 微域相关联, 而 D 线对应于类石墨结构的键角无序^[8,10]。 这些是公认的一类金刚石“指纹”曲线^[11,12], 表明所得薄膜为典型的含有 sp^2 和 sp^3 碳混合结构的 DLC 薄膜。另外, 由图 4 还可看出, 随退火温度的升高两峰强度比 I_D/I_G 逐渐增加, 同时 G 线位置由 1580 移向 1604cm^{-1} , D 线位置由 1380 移向 1346cm^{-1} 。 I_D/I_G 大致与喇曼光谱中动量不守恒与守恒的光子数成正比, 其增加同时表明了晶粒数目或尺寸的增加。根据 Beeman 和 Dillon 等^[8,10] 的报道, 随非晶态 C 膜中 sp^2 键态的增多, 表现在喇曼图中并不是同时出现金刚石和石墨峰, 而是 G 线位置的上移, Richter 等^[13] 也曾用一个简单的价键力模型得出了类似结论。所以 G 线的移动表明了 sp^2 碳成分的增加。同时我们还发现随退火温度升高至 900°C 薄膜电阻率由 10^7 逐渐降为 $10^4\Omega\cdot\text{cm}$, 这也表明石墨的成核和晶粒生长^[8,14]。以上结果表明, 随退火的进行膜结构经历了一个石墨化过程。这与前人用气相法所制 DLC 膜的退火处理结果一致。通常 H 是在 400 到 600°C 的范围内脱除的, 然后四面体 sp^3 结构逐渐转换为 sp^2 结构^[14,15]。

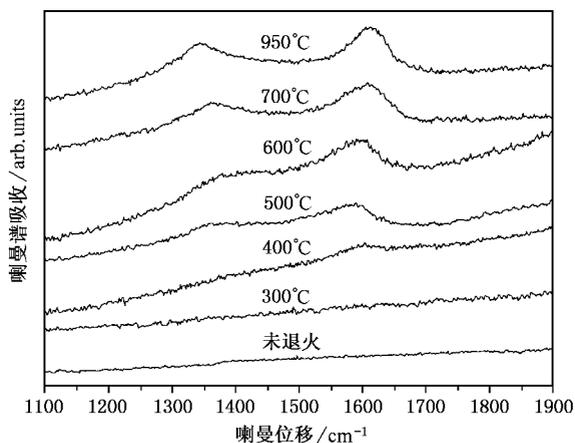


图 4 不同退火温度处理后样品喇曼谱的比较

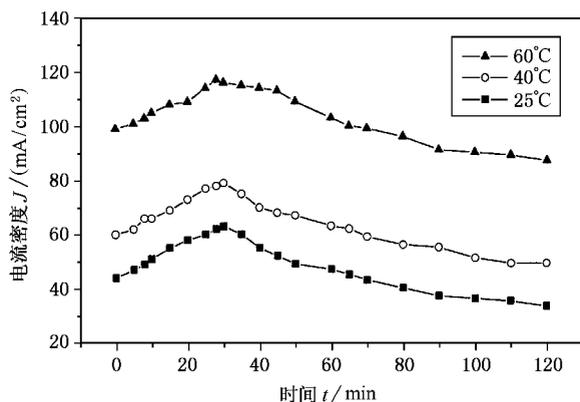


图 5 1600V 电压下温度 T 对 DMF 溶液中电流密度 J 的影响

为进一步探讨沉积机理, 我们研究了沉积温度对电流密度和成膜时间的影响。以 DMF 为例, 其结果如图 5 所示(乙腈和甲醇中结果类似)。随沉积温度升高电流密度增大, 表明载流子浓度随温度上升而增大, 因此沉积速度也随温度而上升, 表现为沉积同样厚度的膜所需时间更少。对于纯有机溶剂, 载流子只可能是溶剂分子电离所得离子, 而电离是一个吸热过程(焓变大于零), 所以增加温度造成的电流增加可由范特霍夫方程式得到一定解释:

$$\frac{d\ln K}{(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \quad (1)$$

式中 K , $\Delta_r H^\ominus$, T 和 R 分别代表电离反应的平衡常数、反应焓、沉积温度和标准气体常量。三种溶剂分子都含有一个斥电子的甲基和一个吸电子基团, 据此结构我们推测甲基正离子可能是相对浓度最大的载流子。如表 1 所示, 在 DMF 中 N 原子和 C=O 之间的共轭削弱了 N—CH₃ 键强并促进了甲基离子的电离。乙腈中的 C≡N 三键和甲醇中的羟基起到了与 N—C=O 类似的作用。我们推测甲基电离后被吸向基片阴极并在阴极上接受电子从而导致 DLC 膜的形成。当然, 反应的具体步骤尚需用其他手段进一步探讨。综合以前相同三溶液在导电玻璃和 Al 片上的结果^[6,7]我们还发现, 在相同基片上三种溶液电流变化趋势相同, 所得薄膜外观(颜色) 相同, 电阻率与厚度几乎相同且具有完全相同的图谱(XPS、红外和喇曼谱) 特征, 而不同基片上电流变化趋势不同且生成沉积物具有不同的外观和图谱特征。这也说明沉积过程和膜的性质主要由基片决定而与溶液几乎无关。这只能从它们共有的甲基得到解释, 同时说明不同溶液在此起到了提供甲基为成膜碳源的相似作用。与甲基相连的吸电子基团只促进了甲基的电离。

而并未参与成膜反映,所以该反应主要由基片控制而与溶液无关.甲基可谓是 DLC 形成的官能团.膜的成分不含 N 等元素也表明了吸电子基团未参与成膜.

此外,据极化率与介电常量的关系式 $P = \sum p/\Delta V = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E = (\epsilon - \epsilon_0)E$ 我们还可一定程度地推测三种碳源电离的难易及电流的相对大小.表 1 和图 1 的结果证实了这种关系.因此我们可考虑从高介电常量的含甲基溶剂中来选取更有效的制备 DLC 薄膜膜溶剂.

4 结 论

用电解有机溶剂法从 DMF、乙腈和甲醇中在 Si 表面制得了含 H 的 DLC 薄膜并用 XPS、红外和喇曼

图谱对膜的结构进行了分析.膜厚度约为 800nm,电阻率约为 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.结果总结如下:

1) XPS 表明膜的主要成分是 C,红外光谱表明薄膜含 H 且主要键合于 sp^3 碳处.喇曼表明所得薄膜为含 sp^2 和 sp^3 碳混合结构的典型 DLC 薄膜.

2) 在 400°C 以上退火可去除薄膜中的 H 并破坏了膜的致密结构.随着退火温度的升高薄膜的基本价键结构从 sp^3 碳逐渐转变为 sp^2 碳.膜电阻和喇曼图谱的变化表明随退火的进行薄膜经历了一个石墨化过程.

3) 三溶液中所得薄膜具有相同的物理性能和图谱特征.结合其分子结构特点我们推测甲基为此类成膜反应的官能团,与之相连的吸电子基团起到了促进甲基电离的作用.

-
- [1] Y. Namba, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A10** (1992), 3368.
- [2] T. Suzuki, T. Noma, S. Wada, T. Yamazaki, Y. Manita, T. Yanai, *J. Mater. Sci.*, **31** (1996), 3743.
- [3] V. P. Novikov, V. P. Dymont, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997), 200.
- [4] H. Wang, M. R. Shen, Z. Y. Ning, C. B. Cao, H. Y. Dang, H. S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996), 1074.
- [5] D. Guo, K. Cai, L. T. Li, Y. Huang, Z. L. Gui, H. S. Zhu, *Chem. Phys. Lett.*, **329** (2000), 346.
- [6] K. Cai, C. B. Cao, H. S. Zhu, *Carbon.*, **37** (1999), 1860.
- [7] K. Cai, D. Guo, Y. Huang, H. S. Zhu, *Surf. Coat. Tech.*, **130** (2000), 266.
- [8] R. O. Dillon, J. A. Woolan, V. Kathanant, *Phys. Rev.*, **B29** (1984), 3482.
- [9] J. Gonzalez-Hernandez, B. S. Chao, D. A. Pawlik, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A7** (1989), 2332.
- [10] D. Beeman, J. Sliverman, R. Lynds, M. R. Anderson, *Phys. Rev.*, **B30** (1984), 870.
- [11] F. Liang, X. J. Yan, *Acta Phys. Sin.*, **48** (1999), 1095 (in Chinese) [梁风、严学俭, *物理学报*, **48** (1999), 1095].
- [12] Y. W. Mo, Y. B. Xia, X. Q. Huang, J. H. Ju, H. Wang, *Acta Phys. Sin.*, **46** (1997), 618 (in Chinese) [莫要武、夏义本、黄晓琴、居建华、王鸿, *物理学报*, **46** (1997), 618].
- [13] A. Richter, H. J. Scheibe, *J. Non-Cryst. Solids*, **88** (1986), 131.
- [14] A. Reyes-Mena, J. Gonzalez-Hernandez, R. Asomoza, B. S. Chao, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A8** (1990), 1509.
- [15] Y. Bounouh, M. L. Matthews, *Phys. Rev.*, **B51** (1995), 9597.

ELECTRODEPOSITION OF DIAMOND-LIKE CARBON FILMS FROM ORGANIC SOLVENTS AND EFFECTS OF ANNEALING ON THE FILM STRUCTURE *

GUO DONG CAI KAI LI LONG-TU GUI ZHI-LUN

(*Department of Materials Science & Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China*)

(Received 21 February 2001 ; revised manuscript received 6 July 2001)

ABSTRACT

After analyzing the molecular structure of several organic solvents we select methanol , *N,N*-dimethylformamide (DMF) and acetonitrile as the carbon source to deposit diamond-like carbon (DLC) films on Si plate with a pulse-modulated power. The deposition reaction can be facilitated by increasing temperature or by decreasing separation between the electrodes. The films were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) , Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and Raman spectroscopy sequentially. The results showed that the films were typical hydrogenated DLC films. Hydrogen was removed and the primary bonding in the films changed gradually from sp^3 -bonded carbon to sp^2 -bonded carbon as annealing proceeded , i. e. the film underwent a graphitization process. Comparing the results of different solvents , we discover that the methyl group of the solvents seems to be the functional group in forming the DLC films.

Keywords : diamond-like carbon , annealing

PACC : 6125 , 6170A , 6855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59882001).