含氮氟化类金刚石(FN-DLC)薄膜的研究: (Ⅰ)sp 结构与化学键分析

肖剑荣¹²^{*} 徐 慧¹ 郭爱敏¹ 王焕友²

1)(中南大学物理科学与技术学院,长沙 410083)
 2)(中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)
 (2006年5月22日收到 2006年8月29日收到修改稿)

以 CF₄, CH₄ 和 N₂ 为源气体 利用射频等离子体增强化学气相沉积法,在不同功率下制备了含氮氟化类金刚石 膜.用俄歇电子能谱、拉曼光谱、X 射线光电子能谱和傅里叶变换红外光谱对薄膜的电子结构和化学键进行了表 征,并结合高斯分峰拟合方法分析了薄膜中 sp² sp³ 结构比率.结果表明,制备的薄膜属于类金刚石结构,不同沉积 功率下 薄膜内的 sp²/sp³ 值在 2.0—9.0 之间 随着沉积功率的增加薄膜内 sp² 的相对含量增加.膜内主要有 C—F_x (x = 1.2),C—C C C C C 和 C N 等化学键.沉积功率增加,C—C 基团增加.膜内 F 的浓度降低,C—F 基团减少,薄 膜的关联加强 稳定性提高.

关键词:含氮氟化类金刚石膜, sp 结构,化学键结构,射频功率 PACC:8115H,7830L

1.引 言

近年来,氟化非晶碳膜(a-CF)可以用作低介电 常数的介质膜1-3]、自润滑低摩擦的抗摩膜4,5]、折 射率低色散小的抗反射膜和紫外强吸收的保护 膜^{6→8]} 掺 N 后(a-C:F:N)薄膜具有更好的热稳定 性[79,10] 备受研究者的关注,非晶碳中,碳原子能够 以三种不同的杂化形式 sp¹,sp²,sp³形成化学键,它 包括类金刚石膜(DLC)、类石墨膜(GLC)和类聚合物 膜(PLC). 含氮氟化类金刚石(FN-DLC)膜结合了 DLC 膜与 a-C :F :N 膜的性质 ,是一种新型含氟非晶 碳材料,具有更广阔的应用前景^{11,12]}.FN-DLC 膜中 sp¹ 的含量很少 通常可以忽略 因此 薄膜的性质主 要 DLC 的 sp^3 和 GLC 的 sp^2 两种键结构组成而决 定.由于制备方法和工艺条件的不同,薄膜可以是由 sp^3 和 sp^2 混合组成复杂的空间网络结构形式,也可 以是 sp² 束嵌镶在 sp³ 基体之中的结构形式.薄膜中 sp³比例越大,薄膜的硬度越大,光学带隙越大,更有 利于用作耐磨保护涂层和宽带隙半导体器件等,在 FN-DLC 膜中,由于具有强电负性 F的引入,使得薄

膜的电、光学性质受膜的组分和键结构的影响与 DLC 膜相比发生了改变.关于薄膜结构及内部碳-氟 键对 FN-DLC 膜介电常数(κ).光学带隙(E_g)的影 响,人们开展了一些研究工作^[9,11,13–16],但由于 FN-DLC 薄膜的成膜机理十分复杂,制备方法和制备参 量对膜的结构和特性影响很大,FN-DLC 薄膜的结 构、碳-氟键的耦合形式的变化如何受制备条件的影 响,它又如何影响薄膜的性质至今仍不完全清楚,因 此有必要开展进一步的工作.

本文使用射频等离子体化学气相沉积(RF-PECVD)方法制备了FN-DLC薄膜样品,利用俄歇电 子能谱(AES),拉曼光谱(RS),X射线光电子能谱 (XPS),傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了射频功 率对薄膜 sp 结构及化学键的影响.

2. 实验安排

本文采用的 RF-PECVD 设备及操作方法在文献 [17] 理做了详细的介绍. 实验所用的源气体为 N₂, CF₄ 和 CH₄,实验中,CF₄(30 sccm),CH₄(10 sccm)和

[†] E-mail :csu_ xiaojianrong@yahoo.com.cn

N₂(5 sccm)流量保持不变,每次沉积本底压强不低 于 2.0×10⁻³Pa.薄膜沉积基片采用单晶硅(100)晶 面 基片首先依次浸泡在丙酮、酒精溶液中,用超声 波清洗 20 min,以除去表面的有机污染和天然氧化 层,再用去离子水冲洗,马上用烘箱烘干,放入真空 室中,以尽量减少尘埃污染.沉积前,基片在 An(20 sccm)气中用 100 W 的功率,轰击 10 min,进一步清 洁其表面.每次沉积温度 T 为 100℃,沉积时间均为 30 min.实验主要以射频功率 P 为研究参量,分别取 50 W,100 W,200 W 和 300 W,研究射频功率对薄膜 sp 结构及化学键结构的影响,沉积过程由于射频功 率的变化,沉积气压会在 6.5—6.8 Pa 之间变化.

采用俄歇电子能谱仪(Las3000, Riber) Raman 光谱仪(Dilor LabRam-INFINITY) 对沉积在单晶硅上 的薄膜进行了测试,分析了薄膜的 sp³和 sp² 键结构 组成.用 X 射线光电子能谱仪(Microlab 310-F),傅里 叶变换红外光谱仪(NEXUS470)对薄膜的化学键结 构进行了分析.

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜的 AES 分析

在 AES 的 *N(E)*谱中,碳材料的俄歇电子的能量 EK-EL1-EL2(CKLL)的最大特征峰在 260—280 eV 之间,CKLL 能谱峰可以表征碳材料的结构,对于不同结构的碳材料,它的 CKLL 能谱峰的能量位置不同:石墨在 269 eV 处,金刚石在 262 eV 处,类金刚石在小于 265 eV 处^[18].由图 1(a)是沉积样品 ARS 的 *N(E)*谱.由图可知,*P*为 50 W,100 W,200 W 和 300 W 时,对应薄膜的能量位置分别为 264.0 eV, 262.6 eV 263.0 eV 和 262.2 eV.可见,制备的薄膜具有类金刚石结构,即为 FN-DLC 薄膜.

在 AES 的 dN(E) dE 谱中,CKLL 谱图中最大 正峰和最低负峰之间俄歇能量之差即为结合能宽度 值 D.不同的结构碳材料有不同的 D 值,两种特殊 情况 纯金刚石 D 值是 13.0 eV(100% sp³ 结构含 量)纯石墨 D 值一般是 22.6 eV(100% sp² 结构含 量)^{19 20]}.类金刚石的 D 值在 13.0—22.6 eV 之间. 金刚石和石墨的 D 值具有线性关系式^[18 21]

 $sp^{2}\% = \{ D_{DLC} - D_{diamand} \} D_{graphite} - D_{diamand} \} \times 100.$ 利用上式和图 1(b)中得到的 D 值结合计算,可求出 薄膜的 sp^{2} 键的百分比,并相应求出薄膜内的 $sp^{2}/$ sp^{3} 值.表 1 是不同功率制备的薄膜的 D 值, sp^{2} 键 百分含量和 sp^2/sp^3 值.由表 1 可知 ,D 值 sp^2 键百 分含量和 sp^2/sp^3 比值随沉积功率的增大而增大 ,表 明低沉积功率有利于膜中 sp^3 结构的形成 ,抑制膜 中石墨相的生长 .高功率下 ,薄膜的 D 值增加是因 为类金刚石膜的 sp^2 键的含量增大 ,即薄膜中 π 电 子的数目增大 ,也就是膜内大 π 键的数目增加 ,而大 π 键是环式结构 ,比较稳定 ,它在薄膜内相对含量上 升 ,薄膜的稳定性加强 .这正好解释了研究者所得的 实验结果 增大沉积功率薄膜的关联加强 ,薄膜更加 稳定^[6,22].



图 1 不同功率下薄膜的俄歇电子能谱 CKLL 谱图 (a) *M*(*E*) 谱 (b) *M*(*E*) d*E* 谱

表1 不同功率下薄膜的 sp² 键百分含量和 sp²/sp³

沉积功率/W	D 值/eV	$sp^2/\%$	$\mathrm{sp}^2/\mathrm{sp}^3$
50	19.49	67.60	2.09
100	20.97	83.02	4.89
200	21.23	85.73	6.01
300	21.61	89.69	8.70

3.2. 薄膜的 RS 分析

碳基材料在 RS 谱中有两个峰位 :晶体金刚石

56 卷

在 1332 cm⁻¹处,单晶石墨在 1575 cm⁻¹处,该峰源于 石墨 Raman 活动 E₂₀ 模式,通常被指定为 G 峰 (graphite) 微晶石墨有两个谱带心,在 1575 cm⁻¹和 1355 cm⁻¹处, 1355 cm⁻¹峰来自带边声子的第一级 散射 该散射是由于精细的晶体尺寸而被无序激发 的 通常被指定为 D 峰(disordered). sp^3 结构中的四 个价电子形成 σ键 ,而 sp² 结构中的三个价电子形 成 σ键,第四个价电子形成 π键,π键是一个弱键, 对薄膜的光学带隙和光学吸收边有极大影响.图2 是不同功率下沉积的 FN-DLC 薄膜的 RS 图谱,可 见 薄膜 D,G 峰在不同沉积功率下的变化十分明 显.为了进一步研究沉积功率对薄膜中 sp^2 和 sp^3 键 结构的影响,我们对各谱线的1000—2000 cm⁻¹区域 利用谱峰解叠方法,对其进行高斯拟合.拟合后,我 们得到了各谱线 D 峰和 G 峰的峰位 $\omega_{\rm D}$, $\omega_{\rm C}$, 两峰的 积分强度之比 $I_{\rm D}/I_{\rm G}$,见表 2.可见 G 峰的峰位相对 比较稳定 "D 峰在不同的功率下向高频方向有较大 的偏移,分析其原因我们认为是 D 峰反映膜内 sp³ 结构 即空间四面体结构 但沉积的薄膜是二维 缺 少三维的限制 在不同的沉积条件下 其内部结构可 能会发生部分畸变,导致其峰位的左右微移,而 G 峰反映膜内 sp² 结构 ,即平面结构 ,因此它在二维的 情况下没多大的变化,根据Beema等人^[23]的模型, 峰位中包含键角无序和键结构的信息,键角无序以 及一定数量的四配位键会造成 G 峰和 D 峰的低频 移动, Raman 谱线的高频移动则意味着一些键角无 序被消除了 四配位键 sp³)被打破而转变为三配位 键(sp²).发生这样转变的原因是在 sp³ 区 氮原子的 配位数为3,碳原子的配位数为4,当它替代sp³键结 构中的一个碳原子时,造成平均配位数的减少.由拟 合结果可得,随着沉积功率的增大,I_p/I_c值逐渐增 大.由于在非晶碳中 sp^3/sp^2 值与 I_D/I_C 值是反向变 化的^[24 25]因此,I_D/I_c 值逐渐增大意味着薄膜内 sp² 键态含量增加,即 sp²/sp³比值增大.也就是说,随着 沉积功率的增加 薄膜内芳香环式结构比例上升 链 式 烯烃 结构比例下降 薄膜趋向于石墨化.石墨是 热力学稳定相 而金刚石是热力学不稳定的 即薄膜 的热稳定性会得到提高,这与前面 AFS 分析得到的 结果相符合

表 2 薄膜 Ranam 谱高斯拟合数据

功率(P)W	$\omega_{\rm D}/{\rm cm}^{-1}$	$\omega_{\rm G}/{\rm cm}^{-1}$	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$
50	1383	1573	1.95
100	1353	1565	4.84
200	1356	1567	5.82
300	1376	1569	8.90



图 2 不同功率下薄膜 Raman 谱及高斯拟合

3.3. 薄膜的 FTIR 分析

图 3 是不同功率下沉积的 FN-DLC 薄膜的 FTIR

吸收光谱图.由图可知,FN-DLC 薄膜的 FTIR 谱在 3000 cm⁻¹和 1400 cm⁻¹附近有两个吸收带.在波数 3360 cm⁻¹处较强而宽的吸收峰,主要对应薄膜中不



图 3 不同功率下沉积薄膜的 FTTR 谱

饱和的 C == C 和 C == H, O == H 等 = 些较强的伸缩振 动^{9]} 由于键间耦合作用的存在 在图中各吸收峰很 不明显,在 2900 cm⁻¹附近出现的吸收峰,主要是由 2865 cm⁻¹(sp³-CH₃的对称伸缩振动), 2925 cm⁻¹ (sp³-CH,的不对称伸缩振动)和 2956 cm⁻¹(sp²-CH, 与不饱和的烯烃连接)三个吸收峰相互耦合作用的 结果^[26]随着沉积功率的增大,这三个吸收峰逐渐 减弱 原因是随着沉积功率的增加 粒子对薄膜表面 的轰击作用加强 而 C—H 结合能比 C—F 结合能小 得多 因此 用较容易被刻蚀出来 又由于日本身是 一种很好的刻蚀原子,更进一步的加剧了这种刻蚀 作用,导致在 300 W 功率下沉积的薄膜 FTIR 谱中的 这三个峰几乎消失,在图中 2200 cm⁻¹对应 C≡N 键的吸收峰比较明显,但含 N 的其他键(1250 cm⁻¹ 对应 C --- N ,1370 cm⁻¹ 对应 C--- N)在图谱中也很难 辨别^[9].在波数为 1630 cm⁻¹附近,主要是 1580 cm⁻¹ (对应芳香 C = C),1600 cm⁻¹(对应烯烃 C = C), 1781 cm⁻¹(对应 F₂C = CF),1726 cm⁻¹(对应 C = O)^{7 27 28}].在 FTIR 透射谱"指纹区"的特征吸收峰 1030 cm^{-1} 附近,它们主要对应于 C—F, 的伸缩振 动;而在 FTIR 透射谱 C—F, 各键对应的波数为 C— F (1030 cm^{-1} , 1070 cm^{-1}), CF₂ (1050 cm^{-1} , 1160cm⁻¹,1220 cm⁻¹)和 CF₃(980 cm⁻¹、1340 cm⁻¹),另外 C—C(1072 cm⁻¹)²⁷⁻²⁹]. 由于在 C—F_{*} 基团里的 F 原子与其他键之间有强烈的耦合,各峰在图谱中很 难辨认,为此我们对波数 900—1300 cm⁻¹范围的

FTIR 谱进行了高斯拟合 ,见图 4. 可见 ,随着功率的 增加,波数1060 cm⁻¹的拟合峰(参考以上波数与化 学键的对应关系。估计是 C-F 和 C-C 两化学键作 用的结果)明显加强.而波数 1240 cm⁻¹(C-F,非对 称伸缩 的拟合峰明显减弱 我们认为这是因为功率 的增加 刻蚀原子 H 与薄膜表面 F 原子结合成挥发 性的 HF 而使薄膜内 F 的含量相对减少 导致 C—C 键增加的所致,薄膜内 C-C 键增加,薄膜的关联加 强稳定性提高,这与前面AES,Raman结构分析的 结果一致,从图中还可看出,FTTR 谱的各拟合峰均 向高频方向移动,我们认为这主要是因为沉积气体 中 CF4 的比例大 使得薄膜中 F 的含量相对较高 这 种强电负性的 F 原子浓度在薄膜中含量较大,导致 其振动峰位向高频方向移动,通过分析可得,在 FN-DLC 薄膜中主要含有 C—F. C—C 和 C=N 以及不 饱和 C — C 化学键等.

3.4. 薄膜的 XPS 分析

图 5 是典型的 FN-DLC 薄膜 XPS 谱,图中主要 有四个峰位,它们分别对应 C1s, N1s, O1s 和 F1s.图 谱中出现了 O1s 峰,可能是来自真空室的背景大气, 或是测试前样品被空气氧化,膜表面悬挂键与 O 结 合形成了 C — O 键所致.C1s 向低能级有所偏移,可 能是由于 sp³ 和 sp² 含量不同和膜内存在的芳香结 构(纯石墨)导致^[30].为了更进一步分析薄膜中 C,F 之间的键合方式,对不同功率下沉积的薄膜的 C1s 峰进行了高斯拟合,见图 6,拟合数据见表 3.C1s 峰



图 4 不同功率下沉积的薄膜 FTIR 谱(900—1300 cm⁻¹)的高斯 拟合

解叠为3个峰,它们是^[31,32]287 eV,289 eV,292 eV; 分别对应 C---CF C---F CF, 把各拟合峰面积进行归 一化计算,三键的组分比例是 C—CF: C—F: CF₂ = 0.4812:0.4140:0.0385.由此可见, CF, C----CF 是薄膜 主要键组成,而CF,键基团在薄膜中含量较少.由表 3 可见,当沉积功率增加时,C---CF基团增加,CF基 团相对减少,但 CF, 基团的含量也相应减小,膜内 F 的浓度降低.这个结果表明薄膜中 C—CF,CF,CF, 基团共存 由于制备条件的变化 薄膜的碳氟结合方 式随之改变,在FN-DLC薄膜的极化方式中,它的介 电常数决定于膜内的电子极化,而在 FN-DLC 薄膜 中 产生电子极化的主要来自极性较强的 C-F 基 团的贡献,因此,薄膜内 C-F 基团的含量直接影响 薄膜的介电常数^[28].而薄膜关联强弱与薄膜内 C— C—F 键有关 ,C—C 键的含量直接影响薄膜的稳定 性,沉积功率的增加,使得薄膜内 CF 基团减少,C---C基团增加 从而导致薄膜的介电常数增大 稳定性 提高 这与前面结构分析的结果也完全相符.

रर 3	漙脵	XPS III	CIs⊯≆	Gaussia 拟合数据	
					-

峰位中心		287	289	292
峰面积	300 W	27936	20389	3324
	200 W	23243	20378	6206
	100 W	21381	21654	6279
百分含量/%	300 W	54.09	39.47	6.44
	200 W	46.65	40.90	12.45
	100 W	43.36	43.91	12.73



图 6 薄膜 XPS 的 C1s 峰高斯拟合

4.结 论

以 CF₄, CH₄和 N₂为源气体,采用射频等离子体 增强化学气相沉积(RF-PECVD)法,在不同的射频 功率下制备了 FN-DLC 薄膜样品.利用 AES, XPS, RS 和 FTIR 等分析测试技术对薄膜进行了表征,得到以 下结论:

1. 沉积的薄膜完全属类金刚石结构. 沉积功率 的不同 膜内 sp^2/sp^3 值在 2.0—9.0 之间 ,沉积功率 增加 sp^2/sp^3 增大 ,也就是说膜内 sp^2 结构的相对含 量增加 ,薄膜趋向石墨化.

2. 膜内主要有 C—F_x、C—C 和 C≡N 以及不 饱和 C ==C 化学键等.在沉积功率增大时,关联基团 C—C 增加,F 的浓度降低,极性基团 C—F 减少,薄 膜的关联加强 稳定性提高.

感谢中南大学材料科学与工程学院余志明教授的指导.

- [1] Endo K, Tatsumi T 1996 Appl. Phys. Lett. 68 2864
- [2] Yokomichi H , Masuda A 1999 J. Appl. Phys. 86 2468
- [3] Teresa O , Chi K C , Kwang-M L 2005 Thin Solid Films 475 109
- [4] Durrant S F, Castro Sandra G C, Bolivasr-M L E et al 1997 Thin Solid Films 304 149
- [5] Valentini L , Braca E , Kenny J M et al 2001 J. Non-Crystalline Solids 291 153
- [6] Jeong W Y, Young H L, Bakhitier F 2000 Thin Solid Films 374 103
- [7] Jeong W Y, Young L H, Bakhtier F 2003 Thin Solid Films 423 97
- [8] Wang X, Harris H R, Bouldin K et al 2000 J. Appl. Phys. 87 621
- [9] Liu S , Gangopadhyay S , Sreenivas G et al 1997 Phys. Rev. B 55 13020
- [10] Elmazria O , Bougdira J , Chatei H et al 2002 Thin Solid Films 374 27
- [11] Jiang M F, Ning Z Y 2004 Acta Phys. Sin. 53 3220 (in Chinese)
 [江美福、宁兆元 2004 物理学报 53 3220]
- [12] Kawaguchi M , Choi J , Kato T 2006 J. Appl. Phys. 99 08N108
- [13] Oppedisano C, Tagliaferro A 1999 Appl. Phys. Lett. 75 3650
- [14] Ning Z Y, Cheng S H, Ye C 2001 Acta Phys. Sin. 50 0566 (in Chinese) [宁兆元、程珊华、叶 超 2001 物理学报 50 0566]
- [15] Yang W B , Wang J L , Zhang G L et al 2003 Chinese Phys. 12 1257

- [16] Liu D P , Liu Y H , Cheng B X 2006 Chinese Phys. 15 0575
- [17] Liu X F, Xiao J R, Jian X Z et al 2004 Trans. Nonferrous Met. Soc. China 14 426
- [18] Lascovich J C , Giorgi R , Scaglione S 1991 Appl . Surf. Sci. 47 17
- [19] Montero I , Galan L , Laurent A 1993 Thin Solid Films 228 72
- [20] Mednikarov B , Spasov G 2005 J. Optoelectron . Adv. M 7 1407
- [21] Lascovich J C , Scaglione S 1994 Appl Sur . Sc . 17 78
- [22] Huang S, Xin Y, Ning Z Y et al 2002 Acta Phys. Sin. 51 2635(in Chinese)[黄 松、辛 煜、宁兆元等 2002 物理学报 51 2635]
- [23] Beeman D , Silverman J , Lynds R et al 1984 Phys Rev B 30 870
- [24] Ferrari A C , Robertson J 2000 Phys. Rev. B 61 14095
- [25] Jung H , Park H 2002 Thin Solid Films 420-421 248
- [26] Krishna K M, Ebisu H, Hagimoto K et al 2001 Appl. Phys. Lett. 78 294
- [27] Buuron A J M , Driessns R M A , Schram D C et al 1995 J. Appl. Phys. 78 528
- [28] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H 2001 Acta. Phys. Sin. 50 2017 (in Chinese)[叶 超、宁兆元、程珊华 2001 物理学报 50 2017]
- [29] Ning Z Y , Cheng S H 2002 Curr . Appl . Phys . 2 439
- [30] Marra D C , Aydil E S 1997 J. Vac. Sci. Technol. A 15 2508
- [31] Freire J F L , Maia da C M E H , Jacobsohn L G et al 2001 Diam. Relat. Mater. 10 125
- [32] Valentini L , Braca E , Kenny J M et al 2001 Mater . Lett . 51 514

Xiao Jian-Rong¹⁽²⁾[†] Xu Hui¹) Guo Ai-Min¹) Wang Huan-You²)

1) School of physics science and technology, Central South University, Changsha 410083, China)

2 X School of material science and engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 22 May 2006; revised manuscript received 29 August 2006)

Abstract

Nitrogen doping of fluorinated diamond-like carbon (FN-DLC) thin films were prepared by radio frequency plasma enhanced chemical deposition (RF-PECVD) under different radio frequency power (RF-power) with CF_4 , CH_4 and nitrogen as source gases. The sp hybrid structure and chemical bond structure of the films were characterized by Auger electron spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform infrared absorption spectrometry, and the sp^2/sp^3 hybrid ratios were analyzed by fitting multi-peaks of Gaussian form. The results show that the thin films are a type of diamond-like carbon films. The sp^2/sp^3 hybrid ratios in the films deposited by different RF-power lie between 2.0 to 9.0. The sp^2 structure in the films increases with the increasing RF-power. The chemical bond structure in the films are $C-F_x$ (x = 1, 2), C-C, C=C and C=N. The C-C bond increases with the increasing RF-power , while the C-F bond decreases. Higher RF-power is shown to reduce the F content in the films. The degree of cross-linking in the films is enhanced and the films become more stable with increasing RF-power.

Keywords : FN-DLC , sp structure , chemical bond structure , RF-power PACC : 8115H , 7830L

[†] E-mail :csu_ xiaojianrong@yahoo.com.cn