

含氮氟化类金刚石(FN-DLC)薄膜的研究： (II) 射频功率对薄膜光学带隙的影响

肖剑荣^{1)†} 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 7 月 28 日收到, 2006 年 8 月 29 日收到修改稿)

以 CF_4 , CH_4 和 N_2 为源气体, 采用射频等离子体增强化学气相沉积法, 在不同射频功率下制备了含氮氟化类金刚石薄膜样品. 原子力显微形貌显示, 低功率下沉积样品表面致密均匀. 拉曼及傅里叶变换红外光谱分析显示, 随着射频功率的改变, 薄膜的结构和组分也随之变化. 紫外-可见光透射光谱证明薄膜具有紫外强吸收特性, 通过计算得到其光学带隙在 1.89—2.29 eV 之间. 结果表明, 射频功率增加, 薄膜内 sp^2 C 含量增加, 或者说 C=C 交联相对浓度增加、F 的相对浓度降低, 导致薄膜内 $\pi-\pi^*$ 带边态密度增大, 光学带隙的减小.

关键词: 含氮氟化类金刚石薄膜, 射频功率, 光学带隙

PACC: 8115H, 7865

1. 引 言

近年来, 氟化非晶碳膜(a-C:F)由于其具有低介电常数, 有望用作超大规模集成电路电介质层, 备受研究者的关注^[1,2]. 又由于它折射率低、透光性好、耐腐蚀, 可以作红外光学、太阳能电池的减反涂层, 而且它有紫外强吸收特性, 还可以用作保护膜^[3-7]. 但其热稳定性较差, 难以满足材料的后续加工工艺和器件的高温下工作条件^[1,8]. 类金刚石(DLC)具有很好的热稳定性, 掺氟、氮后成为含氮氟化类金刚石(FN-DLC)薄膜, 既具有低的介电常数和低折射率, 又有较好的热稳定性, 能广泛应用于摩擦学、电子学、光学及生物医学等领域, 目前受到研究者的重视^[9-15]. 对 FN-DLC 薄膜的物性, 人们关注较多是其电学性质(如它的介电常数等), 为此得到了很多有益的结论. 对其光学性质的研究, 虽然开展了一些工作, 但是在许多方面还没有达成共识: Durrant^[4]和 Jeong^[5,9]认为 E_g 决定于薄膜的 C=C 交联结构含量和其中 F 的浓度; Wang^[6]认为 E_g 与薄膜内芳香碳的浓度密切相关; Oppedisano^[7]认为 E_g 与膜内碳 sp^2 含量有关; 江^[12]实验得出薄膜的光学带隙随沉积功

率增加而减小, 带隙的大小与膜内 F 的键合方式有关, 但其具体关系以及内在本质联系都没有详细讨论. 由此看来, F 引入后, FN-DLC 光学带隙的主要影响因素与 DLC 薄膜有不同之处, 有必要在该方面进行深入的研究工作.

本文以 CF_4 , CH_4 和 N_2 为源气体, Ar 为工作气体, 利用射频等离子体化学气相沉积(RF-PECVD)法制备了 FN-DLC 薄膜. 对薄膜的拉曼光谱(Raman)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)进行了分析, 应用紫外-可见光透射光谱(UV-VIS)仪获得了波长在 300—800 nm 范围内薄膜的光吸收特性, 通过计算得到了薄膜的光学带隙. 着重研究了射频功率变化对薄膜的光学带隙影响, 由此探讨了薄膜 sp^2 C 结构、化学键以及 F 的浓度与光学带隙之间的内在联系.

2. 实验方法

本文采用的 RF-PECVD 设备在文献[16]已做了详细介绍. 实验中, 采用(100)面 p 型硅片和石英片作为沉积薄膜的基片, 基片首先依次浸泡在丙酮、酒精溶液中, 利用超声波清洗机清洗各 20 min, 洗涤其

† E-mail: xsu_xiaojianrong@yahoo.com.cn

表面的有机污垢,然后用去离子水冲洗,再用烘箱烘干,不能让基片自行晾干,否则,在基片上出现水印,对光学性质会产生影响.沉积前,先在 2.5 Pa 的 Ar 环境中用 100 W 射频功率轰击基片表面 10 min.沉积时,基片加热温度为 100℃.每次实验本底真空为 1.0×10^{-3} Pa, CF_4 , CH_4 和 N_2 的流量分别为 32 sccm, 8 sccm, 10 sccm, Ar 的流量为 2 sccm, 射频功率在 50 W—350 W 间选取.由于射频功率的改变,沉积气压在 5.7—6.5 Pa 之间变化,沉积时间为 60 min.

用 Solver P47 型原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行了观测,确定了沉积功率对薄膜表面形貌的影响.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.用 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 sp^3C 和 sp^2C 键结构组成.用 TU1800 型紫外-可见分光光谱仪获得了沉积在石英片上样品的透射光谱.

3. 实验结果与分析

3.1. 薄膜的 AFM 分析

成膜的质量(如表面粗糙度)会影响到薄膜的光学性能.图 1 是不同射频功率下沉积 FN-DLC 薄膜样品 $1.0 \mu m \times 1.0 \mu m$ 范围内三维表面形貌图,可以看出,不同射频功率下沉积的样品,其表面形貌明显不同.50 W 下沉积的样品最大峰高为 12.426 nm,均方粗糙度为 1.430 nm,平均粗糙度为 1.062 nm,而 200 W 下分别为 17.690 nm, 2.460 nm 和 1.930 nm.可见,低功率下沉积的薄膜表面致密、均匀,膜中无针孔、缺陷少,而在高功率下沉积的薄膜不均匀,出现较多的凹凸.这主要可能是在较高的功率下,等离子体粒子的能量相对较高,加强了对薄膜表面的刻蚀,使薄膜中的一些不稳定的结合解吸出薄膜表面,导致在薄膜中出现少量缺陷.同时,实验发现如果沉积功率达到 200 W 以上时,并在较高的基片温度下,薄膜具有在生长方向上呈柱状的微观结构,这种柱状物的在所观察的范围内长度大约在 10 nm 到 30 nm 之间,最长达到 50 nm 以上,缺陷明显增多.从总体上看,在低功率下沉积的样品,膜层是致密均匀的,没有大尺寸缺陷,且光洁度好,该膜能满足光学

薄膜的基本要求.

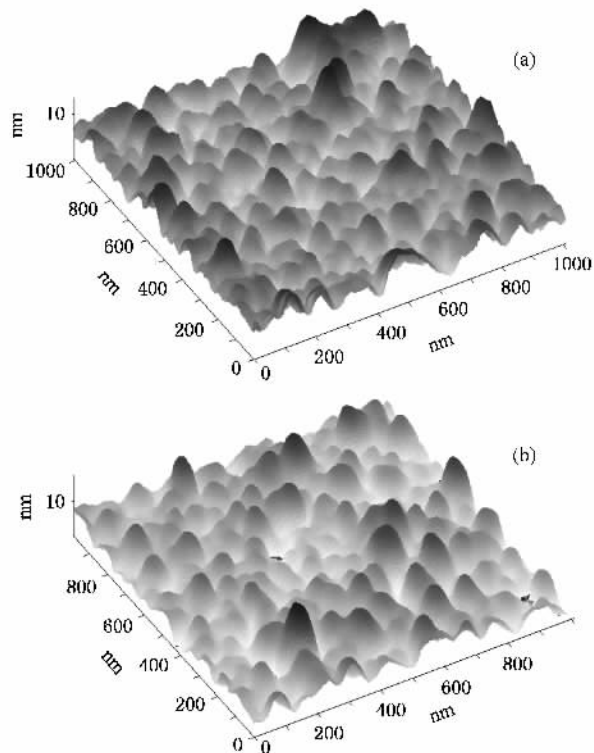


图 1 不同射频功率下沉积 FN-DLC 样品的 AFM 形貌图 (a)50 W (b)200 W

3.2. 薄膜的结构分析

图 2 是不同功率下沉积 FN-DLC 薄膜的 Raman 光谱.可见,它们都显示出了非晶碳材料的两个典型峰值:G 峰(1575 cm^{-1} 处)和 D 峰(1355 cm^{-1} 处),G 峰是石墨状 sp^2C 杂化 C—C 键散射的结果,来源于 sp^2C 键的所有伸缩振动模式(芳香环和烯烃结构),而 D 峰是所有无序碳所共有的特征,它仅源于芳香环式结构的伸缩振动模式^[7].D 峰和 G 峰的强度比与 sp^2C 键的数量和尺寸有关,反映着 sp^2C 和 sp^3C 的比值变化.G 峰的强度明显大于 D 峰,说明薄膜中存在相当比例的 sp^3C 键^[8].我们先前应用 Raman 谱和 AES 谱对 FN-DLC 薄膜的结构进行了详细分析,证明该类薄膜是由 sp^3C 和 sp^2C 混合组成复杂的空间网络结构,它属类金刚石薄膜^[9].并利用谱峰解叠方法,对 Raman 谱进行高斯拟合,得到了各谱线 D/G 两峰的积分强度之比 I_D/I_G .在 50 W, 100 W, 200 W, 300 W 下沉积样品的 sp^2C/sp^3C 值分别为 1.95, 4.84, 5.82, 8.90.可见,随着沉积功率的增大, I_D/I_G 值逐渐增大,意味着薄膜内 sp^2C 键态含量增加.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^[19]。

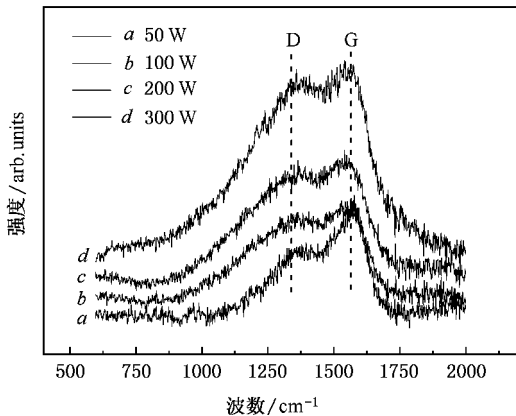


图2 不同功率下沉积样品的 Raman 谱图

图3是不同功率下沉积 FN-DLC 薄膜的 FTIR 谱。由图可见, FN-DLC 薄膜的 FTIR 特征谱主要可分为在 1200 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} 和 3500 cm^{-1} 附近等四个区段, 分别对应 C—F, C=C, C—H 和 O—H 四个基团区。对不同功率下沉积的 FN-DLC 薄膜样品的 FTIR 谱, 应用高斯分峰拟合方法^[19], 可得到各峰对应的化学键在薄膜的相对浓度。同时, 我们还可以通过整个薄膜的吸收带来估计薄膜内 F 和 C 原子的相对浓度, 原子的浓度应用 Beer 公式获得^[10,20]:

$$n_x = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega,$$

其中 n_x 为 x 原子的浓度, A 为常数, $\alpha(\omega)$ 是在频率为 ω 时的吸收系数。

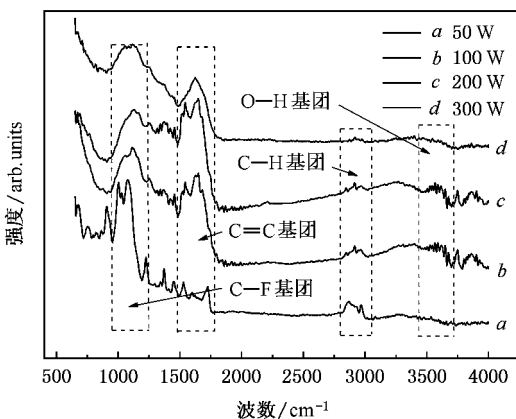


图3 不同功率下沉积 FN-DLC 样品的 FTIR 谱

参考文献 [19] XPS 分析可知, 在 FN-DLC 薄膜的碳氟结合中, CF, C—CF 是其主要键组成, 而 CF_2 键

基团在薄膜中含量较少。当沉积功率增加时, C—CF 基团增加, CF 基团相对减少, 但 CF_2 基团的含量也相应减小, 膜内 F 的浓度降低。C—CF, C—F 和 CF_2 在薄膜中的相对浓度的变化, 也会引起薄膜光学带隙的改变。在结构和化学键的分析和讨论上, 本文这里不再做更深入地分析, 后面的讨论主要引用文献 [19] 的结果。

3.3 薄膜的光吸收特性及光学带隙的确定

由于射频功率的不同使得在沉积过程中真空室内等离子体温度不同, 造成成膜基团的组分发生变化, 导致不同功率下制备的 FN-DLC 薄膜具有不同的结构和 F 浓度, 从而决定了它的不同光吸收特性。图4是用 UV-VIS 光谱仪获得的沉积在石英片上 FN-DLC 薄膜样品 300—800 nm 光吸收特性。可见, 在可见光区域 FN-DLC 薄膜有很好的透过率(大于 90%), 说明该膜在此区域是弱吸收, 但高功率下的样品, 由于膜较厚, 透过率有所下降; 所有样品在紫外光区域其透过率却很低, 说明该膜在此区域具有强吸收特性。

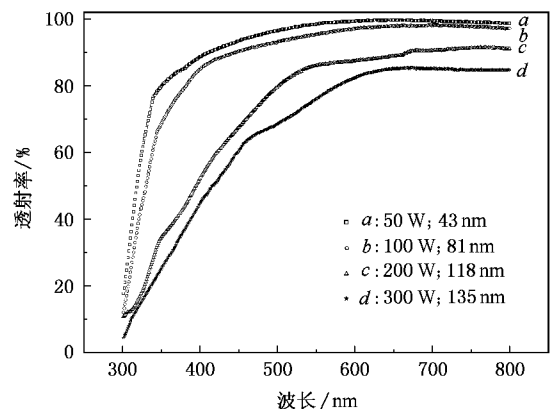


图4 不同功率下沉积 FN-DLC 薄膜 UV-VIS 透射光谱(已标注样品的相应厚度)

根据所得薄膜透射光谱曲线, 按照从透射光谱学计算薄膜光学常数的方法, 可获得各吸收区薄膜的吸收系数 α 。不同功率下沉积样品的吸收系数 α 随光子能量 $h\nu$ 的变化关系, 如图5所示。由图可见, 吸收系数 α 随光子能量 $h\nu$ 基本上呈指数规律变化, 并且低功率下沉积的样品变化大, 而高功率下则较平缓, 我们认为这可能是由于低功率下沉积的薄膜中 F 的浓度相对较高所造成的。

由 Tauc 方程^[21]外推得到薄膜的光学带隙 E_g :

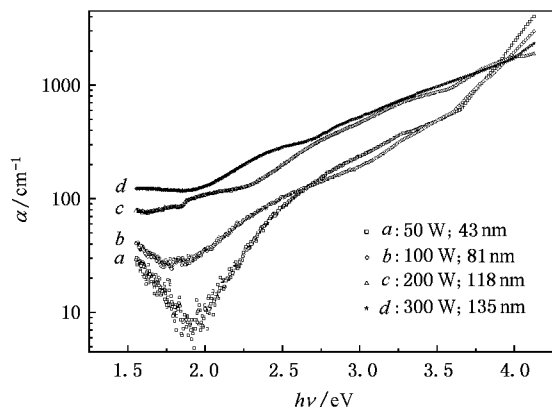


图5 不同功率下沉积 FN-DLC 薄膜吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 的关系曲线

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g),$$

式中 α , $h\nu$ 和 A 分别为吸收系数、光子能量和常数, 这样计算可得不同功率下薄膜样品的光学带隙在 1.89—2.29 eV 如图 6. 可见, 中等功率下沉积的薄膜光学带隙略大, 而低功率和高功率下沉积的薄膜光学带隙较小, 总体上还是随着功率的增加而减小. 这与其他研究者得到的结果十分相似^[22].

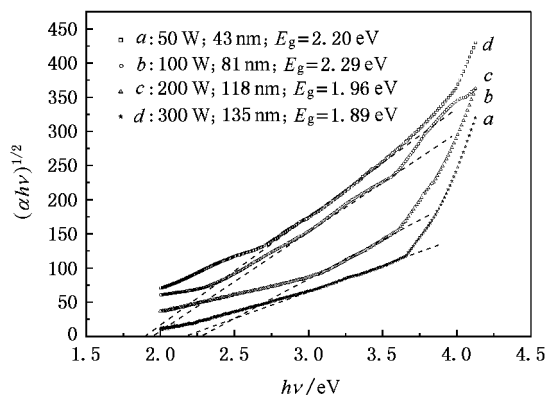


图6 不同功率下沉积 FN-DLC 薄膜 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 关系曲线和光学带隙 E_g 的确定

3.4. 薄膜光学带隙的影响因素

在金刚石薄膜中, sp^3C 比例越大, 光学带隙越大. 因为 sp^3C 结构中的四个价电子形成 σ 键, 而 sp^2C 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, π 态靠近费米能级 E_F , 对薄膜的光学带隙和光学吸收边有极大影响. 所以 sp^2C 的量与排列, 将直接影响薄膜的光学性质. 而 π 态的宽度又依赖于 sp^2C 的含量, 因此由光学带隙大

小可以直接得到薄膜中的 sp^2C 含量的信息. 另一方面, 由于 sp^2C 区分布在 sp^3C 基体中, 所以其 E_g 更依赖于中程有序. Robertson^[23, 24] 认为 E_g 与 sp^2C 的团簇大小成反比, 还与其结构位置有关, 而且计算的缺陷能也随 sp^2C 的团簇尺寸增加而增加, 从而可知, 缺陷能 E_g 的下降而增大. 图 7 是 FN-DLC 薄膜 sp^2C/sp^3C 比值与薄膜的 E_g 及射频功率的变化关系曲线. 可见, 随着薄膜中 sp^2C 结构含量的增加, 薄膜的光学带隙也增加, 达到峰值之后, 又减小, 这与金刚石薄膜稍有不同. 产生这种现象的原因是: 其一, 低功率下沉积的 FN-DLC 薄膜, sp^2C 以 6 原子环形式 (芳香环式) 聚集成类石墨畴结构均匀的镶嵌在 sp^3C 网络中, 在薄膜中所占的比例相对较低, sp^3C 浓度相对较高. 此时, 宽能隙的 sp^3C σ - σ^* 态影响着薄膜的光学带隙^[23]. 当射频功率超过 100 W 时, 随着功率的增加, sp^2C 含量增加, 薄膜逐渐石墨化, 薄膜中 sp^2C 结构尺寸成为较大的团簇, π - π^* 带边态密度增大, 此时, 薄膜的光学带隙由 sp^2C 结构中的 π - π^* 键态决定, 随 sp^2C 结构增加而减小, 与金刚石光学带隙呈现出相同的变化规律. 其二, 薄膜中由于具有强电负性 F 的引入, 改变了 FN-DLC 薄膜内部价带带尾附近带隙中电子态密度分布, 使得薄膜的光学带隙不是单一的由薄膜中内 sp^2C 结构决定.

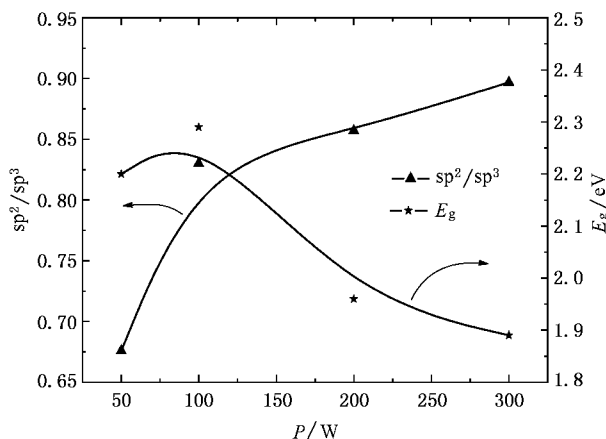


图7 光学带隙、射频功率与 sp^2C 结构的变化关系

由图 3 明显可见, 随着功率的增加, 薄膜中 C=C 基团区吸收峰相对强度加强, 而 C-F 基团区吸收峰相对强度则相对减弱. 因此, 沉积功率的变化引起薄膜内 F, C=C 的相对浓度改变, 导致薄膜光学带隙的变化. 图 8 是薄膜内 F, C=C 的相对浓度、射频功率和光学带隙关系变化曲线. 可见, 薄膜的光学带隙随着膜 F 浓度的降低 (膜内 C=C 的浓度增加) 的

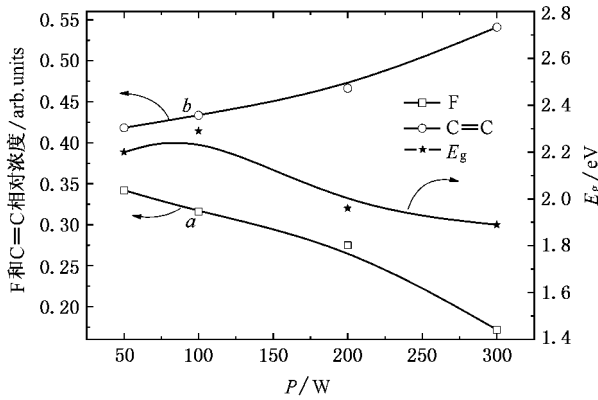


图8 光学带隙、射频功率与F、C=C相对浓度变化关系 (a)
F相对浓度 (b) C=C相对浓度

而减小. 由于在C=C基团区中,C=C双键是由一个 σ 键和一个 π 键(sp^2 C杂化轨道而成键)形成, π 键是由p轨道从侧面重叠形成的,重叠程度比 σ 键从正面重叠要小,所以 π 键不如 σ 键牢固,比较容易断裂.在FN-DLC成膜过程中,我们认为是薄膜先形成C—C或C=C—C等网状结构骨架,然后F再以离子注入的形式结合而成:其一是F直接在C—C键一端的C结合成C—F键(σ 键),或F取代膜中的H形成C—F键,F成为封端原子.其二是F掺入C=C—C网络中,C—F键(486 kJ/mol)取代不牢固的 π 键(264 kJ/mol),由于F是单价原子,当其进入 sp^2 C结构空间网络与C结合时,形成的是C—F键,因此该过程是 σ 键取代了 π 键.这种F注入的结果,薄膜

内 σ 键相对含量增加, π 键的含量相对降低,对薄膜结构来说实际上就是薄膜内 sp^2 C杂化结构的相对减少. σ 键相对含量增加,即 $\sigma-\sigma^*$ 带边态密度增大,光学带隙增大.

由以上分析可见,从薄膜结构和从组分上来分析薄膜的光学带隙影响因素,最后都归结到是由于 $\sigma-\sigma^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 带边态密度在薄膜中相对浓度的改变,从而导致薄膜光学带隙的变化,所以说二者在本质上是一致的^[25].

4. 结 论

以 CF_4 、 CH_4 和 N_2 为源气体,利用RF-PECVD法,在不同功率下制备了FN-DLC薄膜,研究了射频功率对薄膜组分和化学键结构的影响,着重分析了薄膜结构与光学带隙之间的内在关系,并考察了射频功率对薄膜的表面形貌影响.得到了以下结论:1)低功率下沉积的样品,致密均匀,没有大尺寸缺陷,能满足光学薄膜的要求;2)薄膜的光学带隙在结构上与 sp^2 C(σ 键、 π 键)的相对含量有关,组分上与薄膜内F和C=C交联的浓度有关.随着射频功率的增加,膜内 sp^2 C的相对含量增加,即C=C交联的相对浓度增加,F的相对浓度降低,薄膜内 $\sigma-\sigma^*$ 带边态密度减小,而 $\pi-\pi^*$ 带边态密度增大,光学带隙的减小.

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] Teresa O, Chi K C, Kwang M L 2005 *Thin Solid Films* **475** 109
- [3] Huang S, Ning Z Y, Xin Y 2005 *Thin Solid Films* **489** 164
- [4] Durrant S F, Sandra G C C, Bolivar-M L U 1997 *Thin Solid Films* **304** 149
- [5] Jeong W Y, Young H L, Bakhtier F 2000 *Thin Solid Films* **374** 103
- [6] Wang X, Harris H R, Bouldin K 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [7] Oppedisano C, Tagliaferro A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3650
- [8] Yokomici H, Hayashi T, Masuda A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2704
- [9] Jeong W Y, Young H L, Bakhtier F 2003 *Thin Solid Films* **423** 97
- [10] Liu S, Gangopadhyay S, Sreenivas G, Ang S S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13020
- [11] Elmazria O, Bougdira J, Chatei H, Pouques L D 2002 *Thin Solid Films* **374** 27
- [12] 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]
- [13] Kawaguchi M, Choi J, Kato T 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08N108
- [14] Yang S D, Ning Z Y, Huang F, Cheng S H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1321 (in Chinese)[杨慎东、宁兆元、黄峰、程珊华 2002 物理学报 **51** 1321]
- [15] Xin Y, Ning Z Y, Cheng S H, Lu X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 439 (in Chinese)[辛煜、宁兆元、程珊华、陆新华 2002 物理学报 **51** 439]
- [16] Liu X F, Xiao J R, Jian X Z, Wang J B 2004 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **14** 426
- [17] Huang S, Xin Y, Ning Z Y, Cheng S H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2635 (in Chinese)[黄松、辛煜、宁兆元、程珊华 2002 物理学报 **51** 2635]
- [18] Sreenivas G, Ang S S, Brown W D 1994 *J. Electron. Mater.* **23** 569
- [19] Xiao J R, Xu H, Guo A M, Wang H Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1802 (in Chinese)[肖剑荣、徐慧、郭爱敏、王唤友 2007 物理学报 **56** 1802]

- [20] Xin Y , Ning Z Y , Ye Z 2003 *Surf. Coat. Technol.* **173** 172
- [21] Tauc J , Grigorovici R , Vancu A 1966 *Phys. Status Solidi.* **15** 627
- [22] 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]
- [23] Robertson J 1997 *Phil. Mag.* B **76** 335
- [24] Robertson J 2002 *Mat. Sci. Eng.* R **37** 129
- [25] Ye C , Ning Z Y , Cheng S H , Wang X Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2640 (in Chinese) [叶 超、宁兆元、程珊华、王响英 2002 物理学报 **51** 2640]

Study on FN-DLC thin films :(II) effect of radio frequency power on the optical band gap of the thin films

Xiao Jian-Rong^{1,2)†} Xu Hui¹⁾ Guo Ai-Min¹⁾ Wang Huan-You²⁾

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

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

(Received 28 July 2006 ; revised manuscript received 29 August 2006)

Abstract

Nitrogen doped fluorinated diamond-like carbon (FN-DLC) thin films is deposited using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition under different radio-frequency power with CF_4 , CH_4 and N_2 as source gases. Atomic force microscope (AFM) images show that the surface morphology of the films deposited at lower power is compact and uniform. The Raman and FTIR spectra show that the structure and composition of the films change with the radio-frequency power. The ultraviolet-visible (UV-VIS) spectrum shows that UV absorption is very strong in the films , and its optical band gap ranges from 1.89 to 2.29eV. As a result , when the power increases , the sp^2C content increases. That is , the concentration of $\text{C}=\text{C}$ increases and the concentration of F drops. The density of state near band edgz of $\pi-\pi^*$ increases , and the optical band gap becomes narrower.

Keywords : FN-DLC thin films , radio-frequency power , optical band gap

PACC : 8115H , 7865

† E-mail :csu_xiaojianrong@yahoo.com.cn