

含氮氟化类金刚石(FN-DLC)薄膜的研究： (IV)氮掺杂对薄膜结构的影响

肖剑荣^{1,2)†} 徐 慧¹⁾ 王焕友²⁾ 邓超生¹⁾ 李明君¹⁾

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 9 月 22 日收到, 2006 年 10 月 10 日收到修改稿)

不同条件下, 在单晶硅基片上沉积了含氮氟化类金刚石(FN-DLC)薄膜. 原子力显微(AFM)形貌显示, 掺 N 后, 薄膜变得致密均匀. 傅里叶变换吸收红外光谱(FTR)表明, 随着 r ($r = N_2/[N_2 + CF_4 + CH_4]$) 的增大, 薄膜中 C—H 键的逐渐减少, C=N 和 C≡N 键含量逐渐增加. X 射线光电子能谱(XPS)的 C1s 和 N1s 峰拟合结果发现, N 掺入导致在薄膜中出现 β -C₃N₄ 和 α -CN_x ($x = 1, 2, 3$) 成分. Roman 散射谱的 G 峰向高频方向位移和峰值展宽等证明, 随着 r 的增大, 薄膜内 sp² 键态含量增加.

关键词: 氟化类金刚石膜, 键结构, 氮掺杂

PACC: 8115H, 7830L

1. 引 言

氟化类金刚石(F-DLC)薄膜可以用作超大规模集成电路的层间绝缘材料, 近年来备受关注^[1-3]. 但其热稳定性较差, 其物性难以满足层间绝缘材料的后续加工工艺和器件所需的高温工作条件^[4,5]. 在 F-DLC 薄膜微结构中, 有三种杂化轨道(sp¹, sp², sp³)的化学键同时存在, 它们相互交织构成空间共价无序网络^[6]. 掺杂原子进入 F-DLC 薄膜后, 它的结构和物理特性就会有很大变化, 有望解决 F-DLC 薄膜热稳定性问题. Silva 等^[7]报道了氮原子在 DLC 中存在 9 种可能的结合方式, 有 3 种结合方式对薄膜的电学性质有很大贡献. Hammer 和 Ju 等^[8,9]指出, 提高 DLC 薄膜的掺氮浓度将会导致在类金刚石成分中出现 α -CN_x 成分. Franceschini^[10]研究发现, 在 DLC 薄膜中掺氮降低了薄膜的内应力是由于 sp³ 键氮替代了 DLC 薄膜中的 sp² 键碳所致. Amaratunga 等^[11]研究发现, 在 DLC 膜中掺入氮元素将进一步拓展 DLC 薄膜在力学和场致发射光电子学方面的应用.

掺氮对非晶碳膜中 C 键结构的影响, 以及 N 与 C 之间的键合, 是两个比较复杂的问题, 前者决定了

掺氮对其性质的影响, 后者则是探索合成 β -C₃N₄ 有效途径. 针对在 DLC 薄膜中掺氮后其结构和性质的变化以及它们之间的关系众说纷纭, 且在 F-DLC 薄膜中掺氮所引起其结构的变化在国内外还少见报道. 为此, 本文重点研究了掺氮前后 F-DLC 薄膜的结构变化, 及结构变化对薄膜稳定性的影响.

2. 实 验

本文使用的射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)实验设备在文献[12]已作了详细介绍. 采用 CH₄, CF₄ 和 N₂ 为源气体, Ar 为工作气体, 气体的总流量为 50 sccm, Ar 保持 5 sccm 不变, CH₄ 和 CF₄ 的流量比保持不变. 不同实验条件下, 改变气体流量比 r ($r = N_2/[N_2 + CH_4 + CF_4]$), 沉积气压在 5.5 Pa 左右. 基片采用单晶硅(100)面, 基片依次浸泡在丙酮、酒精和去离子水中用超声波清洗 10 min, 除去表面的有机污染和天然氧化层. 清洗后, 立即用烘箱烘干, 放入真空室中, 尽量减少尘埃污染. 实验中, 沉积功率和沉积温度分别为 200 W, 100℃, 气体流量比 r 在 0.1—0.75 之间选取. 每次实验本底压强不低于 1.0×10^{-3} Pa. 沉积前, 在 Ar 环境中先用 100 W 的功

† 通讯联系人. E-mail: csu_xiaojianrong@yahoo.com.cn

率轰击基片表面 10 min,进一步清洁其表面。

薄膜表面组分用 Microlab 310-F 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪测量;用 Dilor LabRam-INFINITY 型 Raman 光谱仪测试了样品的散射光谱;用 NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对薄膜的化学键结构进行了分析;用 SOLVER P47 型原子力显微镜(AFM)观测了薄膜的表面形貌。

3. 实验结果与讨论

3.1. 掺氮前后薄膜 FTIR 分析

图 1 给出了不同 r 下沉积的 F-DLC 薄膜的 FTIR 谱。可见,掺氮后,薄膜的谱图发生了变化:1) $950\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 处对应的 CF_x ($x=1, 2, 3$) 基团区的振动中心整体向小波数(高频)方向移动,这是由于薄膜中具有强负电性的 F 含量减少所致^[13],结合后面的 XPS 分析,我们认为这还可能是由于 N 的掺入,在薄膜中形成了 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 氮化碳结构产生了一定的影响。2) 在 1250 cm^{-1} (对应于 $\text{C}=\text{N}$ 键) 2200 cm^{-1} (对应于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键) 处出现了明显的吸收峰,表明氮元素有效地掺入到 F-DLC 薄膜中,与 C 原子结合成键^[14]。 CNH 键(1600 cm^{-1})的吸收峰,由于处在红外谱中 $\text{C}=\text{C}$ 基团区,而膜中 $\text{C}=\text{C}$ 基团含量较高,因此在强耦合峰之中难以辨别。3) 光谱中 $2859\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}-\text{H}$ 键吸收峰(2870 cm^{-1} 对应 $\text{Sp}^3\text{-CH}_3$, 2920 cm^{-1} 对应 $\text{Sp}^3\text{-CH}_2$, 2956 cm^{-1} 对应 $\text{Sp}^2\text{-CH}_2$) 逐渐减弱,表明随着 r 的增加, $\text{C}-\text{H}$ 键含量减少。掺氮后对 F-DLC 薄膜的结构产生如此的影响,是由于随源气体中 N_2 流量的增加, CF_4 流量降低,空间 CF_4 裂解产生的 F 原子减少, F 原子与 C 原子之间的耦合减弱,薄膜中 F 含量降低,而 F 是抑制薄膜交联结构生成的封端原子(易形成 CF_x 链式结构)因此薄膜的交联结构增多,从而提高了薄膜的热稳定性。有研究者^[15]认为 F-DLC 薄膜的介电常数取决于膜中的 F/C 比值和 C, F 的结合状态,在 CF , CF_2 和 CF_3 这 3 种键合方式中, CF 基团为不对称直线型分子,极性较强; CF_2 基团的两个 $\text{C}-\text{F}$ 键因偶极矩方向不同,其矢量和较小,不能形成较大的吸电子能力,极性较弱;而 CF_3 基团中 3 个 $\text{C}-\text{F}$ 键的偶极矩矢量和较大,吸电子能力大于单个 $\text{C}-\text{F}$ 键的吸电子能力,极性最强,但 CF_3 基团在薄膜中的含量不多。 CF_x 振动中心整体向低波数方向移动表明 F

含量降低,同时 $\text{C}-\text{N}$ 键的极性要弱于 $\text{C}-\text{F}$ 键,导致薄膜掺杂后介电常数上升。

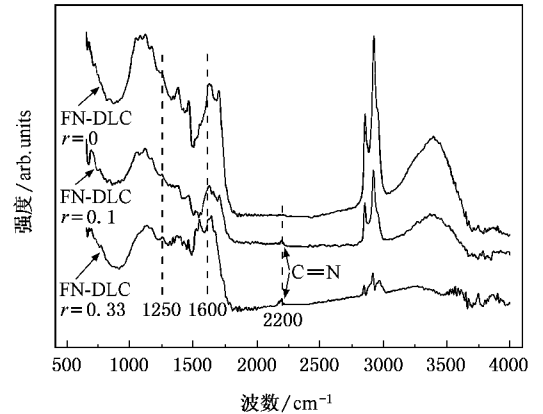


图 1 掺氮前后薄膜 FTIR 谱的变化

3.2. 薄膜的 XPS 分析

薄膜典型的 XPS 图谱明显出现四个峰: $\text{C}1s$ (287.5 eV), $\text{N}1s$ (401.3 eV), $\text{O}1s$ (534.2 eV) 和 $\text{F}1s$ (698.2 eV), 如图 2. $\text{C}1s$ 比标准能级(标准为 297.69 eV) 向低能级有所偏移,有学者认为, $\text{C}1s$ 峰的移动是因为 sp^3 和 sp^2 含量不同引起的,向低能级偏移是薄膜内存在的芳香结构(纯石墨)导致^[16]. 样品中出现了 $\text{O}1s$ 峰,是由于薄膜在测试前表面被空气氧化,或是真空中背景大气所致. 气体流量比 r 为 0, 0.1 及 0.33 沉积薄膜的 $\text{C}1s$ 峰,如图 3. 为了调查 $\text{C}1s$ 峰的化学键构成,用高斯拟合进行分峰处理. 表 1 给出了 $\text{C}1s$ 分峰拟合结果. 掺 N 前后 F-DLC 薄膜的 $\text{C}1s$ 峰均解叠为了 3 个峰,分别对应^[17]: $\text{C}-\text{CF}$, CF , CF_2 . 可见,由于 N 的掺入,其峰位向低能方向发生了微小的偏移,并且随着 N 的含量增加偏移得越

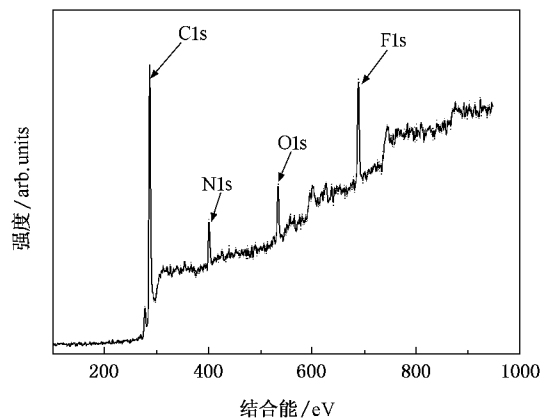
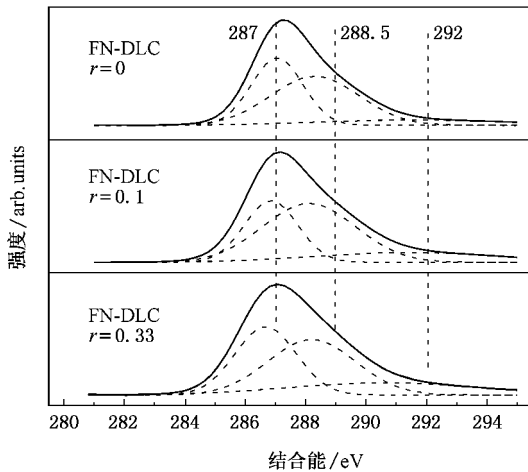


图 2 FN-DLC 薄膜典型的 XPS 谱

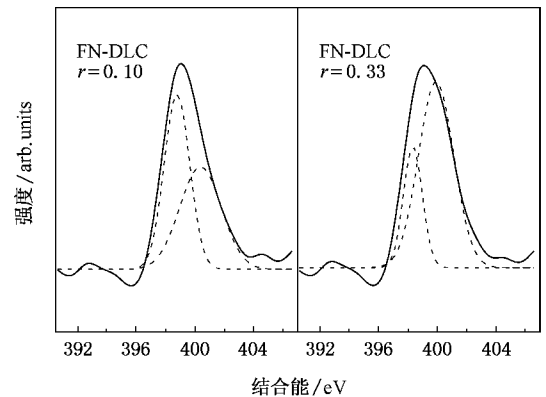
图3 掺N前后薄膜XPS谱C_{1s}峰高斯拟合

多.同时,根据各拟合峰面积,计算了C—CF,CF,CF₂基团在薄膜中的百分比含量.发现,薄膜由C—CF,CF,CF₂基团共存,但以C—CF,CF基团为主.掺N后,CF₂基团所占百分比含量有了较大的提高,这说明掺N后的薄膜较易形成CF₂基团,C—CF,CF基团百分含量的减少,使得薄膜的极性减弱.这是薄膜介电常数上升的原因.这个结果也是与FTIR结果符合的.但C—CF,CF基团仍然占C_{1s}峰百分比的大多数,因此薄膜的介电常数并不会上升太多.类似地,对相应的N_{1s}峰也进行了高斯拟合,如图4.对于N_{1s}谱峰的分解,不同的研究小组得到的峰位和对峰的来源的解释不尽相同.Marton等^[18]根据N在不同有机物中与C的结合能,认为398.4 eV对应的是C₆H₁₂N₄的能量,即如β-C₃N₄中N与sp³C的键合,399.1 eV峰来自N≡N键,400.1 eV和402 eV峰位则分别来自C₂H₅N₄的能量(即N与sp²C键合的能量)和N—O的键合.Valentini指出^[19],随掺N的增多,在室温下沉积的薄膜N-sp³C和N-sp²C的比例几乎保持不变,但在400℃下沉积的薄膜其N-sp³C和N-sp²C的比例单调下降.我们从N_{1s}谱峰拟合结果发现,薄膜随着r的增加,N-sp³C和N-sp²C比例下降,说明薄膜随N源气体的增加,N在薄膜中的成键方式更倾向于N-sp²C.因此,N_{1s}的最佳拟合结果是两个峰398.4和400.1 eV.综上所述并参照文献^[20],薄膜的C_{1s}峰在286.9和288.2 eV位置的两个峰反映了C与N的两种不同的键合态.288.2 eV和398.4 eV位置的峰可被看成是一对:C¹—N¹,它们是掺氮类金刚石薄膜中的一相,对应于β-C₃N₄结构中的C—N键.286.9 eV和400.1 eV位置的峰被看成

是另一对:C²—N²,它们是掺氮类金刚石薄膜中的另一相,对应于a-CN_x(x=1,2,3).

表1 掺N前后薄膜XPS谱C_{1s}峰高斯拟合结果数据

r = 1			r = 0.1			r = 0.33		
中心	峰面积	百分比/%	中心	峰面积	百分比/%	中心	峰面积	百分比/%
287.1	21619	39.28	286.9	16421	31.15	286.7	19492	36.79
288.3	26964	49.00	288.1	27270	51.72	288.2	22654	42.75
291.7	6451	11.72	291.4	9033	17.13	290.7	10840	20.46

图4 不同r下沉积的FN-DLC薄膜的N_{1s}峰及高斯拟合

3.3. 薄膜的 Raman 光谱分析

在非晶碳材料中,sp³C的4个价电子形成σ键,sp²C的3个价电子形成σ键,第4个价电子则在π轨道上,形成了π键.σ键是短程的,只能由相邻的两个原子构成,所以非晶材料中由σ键形成的能带与材料中的短程序有关.π键既可以由相邻的两个sp²C原子构成(如烯烃),也可以由链状聚合(如聚合物)或紧密聚合(如稠环芳香分子)的多个sp²C原子构成,它是一个弱键,通常位于费米能级(E_F)附近,并使带隙变窄.对于FN-DLC薄膜,其原子结构应是π和σ键的混合网络.在Huckel模型中,多个sp²C原子构成的π电子态(大π键)是一种共轭体系.由于π电子的退局域,π键系统的带隙由原子网络的中程序决定.随着π键体系中C原子数目的增加,体系的总体能量会降低,同时π电子态的带隙变窄^[21].不同r下薄膜的Raman光谱,如图5.可见,它们都显示出了非晶碳材料的两个典型峰值:G峰和D峰.G峰是石墨状sp²C杂化C—C键散射的结果,来源于sp²C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

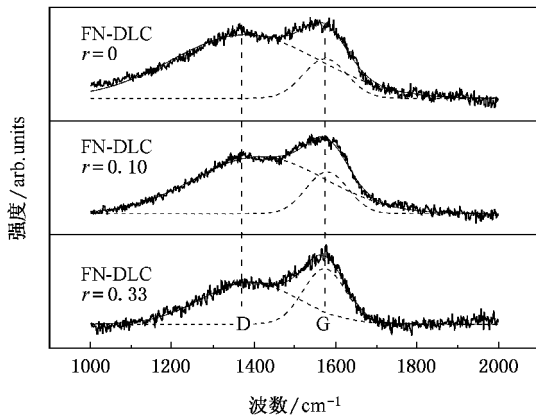


图5 掺N前后薄膜的Raman谱及高斯拟合

于芳香环式结构的伸缩振动模式。D峰和G峰的强度比与 sp^2 C键的数量和尺寸有关,反映着 sp^2 C和 sp^3 C的比值变化。D峰的强度明显大于G峰,说明薄膜中存在相当比例的 sp^2 C键。对谱线进行高斯拟合,得到了各谱线D峰和G峰的峰位 ω_D 、 ω_G ,带宽 Γ_D 、 Γ_G ,两峰的积分强度之比 I_D/I_G ,具体结果见表2。可见,掺氮后,D峰的峰位随氮源气体流量比的变化而变化,峰宽增加了很多。G峰的峰位随着 r 的增加逐渐向小波数方向移动, I_D/I_G 值逐渐增大,都意味着薄膜内 sp^2 C键态含量增加,即 sp^2/sp^3 比值增大^[22]。也就是说,随着掺氮量的增加,薄膜内芳香环式结构比例上升,链式(烷烃)结构比例下降,薄膜趋向于石墨化。石墨是热力学稳定相,即薄膜的热稳定性会得到提高。这是由于氮的掺入,稳定了薄膜中的 sp^2 C成分,并使部分 sp^3 C键向 sp^2 C键发生了转化。因此,我们可以认为掺氮后薄膜的热稳定性由于其芳香环式结构比例上升而提高,这正好解释了其他研究者的实验结果^[23]。

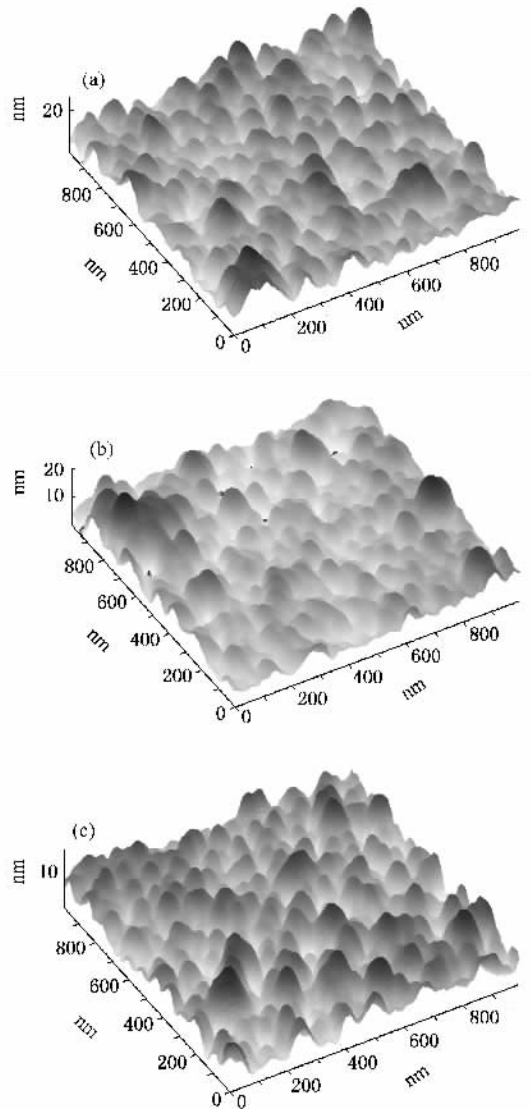
表2 不同氮源流量比下薄膜的Raman光谱及高斯拟合结果

r	ω_D /cm ⁻¹	ω_G /cm ⁻¹	Γ_D /cm ⁻¹	Γ_G /cm ⁻¹	I_D/I_G
0	1389	1572	235.5	101.7	1.72
0.10	1392	1579	320.4	102.1	4.28
0.33	1378	1575	359.1	105.9	5.38

3.4. 薄膜的AFM分析

掺氮前后F-DLC膜 $1.0\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ 范围内AFM表面形貌,如图6所示。可见,F-DLC膜是由尺度在80—150 nm范围内的非晶碳颗粒堆积而成,在

观察范围内,薄膜表面均匀致密,如图6(a)。掺氮后,薄膜表面更加均匀平整,突出颗粒的颗粒密度减少,颗粒尺度减小,最高峰值由23.81 nm减小到17.45 nm,均方粗糙度由2.152 nm减小到1.863 nm,见图6(a)和(c)。结合FTIR,XPS和Raman分析结果,在 r 时,均匀分布的纳米颗粒是由非晶结构碳氟和碳氢组成,它们构成了相互交织的非晶网络结构,虽然颗粒尺度较为均匀,但由于F和H作为网络结构中的封端原子,增加了颗粒与颗粒之间的缝隙和孔洞。同时,由于碳氢原子半径相差较大,一定量C—H键存在,使得 sp^2 C键和 sp^3 C键发生畸变,导致薄膜具有较大的内应力。薄膜中颗粒间存在的缝

图6 掺N前后薄膜的AFM形貌图 (a) $r=0$ (b) $r=0.1$ (c) $r=0.33$

隙和孔洞促使薄膜内应力的积聚,使得薄膜出现突起和甚至产生裂痕^[24]. 掺氮后,由非晶氮化碳颗粒取代了部分碳氢交织而成的致密共价网络,在 sp^2 C 和 sp^3 C 碳键形成的非晶薄膜,由于氮碳原子尺度相近,C—N 键所引起的晶格畸变比 C—H 键要小得多,降低薄膜的内应力,从而提高了薄膜的附着力,使得薄膜中掺 N 后更加致密均匀,稳定性提高.

4. 结 论

使用 RF-PECVD 法在单晶硅基片上沉积了 FN-

DLC 薄膜,研究发现:

1. FTIR 谱表明,随着 r 的增大薄膜中 C—H 键的逐渐减少,C=N 键、C≡N 键逐渐增加;
2. 由 XPS 谱拟合结果得到,由于 N 掺入,在薄膜中出现 β - C_3N_4 和 α - CN_x 结构;
3. Raman 谱证明,随着 r 的增大薄膜内 sp^2 键态含量增加;
4. AFM 显微形貌显示,掺 N 后,薄膜表面更加致密均匀,内应力减小,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悉心指导.

- [1] Wang X , Harris H R , Bouldin K , Temkin H , Gangopadhyay S 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [2] 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]
- [3] 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]
- [4] Endo K , Tatsumi T 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2864
- [5] Yokomichi H , Hayashi T , Masuda A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2704
- [6] Angus J C , Jansen F 1988 *J. Vac. Sci. Technol.* **6** 1778
- [7] Silva S R P , Robertson J , Amaratunga G A J 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 2626
- [8] Hammer P , Victoria N M , Alvarez F 1998 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 2941
- [9] Ju J H , Xia Y B 2000 *Chinese Phys. Soc.* **49** 2310
- [10] Franceschini D F , Achete C A , Freir F L 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 3229
- [11] Amaratunga G A J , Silva S R P 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2529
- [12] Liu X F , Xiao J R , Jian X Z , Wang J B 2004 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **14** 426
- [13] Yi J W , Lee Y H , Farouk B 2003 *Thin Solid Films* **423** 97
- [14] Sanchez C M T , Maia da Costa M E H , Zamora R R M , Prioli R 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1366
- [15] Ning Z Y , Cheng S H , Ye C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 (in Chinese) [宁兆元、程珊华、叶 超 2001 物理学报 **50** 566]
- [16] Marra D C , Aydil E S 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 2508
- [17] Xiao J R , Xu H , Guo A M , Wang H Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1802 , 1809 (in Chinese) [肖剑荣、徐 慧、郭爱敏、王焕友 2007 物理学报 **56** 1802 , 1809]
- [18] Marton D , Boyd K J , Al-Bayati A H *et al* 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 13053
- [19] Valentini L , Kenny J M , Montecali R M 2003 *Materials Science in Semiconductor Processing* **5** 271
- [20] Wu Z , Yu Y , Liu X 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1291
- [21] Groult H , Nakajima T , Kumagai N 1999 *Electrochimica Acta* **44** 3521
- [22] Ferrari A C , Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [23] Yi J W , Lee Y H , Farouk B 2000 *Thin Solid Films* **374** 103
- [24] Ju J H , Xia Y B , Zhang W L , Wang L J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2310 (in Chinese) [居建华、夏义本、张伟丽、王林军 2000 物理学报 **49** 2310]

Study on FN-DLC thin films :(IV) effect of nitrogen doping on structural properties of films

Xiao Jian-Rong^{1)†} Xu Hui¹⁾ Wang Huan-You¹⁾ Deng Chao-Sheng¹⁾ Li Ming-Jun¹⁾

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 22 September 2006 ; revised manuscript received 10 October 2006)

Abstract

Nitrogen doped fluorinated diamond-like carbon (FN-DLC) films were deposited on p-type silicon wafers under different deposition conditions . Fourier transform infrared absorption spectrometry (FTIR) shows that the number of C—H bonds decreases with increasing r ($r = N_2 [N_2 + CF_4 + CH_4]$), but those of C=N , C≡N bonds increase gradually . Gaussian fit results of C1s and N1s in X-ray photoelectron spectra (XPS) show that the β -C₃N₄ and a-CN_x ($x = 1, 2, 3$) structures have formed in the films . The G band widening and the peak shift to the low wave-number in Raman spectra show that doping of N₂ increases the fraction of sp² . Atomic force microscopy (AFM) reveals that the surface morphology of the films becomes smooth due to doping of nitrogen .

Keywords : fluorinated diamond-like carbon films , bond structure , nitrogen doping

PACC : 8115H , 7830L

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