

GeC 薄膜的射频磁控反应溅射制备及性质*

李阳平[†] 刘正堂 刘文婷 闫峰 陈静

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

(2007 年 11 月 20 日收到, 2008 年 2 月 3 日收到修改稿)

用射频磁控反应溅射法在 ZnS 衬底上制备了 GeC 薄膜, 研究了工艺参数对 Ge 靶溅射及 GeC 薄膜红外透射性能的影响. 衬底温度较低时 GeC 薄膜中含有 H, 形成了 CH_2 , CH_3 , Ge-CH_3 等, 使薄膜产生红外吸收, 随衬底温度升高, 薄膜红外吸收明显减小. 靶基距、射频功率、Ar : CH_4 气体流量比、总气压对靶面中毒及溅射影响较大, 但对 GeC 薄膜红外吸收影响较小. 靶面中毒严重时, 所制备无氢 GeC 薄膜附着性能差, 随靶中毒减弱薄膜附着性能变好. 优化工艺后, 在 ZnS 衬底上制备了附着性能良好的无氢 GeC 薄膜, 其折射率约为 1.78, 薄膜中 C 的含量比 Ge 的大, 二者主要形成了 C—Ge 键. 所制备的 GeC/GaP 红外增透保护膜系对 ZnS 衬底有良好的增透效果.

关键词: GeC 薄膜, 红外透射光谱, 射频磁控溅射, XPS

PACC: 7820, 8115

1. 引 言

高速红外窗口/头罩在恶劣条件下会受到风沙雨蚀等侵袭, 因而要求其材料具有大的硬度和杨氏模量. 但可用作长波红外 (LWIR, 8—12 μm) 窗口/头罩的材料很有限, 主要有 Ge, GaAs, GaP, ZnS, ZnSe 等. 综合考虑红外透射性能和力学性能, ZnS 是目前用作高速 LWIR 窗口/头罩的最佳材料之一. 然而 ZnS 的硬度和杨氏模量较低, 不能有效抵抗风沙雨蚀. 在 ZnS 表面制备红外增透保护膜是提高其透射性能和耐久性的有效方法. 可用于 LWIR 的增透保护膜材料主要有 DLC(类金刚石), BP, GaP, GeC 等. GeC 是 Ge 和 C 的固溶体, 由于 Ge 和 C 原子半径差别较大, 所以不能形成稳定的化合物^[1], 但二者可以任意比例互溶, 且随 Ge 的含量从 0(纯 C)到 100%(纯 Ge)变化, GeC 薄膜的折射率可在 1.7—4.0 之间变化. 因此可通过调节 Ge : C 含量比来制备可变折射率的 GeC 薄膜^[2]. GeC 薄膜可用反应溅射法、等离子体辅助化学气相沉积法及共溅射法制备^[2-6]. 但所制备薄膜通常含有 H, 且折射率较高, 一般是与低折射率薄膜(如 DLC 膜)结合用作红外增透保护膜系. 另外 GeC 薄膜中的 C—H 键在红外

波段能引起吸收, 对 GeC 薄膜的红外透射性能会产生不利影响. 黄宁康等最近用中频磁控反应溅射法在 Si 衬底上制备了 GeC 薄膜, 对其成分进行了系统研究, 但未见报道其红外光学性质^[7].

本文采用射频磁控反应溅射法在 ZnS 衬底上制备 GeC 薄膜, 研究了工艺参数对 Ge 靶溅射及 GeC 薄膜红外透射性能的影响, 定性分析了薄膜的附着性能, 通过工艺优化制备出了无氢、低折射率的 GeC 薄膜, 并与高折射率薄膜 GaP(折射率为 2.9)结合在 ZnS 衬底上制备出了 GeC/GaP 红外增透保护膜系.

2. 实 验

用射频磁控反应溅射法制备 GeC 薄膜, 把 $\phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 双面抛光的熟压 ZnS 圆片作为衬底, $\phi 100 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的单晶 Ge 圆片作为靶材, 纯度为 99.99% 的 Ar 和 CH_4 分别作为工作气体和反应气体. ZnS 衬底先用丙酮浸泡、擦拭以去除抛光液及有机污染物, 然后用去离子水冲洗, 最后用酒精擦拭, 吹干后放在真空室内的样品托中. 真空室的背景真空度抽到小于 $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后, 由两路独立控制的气体流量计充入一定流量的 Ar 和 CH_4 , 并通过控制闸板阀开启的大小把总压强控制在要求的值. 衬底

* 国家航空科学基金(批准号 D4G53043)资助的课题.

[†] E-mail: lyp6@163.com

背面用电热丝加热且自动控制在设定的温度.镀膜前对靶进行预溅射以除去表面污染物,然后旋开衬底挡板开始镀膜.

用 Nicolet 60 SXR 傅里叶变换红外光谱仪测量试样的红外透射光谱,用剥离法对薄膜的附着性能进行定性分析,用 PHI-5400 X 射线光电子能谱仪分析无氢低折射率 GeC 薄膜的成分及其原子结合状态.

3. 结果及讨论

3.1. 工艺参数对 Ge 靶溅射及 GeC 薄膜红外透射性能的影响

用射频磁控反应溅射法制备 GeC 薄膜,反应气体 CH_4 也可以在 Ge 靶表面发生反应或沉积,使靶面生成一层 GeC 薄膜或石墨,即发生靶面中毒现象.这一方面会使 Ge 靶的溅射从“金属模式”转变为“化合物模式”,从而使溅射速率减小;而另一方面 Ar^+ 轰击使 Ge 靶表面生成的 GeC 薄膜或沉积的石墨膜被溅射掉,从而减弱靶面中毒.溅射和中毒是两个互相竞争的过程,对 GeC 薄膜的沉积及其性能会产生很大的影响.当二者达到平衡时将在靶面形成稳定的中毒区域和溅射区域(未中毒区域).溅射区域的大小代表了靶材溅射的剧烈程度,与射频功率、靶基距、气体流量比、总气压等工艺参数有着密切的关系.图 1 是 Ge 靶表面的中毒和溅射区域示意图.

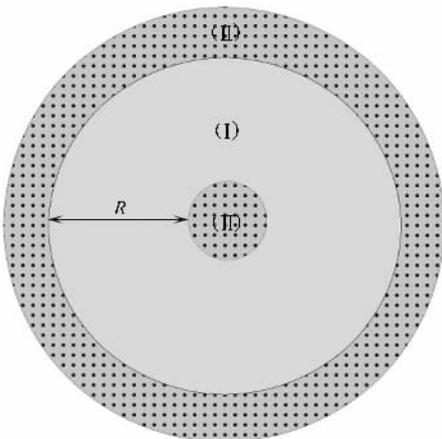


图 1 Ge 靶表面溅射和中毒区域示意图 (I) 区为溅射区域, (II) 区为中毒区域, R 为溅射环半径

图 2 是不同靶基距条件下 ZnS 衬底上制备 GeC 薄膜后的红外透射率曲线.可以看出,在波数 3000 cm^{-1} 附近的特征区及 $2000\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$ 的指纹

区有着强烈的吸收.表 1 是对图 2 中的红外吸收峰的简单分析.其中吸收峰 7 是由 Ge—CH_3 基团中的 C—H 键的弯曲振动引起^[8],而其余吸收峰与 $\alpha\text{-C:H}$ 膜中的相似^[9].这表明所制备的 GeC 薄膜中存在着 sp^3 和 sp^2 杂化 C 以及 C—Ge 键, H 原子主要和 C 原子结合.当靶基距为 60 mm 时,Ge 靶表面自偏压为 80 V ,溅射环半径 R 为 27.42 mm ;当靶基距为 30 mm 时,Ge 靶表面自偏压为 65 V ,溅射环半径 R 为 16 mm .通过改变射频功率、 $\text{Ar}:\text{CH}_4$ 气体流量比和总气压,我们分别在 60 mm 和 30 mm 靶基距下做了多组对比实验,均发现当靶基距为 60 mm 时 Ge 靶溅射比较剧烈. Ge 靶溅射剧烈会使 GeC 薄膜中 Ge 含量较大,而 C 和 H 的相对含量较少,所以曲线 a 中 3000 cm^{-1} 附近特征区的吸收比 b 中的弱,而 a 中 Ge—CH_3 的吸收峰有所增强.由于在二极辉光放电中两电极板间形成电容,极板间距改变会引起放电特性的改变,从而对辉光放电及靶材溅射产生影响,所以在不同极板间距下需要重新调整其他工艺参数才能得到相同特性的辉光放电.因此我们在镀膜时把极板间距设为固定值 60 mm .

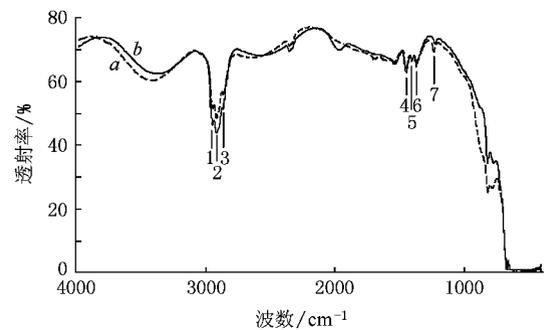


图 2 不同靶基距条件下 ZnS 衬底上镀 GeC 薄膜后的红外透射率曲线(工艺参数为:靶基距 60 mm (曲线 a), 30 mm (曲线 b),射频功率 40 W ;总气压 0.4 Pa ; $\text{Ar}:\text{CH}_4$ 气体流量比 $5:2$;衬底温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$)

表 1 图 2 中红外吸收峰分析(v_{as} 为非对称伸缩振动; v_{s} 为对称伸缩振动; δ 为弯曲振动)

吸收峰	波数/ cm^{-1}	吸收基团	振动类型
1	2954	CH_3	$v_{\text{as}}\text{ CH}_3$
2	2923	CH_2	$v_{\text{as}}\text{ CH}_2$
3	2870	CH_3	$v_{\text{s}}\text{ CH}_3$
4	1453	CH_2	$\delta\text{ CH}_2$
5	1408	—CO—CH_2	$\delta\text{ CH}_2$
6	1375	CH_3	$\delta\text{ CH}_3$
7	1230	Ge—CH_3	$\delta\text{ CH}_3$

图 3 是不同射频功率条件下 ZnS 衬底上制备 GeC 薄膜后的红外透射率曲线.可以看出,随射频功率增大 Ge—CH₃ 引起的吸收峰 7 有所增强,而其余吸收峰减弱.通过测量靶面溅射环半径 R 可得当射频功率为 80 W,60 W,40 W 时分别对应 30.16 mm,9.38 mm,~0 mm,即靶面几乎全都中毒.因此可知,随射频功率增大 Ge 靶的溅射增强,从而使 GeC 薄膜中 Ge 的相对含量增多,C 和 H 的相对含量减少,所以薄膜中 C—H 键的含量减少,但 Ge—CH₃ 原子团的相对含量却增加.因此,随射频功率增大吸收峰 7 增强,而其余吸收峰减弱.

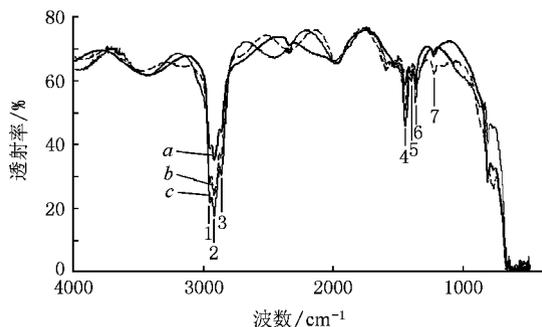


图 3 不同射频功率条件下 ZnS 衬底上镀 GeC 薄膜后的红外透射率曲线(工艺参数为:射频功率 80 W(曲线 a),60 W(曲线 b),40 W(曲线 c);靶基距 60 mm;总气压 0.4 Pa;Ar:CH₄ 气体流量比 5:4;衬底温度 280 °C)

图 4 是不同 Ar:CH₄ 气体流量比条件下 ZnS 衬底上镀 GeC 薄膜后的红外透射率曲线.可以看出,随 CH₄ 相对流量增大 GeC 薄膜的红外吸收峰 1—6 增强,而 Ge—CH₃ 引起的吸收峰 7 有所减弱.当 CH₄ 相对流量增大时真空室内 CH₄ 的分压增大,Ar 的分压减小,这一方面使 GeC 薄膜中 C 和 H 的含量增大;另一方面又使 Ge 靶的溅射减弱,这一点可以从 Ge 靶表面溅射环半径 R 的变化看出:当 Ar:CH₄ 气体流量比为 5:2.5,5:3,5:4 时, R 分别对应 18.25 mm,11.1 mm,9.38 mm,从而使 GeC 薄膜中 Ge 的含量减小.因此 GeC 薄膜的红外吸收随 CH₄ 相对流量增大而增强,而吸收峰 7 却减弱.

图 5 是不同总气压条件下 ZnS 衬底上镀 GeC 薄膜后的红外透射率曲线.可以看出,三种不同总气压条件下薄膜的吸收都比较小,且三者的吸收几乎没有区别.当总气压为 0.6 Pa 时靶面溅射环半径为 17 mm,总气压为 0.7 Pa 时靶面溅射环半径为 14.59 mm,当总气压为 0.8 Pa 时靶面溅射环半径为

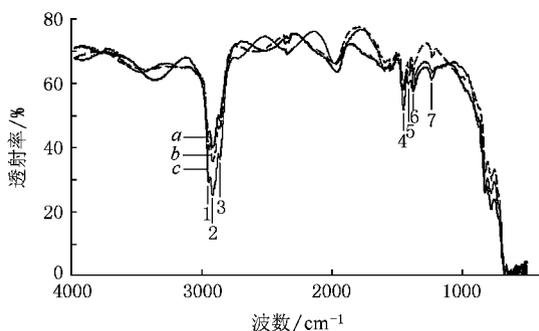


图 4 不同 Ar:CH₄ 气体流量条件下 ZnS 衬底上镀 GeC 薄膜后的红外透射率曲线(工艺参数为:Ar:CH₄ 气体流量比 5:2.5(曲线 a),5:3(曲线 b),5:4(曲线 c);射频功率 60 W;靶基距 60 mm;总气压 0.4 Pa;衬底温度 280 °C)

13 mm,这说明当总气压较小时靶面中毒减小,靶材溅射有所增强.

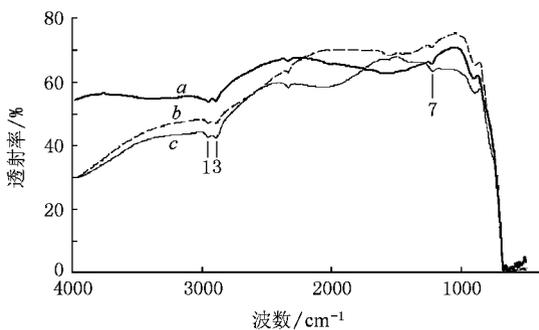


图 5 不同总气压条件下 ZnS 衬底上镀 GeC 薄膜后的红外透射率曲线(工艺参数为:总气压 0.6 Pa(曲线 a),0.7 Pa(曲线 b),0.8 Pa(曲线 c);射频功率 60 W;靶基距 60 mm;Ar:CH₄ 气体流量比 5:4;衬底温度 390 °C)

比较图 2,3,4,5 可以发现,图 5 中的 GeC 薄膜吸收很小.从以上分析可知,靶基距、射频功率、Ar:CH₄ 气体流量比以及总气压对 GeC 薄膜的红外吸收能产生一定的影响,但不能从根本上降低 GeC 薄膜的红外吸收.因此,图 5 中的 GeC 薄膜吸收很小主要是由于衬底温度升高所引起的.所以,在各工艺参数中,衬底温度对 GeC 薄膜的吸收影响最大,其余的工艺参数对 GeC 薄膜的吸收有一定的影响,但影响不太大.随衬底温度变化,靶材表面溅射环半径几乎没有变化.GeC 薄膜的吸收随衬底温度升高而减小,主要是由于反应气体 CH₄ 在辉光放电中只部分分解为 CH_x(1 ≤ x < 4)和 H,到达衬底的 CH₄ 和 CH_x 随衬底温度升高而分解为 C 和 H,并且把 H 释放掉.

3.2. GeC 薄膜的附着性能

薄膜在衬底上的附着性能是评价薄膜质量很重要的指标,它直接影响到薄膜的使用性能.从 3.1 节可知,衬底温度对 GeC 薄膜中的 H 含量有显著影响,且在 390℃ 下制备的薄膜仍有较小的红外吸收峰,因此我们把衬底温度升高为 405℃ 制备了 GeC 薄膜,发现所制备薄膜几乎没有 C—H 键所引起的红外吸收峰.在此,对 405℃ 条件下制备的 GeC 薄膜的附着性能进行了定性测试,表 2 是测试结果.可以看出,当 CH₄ 相对流量或总气压较大,靶面中毒较严重(溅射环半径 R 较小)时,所制备 GeC 薄膜附着性能差,用脱脂棉蘸酒精擦拭,薄膜从衬底上剥落;随着靶面溅射环半径 R 增大,GeC 薄膜附着性能变

好,用剥离法测试,薄膜从衬底上不能剥落.

制备低折射率 GeC 薄膜时,为了增大薄膜中 C:Ge 原子含量比,降低折射率,可以通过增大 CH₄:Ar 气体流量比或总气压来实现,这样可以增加所制备薄膜的 C 含量,同时还可以加重靶中毒,使 Ge 靶溅射减弱,从而减少薄膜中 Ge 的含量.但是从表 2 可以看出,此时靶中毒较严重,Ge 靶溅射较弱,GeC 薄膜的附着性能差.这主要是由于到达衬底的高能量 Ge 原子减少,而 C 原子是由通过热运动到达衬底上的 CH_{*x*} ($1 \leq x \leq 4$) 分解产生的,所以能量也很低.因成膜原子的能量对所制备薄膜的性质影响很大^[10],成膜原子能量太低不利于制备高质量薄膜,所以表 2 中 1#—3# GeC 薄膜的附着性能不好,而 4# 和 5# 薄膜的附着性能好.

表 2 GeC 薄膜在 ZnS 衬底上附着性能的定性分析

试样	工艺参数				溅射环半径/mm	实验结果
	射频功率/W	总气压/Pa	衬底温度/℃	Ar:CH ₄ 气体流量比		
1#	60	0.6	405	5:4	13	用脱脂棉蘸酒精擦拭,GeC 薄膜从衬底上容易脱落
2#	50	0.5	405	5:3.5	28.22	用脱脂棉蘸酒精擦拭,GeC 薄膜从衬底上较难脱落
3#	50	0.5	405	5:3	50.18	用剥离法测试,GeC 薄膜从衬底上较难脱落
4#	40	0.3	405	5:4	78.46	用剥离法测试,GeC 薄膜从衬底上不能脱落
5#	40	0.2	405	5:4	83.5	用剥离法测试,GeC 薄膜从衬底上不能脱落

3.3. 无 H 低折射率 GeC 薄膜的红外透射性能及其成分分析

综合考虑 GeC 薄膜的附着性能和红外透过性能,选择表 2 中的 5# 工艺参数,在 ZnS 衬底上制备了 GeC 薄膜,并设计及制备了 GeC/GaP 膜系.首先采用射频磁控溅射法在 ZnS 衬底上制备 GaP 薄膜^[11],然后再在 GaP/ZnS 上设计 GeC 薄膜^[12],并根据设计结果制备 GeC 薄膜.图 6 是 GeC/ZnS 和 GeC/GaP/ZnS 的红外透射率曲线.对图 6(a)中 ZnS 衬底镀膜前后的红外透射率曲线进行拟合^[12],得到 GeC 薄膜的折射率约为 1.78,厚度约为 1300 nm,其折射率比较小,平均沉积速率约为 7.22 nm/min.可以看出,所制备的 GeC 薄膜几乎没有红外吸收峰,所以其 H 含量非常少.对图 6(b)中 ZnS 衬底镀 GaP 薄膜前后的红外透射率曲线进行拟合^[12],得到 GaP 薄膜的折射率约为 2.90,厚度约为 9560 nm.在此,为了提高膜系的抗雨蚀性能,GaP 薄膜的厚度很大,与单纯增透膜系中的不太符合,从而使图 6(b)中的透射率曲线中出现很多明显的干涉条纹.GeC 薄膜的设

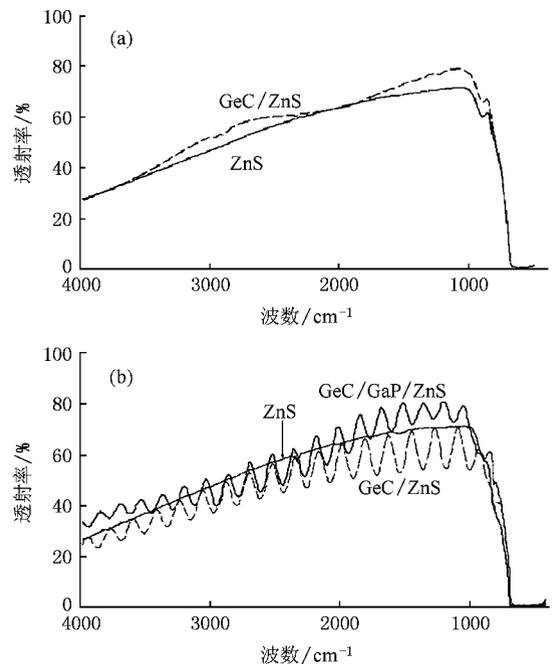


图 6 GeC/ZnS(a) 和 GeC/GaP/ZnS(b) 系统的红外透射率曲线

计是在厚度 100—2000 nm 间寻优,设计厚度为 1290

nm. 由图 6(b) 可以看出, 在 $970\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 的长波红外波段, GeC/GaP 膜系对 ZnS 衬底起到了增透作用, 但由于衬底的吸收, 在小于 970 cm^{-1} 的波段透射率急剧下降.

为了进一步研究 GeC 薄膜的成分, 对图 6(b) 中的 GeC 薄膜进行了 XPS 分析, 得到薄膜中 C 的原子浓度为 53.18%, Ge 的为 37.01%, O 的为 9.81%. 薄膜中 C 的原子含量比 Ge 的大, 所以薄膜的折射率比较低. O 杂质主要是由于真空室内残留或泄漏进的空气所致, 但 O 杂质对 GeC 薄膜的红外透射性能影响不是很大. 图 7 是图 6(b) 中 GeC 薄膜的 C 1s(a)

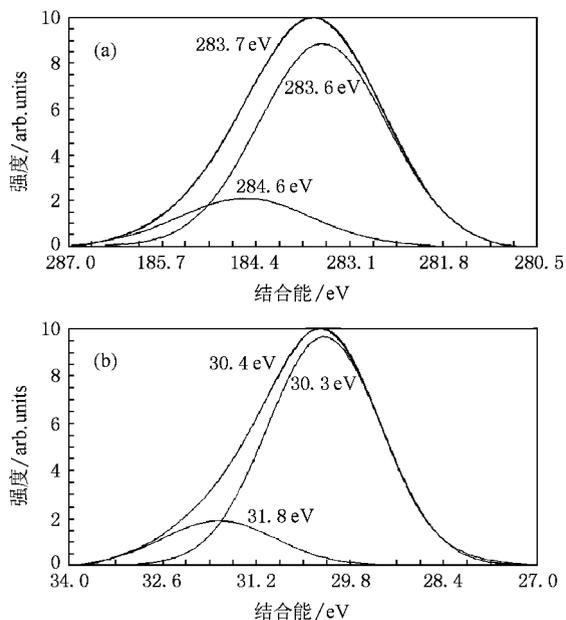


图 7 图 6(b) 中 GeC 薄膜的 C 1s(a) 和 Ge 3d(b) XPS 窄扫描谱

和 Ge 3d(b) XPS 窄扫描谱. C 1s 窄扫描谱的峰值在 283.7 eV, 被拟合为两条高斯型曲线, 其峰值分别在 284.6 eV 和 283.6 eV, 分别对应于 C—C 键和 C—Ge 键; Ge 3d 窄扫描谱的峰值在 30.4 eV, 被拟合为两条高斯型曲线, 其峰值分别在 31.8 eV 和 30.3 eV, 分别对应于 Ge—O 键和 Ge—C 键. 由此表明, 所制备 GeC 薄膜中的 C 和 Ge 主要形成了 C—Ge 化学键.

4. 结 论

用射频磁控反应溅射法在 ZnS 衬底上制备了 GeC 薄膜, 当衬底温度较低时薄膜中含有 H, 形成了 CH_2 , CH_3 , Ge—CH_3 等原子团, 使薄膜产生红外吸收. 随靶基距或射频功率增大, Ge 靶溅射增强, 靶面中毒减弱, GeC 薄膜中 Ge— CH_3 的吸收增强而其余吸收峰减弱. 随 CH_4 相对流量增大, Ge 靶溅射减弱, 靶面中毒增强, GeC 薄膜中 Ge— CH_3 的吸收减弱而其余吸收峰增强. 随总压强减小, Ge 靶溅射增强, 靶面中毒减弱, GeC 薄膜的吸收变化不大. 总得来说, 随衬底温度升高 GeC 薄膜的红外吸收明显减小, 而其他工艺参数对 GeC 薄膜的吸收影响不大. 当靶面中毒严重时, 到达衬底的高能量 Ge 原子减少, 所制备无氢 GeC 薄膜附着性能差. 随靶面中毒减弱, GeC 薄膜附着性能变好. 通过工艺优化, 在 ZnS 衬底上制备了附着性能良好的无氢 GeC 薄膜, 其折射率约为 1.78, 并制备了 GeC/GaP 增透保护膜系, 对 ZnS 衬底有较好的增透效果. 所制备无氢低折射率 GeC 薄膜中 C 的原子含量比 Ge 的大, C 和 Ge 主要形成了 C—Ge 化学键.

[1] Lettington A H 1988 *Pro. SPIE* **915** 60
 [2] Mackowski J M, Cimma B, Pignard R 1992 *Proc. SPIE* **1760** 201
 [3] Shinar R 1988 *J. Vac. Sci. Technol.* **A 6** 2910
 [4] Zhu J Z, Xu N K 1997 *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 3625
 [5] Song J Q, Liu Z T, Yu Z Q 2000 *Journal of Infrared and Millimeter Waves* **19** 266 (in Chinese) [宋建全、刘正堂、于忠奇 2000 红外与毫米波学报 **19** 266]
 [6] Vilcarrero J, Marques F C 2000 *Appl. Phys. A* **70** 581
 [7] Zhan C Y, Wang L W, Huang N K 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 7478
 [8] Wu J G 1994 *Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Its*

Application (Vol. 1) (Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House) p584 (in Chinese) [吴瑾光 1994 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)(北京:科学技术文献出版社)第 584 页]

[9] Palshin V, Meletis E I, Ves S 1995 *Thin Solid Films* **270** 165
 [10] Shinozaki T, Chen Z Y, Ooie T 2003 *Proc. SPIE* **4830** 255
 [11] Li Y P, Liu Z T, Zhao H L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2937 (in Chinese) [李阳平、刘正堂、赵海龙 2007 物理学报 **56** 2937]
 [12] Li Y P, Liu Z T, Zhao H L 2006 *Acta Opt. Sin.* **26** 1589 (in Chinese) [李阳平、刘正堂、赵海龙 2006 光学学报 **26** 1589]

Preparation and properties of GeC thin films deposited by reactive RF magnetron sputtering^{*}

Li Yang-Ping[†] Liu Zheng-Tang Liu Wen-Ting Yan Feng Chen Jing

(*School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

(Received 20 November 2007; revised manuscript received 3 February 2008)

Abstract

GeC thin films were deposited on ZnS substrates with reactive RF magnetron sputtering, and the influences of the processing parameters on sputtering of the Ge target and IR transmission properties of the GeC films were studied. At low substrate temperatures, the GeC film contained H atoms in forms of CH₂, CH₃ and Ge-CH₃ groups, which caused IR absorption, whereas the absorption decreased obviously at elevated substrate temperatures. Target-substrate distance, RF power, Ar:CH₄ gas flow ratio and total gas pressure had great impacts on the poisoning and sputtering of the Ge target, but their impacts on the IR absorption of the GeC film was small. When the Ge target was poisoned greatly, adhesion of the GeC film was inferior, with the weakening of the target poisoning, adhesion of the GeC film increased. Hydrogen-free GeC film with excellent adhesion was prepared on ZnS substrate under optimized parameters, and its refractive index was about 1.78. The C content in the GeC film was larger than the Ge content, and C and Ge formed mainly C—Ge bonds. GeC/GaP antireflective and protective film system was prepared on ZnS substrate, giving good antireflective effect.

Keywords: GeC thin film, infrared transmission spectrum, RF magnetron sputtering, XPS

PACC: 7820, 8115

^{*} Project supported by the Aviation Science Foundation of China (Grant No. 04G53043).

[†] E-mail: lyp6@163.com