

氮对类金刚石薄膜的微观结构内应力 与附着力的影响

居建华^{1,2)} 夏义本^{1,2)} 张伟丽¹⁾ 王林军¹⁾ 史为民¹⁾ 黄志明²⁾ 李志锋²⁾ 郑国珍²⁾ 汤定元²⁾

¹⁾ 上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

²⁾ 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(2000 年 4 月 2 日收到)

采用原子力显微镜 (AFM)、俄歇电子能谱 (AES) 和显微压痕分析等手段对射频等离子体增强化学气相沉积法制备的掺氮类金刚石 (DLC :N) 薄膜的微观结构和力学性能进行了研究. 结果表明, 随着含氮量的增加, DLC 薄膜的 AFM 表面形貌中出现了几十纳米的颗粒. 原子侧向力显微镜和 AES 分析表明这种纳米颗粒是 x 大于 0.126 的非晶氮化碳 CN_x 结构. 这种非晶 DLC/ CN_x 的纳米复合结构, 减小了薄膜的内应力, 从而提高了薄膜与衬底的附着力.

关键词: 类金刚石碳膜, 微观结构, 附着特性

PACC: 8115H, 6855, 8140N

1 引 言

人们在研究类金刚石 (DLC) 薄膜掺氮的过程中发现, 随着氮含量的增加, 薄膜中的内应力下降, 从而提高了 DLC 薄膜与衬底材料之间的附着力. Silva 等人^[1]认为这是 DLC 薄膜中氢原子含量降低所致. Zou 等人^[2,3]则认为 DLC 薄膜的内应力与薄膜沉积工艺密切相关. 增加等离子体的自偏压, 即增加高能离子对衬底的轰击, 或者用高能氮离子注入沉积后的薄膜, 就能获得内应力较小的 DLC 薄膜. Choi 等人^[4]报道了通过磁场增强射频等离子体化学气相沉积具有高内应力的 DLC 薄膜工艺, 并认为高应力是薄膜中 sp^3 分成较高的结果. Angus^[5]讨论了 DLC 共价网络配位数与内应力的关系, 认为配位数较小的 DLC 薄膜具有较小的内应力. Franceschini^[6]指出, 在 DLC 薄膜中掺入氮降低薄膜的内应力是 sp^3 键氮替代了 DLC 薄膜中的 sp^2 键碳所致. 可见无论是氢含量还是氮含量的变化都会引起薄膜内应力的变化. 这些研究阐明了薄膜基本组成与内应力的关系. 然而, 薄膜组分的变化对薄膜微观结构的影响, 以及微观结构与薄膜内应力的关系还有待进一步研究. 本工作研究了氮对 DLC 薄膜微观结构的影响, 以及这种影响与薄膜应力和附着力的关系.

2 实 验

用射频等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 法制备掺氮类金刚石 (DLC :N) 薄膜, 甲烷作碳源, 氩气作为电离气体, 控制氮气流量实现掺杂. 系统的反应压力为 1.3Pa. 在实验过程中, 固定甲烷和氩气的流量和流量比 (10ml/min 比 90ml/min) 不变, 氮气流量可以控制在 0—100ml/min 范围内, 衬底材料选用 001 硅片.

实验结果的分析主要采用以下手段: 俄歇电子能谱 (AES) 确定薄膜中氮元素的含量, 原子力显微镜 (AFM) 和原子侧向力显微镜 (LFM) 观察薄膜的表面微观形貌和结构, 傅里叶变换红外吸收 (FTIR) 谱和显微 Raman (Micro-Raman) 谱研究薄膜的微观结构特征, 并采用显微压痕试验, 观察和分析薄膜的内应力和附着力的变化.

3 实验结果

表 1 列出在 DLC 薄膜制备工艺中, 改变氮气/甲烷的流量比时, 薄膜中氮的原子百分含量、薄膜厚度、显微硬度和薄膜附着力的测量和观察结果. 其中氮含量由 AES 测量计算而得. 结果表明薄膜中氮含量随氮气/甲烷流量比增加而增加, 并趋于饱和. 详

细讨论见文献[7]。薄膜厚度为1.2—1.5 μm,显微硬度是三个测量点数据的平均值,测量中载荷为5g,压痕形状较为规则。附着力观察选用载荷为25g,观察结果如图1所示。

表1 DLC和DLC:N薄膜与附着力相关的力学性能

样品编号	氮气/甲烷流量比	薄膜中氮含量/at%	薄膜厚度/μm	显微硬度/(kgN/mm ²)	薄膜附着力观察结果 压痕载荷为25g	
DLC	0	0	1.4	1783	易破裂	见图1(a)
a-CN5	0.15	3.4	1.2	1580	较稳定	见图1(b)
a-CN18	1.0	9.8	1.2	1370	稳定	见图1(c)
a-CN22	5.0	12.6	1.3	1400	稳定	见图1(d)

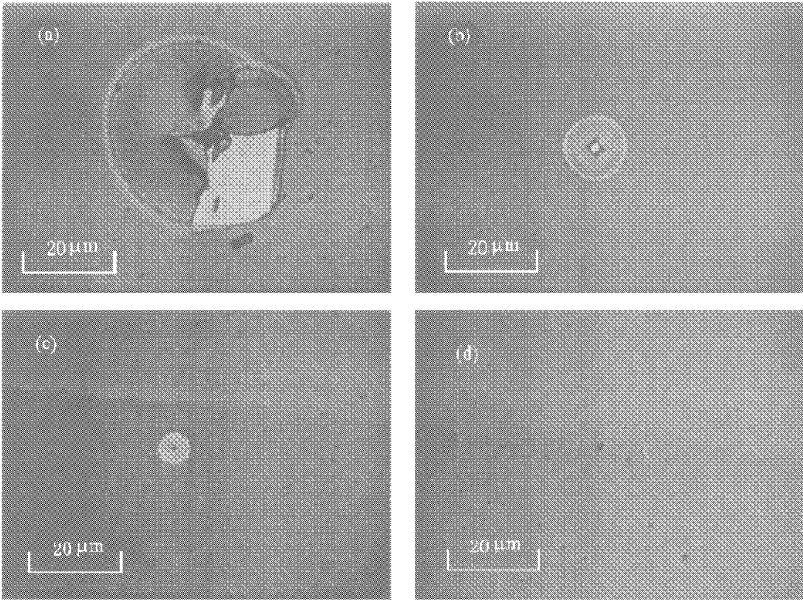


图1 不同氮含量的DLC薄膜与衬底硅片之间附着力的Vickers压痕观察结果

图2给出不同氮含量DLC薄膜的AFM表面形貌图。由图2(a)可见DLC薄膜是由尺度为100—200nm的非晶颗粒堆积而成。掺入氮元素后,原来均匀的薄膜表面出现了一些向上突出的颗粒,见图2(b),随着掺氮量的增加,突出颗粒的密度随之增大,而尺度逐渐从几百纳米减小到几十纳米,如图2(c)和(d)所示。

红外吸收谱和Raman散射谱分析结果表明:随着氮含量的增加,DLC薄膜中碳氢键(波数为2800—3100cm⁻¹)含量明显下降,而CNH键(1600cm⁻¹)、CN键(2200cm⁻¹)和NH键(3250cm⁻¹)对应的特征峰吸收强度逐渐增强。DLC薄膜的Raman特征峰基本不变^[7]。

4 分析与讨论

4.1 薄膜内应力的压痕分析

由表1给出的实验数据可见,随着氮含量的增加,DLC薄膜的显微硬度略有下降,说明薄膜的机械强度基本不变。图1表明,随着氮含量的增加,薄膜的稳定性和附着力明显提高。这一结果可以用Marshall^[8,9]的薄膜应力压痕分析的理论来解释。Marshall认为薄膜在载荷的作用下,当存在内应力时,在薄膜表面压痕附近出现一个比压痕大得多的圆形断裂层。断裂半径 R 与载荷 P 及内应力 σ 之间存在如下关系:

$$R^2 = P^2 \{ (1 + \nu) / 2 - (1 - \alpha) [1 - P^{-1}] \} / (1 - \sigma), \tag{1}$$

其中 $\alpha = 0.383$, $\nu = 1/3$ 为泊松因子, R 、 P 和 σ 变化范围为0—1)分别为标准化变量。

$$P = (\alpha p / Ht^2)^{3/2}, \tag{2}$$

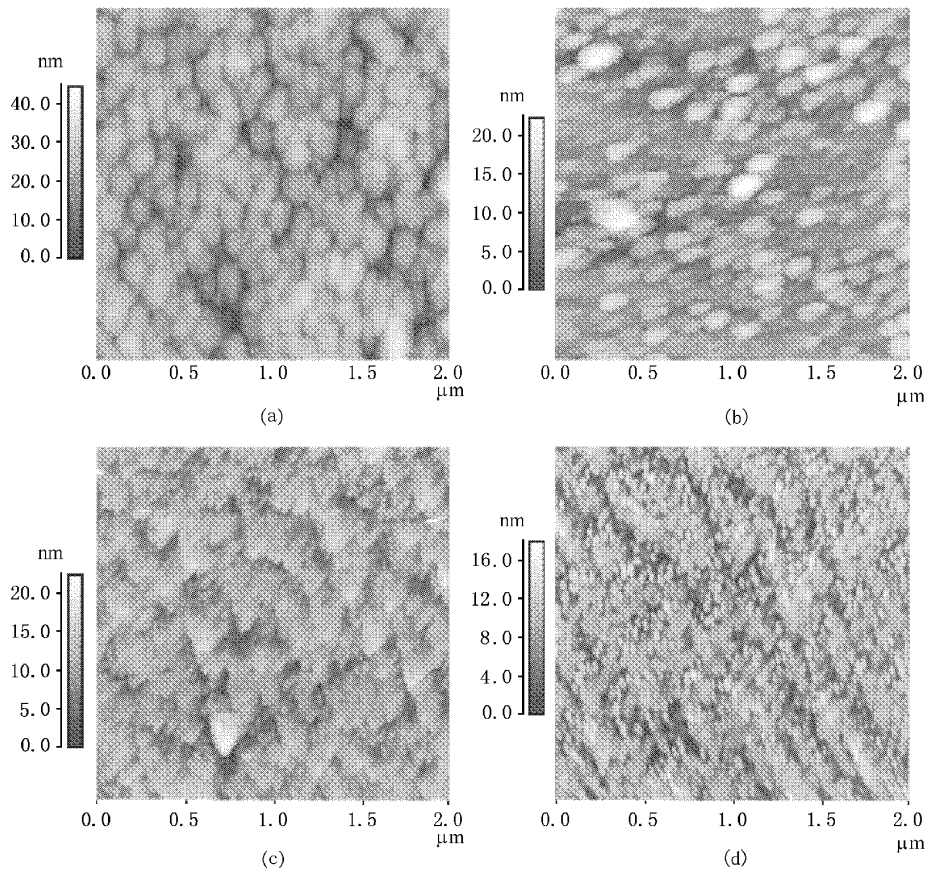


图2 不同氮含量的 DLC 薄膜的 AFM 表面形貌图 其中(a)(b)(c)和(d)氮含量依次为 0、3.4、9.8 和 12.6at%

其中 C 为几何常数, H 为显微硬度, t 为薄膜厚度. 由(2)式可见, 当薄膜的硬度和厚度不变, 实验中载荷 p 相同时, 标准化载荷可以认为是常数 P_c , 则(1)式可以简化为

$$R = [A/(1 - \sigma)]^{1/2}, \tag{3}$$

其中 $A = P_c^2 [(1 + \nu)/2 - (1 - \alpha)/(1 - P_c^{-1})^2]$ 为常数. (3)式给出断裂半径 R 与薄膜内应力 σ 之间的关系, 如图3所示, 即压痕周围的断裂半径越大, 表明薄膜中的残余应力越大. 但是要通过断裂半径, 计算薄膜中的残余应力还需要考虑薄膜的杨氏模量和刚性系数等因素. 图1的实验结果还表明, 残余应力大的薄膜容易破裂.

4.2 影响薄膜内应力的微观结构分析

为了弄清楚薄膜内应力和附着力与掺氮 DLC 薄膜微观结构之间的关系, 采用 LFM 对高掺氮样品 a-CN 22进行了分析, 结果如图4所示. LFM 反衬图表征了材料粘滞系数的变化, 反衬度由暗到明反

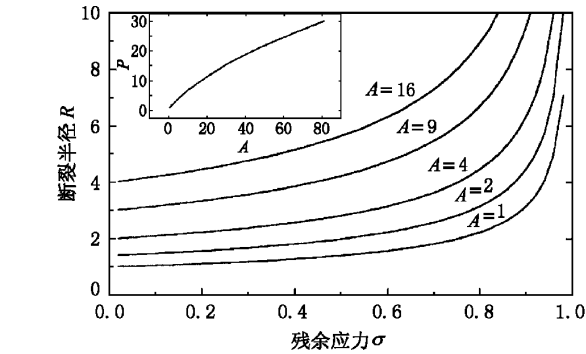


图3 薄膜微压痕断裂半径 R 与残余应力 σ 的关系 内插图 为常数 A 与标准载荷 P 的关系

映了侧向力由小到大的变化. 图4是图2(d)同一区域的观察结果, 对应 AFM 图中的几十纳米颗粒的亮点在 LFM 图中呈现为几十纳米的暗点, 即纳米颗粒的侧向力与其余材料明显不同. 虽然 LFM 图像不能确认纳米颗粒的组分, 但它揭示了纳米颗粒

与本底材料之间结构性能上的差异.根据红外光谱中出现的 CN 和 CNH 键,和 AES 中碳、氮特征峰比,可以认为这种纳米颗粒是区别于 DLC 的富氮的非晶 CN_x 结构.根据表 1 给出的,由 AES 测量得到的,薄膜中氮含量可以推断 CN_x 的 x 值大于 0.126.

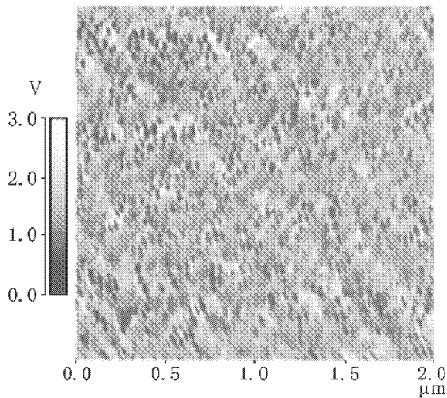


图 4 样品 a-CN 22 的 LFM 图像

非晶氮化碳纳米结构的存在,提高了 DLC 薄膜的结构致密性,改善了薄膜的力学性能.由图 2(a)可见不掺氮的 DLC 薄膜是由几百纳米的含氢非晶碳颗粒组成,颗粒尺度均匀,但颗粒之间存在缝隙和孔洞;从化学键角度分析,DLC 薄膜主要由 sp^2 和 sp^3 键的碳和碳氢化合物构成.由于碳和氢的原子半径相差甚大,使得 sp^2 键和 sp^3 键发生畸变,因而薄膜具有较大的内应力.随着内应力的积聚,薄膜容易产生裂痕,最终导致破裂,或者在外力的作用下容易破裂,如图 1(a)所示.随着氮的引入和含量的增加,DLC 薄膜中出现了纳米非晶 CN_x 颗粒,形成了 DLC/ CN_x 的纳米复合结构,使得 DLC 薄膜的微观结构趋于致密,如图 2(c)和(d)所示,基本消除了孔

洞和裂缝.另一方面,由于碳和氮的原子半径相近,在 sp^2 和 sp^3 键构成的非晶薄膜中,CN 键引起的晶格畸变比 CH 键小得多,消除了薄膜中部分内应力的来源.降低了薄膜内应力,提高了薄膜的附着力,如图 1(c)和(d)压痕实验结果所示.

5 结 论

综合实验和分析结果,可以得出下列结论:

1. 随工艺中氮气/甲烷比值的增大,薄膜中氮含量随之增大.
2. 氮掺入 DLC 薄膜后,改变了薄膜的微观结构,产生几十纳米量级的颗粒.
3. AFM LFM 和 AES 分析表明纳米颗粒是富氮的非晶氮化碳 CN_x 结构.
4. DLC/ CN_x 致密的纳米复合结构,减小了薄膜的内应力,提高了薄膜对衬底的附着力.

- [1] S. R. P. Silva, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, J. Schwan, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997) 2626.
- [2] J. W. Zou, K. Reichelt, K. Schmidt, B. Discher, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989) 3914.
- [3] J. W. Zou, K. Schmidt, K. Reichelt, B. Stritzker, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988) 3103.
- [4] W. Choi, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **12**(1)(1998) 29.
- [5] J. C. Angus, F. Jansen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988), 1778.
- [6] D. F. Franceschini, C. A. Achete, F. L. Freir, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992) 3229.
- [7] J. H. Ju, Y. B. Xia *et al.*, *J. Appl. Sci.* (in Chinese), to be published[居建华、夏义本等,应用科学学报,待发表].
- [8] D. B. Marshall *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984) 2632.
- [9] C. Rossington, D. B. Marshall *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984) 2639.

EFFECT OF NITROGEN ON THE RESIDUAL STRESS AND ADHESION OF DIAMOND-LIKE AMORPHOUS CARBON NITRIDE FILMS

JU JIAN-HUA^{1 2)} XIA YI-BEN^{1 2)} ZHANG WEI-LI¹⁾ WANG LIN-JUN¹⁾ SHI WEI-MIN¹⁾ HUANG ZHI-MING²⁾
LI ZHI-FENG²⁾ ZHENG GUO-ZHEN²⁾ TANG DING-YUAN²⁾

¹⁾ (School of Materials and Engineering , Shanghai University , Shanghai 201800 , China)

²⁾ (State Key Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China)

(Received 2 April 2000)

ABSTRACT

Microstructure and adhesion properties of nitrogen – doped diamond-like amorphous carbon(DLC) film deposited by r f plasma-enhanced chemical vapor deposition method is studied by atomic force microscope , Auger electron spectroscopy (AES) and micro-indentation analysis. Results show that , with the increase of nitrogen content , particles of tens of nanometer in size appear in the film. The atomic lateral force microscope and AES analyses show that these nano particles are nitrogen-rich amorphous carbon nitride CN_x , where *x* is larger than 0.126. Micro-indentation measurement shows that this DLC/CN_x nano-composite structure reduces the residual stress of the film and improves the adhesion between DLC film and Si substrate.

Keywords : diamond-like carbon film , microstructure , adhesion properties

PACC : 8115H , 6855 , 8140N

更 正

本刊第 49 卷第 7 期“ 混沌时间序列的自适应高价非线性滤波预测 ”一文 ,由于编者疏忽 ,以致出现错误 ,现更正如下 :

1. 中文提要第 2 行和英文提要第 2 行中缩略词“ HONFIR ”应译为“ 高阶非线性有限冲激响应 ”,即“ higher-order nonlinear finite impulse response ”.
2. 英文题目应为“ ADAPTIVE HIGHER-ORDER NONLINEAR FILTERING PREDICTIONS OF CHAOTIC TIME SERIES ”.