

微波等离子体化学汽相沉积法 沉积 CN_x 膜的研究

辛 煜 范叔平 狄国庆 沈明荣 甘肇强

(苏州大学物理系, 苏州 215006)

(1997 年 3 月 31 日收到)

对用微波等离子体化学汽相沉积法沉积在 Si 基片上的 CN_x 膜分别进行 Raman 散射、X 射线光电子能谱、X 射线衍射和扫描电子显微镜等技术的分析与测试. Raman 散射的研究结果表明在 CH_4 与 N_2 的流量比低于 1:8 时, CN_x 膜的散射谱中以非晶石墨峰的形式出现. 当流量比为 1:8 时, 则表现为较尖锐的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键(2190 cm^{-1})的特征峰; 从 X 射线光电子能谱的分析结果可以看出 C, N 成键的方式主要是 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{N}$ 键, 但 X 射线衍射谱中并没有对应于 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 相的衍射峰出现; 气压对膜的沉积速率有影响.

PACC: 8115; 7830; 7960

1 引 言

人工合成新颖的超硬纳米结晶/非结晶混合材料一直是人们研究的目标之一. 自从 Cohen^[1]从理论上预言了 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的体模量可与金刚石相比拟的结论以来, 众多的研究者竞相采用各种实验技术从事 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的合成工作. 从反应溅射^[2,3]、离子束辅助沉积^[4]到双离子束沉积^[5]、离子轰击辅助活性反应蒸发^[6], 从激光剥离^[7,8]、离子植入^[9]到高压热解^[10]等都进行了不同程度的尝试. 然而, 运用这些技术与手段人们并没有得到一个超硬、致密、理想配比的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体. 一些文献报道用电子衍射方法观察到了 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体掩埋在非晶 CN_x 膜里^[2,3,6,7]. 然而其晶粒尺寸也基本上局限在 100 nm 的范围之内, 而且所获得的非晶 CN_x 膜的硬度与金刚石相比还差得很多^[11,12].

微波等离子体化学汽相沉积(MWPCVD)技术是文献记载不多然而却是十分有用的一种实验技术, 它与射频 CVD 和热丝 CVD 相比具有较高的电子密度和能量^[13], 在 MWPCVD 系统中微波等离子体中的电子密度可达 10^{11} cm^{-3} , 电子温度可达 10 eV, 而射频等离子体中的电子密度和温度却只有 10^{10} cm^{-3} 和 4 eV^[13]. 本文采用 MWPCVD 技术合成 CN_x 膜, 并运用 Raman 散射(Ar^+ 激光波长为 488 nm)、X 射线光电子能谱(XPS)(Mg $K\alpha$ 辐射, X 射线能量为 1253.6 eV)和 X 射线衍射(XRD)等手段对合成的膜系进行分析与研究.

2 实验装置

成膜系统如图 1 所示, 微波源的输入功率为 500 W, 波导管尺寸为 $109.2\text{ mm} \times 54.6$

mm, 反应气体为 CH_4 (纯度为 99.9%) 和 N_2 (纯度为 99.999%), 并按一定流量比通过针阀导入石英管内, 石英管末端与扩散泵和机械泵相连, 尺寸为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 的 Si 基片置于接地的样品架上. 在沉积之前, 基片经过丙酮超声清洗和去离子水超声清洗. 由于反应室内等离子体的介电常数随气压和等离子体温度的不同而不同, 因而导致石英管内的等离子球(辉光区)发生移位现象. 因此, 薄膜沉积初期, 要反复调节短路活塞和短截线调谐器, 使失配负载电压驻波比为 5, 以便能获得最佳的匹配.

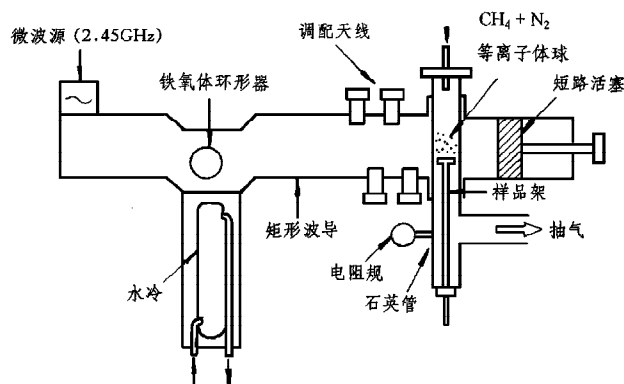


图 1 MWPCVD 系统示意图

3 测试数据及讨论

图 2(a) 为反应气体的总气压控制在 340 Pa, CH_4 与 N_2 的流量比为 1:8, 经过 4 h 的沉积后薄膜的 Raman 散射谱. 谱图中波数为 2190 cm^{-1} 处出现了一个锐利的尖峰, 我们认为该峰是典型的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的特征峰, 与文献[7]中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键对应的峰位一致, 而文献[14]和[15]对应的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的 Raman 峰位分别为 2200 和 2225 cm^{-1} , 这与我们所获得的 2190 cm^{-1} 的峰位不同. 另外, 我们所得到的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键 Raman 峰线相当尖锐, 半高宽度只有 36 cm^{-1} , 据我们所知, 目前还没有在制备 CN_x 薄膜中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键有如此尖锐的 Raman 峰位.

在波数为 1060 cm^{-1} 处也有一个尖峰, 对应于 $\text{Si}=\text{O}$ 键, 产生的原因主要是基片清洗时没有很好地去除表面的氧化物. 对基片采用了 HF-HNO_3 溶液浸泡后, 沉积 CN_x 膜的 Raman 散射谱中 1060 cm^{-1} 的峰线消失, 见图 2(b) 和 (c).

在保持 CH_4 和 N_2 的流量比仍为 1:8 的条件下, 改变反应气体的总气压为 1000 Pa, 沉积时间为 3 h, 同样出现了 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键引起的 2190 cm^{-1} 的特征尖峰, 半高宽度为 36 cm^{-1} , 见图 2(d); 同时在 2010 cm^{-1} 处出现了另一个尖峰, 对应于 $\text{C}=\text{O}$ 键, 主要是样品吸附了空气中的 CO_2 引起的.

配合扫描电子显微镜的观察, 发现沉积在 Si 基片表面上的颗粒密度后者要比前者大 1—2 倍.

从以上两组实验不难看出, 在 CH_4 与 N_2 的流量比都为 1:8 时, 改变气压只对 CN_x 膜的沉积速率有影响, 而对薄膜的相成分影响不大, 因为 Raman 谱中只有明显的 $\text{C}\equiv\text{N}$

键的峰,波数从 $1000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ 很难看到有其他的与 C 和 N 相关的特征峰.

我们考察了不同 CH_4 和 N_2 的流量比对薄膜生长的影响. 图 2(b) 和 (c) 为

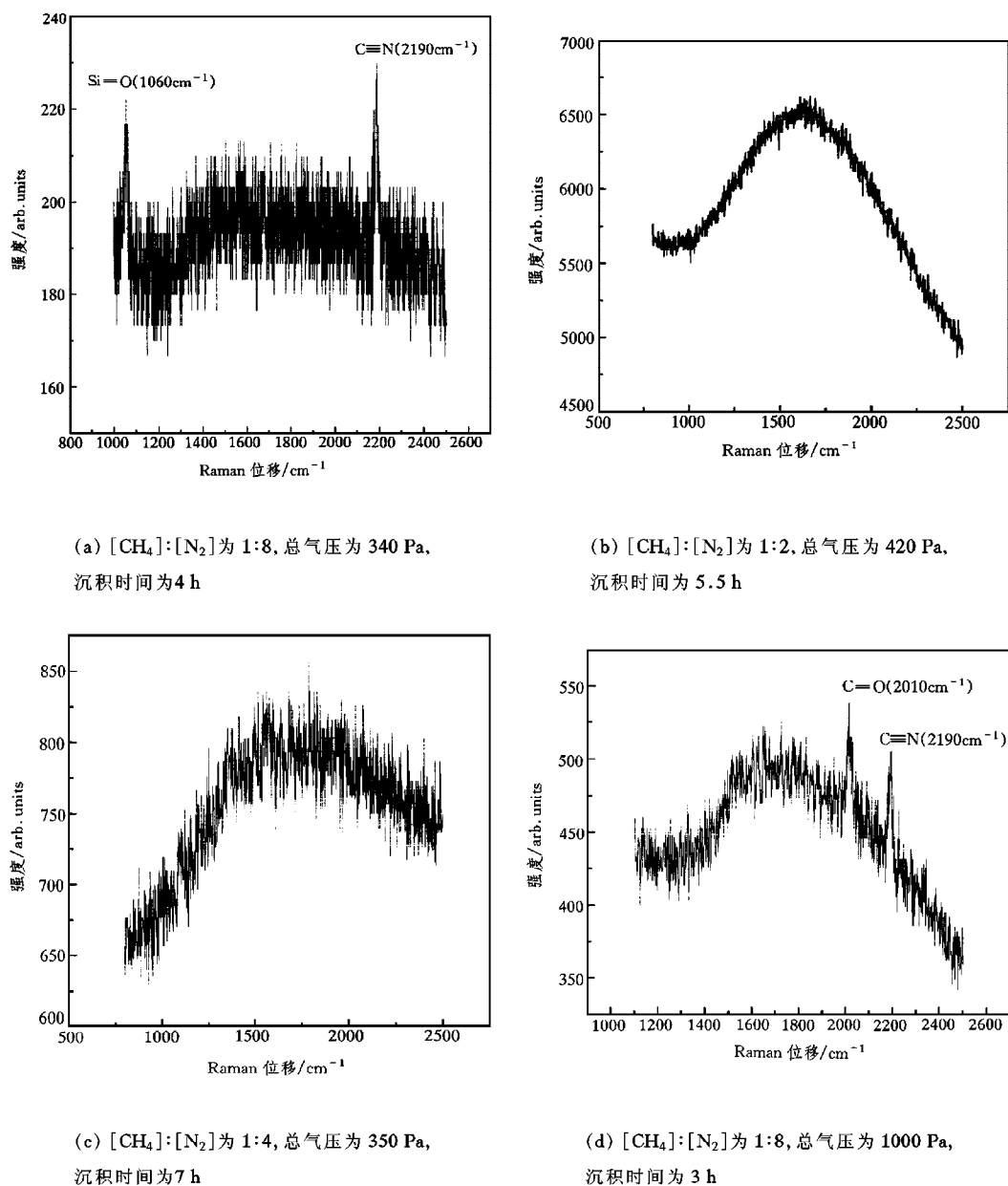


图 2 CN_x 膜的 Raman 散射谱

$[\text{CH}_4]:[\text{N}_2]$ 为 1:2 和 1:4 的情形, 它们的总气压分别为 420 和 350 Pa, 沉积时间为 5.5 和 7 h. 不难发现两者的 Raman 谱中均没有任何尖峰出现, 所显示的只是 1600 cm^{-1} 附近较宽的畸变非晶石墨峰^[13].

在微波等离子区内, CH_4 和 N_2 在微波电磁场的作用下部分被分解成一个个原子或基团, 如 CH , C_2 , N 等^[12]. 这些原子或基团彼此间相互结合形成反应物部分沉积在基片上. 我们知道, N 有三个未成对电子, 它能够得到三个电子形成八电子稳定结构. 在 $\text{CH}_4\text{-N}_2$ 等离子体中, CH 是主要的基团, 因而有一定的概率与 N 形成 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键. 由于 N_2 的键能较高, 属于惰性气体, 不容易形成原子态的 N , 所以在氮气的流量较少时, N 的比率较小, C 和 N 成键的可能性将会降低, 而 C 与 C 成键的概率会增加. 在图 2(b) 和 (c) 的谱图中, 正是这个原因使得 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的信号消失, 取而代之的是畸变的非晶石墨峰. 因此可以认为, 在制备 CN_x 膜中, CN_x 生长和非晶石墨生长的过程是一个竞争的生长过程.

XPS 是分析薄膜中原子化学状态的较为有力的工具之一. 研究者常通过对 CN_x 膜的 XPS 测试来分析确证 C 与 N 的键合类型^[16-19], 为此我们对样品进行了 XPS 测试, 对 C , N 元素所处的化学状态及 C , N 的键合情况进行分析. 样品测试开始时, 用 1.5 kV 的 Ar^+ 束溅射表面 3 min , 以去除表面杂质与污染. 图 3 为图 2(a) 对应的 CN_x 膜的 $\text{C}1\text{s}$, $\text{N}1\text{s}$ 的 XPS 图, 从拟合谱中不难看出, C 至少有三个不同的化学状态, 284.3 , 285.5 和 286.9 eV , 其中 284.3 eV 的 $\text{C}1\text{s}$ 光电子峰对应于 $\text{C}-\text{C}$ 键^[16], 这主要是由于表面的杂质碳及膜中沉积了石墨相引起的. 在 $\text{N}1\text{s}$ 拟合谱中有两个拟合峰, 分别为 398.0 eV 和 399.4 eV . 可以认为 $\text{N}1\text{s}$ 的这两种化学状态分别键合于结合能为 286.9 eV 的 sp^3 杂化的 C 和结合能为 285.5 eV 的 sp^2 杂化的 C , 这与文献^[17-19]的报道一致.

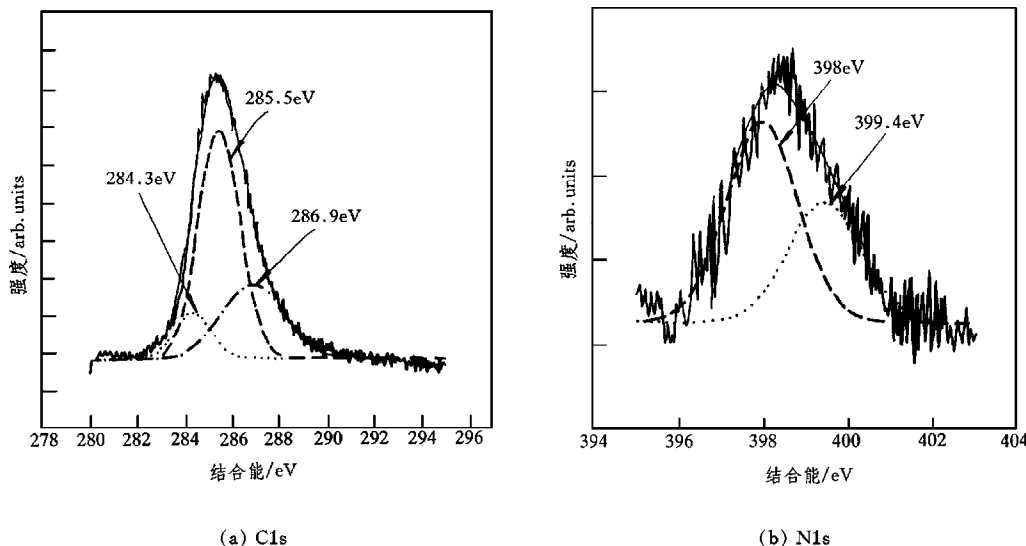


图 3 对应图 2(a) 样品的 C , N 拟合谱

XPS 和 Raman 散射的测试结果表明该膜中存在两种 $\text{C}-\text{N}$ 键的组合状态, 即 $\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{N}$, 在所测试的样品 CN_x 膜中以 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键为主. 我们也对该膜进行了 XRD 测试, 然而没有观察到任何对应的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 相的 XRD 信号, 因此我们认为 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 以非晶的形式存在, 或者其晶体的含量太少, 以至于不能观察到对应的 XRD 信号.

4 结 论

用 MWPCVD 法沉积的 CN_x 膜分别进行 Raman 散射和 XPS 等技术的测试. 发现当 CH_4 和 N_2 的流量比为 1:8 时, Raman 谱中主要以 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的尖峰为主; XPS 的结果发现 C 有两种类型的杂化状态 sp^3 和 sp^2 , 它与 N 的键合类型为 $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}\equiv\text{N}$. 当 CH_4 与 N_2 的流量比低于 1:8 时, Raman 峰主要是 1600 cm^{-1} 附近的非晶石墨宽峰. 反应气压对 CN_x 薄膜的相成分影响不大, 只是影响着膜的沉积速率.

- [1] M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 7988.
- [2] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, I. C. Wu, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 5034.
- [3] D. Li, Y. W. Chung, M. S. Wong, W. D. Sproul, *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 219.
- [4] H. W. Song, F. Z. Cui, X. M. He, W. Z. Li, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**(1994), 6125.
- [5] D. Marton, K. J. Boyd *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 118.
- [6] F. Fujimoto, K. Ogata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), L420.
- [7] C. M. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science*, **261**(1993), 334.
- [8] Z. M. Ren, Y. C. Du, Z. F. Ying *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 136.
- [9] A. Hoffman, I. Gouzman, R. Brenner *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 845.
- [10] L. Maya, D. R. Cole, E. W. Hagaman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 1686.
- [11] D. Li, S. Lopez, Y. W. Chung, M. S. Wong, W. D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(1995), 1063.
- [12] D. Li, X. Chu, S. C. Cheng, X. W. Liu, V. P. Draid, Y. W. Chung, M. S. Wong, W. D. Sproul, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 203.
- [13] H. C. Barshilia, V. D. Vanker, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 3694.
- [14] S. Kobayashi, S. Nozaki, H. Morisaki, S. Fukui, S. Masaki, *Thin Solid Films*, **281-282**(1996), 289.
- [15] S. Kumar, T. L. Tansley, *Thin Solid Films*, **256**(1995), 47.
- [16] H. Sjostrom, L. Hultman, J. E. Sundgren *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(1996), 56.
- [17] W. T. Zheng, H. Sjostrom, I. Ikonov *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(1996), 2696.
- [18] S. Kumar, K. S. A. Butcher, T. L. Tansley, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(1996), 2687.
- [19] K. J. Bayd, D. Marton, S. S. Todorov *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(1995), 2110.

STUDIES OF CN_x FILMS DEPOSITED BY MEANS OF MICROWAVE PLASMA CVD METHOD

XIN YU FAN SHU-PING DI GUO-QING SHEN MING-RONG GAN ZHAO-QIANG

(*Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006*)

(Received 31 March 1997)

ABSTRACT

CN_x films deposited on Si substrates with microwave plasma chemical vapor deposition method are measured and analyzed using Raman scattering, X-ray photoelectron spectrum, X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. The result of Raman spectrum shows the amorphous graphite peak around 1600 cm^{-1} with the flow ratio of CH_4 and N_2 below 1:8. As the flow ratio is equal to 1:8, a characteristic peak around 2190 cm^{-1} exists, which represents $\text{C}\equiv\text{N}$ bond. According to the XPS results, the binding pattern of C and N are seen to be of $\text{C}-\text{N}$ bond and $\text{C}\equiv\text{N}$ bond. There is no diffraction peaks corresponding to $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ phase in the XRD pattern. The gas pressure has influence on the deposited rate of the film.

PACC: 8115; 7830; 7960