

不同射频输入功率下制备的氟化类 金刚石碳膜疏水性研究

朱 丽 江美福[†] 宁兆元 杜记龙 王培君

(苏州大学物理科学与技术学院 苏州 215006)

(2008 年 8 月 2 日收到 2009 年 1 月 17 日收到修改稿)

以高纯石墨作靶、氩气(Ar)和三氟甲烷(CHF_3)为源气体,用反应磁控溅射法在不同射频功率下制备了氟化类金刚石碳(F-DLC)膜,并对其疏水性进行研究.双蒸水液滴与膜表面接触角的测试结果表明,所制备薄膜表面的最大水接触角可达 115° 左右.通过原子力显微镜获得的薄膜表面 AFM 图谱、拉曼光谱以及傅里叶变换红外光谱探讨了影响薄膜的疏水性的因素.结果表明,薄膜的疏水性与薄膜的表面粗糙度和表面键结构直接相关,表面粗糙度越大,疏水性越好,但与薄膜中的 F 含量和 sp^3/sp^2 的比值并未呈单调增加或减小的对应关系.射频输入功率影响着薄膜的沉积速率,与薄膜表面粗糙度、薄膜中芳香环单核的比例以及薄膜表面的键结构(F 的接入方式)直接相关.

关键词:疏水性,反应磁控溅射,氟化类金刚石膜,射频功率

PACC:6810C,8115G,3220F,3620H

1. 引言

氟化类金刚石碳(F-DLC)膜具有低介电常数有望成为大规模集成电路的层间绝缘材料,Endo, Jeong 等对其电学性质进行了研究^[1-3].本小组采用反应磁控溅射法已成功制备出了低介电常数的 F-DLC 薄膜,其介电常数在 1.77—3.25 之间. Durrant, Jeong, Oppedisano 等对其光学性质(E_g)进行了研究^[4-6],它具有强紫外吸收性,所以可用来制作保护膜.氟化类金刚石还具有良好的耐磨性、抗腐蚀性、热稳定性和黏附性等,所以它可用作红外光学、太阳能电池的减反涂层.

增强材料表面的疏水性能已是现代材料设计的一个重要发展方向,近年来, F-DLC 疏水性能越来越受研究者的关注,成为新型的研究热点之一. F-DLC 具有类似聚四氟乙烯(PTFE)的疏水性 $\text{C}-\text{F}_x$ 键^[7,8],可用于制作材料器件的疏水涂层.材料表面经 C_xF_y 等离子体处理就会形成 F-DLC 薄膜, Yong 小组采用 CF_4 等离子体辉光放电制备了超疏水性碳纳米管(CNT)^[9]. Hsieh 小组也制备了超疏水碳纳米

纤维(CNF)^[10]. Mccord 小组采用 CF_4 , C_3F_6 处理棉织品增强了其表面的疏水性^[11]. 文献[12]采用 CH_4/CF_4 处理有机物聚对苯二甲酸乙二酯(PET)以增强其疏水性,并指出了其疏水性与表面结构相关联.研究者研究了 DLC 薄膜的疏水性还决定于薄膜中 sp^2 键、 sp^3 键的含量及 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G ^[13,14],需要指出的是 F-DLC 膜的形成机理比较复杂,其结构和性能受制备方法和工艺条件的影响较大. Zhang 小组^[15]实验得出低功率脉冲放电制备薄膜的疏水性高于高功率连续放电所制备薄膜的疏水性, Chen 小组^[16,17]的实验中薄膜疏水性与工作气压密切相关,因此研究工艺条件对薄膜结构和疏水性能的影响机理对于开发此类薄膜材料的应用是非常必要的.

本文是对本小组前期工作^[17,18](各种工艺条件下研究 F-DLC 薄膜的成分、结构)的延伸,使用高纯石墨作靶、Ar 和 CHF_3 为源气体,在改变射频功率的条件下,用反应磁控溅射法制备了氟化类金刚石碳(F-DLC)膜,采用拉曼光谱、红外吸收光谱分析了薄膜的性质和结构,采用 AFM 观察了薄膜的表面形貌和粗糙度,探讨了薄膜的结构和粗糙度对其疏水性的影响.

[†] 通讯联系人. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn

2. 实验安排

采用 JGP-450A8 高真空多功能磁控溅射仪制备 F-DLC 薄膜样品, 射频频率为 13.56 Hz. 系统的本底真空为 5×10^{-4} Pa. 实验采用的基片为单面抛光 (100)取向的 p 型单晶硅. 制备前用盐酸、氨水、双氧水及去离子水依次进行了超声波清洗. 溅射靶材是纯度为 99.99% 的高纯碳靶, 极间距为 45 mm. 源气体为 CHF_3 和 Ar 的混合气体, 由流量计控制其流量分别为 2 sccm 2 sccm, 工作气压为 2 Pa. 在射频功率分别为 60 W, 120 W, 180 W, 240 W, 300 W 时制备样品.

实验采用 JASCO 600Plus 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测量了薄膜的红外透射光谱, 波数范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. 拉曼光谱测量采用 JY-HR800 型拉曼光谱仪, 激发光源是波长 514.5 nm 的 Ar^+ 激光器; 用 ET-350 台阶仪测量了膜厚; 用 NT-MDT Solver P47-PRO 型原子力显微镜(AFM)观察薄膜表面形貌. 薄膜与水滴的接触角是用 SL200A 型接触角仪进行测量的, 用影像分析悬滴法测量薄膜与双蒸水之间的接触角. 接触角测量仪在每个样品表面不同位置测量 5 次, 读取液滴左右两边的数据, 最后计算其平均值.

3. 实验结果

3.1. F-DLC 薄膜的疏水特性

图 1 给出了采用悬滴法测试双蒸水液滴在不同功率(60 W, 120 W, 180 W, 240 W, 300 W)条件下所制备的 F-DLC 薄膜表面接触角时相应影像, 图 2 是表面接触角随射频输入功率的变化曲线.

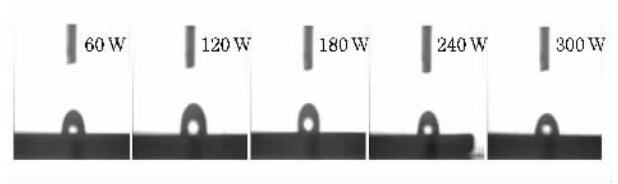


图 1 F-DLC 薄膜表面水接触角的测试

图 2 显示, 射频功率在 60—240 W 时, 接触角均在 95° 以上, 180 W 时达到最大值 115.8° (相应的表面能为 9.78 dyn/cm)($1\text{ dyn} = 10^{-5}\text{ N}$), 但当射频输入功率继续增加到 300 W 时, 接触角只有 82.7° (对应的

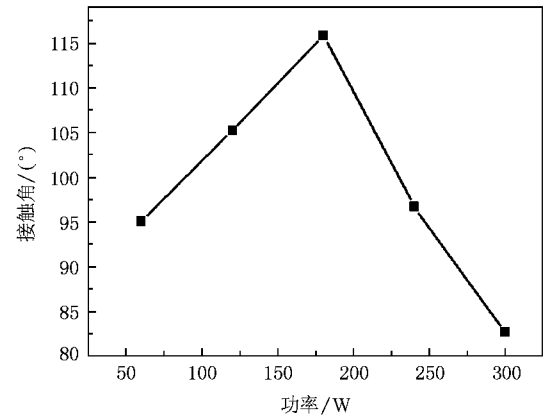


图 2 不同功率下薄膜的表面接触角

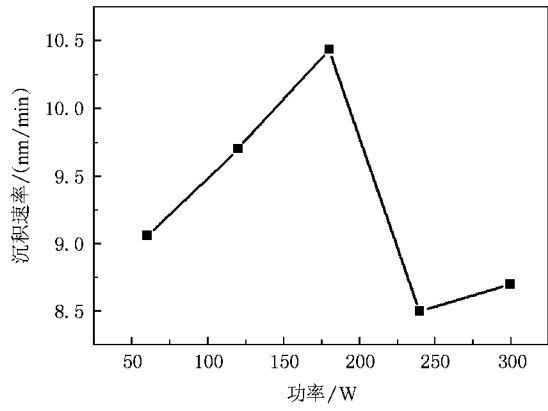


图 3 不同功率下薄膜的沉积速率

表面能为 28.44 dyn/cm). 可见, 在所选择的制备条件下(工作气压为 2 Pa, 流量 CHF_3 , Ar 分别为 2 sccm 2 sccm), 存在一个最佳功率(180 W 左右), 低于此功率时, 适当增加输入功率, 有助于减小薄膜的表面能, 加大接触角, 增加其疏水性, 但大于此功率时, 薄膜的疏水性又将快速下降.

不同功率下薄膜的沉积速率如图 3 所示. 不难发现, 薄膜的沉积速率与接触角随输入功率的变化趋势基本一致, 两者之间可能存在某种关联.

3.2. F-DLC 薄膜的 AFM 图谱

事实上, 薄膜的表面(疏水)特性受薄膜的表面形貌以及薄膜的结构影响很大. 如果薄膜的表面粗糙度比较大, 凸凹不平, 在凹陷部分就会留有较多空气, 给凹陷加了“保护层”, 水就进入不了薄膜的空隙、凹陷部分, 这样薄膜的疏水性就会增强, 因此液滴与薄膜表面接触角的大小与薄膜的表面粗糙度有关. 根据 Cassie 和 Baxter 提出的模型^[19-20], 其粗糙薄

膜表面接触角

$$\cos\theta_r = \cos\theta_s f_1 - f_2,$$

方程中 $\cos\theta_s$ 为液滴在具有相同表面结构的光滑薄膜面上的平衡接触角 f_1 f_2 分别为膜面固体与液体接触百分率、空气与液体的接触百分率($f_1 + f_2 = 1$).文献 [9, 21] 用对比实验验证了随着液滴与薄膜表面接触角的增大, f_2 的值是增大的, 因此凹陷里的空气对增加薄膜的疏水性起到很大作用, 即增加薄膜表面的粗糙度可以加强其疏水性.

为此, 利用原子力显微镜(AFM)对样品的表面形貌进行了观测, 通过拉曼光谱和红外光谱对薄膜的结构进行了分析.

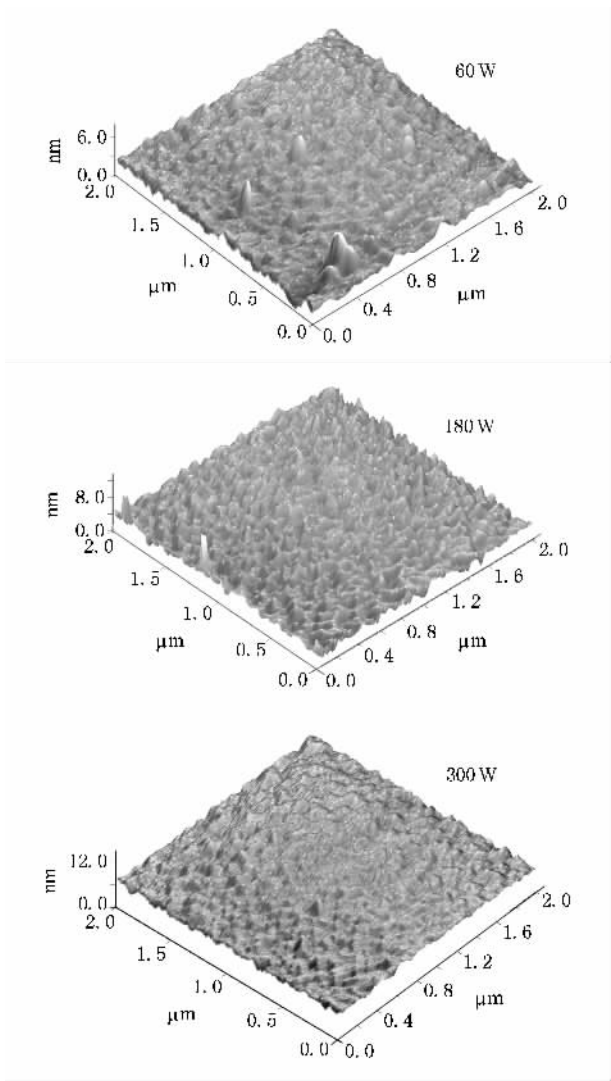


图 4 不同功率薄膜的 AFM 图谱

图 4 是不同功率下制备的 F-DLC 薄膜的 AFM 图谱, 相应的样品表面均方粗糙度(RMS)随射频输入功率的变化如图 5 所示. 总体来说, 本工艺条件下

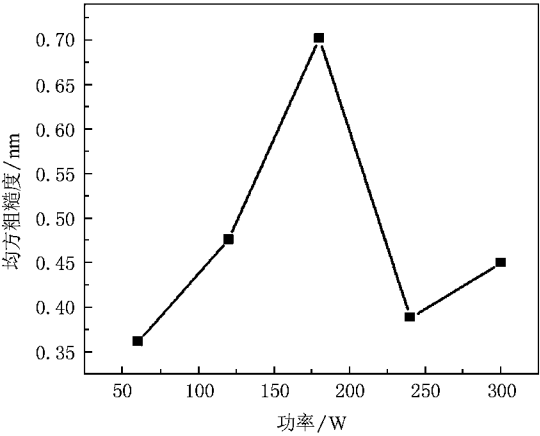


图 5 薄膜的表面均方粗糙度随射频输入功率的变化

制备的 F-DLC 薄膜表面均比较光滑、致密($RMS < 1\text{ nm}$), 膜中无针孔. 从图中不难发现, 60 W 时 F-DLC 薄膜表面有几个突出的柱状结构出现, 这可能与低功率下 CHF_3 分解不彻底, 空间存在较大的基团, 到达基片表面后的粒子横向迁移能力较低有关. 随着功率的增加, 等离子体密度和能量都会增加, Ar^+ 对碳靶的轰击以及 CHF_3 分解加剧, 薄膜的沉积速率加快, 基片表面的粒子表面迁移能力较大, 薄膜更加均匀, 但沉积速率的增加也将导致部分粒子在基片表面还来不及扩散就被后续层掩埋, 薄膜中会存在空隙和缺陷, 薄膜的表面粗糙度呈增加趋势.

但继续增加射频输入功率, 等离子体密度和能量进一步增加, 基片的温升效应逐步显现, 基片表面的粒子表面迁移能力快速加强, 甚至会出现解吸附; CHF_3 分解将更彻底, 空间的 F 原子密度会增加, 相应的对薄膜的刻蚀作用加剧, 从而薄膜表面粗糙度随薄膜的沉积速率一起, 呈快速下降趋势. 对照图 3 至图 5 可以发现, 这里的功率拐点在 180 W 左右, 而 180 W 左右也正是薄膜的疏水性最强的区域, 可见薄膜的沉积条件(功率)与沉积速率、表面粗糙度以及疏水性之间确实存在关联.

3.3. F-DLC 薄膜的拉曼图谱

为了进一步研究影响 F-DLC 薄膜疏水性的因素, 探讨薄膜的表面结构对 F-DLC 薄膜疏水性的影响, 本项目通过拉曼及红外光谱对所制备的 F-DLC 薄膜进行了结构分析.

拉曼光谱是表征碳原子的杂化态尤其是 sp^2 键态最有效的手段之一[18]. 金刚石晶体特征峰在 1332 cm^{-1} 处, 表征 sp^3 键态; 单晶石墨特征峰在

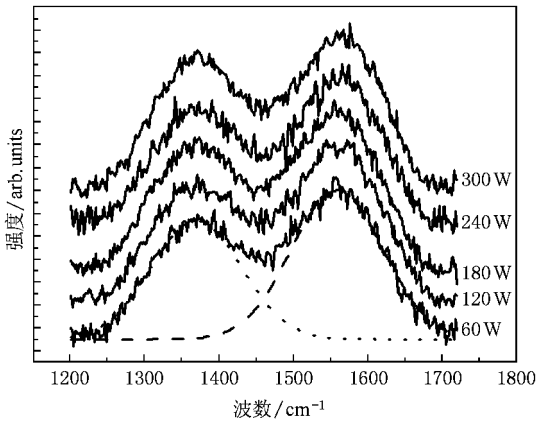


图6 不同功率下薄膜的拉曼图谱

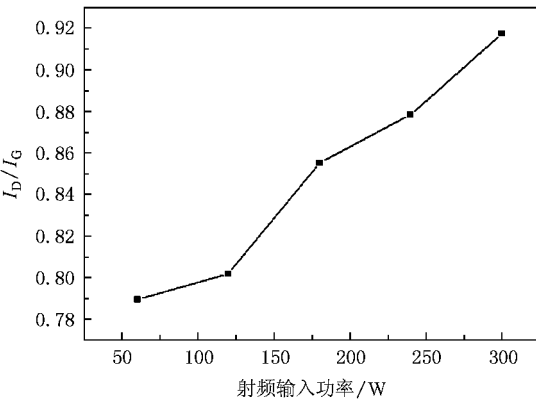


图7 F-DLC 薄膜中 I_D/I_G 随功率的变化

1575 cm^{-1} 处,表征碳 sp^2 键态的所有伸缩振动模式(芳香环和烯烃结构)取名为 α (graphite)峰.微晶石墨在 1355 cm^{-1} 处有个特征谱峰,该峰是由于精细的晶体尺寸被无序激发的,仅源于芳香环式结构,取名为 β (disordered)峰.类金刚石碳(DLC)膜同时含有D峰和G峰.图6是不同射频输入功率下所沉积薄膜的拉曼光谱,图6显示各光谱均有明显的D峰和G峰,证实了薄膜为DLC结构.为了进一步研究拉曼光谱与功率的变化关系,对各谱峰进行了高斯拟合,根据拟合的D峰和G峰的面积算出了D峰和G峰的强度比 I_D/I_G . I_D/I_G 随射频输入功率的变化如图7所示.显然,随射频功率的增加 I_D/I_G 呈上升趋势,因为在非晶碳中 sp^3/sp^2 的比值与D峰和G峰的强度比 I_D/I_G 的变化成反向变化^[22],所以随着射频功率的增加,F-DLC薄膜中 sp^2 键的含量在增加.值得注意的是:与文献[14]研究结果所不同的是F-DLC薄膜的疏水性并不是随 sp^2 键的含量增加单调

减弱. 为了进一步揭示不同射频输入功率条件下氟与碳的交联形式和氟的掺入对薄膜结构的影响,对薄膜作了红外吸收光谱分析.

3.4. F-DLC 薄膜的红外吸收图谱

图8是扣除膜厚的影响后在不同射频功率条件下沉积的F-DLC薄膜的红外吸收光谱,图中显示薄膜的两个主要吸收带,分别是 800—1500 cm^{-1} 范围的 C-F_x ($x=1,2,3$) 伸缩振动和 1500—1900 cm^{-1} 范围的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动^[18-23-26].

高斯拟合解谱后可知本项目沉积的F-DLC薄膜中的 CF_x ($x=1,2,3$) 振动模式主要由 1010 cm^{-1} 附近 CF_2 中的 C-F 伸缩振动,1170 cm^{-1} 附近的 CF_2 对称伸缩振动,1230 cm^{-1} 附近的 CF_2 反对称伸缩振动组成,以及 1330 cm^{-1} 附近的 C-F 伸缩(链式)振动.

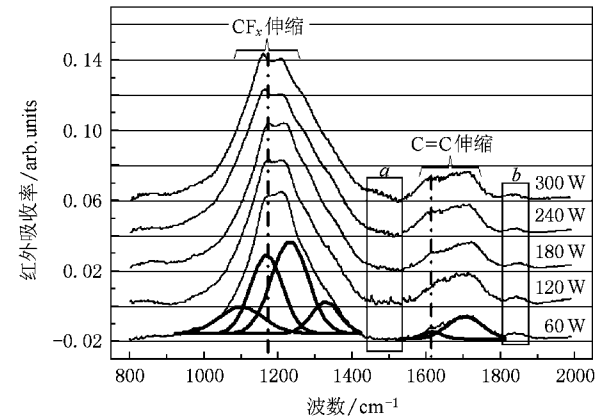


图8 F-DLC 薄膜的红外吸收光谱

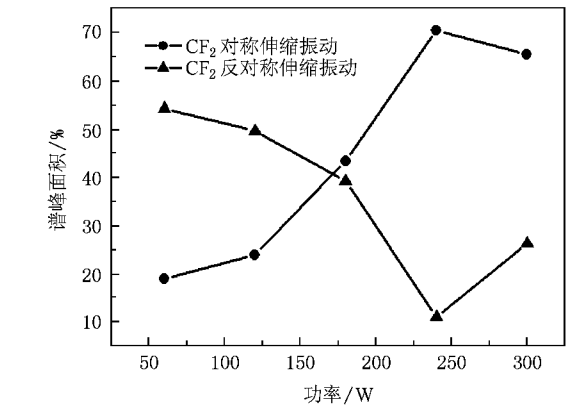


图9 薄膜中 CF_2 对称及反对称伸缩振动随功率的变化

图 8 中 $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 与 $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ 区域面积的比 $S_{\text{C-F}_x}/S_{\text{C=C}}$ 可通过图中两个区域的纵向高度差简单得出,通常可以定性反映出薄膜中 F 含量的变化.不难看出,随着射频输入功率的增加, $S_{\text{C-F}_x}/S_{\text{C=C}}$ 在减少,60,120,180,240 和 300 W 时分别为 12.53,9.40,9.92,8.34 和 8.11,即薄膜中的 F 含量呈减小趋势.另外,减小射频输入功率时, 1170 cm^{-1} 附近的 CF_2 对称伸缩振动峰位向高波数方向明显偏移,也说明薄膜中的 F 含量的增加,因为 F 具有强的电负性,它与 C 原子键合后键长会缩短,振动频率将增加.

1500 cm^{-1} (矩形方框 a 所示)和 1620 cm^{-1} 附近的峰,对应于单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,是芳香环的骨架结构,这两个峰的出现,通常用于确认有无芳核的存在.图 8 显示,当射频输入功率为 60 W 时,上述两个峰,特别是 1500 cm^{-1} 附近的峰不明显,说明此时的薄膜中芳香环结构比例较小.随着射频输入功率的增加,单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动明显加强,薄膜中芳香环结构比例显著增加.

1720 cm^{-1} 附近的峰对应于烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动模式($\text{HFC}=\text{C}<\text{振动}$),另外还有 1860 cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}$ 振动(矩形方框 b 所示)^[18,26].

值得注意的是,图 8 中 1170 cm^{-1} 附近的 CF_2 对称伸缩振动与 1230 cm^{-1} 附近的 CF_2 反对称伸缩振动模式的强度随功率变化的趋势明显不同,图 9 给出的是两者峰面积随功率的变化曲线,其变化趋势正好相反,且在 180 W 附近两者的相对强度最接近,而图 1 显示,此时的水接触角最大.

4. 结 论

1. 利用反应磁控溅射法可以制备出 F-DLC 薄膜.相关结果显示, F 的掺入,可以增强薄膜的疏水性.在设定的条件下薄膜的水接触角在 90° 以上,最高可达 115° 左右,但薄膜的疏水性并未与薄膜中的 F 含量呈简单的对应关系(单调增加或减少);

2. F-DLC 薄膜的疏水性与薄膜的表面形貌和键结构有关,其中薄膜的沉积速率的影响很关键:

1) 所制备的薄膜表面均比较平整,均方粗糙度(RMS)均小于 1 nm,薄膜的表面粗糙度与疏水性之间存在对应关系,即 RMS 越大,水表面接触角越大,疏水性越好.在 180 W 左右沉积速率达到最高点,相应的 AFM 图谱显示此时的表面粗糙度最大,表面水接触角最高,疏水性最佳.

2) 薄膜的疏水性与薄膜的表面键结构相关联,但并不是与薄膜中 sp^3/sp^2 的比值呈单调对应关系.拉曼光谱证实,随着射频输入功率的增加, sp^3/sp^2 的比值单调减少,薄膜中芳香环单核结构比例上升,大 π 键含量增加,影响着 F 原子的接入方式,也影响 CF 键的振动模式.红外图谱显示 CF_2 对称伸缩振动与 CF_2 反对称伸缩振动模式的强度随功率变化的趋势相反,在 180 W 左右两者比例接近相等,而此时薄膜的疏水性最佳,其中的关联在后续研究中值得进一步探讨.

作者衷心感谢叶超老师在薄膜疏水性测量过程中给予的大力支持和帮助.

- [1] Endo K, Tatsumi T 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1370
- [2] Jeong W Y, Lee Y H, Bakhtier F 2003 *Thin Solid Films* **423** 97
- [3] Teresa O, Chi K C, Kwang M L 2005 *Thin Solid Films* **475** 109
- [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] Oppedisano C, Tagliaferro A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3650
- [7] Butter R S, Waterman D R, Lettington A H 1997 *Thin Solid Films* **311** 107
- [8] He X M, Hakovirta M, Nastasi M 2005 *Materials Letters* **59** 1417
- [9] Yong C H, Dong H S, Han S U 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5025
- [10] Hsieh C T, Chen J M, Huang Y H, Kuo R R, Li C T, Shih H C 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron Nanometer Struct* **24** 113

- [11] Mccord M G, Hwang Y J, Qiu Y, Hughes L K, Bourham M A 2003 *J. Appl. Polym. Sci.* **88** 2038
- [12] Zhang L, Chin W S, Huang W, Wang J Q 1999 *Surf. Interface Anal. (UK)* **28** 16
- [13] Zhou Y, Wang B, Song X, Li E, Li G, Zhao S, Yan H 2006 *Appl. Surf. Sci.* **253** 2690
- [14] Paul R, Dalui S, Das S N, Bhar R, Pal A K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 1705
- [15] Zhang J, Ooi W V, France P, Datta S, Radomyselskiy A, Xie H 2001 *Thin Solid Films* **390** 123
- [16] Chen Q, Fu Y B, Zhang Y F, GeY J 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 4854
- [17] Jiang M F, Ning Z Y 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3682

- [18] Jiang M F ,Ning Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1588 (in Chinese)
[江美福、宁兆元 2004 物理学报 **53** 1588]
- [19] Marmur A 2004 *Langmuir* **20** 3517
- [20] Bico J ,Marzolin C ,Quere D 1999 *Europhys. Lett.* **47** 220
- [21] Li G X ,Yi L ,Wang B ,Song X M ,Li E ,Yan H 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 5299
- [22] Tamor M A ,Vassell W C 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3823
- [23] Takada N ,Shibagaki K ,Sasaki K ,Kadota K ,Oyama K I 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 689
- [24] Wang X ,Harris H R ,Bouldin K ,Temkin H ,Gangopadhyay S 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [25] Yokomichi H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2468
- [26] Huang S ,Xin Y ,Ning Z Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2635 (in Chinese) [黄 松、辛 煜、宁兆元 2002 物理学报 **51** 2635]

Hydrophobic nature of fluorinated diamond-like carbon films prepared under different radio-frequency power

Zhu Li Jiang Mei-Fu[†] Ning Zhao-Yuan Du Ji-Long Wang Pei-Jun

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

(Received 2 August 2008 ; revised manuscript received 17 January 2009)

Abstract

The fluorinated diamond-like carbon (F-DLC) films were prepared by reactive magnetron sputtering under different radio-frequency power with trifluoromethane (CHF_3) and argon (Ar) as source gases and pure graphite as a target. The hydrophobic nature of F-DLC films was studied. The result of measuring contact angle between double-stilled water and film surface shows that the maximal contact angle of film surface is approximately 115° . Factors influencing the hydrophobic nature of films were discussed by film surface morphology measured by atomic force microscopy (AFM) , Raman spectra as well as FTIR spectra. The result demonstrates that the hydrophobic nature of films lies on roughness and bonding configuration of film surfaces. The more the roughness ,the stronger the hydrophobic nature is ,but it doesn't show a simple decrease or increase with the content of F in films and the ratio of sp^3/sp^2 . Radio-frequency power influences the deposition rate ,which correlates with the roughness of the film ,proportion of mononuclear aromatics and bonding configuration of films surface (ways of F combination).

Keywords : hydrophobic nature , reactive magnetron sputtering , F-DLC films , radio-frequency power

PACC : 6810C , 8115G , 3220F , 3620H

[†] Corresponding author. E-mail : dxwlb@suda.edu.cn