

反应磁控溅射法制备的氟化类金刚石 薄膜的 XPS 结构研究^{*}

江美福 宁兆元

(苏州大学物理科学与技术学院 苏州 215006)

(2003 年 10 月 13 日收到 2003 年 12 月 9 日收到修改稿)

采用射频反应磁控溅射法用高纯石墨作靶、三氟甲烷(CHF_3)和氩气(Ar)作源气体制备了氟化类金刚石(F-DLC)薄膜,通过 XPS 光谱结合拉曼光谱、红外透射光谱和紫外-可见光光谱研究了源气体流量比等工艺条件对薄膜中键结构、 sp^2/sp^3 杂化比以及光学带隙等性能的影响.结果表明在低功率(60W)、高气压(2.0Pa)和适当的流量比($\text{Ar}/\text{CHF}_3 = 2:1$)下利用射频反应磁控溅射法可制备出氟含量高且具有较宽光学带隙和超低介电常数的 F-DLC 薄膜.

关键词:反应磁控溅射,氟化类金刚石薄膜,红外透射光谱,XPS 光谱

PACC:8115,7830L,3365F

1. 引言

类金刚石(DLC)薄膜由于含有较大比例的 sp^3 键,具有优异的耐磨性、热稳定性、化学稳定性和抗腐蚀能力,同时还具有高的电阻率、电绝缘强度和热导率,在机械加工、电子、光学等领域已有广泛的应用.近年来对 DLC 薄膜进行氮化或氟化受到了关注,期望在保留 DLC 薄膜优良特性的基础上进一步改善某些性能以适应特殊的应用要求.研究表明,氮化后的 DLC 薄膜的场致电子发射性能得以改善^[1],掺氮后的 DLC 薄膜的热导率、弹性模量、降低机械应力以及硬度等方面性能甚至可能超过金刚石薄膜^[2-5].氟化后的 DLC 薄膜形成的碳氟键可以降低薄膜的介电常数,调制薄膜中的 sp^2/sp^3 杂化成分比,并保留一定比例的 $\text{C}=\text{C}$ 交链结构,有可能作为一种热稳定性较好的低 k 材料成为超大规模集成电路的层间绝缘材料^[6-13].氟化还可以增强 DLC 薄膜的疏水特性,形成具有良好的热稳定性(达 300°C)的防水耐磨涂层^[14].由于氟化类金刚石薄膜(F-DLC)的形成机制比较复杂,其结构和特性受制备方法和工艺条件影响较大,氟的掺入是如何影响 F-DLC 薄膜的结构、碳氟键的耦合形式的变化对薄

膜的结构和性质如介电常数和光学带隙等的影响至今仍不甚明了,因此进一步研究工艺条件对 F-DLC 薄膜结构和性能方面的影响对于开发此类功能材料的应用是很有必要的.

本文使用高纯石墨作靶、 Ar 和 CHF_3 作源气体,采用射频反应磁控溅射法在不同的源气体流量比下制备了 F-DLC 薄膜,对其作了 XPS 光谱分析,并结合拉曼光谱、红外透射光谱研究了不同源气体流量比下 F-DLC 薄膜键结构的演变,探讨了氟含量、碳氟键的耦合形式以及沉积条件对薄膜的结构和性质如光学带隙等的影响.

2. 实验安排

氟化类金刚石薄膜样品是在 JGP-560D 型磁控溅射台上制备的,采用高纯石墨作为靶材, n 型 Si 和石英(用作紫外-可见光光谱测量)作基片,在不同的流量比 R (Ar/CHF_3)下沉积成膜,其中作为源气体的 Ar 和 CHF_3 两路气体经由各自的质量流量计在混气室先行混合后再进入真空室,流量比 R 即由两路质量流量计的读数相比得出.

采用 Nicolet 550 型傅里叶变换红外光谱仪

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10175048)资助的课题.

(FTIR)测量了薄膜的红外透射光谱,波数范围为 $400\text{—}4000\text{cm}^{-1}$. XPS 光谱是通过英国 XSAM-800 型光谱仪得到的,其 x 射线源采用的是 $\text{AlK}\alpha$ 线 ($h\nu = 1486.6\text{eV}$,分辨率为 0.9eV). 紫外-可见光透射光谱是在 Perkin-Elmer $\lambda\text{-17}$ 型紫外-可见光分光光谱仪上获得的,相应的波长为 $200\text{—}800\text{nm}$. 薄膜的厚度是通过 ET350 型表面粗糙度轮廓仪测出的.

3. 结果及讨论

采用射频反应磁控溅射法在不同源气体流量比下制备的碳氟薄膜具有类金刚石结构已在文献 [12,13] 中通过拉曼光谱分析得到了证实. 相应的拉曼光谱中表征 sp^2 键的所有伸缩振动模式(芳香环和烯烃结构)的 G 峰的强度明显大于 D 峰(仅源于芳香环式结构的伸缩振动模式),说明 F-DLC 薄膜中存在相当比例的 sp^3 键. 谱图中 965cm^{-1} 附近出现的较强的硅的二级拉曼谱峰,显示出本项目制备的 F-DLC 薄膜有较高的透光率从而导致了硅基片拉曼散射增强. 低气压(0.5Pa)下随着 R (Ar/CHF_3) 的减小,源气体中 CHF_3 相对流量增加, D 峰和 G 峰的强度比 $I(D)/I(G)$ 分别为 0.891 , 0.816 和 0.701 ,呈下降趋势. 薄膜中芳香环式结构(或说 sp^2 键态含量)比例在下降,链式结构比例上升,推断为薄膜中的氟含量随 CHF_3 相对流量的增加而上升,形成更多的 CF_x ($x=1, 2, 3$) 键而抑制了 $\text{C}=\text{C}$ 键的增加. 为进一步研究 F-DLC 薄膜的键结构以及沉积条件对薄膜键结构的影响,对 F-DLC 薄膜作了红外透射光谱和 XPS 光谱分析.

3.1. F-DLC 薄膜的红外透射光谱分析

图 1 是扣除了膜厚影响后不同流量比下沉积的 F-DLC 薄膜的红外透射光谱,相应的射频输入功率和气压为 180W 和 2.0Pa . 可以看到,薄膜主要由两种结构组成,即 $800\text{—}1500\text{cm}^{-1}$ 范围的 C-F_x ($x=1, 2, 3$) 伸缩振动和 $1500\text{—}1800\text{cm}^{-1}$ 范围内的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动,其两个主峰分别位于 1160cm^{-1} 和 1620cm^{-1} 处,它们均来自于氟芳基伸缩振动模式,分别对应于 CF_2 对称伸缩振动(1160cm^{-1} 附近)和 $\text{HFC}=\text{C}<$ 伸缩振动(1620cm^{-1} 附近) [8,10,11,13].

C-F_x ($x=1, 2, 3$) 振动区域的另一个峰位于 1210cm^{-1} 处,对应于 CF_2 链式振动. 图 1 显示该振动随源气体中 CHF_3 相对流量的减少而加强.

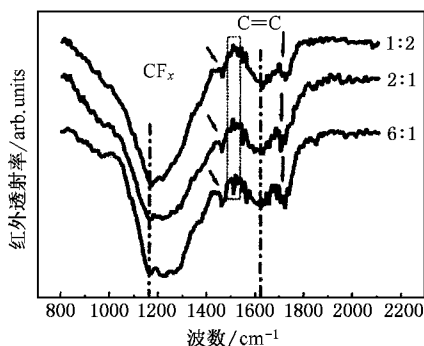


图 1 不同流量比下 F-DLC 薄膜的红外光谱

1460cm^{-1} 左右的吸收峰和 1720cm^{-1} 左右的吸收峰同属于含氟芳香环振动模式,其中 1720cm^{-1} 左右的吸收峰对应于末端为芳香环结构的伸缩振动,即 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}<$ 振动模式. 可以看出 1460cm^{-1} 处的振动模式随源气体 R 的增大而加强, 1270cm^{-1} 附近的 CF_2 反对称伸缩振动也表现出了完全相同的演变趋势. 相对于 1620cm^{-1} 附近的 $\text{HFC}=\text{C}<$ 振动模式, 1720cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}<$ 振动峰的强度随 R 加大(功率和气压固定时)而逐渐加强. 与该振动有着同样变化趋势的还有 1840cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}$ 振动. 这可能是由于增加源气体中 Ar 的相对流量将有利于 CHF_3 分解成更小分子量的基团,等离子体空间中 CF_x 基团以及氟原子的浓度将增加,会有较多的 F 原子直接与碳双键连接形成 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}<$ 结构和 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}$ 结构.

$1540\text{—}1570\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰(位于图 1 中矩形框内)对应于无氟芳香环振动,该振动模式在样品无序度较低时(如石墨中)在红外区域是不被激活的. 该振动模式的出现可能是由于碳原子与氟键合时受氟原子强的电负性影响,键长缩短,键角发生畸变,薄膜具有非晶结构以致无序度上升的结果. 无氟芳香环结构的存在通常意味着薄膜具有好的热稳定性 [6-8,11]. 图 1 表明,随着 R 的加大, $1540\text{—}1570\text{cm}^{-1}$ 区域的无氟芳香环振动模式逐步加强,意味着薄膜中环式结构比例在上升,这也验证了拉曼光谱分析得出的增加 CHF_3 相对流量时 $I(D)/I(G)$ 值减小,芳香环结构比例下降的推论.

3.2. F-DLC 薄膜的 XPS 光谱分析

图 2 是射频输入功率为 60W ,工作气压为 2Pa , R 分别为 (a) $1:2$ (b) $2:1$ 和 (c) $3:1$ 条件下制备的薄

膜的 C1s 的 XPS 光谱,并给出了相应的解析图谱.图中给出的氟含量和碳含量是根据各薄膜归一化后的 C1s、F1s 和 O1s 谱峰的面积计算得出的,相应的灵敏度因子分别取 0.493、1 和 0.914.图中结合能为 283.5、285.0、286.6、288.6、291.1 和 293.3 eV 处的谱峰分别对应于 SiC、C—C、C—CF₂、C—F₁、C—F₂

和 C—F₃ 键态.事实上 C—O—C 键态也位于 286.6 eV 处,285.0 eV 的谱峰也可能是 C—H 键,但由于样品中的氧含量仅为 2.05—5.16 at.%(由 XPS 光谱的 O1s 峰面积算出).样品的红外透射光谱则显示样品中的氢含量也极少,因而这两种键态可以忽略.

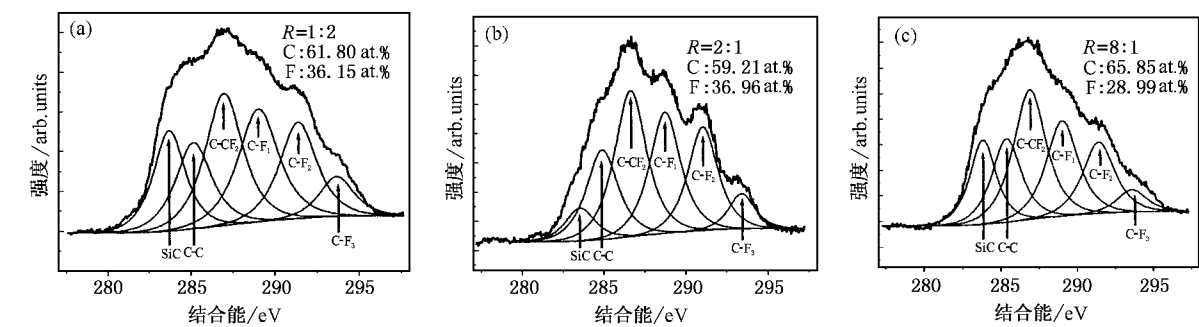


图2 不同流量比下 F-DLC 薄膜的 XPS 光谱

表 1 给出了 F-DLC 薄膜中各成分的相对含量,其中氟含量和碳含量的单位为原子百分数(at. %),SiC 等键态的含量是指相应谱峰的归一化面积(%).可以看出 C—CF₂ 的比例达 24%—29%,C—C 的比例在 15%—17% 之间,可见本实验条件下采用

反应磁控溅射法制备的 F-DLC 薄膜的主体结构是 C—C 键,这与红外光谱分析中得出的薄膜的骨架为(含氟)芳香环结构,C-F_x(x=1,2,3)振动模式中 CF₂ 振动最强的结论是一致的,也证实了薄膜中还存在一定比例的无氟芳香环式结构.

表 1 F-DLC 薄膜中各成分的含量随流量比的变化

	氟含量	碳含量	SiC	C—C	C—CF ₂	C—F ₁	C—F ₂	C—F ₃	备 注	
流量比	1:2	36.15	61.80	15.51	15.09	23.87	21.90	17.08	6.56	薄膜未经处理
	2:1	36.96	59.21	7.13	16.83	29.19	22.75	18.65	5.45	
	8:1	28.99	65.85	14.84	16.42	28.42	20.54	15.32	4.47	
	1:2	8.70	89.01		2.41	75.17	17.75	4.66		薄膜表面经 Ar ⁺ 轰击后
	2:1	20.28	74.18		16.32	58.16	20.74	4.79		
	8:1	10.34	87.16		2.83	70.53	20.57	6.06		

从表 1 有关数据可知随着 R 从 1:2 上升至 2:1,薄膜中 C—CF₂ 含量显著增加,C—C、C—F₁ 和 C—F₂ 含量也呈上升趋势,薄膜中的氟含量从 36.15 at. % 上升至 36.96 at. %.当 R 进一步加大至 8:1 时 C—CF₂、C—C、C—F₁ 和 C—F₂ 含量均下降,其中 C—F₂ 含量开始低于 C—C 含量,薄膜中的氟含量也显著下降至 28.99 at. %,而 C—F₃ 含量随 R 自 1:2 至 2:1,再上升到 8:1 呈持续减少的趋势.

图 3 是 XPS 光谱中的 SiC 含量和薄膜的沉积速率随流量比 R 的变化曲线,很明显两条曲线的变化趋势相似,可以看出,当 R=2:1 时沉积速率和 SiC 的面积为最低.实际上反应磁控溅射沉积薄膜时在

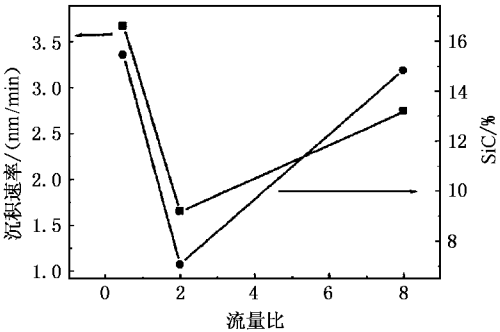


图3 沉积速率和 SiC 峰面积随流量比的变化

Ar⁺ 的轰击下同时发生着两种过程:一方面从石墨

靶上被溅射下来的碳原子及其基团在基片上沉积成膜,室温未加偏压条件下将以 sp^2 相为主;另一方面 CHF_3 气体分子经历下述分解反应: $CHF_3 \rightarrow C-F_x + F + HF$ (气相 $x = 1, 2, 3$),生成的 $C-F_x$ 基团和氟原子将与已在基片上的碳原子结合成膜的部分,它将消耗部分 sp^2 键的碳原子,同时氟原子也会对已成的膜产生刻蚀作用,也就是说空间氟原子的浓度影响着沉积速率.当功率和气压一定时,源气体流量比决定着空间碳原子及其基团、 $C-F_x$ 基团和氟原子的相对比例,也就影响着沉积速率.实验证实低功率高压(60W,2.0Pa)下 R 取 2:1 时沉积速率最低,薄膜中氟含量最高,相应的 XPS 光谱中探测到的 SiC 含量最小.进一步降低气压时(0.5Pa 和 1.0Pa)薄膜的沉积速率更低,相应的 XPS 光谱中未出现 SiC 峰,在此工艺条件下制备的薄膜的介电常数最低,可达 1.8 左右^[13],可见源气体流量比等工艺条件影响着薄膜的沉积速率,影响着薄膜中原子间的键合方式、各种键态的比例以及 sp^2/sp^3 杂化比,从而影响薄膜的结构和性能.

光学带隙与氟含量之间的关系已有不少文献论及,通常认为薄膜中氟含量越高,光学带隙越宽^[6,45].本实验测得 60W,2.0Pa, $R = 1:2$, $2:1$ 和 $8:1$ 时薄膜中的氟含量依次为 36.15,36.96 和 28.99 at.%,从薄膜的紫外-可见光光谱根据 Tauc 方程求得的薄膜的光学带隙分别为 2.30,2.25 和 2.19,都明显高于其他工艺条件下的相应值^[12,43].对照表 1 有关数据可以发现光学带隙与 $C-F_3$ 含量的变化趋势完全相同,这可能是由于 $C-F_3$ 含量越高,将有更多的 sp^2 键被断开, sp^3 相比比例上升,导致 π 键被消耗而 σ 键含量提高,使得 $\pi-\pi^*$ 带边态密度降低, $\sigma-\sigma^*$ 带边态密度增加,进而导致薄膜的光学带隙变宽.

图 4 是采用 Ar^+ ($3kV \times 10\mu A/cm^2$) 轰击样品表面 5min 后再次得到的 XPS $C1s$ 光谱,此时 $C-F_3$ 峰已消失,这可能是 $C-F_x$ 特别是 $C-F_3$ 中的 $C-F$ 键被打断,部分氟原子逃逸,或者与薄膜中的碳原子重新结合,导致薄膜中的键结构发生重组. Ar^+ 轰击后薄膜表面后各成分的含量也汇总在表 1 中.与

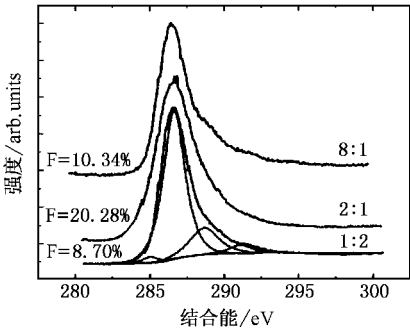


图 4 Ar^+ 轰击后 F-DLC 薄膜的 $C1s$ XPS 光谱

图 2 及表 1 中薄膜表面未经 Ar^+ 处理时相应的数据作对照,可以发现 Ar^+ 轰击样品表面后 $C-F_3$ 消失, $C-F_2$ 含量急剧下降, $C-CF_2$ 含量则急剧上升, $C-F_1$ 含量仅略有下降.对应于 $R = 2:1$ 制备的样品,其 $C-C$ 含量基本未变,而 $R = 1:2$ 和 $R = 8:1$ 时对应的样品的 $C-C$ 含量则急剧减少.各样品中的氟含量虽都大幅减少,但对应于 $R = 2:1$ 的样品仍能含有 20.28 at.% 的氟,远高于 $R = 1:2$ 和 $R = 8:1$ 时相应的样品,显然与此时样品中含有较高比例的 $C=C$ 键(交链结构)存在有必然的关系.

4. 结 论

采用反应磁控溅射法沉积出的氟化类金刚石薄膜的主体结构为含氟芳香环,并拥有一定比例的无氟芳香环结构.源气体流量比等工艺条件影响着薄膜的沉积速率,影响着薄膜中原子间的键合方式、各种键态的比例以及 sp^2/sp^3 杂化比,从而影响薄膜的结构和性能.在低功率(60W)、高压(2.0Pa)和适当的流量比($Ar/CHF_3 = 2:1$)下利用反应磁控溅射法可制备出氟含量高且具有较宽光学带隙和超低介电常数(~ 1.8)的 F-DLC 薄膜.

作者衷心感谢苏州大学分析测试中心陆新华老师和中国科学院成都有机化学研究所分析测试中心辛川老师分别在样品红外透射光谱和 XPS 光谱测试、分析过程中给予的大力支持.

[1] Lee K Y et al 2001, *J. Vac. Sci. Technol.* B **19** 1953

[2] Shiao J, Richard W. Hoffman, 1996 *Thin Solid Films* **283** 145

[3] Liu A Y and Cohen M L 1989 *Science* **245** 841

[4] Kakiuchi H, Terai T 2003 *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res.* B **206** 237

[5] Yokomichi H and Masuda A 2000 *Journal of Non-Crystalline Solids*

- 271 147
- [6] Robertson J 2002 *Materials Science and Engineering* R **37** 129
- [7] Endo Mater K 1997 *Res. Bull.* **55** 22
- [8] Wang X , Harris H R , Bouldin K , Tangopadhyay S , Strathman M D and West M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621
- [9] 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]
- [10] Xin et al 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 423
- [11] Yokomichi H , Masuda A 2000 *Vacuum* **59** 771
- [12] Jiang M F , Ning Z Y 2003 *J. Mat. Sci. Eng.* **21** 539 (in Chinese)[江美福、宁兆元 2003 材料科学与工程学报 **21** 539]
- [13] Jiang M F and Ning Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1588 (in Chinese)[江美福、宁兆元 2004 物理学报 **53** 1588]
- [14] Hakovirta M , Verda R , He X M and Nastasi M 2001 *Diam. Relat. Mater.* **10** 1486
- [15] Ye C , Ning Z Y , Cheng S H and Wang X Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2640 (in Chinese)[叶 超、宁兆元、程珊华、王响英 2002 物理学报 **51** 2640]

XPS study of fluorinated diamond-like carbon films prepared by reactive magnetron sputtering *

Jiang Mei-Fu Ning Zhao-Yuan

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

(Received 13 October 2003 ; revised manuscript received 9 December 2003)

Abstract

Fluorinated diamond-like carbon(F-DLC) films were prepared by radio frequency(RF) reactive magnetron sputtering with trifluoromethane(CHF_3) and argon as source gases , and pure graphite as a target . The influence of source gas flow rate ratio on the film bonding configuration , sp^2/sp^3 hybrid ratios and optical band gap were investigated by Raman , Infrared transmission spectra , UV-visible spectra and XPS spectra . The results show that F-DLC films with high fluorine content , wide optical band gap and ultra-low dielectric constant can be prepared by RF reactive magnetron sputtering technique in low input RF power (60W) , high pressure (2.0Pa) and proper source gas flow ratio ($\text{Ar}/\text{CHF}_3 = 2:1$) .

Keywords : reactive magnetron sputtering , F-DLC films , Infrared transmission spectra , XPS spectra

PACC : 8115 , 7830L , 3365F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10175048).