

氟化类金刚石薄膜的拉曼和红外光谱结构研究^{*}

江美福 宁兆元

(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2003 年 6 月 30 日收到, 2003 年 9 月 1 日收到修改稿)

以高纯石墨作靶、 CHF_3/Ar 作源气体采用反应磁控溅射法制备了介电常数在 1.77 左右的氟化类金刚石(F-DLC)薄膜. 拉曼光谱表明, 源气体中 CHF_3 相对流量、射频功率和工作气压的增加都会引起薄膜的 D 峰与 G 峰强度之比 I_D/I_G 减小, 薄膜中链式(烯炔)结构比例的上升. 红外吸收光谱分析表明薄膜的主体骨架仍为芳香环式结构. 薄膜的性质如光学带隙和介电常数等不仅与氟含量有关, 还与碳氟原子间的耦合形式和碳氟键的分布密切相关.

关键词: 反应磁控溅射, 氟化类金刚石薄膜, 拉曼光谱, 红外吸收光谱

PACC: 8115G, 3365F, 3320E

1. 引言

氟化的非晶碳薄膜(a-C:F)由于有可能作为一种低 k 材料成为超大规模集成电路的层间绝缘材料近年来受到了广泛地关注^[1-6]. 但是在 400℃ 以上的热稳定性较差, 会导致其物性在需在高温下进行的后续工艺中发生变化. 类金刚石(DLC)薄膜比非晶碳薄膜含有更大比例的 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, 近年来在机械加工、电子、光学等领域具有广泛的应用^[7]. 掺氟后的类金刚石薄膜(F-DLC)已证实可以增强 DLC 薄膜的疏水特性, 形成防水耐磨涂层, 并具有良好的热稳定性(达 300℃)^[8]. 同时氟化后形成的碳氟键还可以降低薄膜的介电常数, 可成为低介电常数材料, 而且拥有一定比例的 C=C 交链结构(sp^2 相), 可使薄膜具有比氟化非晶碳薄膜更好的热稳定性^[1, 7, 9, 10]. 但氟的掺入如何影响 F-DLC 薄膜的结构、碳氟键的耦合形式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, 值得进一步研究.

本文使用高纯石墨作靶、 CHF_3/Ar 作源气体, 采用反应磁控溅射法制备了氟化类金刚石(F-DLC)薄膜, 着重对其作了拉曼和红外吸收光谱结构分析, 并探讨了光学带隙和介电常数与氟含量以及碳氟原子

间的键合形式之间的关系.

2. 实验安排

氟化类金刚石薄膜样品是在 JGP-560D 型磁控溅射台上进行的. 选用 CHF_3/Ar 作为源气体, 采用高纯石墨作为靶材, Si、NaCl 单晶(用作红外测量)和石英(用作紫外-可见光测量)作基片, 在不同的射频功率、工作气压和源气体流量比 $R(\text{Ar}/\text{CHF}_3)$ 下沉积成膜.

拉曼光谱测量采用的是美国 Spex Ramanlogb 型拉曼光谱仪, 激发光源为波长 514.5nm 的 Ar^+ 激光器. 采用 Nicolet 550 型傅里叶变换红外光谱仪(FTR)测量了薄膜的红外吸收光谱, 波数范围为 400—4000 cm^{-1} . 紫外-可见光透射光谱则是在 Perkin-Elmer λ -17 型紫外-可见光分光光谱仪上获得的, 相应的波长为 200—800nm. 薄膜的厚度是通过 ET350 型表面粗糙度轮廓仪得到的.

3. 结果及讨论

3.1. F-DLC 薄膜的拉曼光谱分析

碳共有 sp^1 , sp^2 和 sp^3 三种杂化态, 拉曼光谱是表征碳的 sp^2 和 sp^3 键态的最有效的手段之一^[7]. 通

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10175048)资助的课题.

常碳的一级拉曼谱峰位于 $1000\text{--}1700\text{cm}^{-1}$ 区域, 金刚石单晶的一级拉曼谱峰在 1332cm^{-1} 处, 表征碳的 sp^3 键态; 石墨单晶的特征峰则在 1575cm^{-1} 处, 表征碳的 sp^2 键结构. 多晶石墨在 1355cm^{-1} 处有一特征峰, 该峰的强度与石墨的晶粒的有效尺寸 L_a 成反比 (通常只在 $L_a < 25\text{nm}$ 的微晶石墨中才出现)^[7,11]. DLC 薄膜同时含有 sp^2 和 sp^3 键态, 在 $1500\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ 区间有一宽峰, 取名为 G 峰, 表征 sp^2 键的

所有伸缩振动模式 (芳香环和烯烃结构); 在 $1200\text{--}1450\text{cm}^{-1}$ 区间也有一宽峰, 取名为 D 峰, 仅源于芳香环式结构. D 峰与 G 峰的强度之比 I_D/I_G 减小将意味着薄膜中 sp^2 键态 (芳香环式结构) 含量的减小, 链式 (烯烃) 结构比例上升.

图 1 是不同沉积条件下反应磁控溅射法制备出的 F-DLC 薄膜的拉曼光谱, 各谱图均有明显的 D 峰和 G 峰, 证实了薄膜为类金刚石结构, 其中 965cm^{-1} 附近的谱峰是硅的二级拉曼谱峰^[12], 这可能是制备出的 F-DLC 薄膜透光率较高导致硅基片拉曼散射增强的缘故. 其中图 1(a) 为功率变化系列, 薄膜制备时的流量比 R (Ar/CHF_3) 固定在 2:1, 工作气压为 0.5Pa , 射频输入功率分别为 60W , 120W , 180W 和 300W ; 图 1(b) 对应于气压变化系列, 这时射频功率为 60W , R 为 2:1, 气压依次为 0.5Pa , 1.0Pa 和 2.0Pa ; 图 1(c) 对应于流量比变化系列, 沉积时的功率为 180W , 气压 0.5Pa , R 分别为 1:2, 2:1 和 6:1.

为了进一步研究拉曼光谱随沉积条件的演变, 取图 1 中各谱线的 $1100\text{--}1800\text{cm}^{-1}$ 区域进行高斯拟合, 并通过计算 D 峰和 G 峰的面积得出了 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G , 有关结果汇总于表 1 中. 表 1 同时给出了从相应薄膜的红外吸收光谱得出的薄膜中的 $\text{C}\text{--}\text{F}_x$ ($x = 1, 2, 3$) 峰面积 ($1000\text{--}1500\text{cm}^{-1}$) 与 $\text{C}\text{--}\text{C}$ 峰面积 ($1500\text{--}1800\text{cm}^{-1}$) 的比值 $A_{\text{C-F}}/A_{\text{C-C}}$, 还有从薄膜的紫外-可见光光谱根据 T_{auc} 方程求得的光学带隙 E_g 值.

表 1 F-DLC 薄膜的有关参数

沉积条件		I_D/I_G	$A_{\text{C-F}}/A_{\text{C-C}}$	E_g/eV
180W	$R = 1:2$	0.701	7.090	1.66
	$R = 2:1$	0.816	3.374	1.64
	$R = 6:1$	0.891	3.323	1.55
0.5Pa	60W	0.604	2.166	1.50
	120W	0.675	2.889	1.58
	180W	0.816	3.374	1.64
$R = 2:1$	300W	1.017	3.307	1.20
	0.5Pa	0.604	2.166	1.50
	60W	1.0Pa	0.658	4.056
$R = 2:1$	2.0Pa	0.671	5.387	2.25

从表 1 可以发现, 当射频功率固定在 180W , 气压为 0.5Pa 时随着 CHF_3 相对流量的减少 (R 增大), I_D/I_G 呈上升趋势, 表明薄膜中芳香环式结构比例或

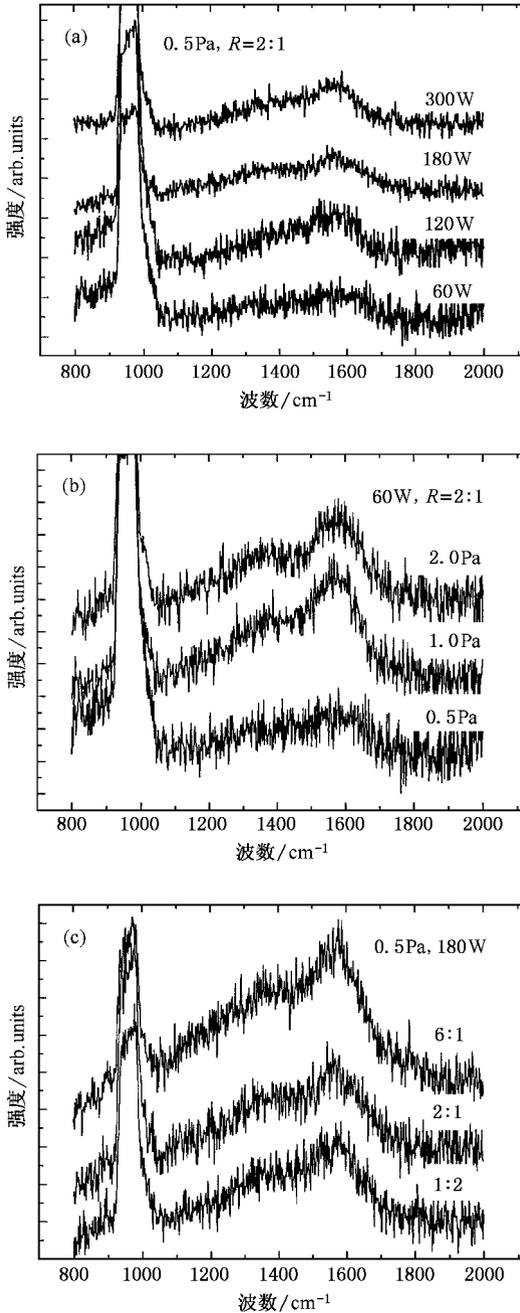


图 1 不同 (a) 射频输入功率、(b) 工作气压、(c) 流量比下沉积的 F-DLC 薄膜的拉曼光谱

者说 sp^2 键的含量在增加,链式(烯烃)结构比例下降.这可能是薄膜沉积过程中作为封端元素的 F 原子的掺入容易形成 CF_x 键而抑制 $C=C$ 键(sp^2 结构)的增加的缘故.换言之,增加源气体中 CHF_3 的相对流量将导致等离子体空间 $C-F_x$ 基团及 F 原子浓度上升,从而降低薄膜中碳原子间的交联程度,抑制薄膜中环式结构比例的上升.这点从下面相应的红外谱图(图 2c)也可以得到验证.

从表 1 还可以发现,当 R 固定在 2:1,气压为 0.5Pa 时,随着射频功率的增加, I_D/I_C 值增大;另外当射频功率和 R 固定时,增加气压时的情形也类似.这表明增加射频输入功率或气压,将降低薄膜中的链式结构(sp^3 键)的含量.

3.2. F-DLC 薄膜的红外吸收光谱分析

为了进一步揭示不同沉积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.

图 2 是扣除了膜厚影响后不同沉积条件下沉积的 F-DLC 薄膜的红外吸收光谱.可以看到,薄膜主要由两种结构组成,即 $800-1500cm^{-1}$ 范围的 $C-F_x$ ($x=1,2,3$) 伸缩振动和 $1500-1800cm^{-1}$ 范围内的 $C=C$ 伸缩振动,其两个主峰分别位于 $1150cm^{-1}$ 和 $1620cm^{-1}$ 处.图 2 显示这两个峰带的主峰位置不随射频输入功率、源气体流量比以及工作气压而变化,由此可以相信这两个吸收峰应来自于薄膜主体骨架的振动,对应于同一振动模式.经与有关文献对比后可知^[2,5],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($1150cm^{-1}$ 附近)和 $HFC=C<$ 伸缩振动($1620cm^{-1}$ 附近).

$C-F_x$ ($x=1,2,3$) 振动区域的另一个峰位于 $1210cm^{-1}$ 处,对应于 CF_2 链式振动.相比较 $1150cm^{-1}$ 处的氟芳基伸缩振动, $1210cm^{-1}$ 处的链式振动随着射频功率的增加呈下降趋势(如图 2a)所示,而随源气体中 CHF_3 相对流量的减少加强(如图 2c)所示,但该振动随工作气压的变化不明显(如图 2b)所示).

$1460cm^{-1}$ 左右的吸收峰(位于图 2 中矩形框 a 内)和 $1720cm^{-1}$ 左右的吸收峰(位于图 2 中矩形框 c 内)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 $F_2C=C<$ 振动模式.矩形框 a 显示 $1460cm^{-1}$

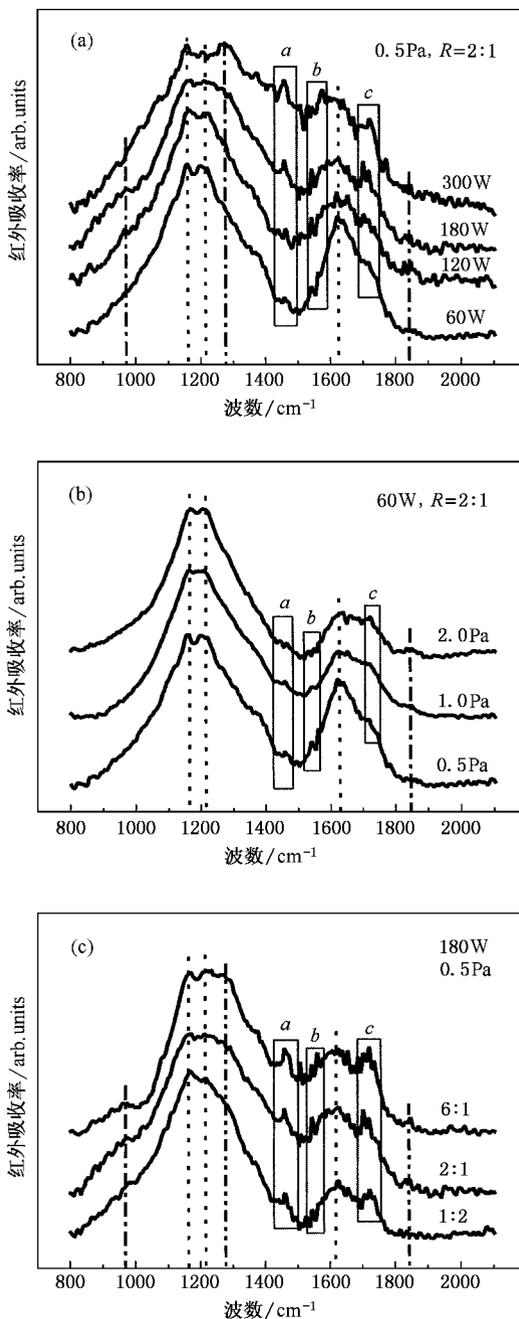


图 2 不同(a)射频输入功率、(b)工作气压、(c)流量比下沉积的 F-DLC 薄膜的红外吸收光谱

处的振动随输入功率的增加或源气体中含氟气体(CHF_3)相对流量的减少而加强,但该振动随工作气压的升高呈减弱趋势. $1270cm^{-1}$ 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.从矩形框 c 可以发现相对于 $1620cm^{-1}$ 附近的 $HFC=C<$ 振动模式,功率和气压固定时 Ar 相对流量的增加(对应于图 2c),或功率和 Ar/CHF_3 固定增加工作

气压时(对应于图 2(b)), 1720 cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}$ 振动峰逐渐加强. 类似的结论还可以从图 2(a) 中得到(对应于固定气压和 Ar/CHF_3 而增加射频输入功率的情形). 图 2(a) 还显示出功率进一步加大到 300 W 时 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}$ 振动峰减弱了. 与该振动有着同样变化趋势的还有 1840 cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}$ 振动. 这是由于增加射频输入功率、工作气压和源气体中 Ar 的相对流量将有利于 CHF_3 分解成更小分子的基团, 等离子体空间中 CF_1 和 CF_2 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; 功率增加到 300 W 时这两种振动减弱可能是由于高功率下对基片的轰击所产生的基片的升温效应开始体现. 基片温度升高会使 F 原子较易中断与碳双键的连接从薄膜中逃逸. 表 1 中 300 W 时制备的薄膜中的氟含量有所减少和光学带隙变窄也证实了以上的推论.

$1540\text{—}1570\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰(位于图 2 中矩形框 b 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^[17].

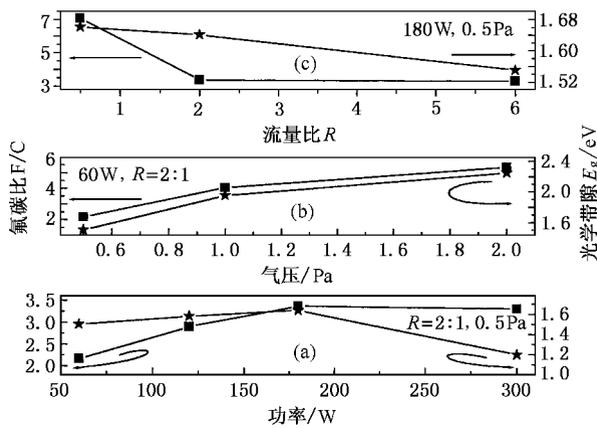


图 3 氟碳比 F/C 和光学带隙 E_g 随 (a) 射频输入功率、(b) 工作气压、(c) 流量比的变化关系

对图 2 进一步的解析可知 $\text{C}-\text{F}_x$ ($x=1, 2, 3$) 振动区域还存在 980 cm^{-1} 附近的 CF_3 振动模式、 1030 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{F}$ 伸缩振动、 1050 cm^{-1} 附近的 CF_2

中的 $\text{C}-\text{F}$ 伸缩振动以及 1340 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{F}$ 伸缩(链式)振动.

3.3. 工艺条件对 F-DLC 薄膜的光学带隙的影响

图 3 是反应磁控溅射法沉积 F-DLC 薄膜中氟碳比 (F/C) 以及光学带隙 E_g 随工艺条件变化的关系曲线. 其中氟碳比 (F/C) 是根据 Landford 和 Rand 方法^[11]从薄膜的红外谱图中求得扣除膜厚影响后的各薄膜 $\text{C}-\text{F}_x$ 峰面积 ($800\text{—}1500\text{ cm}^{-1}$) 与 $\text{C}=\text{C}$ 峰面积 ($1500\text{—}1900\text{ cm}^{-1}$) 的比值 $A_{\text{C-F}_x}/A_{\text{C=C}}$, 并相对最大的积分面积比进行归一后求出薄膜中 $\text{C}-\text{F}_x$ 键与 $\text{C}=\text{C}$ 键的相对浓度得出的. 薄膜的光学带隙 E_g 值是从薄膜的紫外-可见光光谱根据 Tauc 方程求得的. 很明显 F/C (或说 F 含量) 与光学带隙 E_g 随工艺条件的变化趋势相似, 由此可以证实氟含量越高, 薄膜的光学带隙就越宽^[2,7,13]. 本实验结果还表明薄膜的光学带隙与氟在薄膜中的键合形式有关. 即低功率 (60 W) 下制备的薄膜有较宽的光学带隙, 且随工作气压的上升而单调变宽, 在 2 Pa 时可达 2.25 . 增加功率时光学带隙变窄可能与薄膜中的芳香环结构比例上升有关. 前面的拉曼和红外光谱分析已证实了这点. 反应磁控溅射过程中, 室温下且基片未加负偏压时 Ar^+ 轰击石墨靶产生的 C 原子及其基团在基片上沉积成膜, 薄膜中的 sp^3 相和 sp^2 相结构的比例将受工艺条件的影响. 同时源气体中的 CHF_3 在等离子体空间 Ar^+ 的撞击下可能分解为 $\text{C}-\text{F}_1$, $\text{C}-\text{F}_2$, $\text{C}-\text{F}_3$ 以及 F 原子等基团, 这些基团直接与从碳靶上溅射下来的 C 原子及其基团耦合将有效地抑制薄膜中环式结构的生长, 各 $\text{C}-\text{F}_x$ 基团及 F 原子的浓度由 Ar^+ 的能量来控制, 而 Ar^+ 的能量则受沉积条件包括输入功率、源气体流量比和工作气压的调制. 适当的条件下如射频功率为 60 W , $R=2:1$, 工作气压为 2 Pa 时光学带隙可以达到 2.25 左右.

3.4. F-DLC 薄膜的介电常数

通过测量 F-DLC 薄膜在 1 MHz 下的 $C-V$ 特性曲线可以得到薄膜的介电常数. 图 4 是利用铝作上电极采用 MIS 结构测得的射频功率为 60 W , $R=2:1$, 工作气压为 2 Pa 时薄膜的 $C-V$ 曲线, 电极直径为 1 mm , 相应的膜厚为 227 nm , 可以算出该条件下制备的薄膜的介电常数为 1.77 . 计算结果表明射频输入功率为 $60\text{—}300\text{ W}$, 源气体 Ar/CHF_3 流量比为 $1:2\text{—}6:1$, 工作气压为 $0.5\text{—}2.0\text{ Pa}$ 条件下 F-DLC 薄膜的

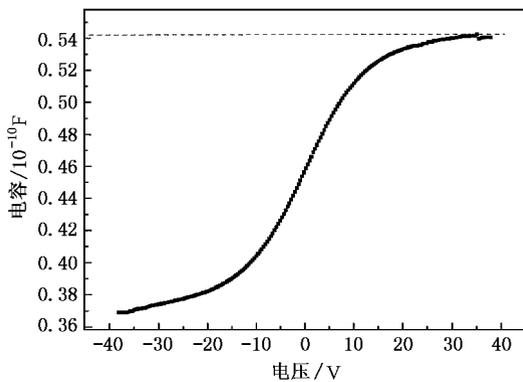


图4 F-DLC薄膜的 $C-V$ 特性曲线

介电常数在 1.77—3.25 之间. 这表明适当地选择制备工艺条件, 可以使用溅射法沉积出超低介电常数的氟化类金刚石薄膜.

4. 结 论

1. 采用反应磁控溅射法可以沉积出低 k 的

FDLC 薄膜, 介电常数 k 可达 ~ 1.77 ;

2. 薄膜的结构受到工艺条件的调制, 在我们的实验条件下增加源气体中 CHF_3 相对流量、射频功率和气压将引起薄膜的 D 峰与 G 峰强度之比 I_D/I_G 减小, 薄膜中链式(烷烃)结构比例上升, 芳香环式结构比例下降, 薄膜的主体结构仍为芳香环式结构;

3. 薄膜的性质与薄膜中的氟含量以及碳氟间的耦合形式有关, 增加源气体中 CHF_3 的相对流量, 或增加射频功率、气压都有利于氟的掺入, 但功率过高时薄膜中氟含量会随基片温度上升而下降. 薄膜的光学带隙在 1.20 至 2.25 之间, 低功率、高气压、合适的源气体流量比下(60W, 2Pa, $\text{Ar}:\text{CHF}_3 = 2:1$)制备的薄膜具有较宽的光学带隙(2.25)和超低的介电常数(1.77).

作者衷心感谢中国科技大学近代物理系的詹如娟教授和朱晓东博士在拉曼光谱测量过程中给予的大力帮助, 感谢苏州大学分析测试中心的陆新华老师在样品红外光谱测量中给予的帮助, 感谢程珊华副教授、辛煜博士、叶超副教授和沈明荣教授在论文撰写过程中提出的宝贵建议.

[1] Endo K and Tatsumi T 195 *J. Appl. Phys.* **78** 1370

[2] Wang X *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 621

[3] Ning Z Y, Cheng S H and 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]

[4] Xin Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1865 (in Chinese) [辛煜等 2002 物理学报 **51** 1865]

[5] Yokomichi H and Masuda A 2000 *Vacuum* **59** 771

[6] Xin Y *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 423

[7] Robertson J 2002 *Materials Science and Engineering*. R **37** 129

[8] Hakovirta M 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 1486

[9] Zhao J S, Choy K L, Teer D G 1999 *China Mechanical Engineering* **10**(1) 93 (in Chinese) [赵建生, Choy K L, Teer D G 1999 中国机械工程 **10**(1) 93]

[10] Jiang M F and 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]

[11] Landford W A and Rand M J 1988 *J. Appl. Phys.* **49** 2473

[12] Papadimitriou D 2002 *Thin Solid Films* **414** 18

[13] 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]

Structural analysis of fluorinated diamond-like carbon films by Raman and Fourier transform infrared absorption spectroscopy^{*}

Jiang Mei-Fu Ning Zhao-Yuan

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

(Received 30 June 2003 ; revised manuscript received 1 September 2003)

Abstract

The fluorinated diamond-like carbon (F-DLC) films with low dielectric constant ($k \sim 1.77$) were prepared by reactive magnetron sputtering using trifluoromethane (CHF_3) and Argon as source gases and pure graphite as a target. The intensity ratio I_D/I_G of Raman bands of disordered graphite (D-band) and graphite (G-band) of F-DLC films decreases with the decrease of source gas flow ratios Ar/CHF_3 and RF input power or working pressure , which indicates a decrease of the fraction of aromatic ring in the films. The Fourier transform infrared absorption spectra reveal that the skeleton of F-DLC films consists of aromatic rings. It is proposed that the properties evolution of F-DLC films such as optical band gap and relative dielectric constant depends on not only the content of fluorine atoms in the films but also C—F_x bonding configurations and C—F_x bonds distribution.

Keywords : reactive magnetron sputtering , F-DLC films , Raman spectra , Fourier transforms infrared absorption spectra

PACC : 8115G 3365F 3320E

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