

# 射频等离子体沉积类金刚石膜 微结构的表征\*

杨 伟 肖

华东工学院光电技术系, 南京 210014

(1991年8月23日收到, 1991年11月7日收到修改稿)

利用傅里叶变换红外光谱仪和X射线激发的CKLL俄歇谱的一次微分表征了类金刚石(DLC)膜的微结构。指出在高离子能量轰击和低CH<sub>4</sub>压强下所形成的DLC膜内以sp<sup>3</sup>C-C键为主, 并且sp<sup>3</sup>碳成分随V/Pa<sup>1/2</sup>增加而增加, 与退火温度从200℃到800℃无关, DLC膜具有好的热稳定性。DLC膜密度研究指出: 膜密度与沉积参数和基底材料有关。

PACC: 6140, 6820, 7830, 8115

## 一、引言

类金刚石膜(DLC膜)又称a-C:H膜, 意即非晶态与氢化合的碳膜。而DLC膜微结构<sup>[1]</sup>一直是国内外有关研究工作者感兴趣的课题之一。这是由于DLC膜与四面体键合的非晶态a-Si:H(sp<sup>3</sup>)<sup>[2]</sup>不一样, 它存在三种可能不同的稳定的碳键, 即sp<sup>1</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>, 分别对应于碳的聚合物, 石墨, 金刚石结构, 同时更重要的是DLC膜的电学、光学、机械特性与膜的微结构中杂化轨道sp<sup>1</sup>, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>成分多少有很大关系<sup>[3]</sup>, 因此研究DLC膜的微结构是非常有意义的。

表征DLC膜的微结构一般可用傅里叶变换红外(FTIR)光谱<sup>[4]</sup>, X光电子能谱(XPS)<sup>[5]</sup>, 俄歇电子能谱(AES)<sup>[6]</sup>, 喇曼光谱<sup>[7]</sup>等。但利用AES测量DLC膜的CKLL时, 由于样品表面不可避免的荷电效应及电子辐照的损伤效应, 使表征DLC膜微结构, 带来了困难。日本大阪府立大学溝川悠介教授<sup>[8]</sup>在1987年提出了X射线激发的俄歇谱(XAES)的一次微分谱与电子束激发的俄歇谱, 经标定后完全一致。因而利用XAES的CKLL的一次微分谱, 不但避免了利用AES测量DLC膜时表面荷电效应和损伤效应, 而且又保留了AES中CKLL谱的细节(指纹)特性。因此可表征DLC膜的微结构。本文利用XAES的CKLL的一次微分谱, 结合FTIR光谱, 表征了不同成膜参数, 不同退火温度下的DLC膜的微结构。同时又研究了不同衬底上的DLC膜密度与成膜参数关系。

\* 本研究获江苏省科委资助。

## 二、DLC 膜微结构表征

### 1. 利用 FTIR 谱表征 DLC 膜的微结构

我们利用 r.f. 分解  $\text{CH}_4$  等离子体沉积 DLC 膜于电阻率为  $100\Omega\text{cm}$  的 Si 基片上，沉积参数见表 1 所示。沉积后的三组样品，分别在真空中，在不同退火温度下，退火一个小时。由于 DLC 膜特性与入射离子轰击基片的平均能量<sup>[9]</sup>有关，即与  $V_B/P^{\frac{1}{2}}$  有关，其中  $V_B$  为负直流自偏压， $P$  为  $\text{CH}_4$  压强， $W$  为 r.f. 入射功率，所以  $V_B/P^{\frac{1}{2}}$  值也列于表 1 之中。

表 1 DLC 膜的沉积参数

	$W$	$V_B(\text{V})$	$P(\text{Pa})$	$V/\text{Pa}^{\frac{1}{2}}$
a	60	400	4	200
b	90	470	3	271
c	120	650	2	464

表 2 C-H 伸缩振动吸收谱

Configuration	频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$sp^1\text{CH}$	3305—3300
$sp^2\text{CH}(\text{asym})$	3050—3060
$sp^2\text{CH}_2(\text{olef})$	3020—3025
$sp^2\text{CH}(\text{olef})$	3000
$sp^3\text{CH}_3(\text{asym})$	2960—2970
$sp^3\text{CH}_2(\text{olef})$	2950—2945
$sp^3\text{CH}_2(\text{asym})$	2925—2920
$sp^3\text{CH}$	2915
$sp^3\text{CH}_3(\text{sym})$	2870—2875
$sp^3\text{CH}_2(\text{sym})$	2855—2850

利用 FTIR 光谱仪 (MICOLET-170sx) 测量了上述退火前后的三组样品的波数为  $400—4000\text{cm}^{-1}$  的 C-H 伸缩振动吸收谱。发现在  $2780—3060\text{cm}^{-1}$  范围内存在一个峰值为  $2920\text{cm}^{-1}$  的宽的吸收带，见图 1 所示。而在  $3300\text{cm}^{-1}$  处没有发现吸收带。从图 1 的吸收带，很难精确确定每一个振动模式对此吸收带的贡献，但可以根据表 2<sup>[10]</sup>所提供的数据，对图 1 吸收带进行分峰，分峰的结果见图 1 虚线所示。通过各个峰的相对面积  $A$  的计算，其结果见表 3 所示。其中  $A(sp^2)$  面积由  $sp^2(\text{CH})$ ,  $sp^2(\text{CH}_2)$  组成，而  $A(sp^3)$  面积由  $sp^3(\text{CH}_3)$  非对称， $sp^3(\text{CH}_2)$  非对称， $sp^3(\text{CH}_2)$  对称组成。而 C 的平均配位数，根据  $sp^3$  (金刚石结构) 的配位数为 4,  $sp^2$  (石墨结构) 的配位数为 3，可求出平均 C 的配位数。 $sp^1$  的相对浓度为 0，是由于上述  $3300\text{cm}^{-1}$  处没有发现吸收带之故。从表 3 结果可知： $V_B/P^{\frac{1}{2}}$  从  $200—500\text{V}/\text{Pa}^{\frac{1}{2}}$  范围内所制得膜，主要以  $sp^3$  为主。且随着  $V_B/P^{\frac{1}{2}}$  值增加， $sp^3$  成分也增加。另外退火温度从  $200—800^\circ\text{C}$ ，DLC 膜的  $sp^3$  成分并没有减少，说

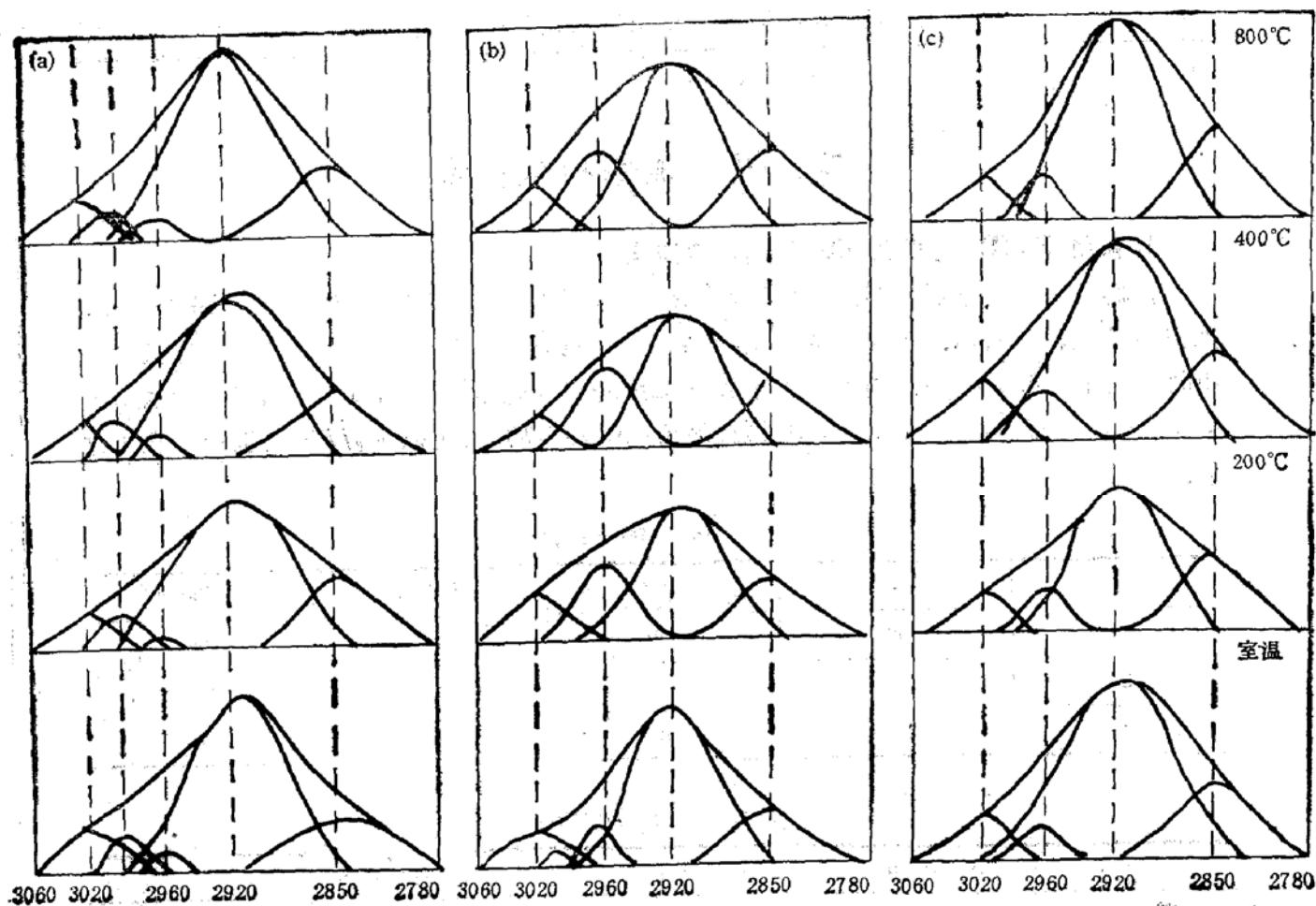


图1 频率为 13.56MHz 在 CH<sub>4</sub> 中所生长的 a-C:H 膜退火处理后的 FTIR 谱

(a) 射频功率为 60W, 压强为 4Pa (b) 射频功率为 90W, 压强为 3Pa  
 (c) 射频功率为 120W, 压强为 2Pa

表3 热退火 DLC 膜和结晶碳同素异形体的杂化和碳的配位数

样 品	退火温度(°C)	相对浓度			平均碳配位数
		sp <sup>1</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	
a	室温	0	0.14	0.86	3.86
	200	0	0.14	0.86	3.86
	400	0	0.14	0.86	3.86
	800	0	0.14	0.86	3.86
b	室温	0	0.11	0.89	3.88
	200	0	0.11	0.89	3.88
	400	0	0.11	0.89	3.88
	800	0	0.11	0.89	3.88
c	室温	0	0.10	0.90	3.90
	200	0	0.10	0.90	3.90
	400	0	0.10	0.90	3.90
	800	0	0.10	0.90	3.90
金刚石		0	0	1	4
石 墨		0	1	0	3
carbyne		1	0	0	2

明 DLC 膜的热稳定性较好。为什么我们所制得的 DLC 膜其  $sp^3$  成份几乎与退火温度无关，我们认为我们所制得膜是在高离子能量轰击 ( $V_B$  从 400—800V) 和低气压下所形成的，根据 P. Couderc 与其同事<sup>[4]</sup>所述，在高离子能量轰击和低气压下所形成的 DLC 膜，在  $2925\text{cm}^{-1}$  处主要由  $sp^3(\text{CH})$  振动为主，它们在高温下失去 H 困难，因而高温退火由  $sp^3(\text{CH}) \rightarrow sp^2$  也困难，从而可说明高温退火对我们所制得的 DLC 膜的  $sp^3$  成份无减少影响。相反高工作气体  $\text{CH}_4$  压强 (66.6Pa) 下所制得膜，在 600°C 下退火半个小时，膜内氢气完全被放出，致使膜性能大大退化。

## 2. 利用 XAES 的 CKLL 一次微分谱表征 DLC 膜的微结构

利用 PHI-5300 ESCA 系统，通能为 35.75eV 下，获取 DLC 膜，金刚石 (120 目)，高纯石墨的 CKLL 和  $C_{1s}$  谱。我们得出 DLC 膜、金刚石具有相似的 CKLL 的一次微分谱 (25 点、间隔为 1eV 一次微分所得)，但它们与石墨的 CKLL 一次微分谱有明显的差异见图 2 所示。

图 2 所示的三峰值位置 a, b, c 对金刚石与 DLC 膜来说，非常接近，而与石墨比显然有很大差异，特别对石墨来说没有 a。另外主要峰-峰的宽度对金刚石，DLC 膜来说比石墨要窄。表 4 列出金刚石、DLC 膜、石墨的  $C_{1s}$  结合能数值。CKLL 与  $C_{1s}$  的结合能值用镀在它们表面上的 Au 膜的  $\text{Au } 4f_{7/2}$  的结合能来标定的。综上所述，DLC 膜也具有金刚石  $sp^3$  的结构。通过金刚石与石墨的 CKLL 的一次微分谱的明显差别，我们研究了 DLC 膜在不同退火温度下 (200—800°C) 下退火 1 个小时后的 CKLL 的一次微分谱，见图 3 所示，发现我们所制得膜与退火温度几乎无关，呈现出与金刚石的 CKLL 一次微分谱非常相似的形状，从而更进一步说明我们所制得的膜具有较高的热稳定性。另外我们在高离子能量轰击下所制得的 DLC 膜，它们的 CKLL 的一次微分谱几乎与金刚石的一致见图 4 所示。但当 DLC 膜用氩离子进行刻蚀后 (束电压为 3kV，发射电流为 25mA，氩气压强为 20mPa 下溅射 5min)，发现 CKLL 的一次微分谱形状与石墨的 CKLL 的一次微分谱形状基本上

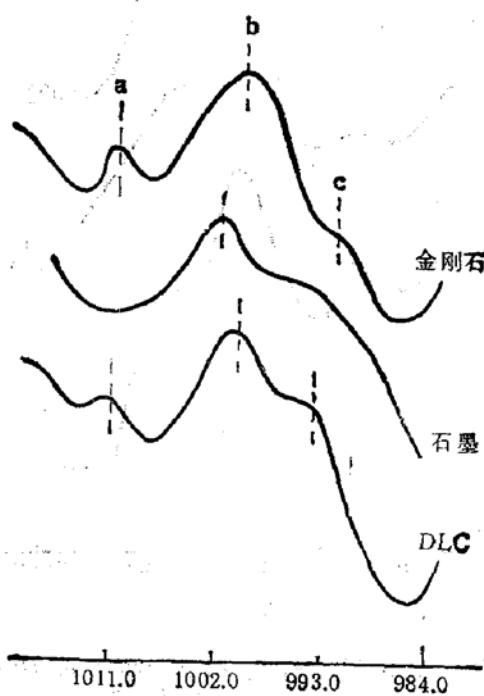


图 2 金刚石、石墨、r.f.-等离子体沉积 DLC 膜  
r.f. 功率  $W = 200\text{W}$ ,  $\text{CH}_4$  气压  $P = 2\text{Pa}$   
CKLL 一次微分谱

表 4  $C_{1s}$  结合能 (BE)

样 品	BE
金 刚 石	285.0eV
石 墨	284.0eV
DLC	285.0eV

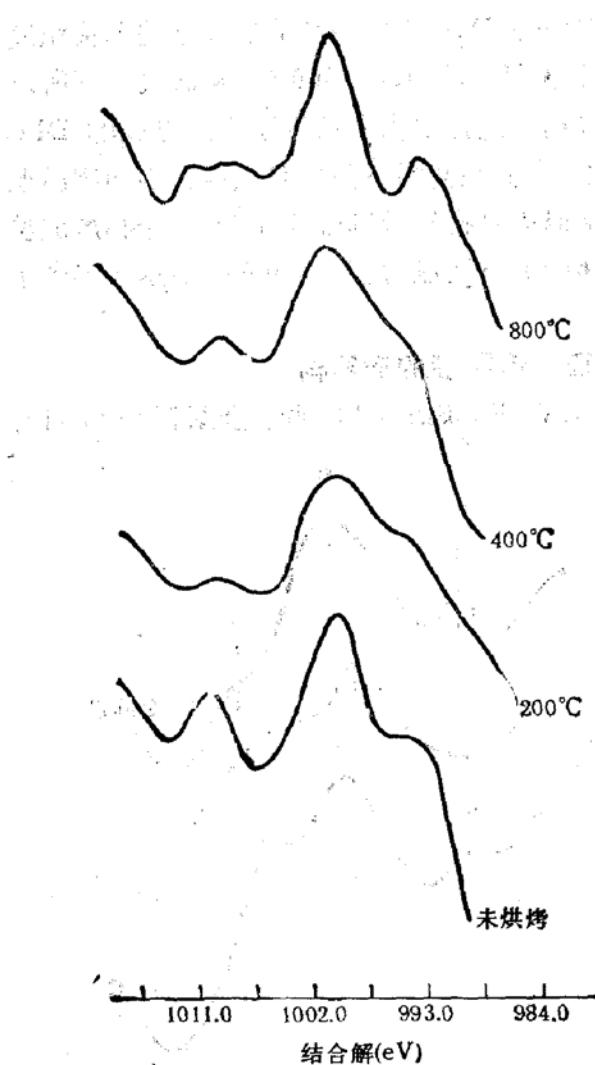


图3 在不同退火温度下,退火 60min 的 DLC 膜的 CKLL 一次微分谱

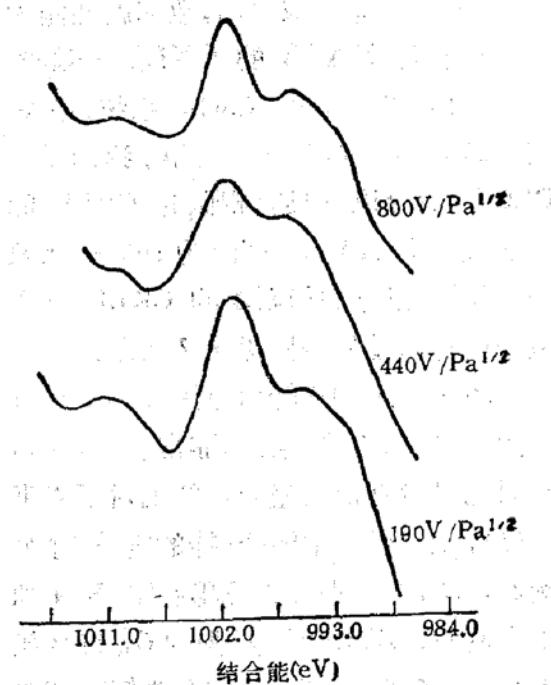


图4 不同  $V_B/P^{1/2}$  ( $V_B$ —负直流自偏压) 下的 DLC 膜的 CKLL 一次微分谱

一致,见图5所示。同时其  $C_K$  结合能也从 285.0 eV 位移到 284.0 eV, 见图6所示。说明 DLC 膜经氩离子刻蚀后其表面石墨化。

### 3. DLC 膜密度与成膜参数、基板材料关系

DLC 膜的密度直接反映其膜的生长质量,用它也可表征 DLC 膜的几何微结构。当 DLC 膜生长得不致密,而有很多空隙时,其膜密度就小。已知金刚石的密度为  $3.5 \text{ g/cm}^3$ , 石墨(晶体)密度为  $2.2 \text{ g/cm}^3$ , 碳的聚合物密度为  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 。而 DLC 膜不是晶态有序结构,显然这类膜的密度要比晶态有序的金刚石要小。我们利用称量法求 DLC 膜密度,由于实际制 DLC 膜时要用氩离子先溅射基板表面,因此必须要考虑被溅射掉基板的一部分质量对计算 DLC 膜密度的影响,因此计算 DLC 膜的密度  $\rho$  由下式决定:

$$\rho = (M - M_1 + M_2) / S \cdot d$$

其中  $M_1$  为基板质量,  $M_2$  为在一定 Ar 离子溅射条件下,基板材料被溅射掉质量,它等于溅射速率  $\text{g}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$  乘以 Ar 离子溅射时间及基板面积。  $M$  为基板上镀上 DLC 膜后,基板与膜的质量。质量用分析天平 (TG328B 0.05 mg) 测量,膜厚  $d$  用干涉显微镜

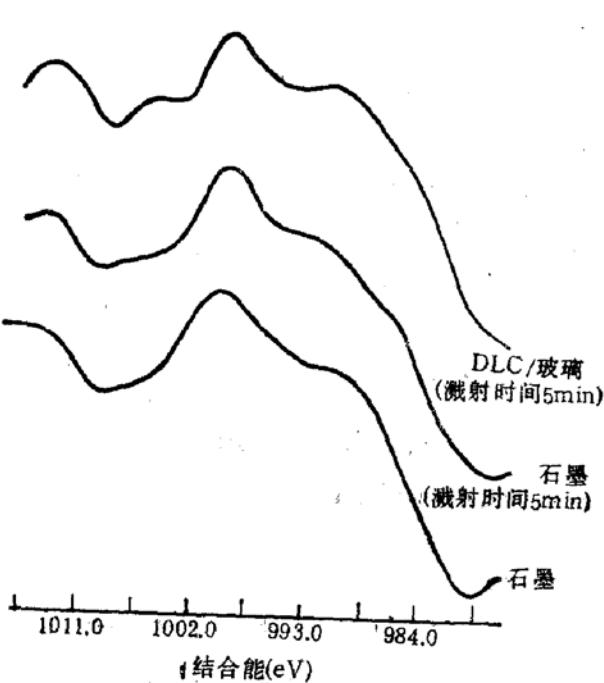
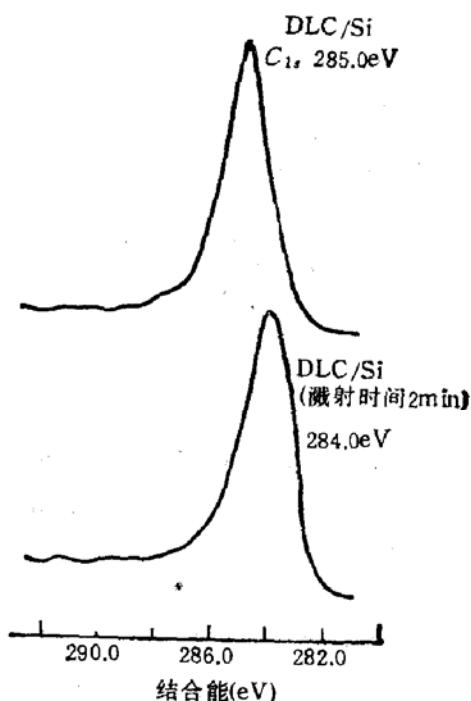
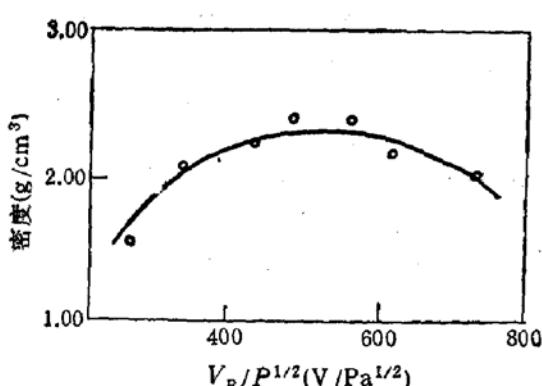
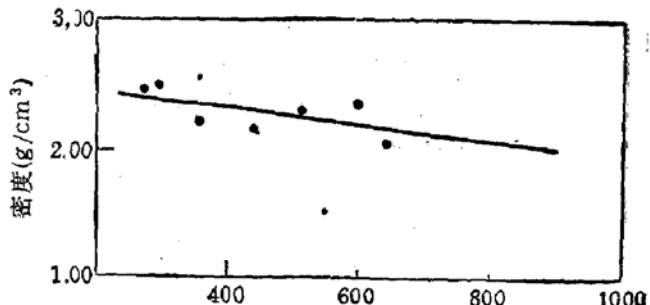


图5 石墨 DLC 膜(溅射 5min) 的 CKLL 一次微分谱

图6 DLC/Si 和被溅射 DLC/Si 的  $C_{1s}$  XP 谱图7 DLC/Al 密度与  $V_B/P^{1/2}$  关系图8 DLC/Si 密度与  $V_B/P^{1/2}$  关系

测量 (6JA 型)。硅基板为圆形, 铝基板为正方形, 以便于面积  $S$  的测定。图 7 为以 Al 为基板的 DLC 膜的密度与成膜参量关系。从图 7 知, 成膜参量在  $200\text{--}800V/Pa^{\frac{1}{2}}$  范围内, 在 Al 基板上的 DLC 膜的密度在  $1.6\text{--}2.4g/cm^3$  之间。另外开始  $\rho$  值随  $V/Pa^{\frac{1}{2}}$  值增加而增加, 这可能是增加  $sp^3$  成份有关, 但当  $V/Pa^{\frac{1}{2}}$  值大于  $600V/Pa^{\frac{1}{2}}$  时  $\rho$  下降了, 这可能是增加氢离子能量至某一值时, 使正在生长的与氢化合的碳的网格中的碳原子被氢所取代, 从而中止了碳原子链, 导致膜密度下降<sup>[3]</sup>。图 8 为以 Si 为基板的 DLC 膜的密度与成膜参量关系。

从图 8 知, 以 Si 为基板的 DLC 膜的密度  $\rho$  大于  $2.0g/cm^3$ , 且随着  $V/Pa^{\frac{1}{2}}$  值增加而减少。显然 DLC 膜的  $\rho$  与基板材料有关。

## 参考文献

- [1] B. Discher, A. Bubenzier, and P. Koidl, *Solid State Communications* 48, 105(1983).

- [2] E. C. Freeman and W. Paul, *Phys. Rev.* **B20**, 716(1979).
- [3] S. Craig and G. I. Harding, *Thin Solid Films*, **97**, 345(1982).
- [4] P. Couderc and Y. Cathering, *Thin Solid Films*, **140**, 93(1987).
- [5] S. Berg and L. P. Andersson, *Thin Solid Films*, **58**, 117(1979).
- [6] A. K. Green and V. Rehn, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, 1877(1983).
- [7] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **30**, 870(1984).
- [8] Y. Mizokawa, T. Miyasato, S. Hasegawa, S. Nakamura, *Electronics and Communications in Japan, II* **2** Vol. **70**, 40(1987).
- [9] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidi, *J. Appl. Phys.* **54**, 4590(1983).
- [10] B. Dischler, A. Bubenzer, and P. Koidi, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 636(1983).

## Microstructure Characterization of r. f. Plasma-Grown Diamondlike Carbon Films

Yang Weiyi

*Department of Opto-Electric Technique, East China Institute of Technology, Nanjing 210014*

(Received 23 August 1991; revised manuscript received 7 November 1991)

### Abstract

Microstructure of diamondlike carbon(DLC) films were characterized using Fourier transform IR spectroscopy and CKLL first-derivative X-ray excited Auger electron spectra. These examinations show that  $sp^3$  C-C bonds are dominate in DLC films formed under high ion bombardment energy and low  $CH_4$  pressure, and  $sp^3$  carbon component increases with  $V/Pa^{\frac{1}{2}}$ , DLC films have good thermal stability whatever the annealing temperatures ranging from 200—800°C.

An investigation of the densities of DLC films showed that the densities of films are related to deposition parameters and substrate material.

**PACC:** 6140, 6820, 7830, 8115