

射频磁控溅射沉积氮化碳薄膜的结构和成键性质*

郭建东 李银安 赵汝文 王恩哥

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 利用反应性射频磁控溅射在 Si(100) 单晶衬底上沉积氮化碳薄膜, 并系统地研究了薄膜的结构、成分及化学键等信息. X 射线衍射分析表明, 制备的氮化碳薄膜具有非晶结构. 红外吸收谱说明薄膜中碳、氮原子结合成化学键, 其中包括碳、氮单键. 在红外谱中还发现了多光束干涉现象, 计算的结果与扫描电子显微镜对薄膜表面和截面形貌的分析结果相符, 并由此推算出薄膜的折射率 $n \approx 1.9$. X 射线光电子能谱分析证实了碳原子与氮原子间存在单键, 并得出薄膜中氮、碳的原子比 $[N]/[C] \approx 0.45$.

关键词 氮化碳薄膜, 多光束干涉, 射频磁控溅射

中图分类号 O484.1, O439.19

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)04-0439-42

STRUCTURES AND BONDING PROPERTIES OF CARBON NITRIDE FILMS PREPARED BY RADIO FREQUENCY MAGNETRON SPUTTERING

GUO Jiandong, LI Yin'an, ZHAO Ruwen, WANG Enge

State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: WANG Enge, professor, Tel: (010)62582436, Fax: (010)62562605,

E-mail: egwang@aphy.iphy.ac.cn

Manuscript received 1998-12-01

ABSTRACT Carbon nitride films were deposited on Si(100) single-crystalline wafers by reactive radio frequency magnetron sputtering. The structures, compositions, and chemical bonding states of the obtained films were investigated systematically. X-ray diffraction suggested the prepared films had amorphous structures. Infrared transmittance spectra indicated the carbon and nitrogen atoms incorporated with chemical bonds, including CN single bonds. Multiple beam interference (MBI) was observed in the infrared spectra, which was proved by scanning electron microscope analyses. The refraction indices of the films were about 1.9 based on the calculation of MBI. X-ray photoelectron spectra reinforced the suggestion that there existed single bonds between carbon and nitrogen atoms, and also showed the atomic ratio of N to C was approximately 0.45.

KEY WORDS carbon nitride film, multiple beam interference, radio frequency magnetron sputtering

自从 Cohen 和 Liu 等^[1,2]从理论上预言了一种可能存在的超硬材料—— β 相氮化碳(β - C_3N_4)以来, 它的制备与分析受到了广泛的关注^[3-5]. 尽管制备纯晶相 β - C_3N_4 仍然是一个困难的课题, 但是具有 β 和 α 混合相的纳米晶态 C_3N_4 薄膜, 以及非晶态氮化碳薄膜的制备和性质研究已经取得了很大进展^[6-10], 显示出碳氮材料具有高硬度、高抗磨损性、高导热性和对可见光的高透射率等优异性质. 一

般认为, 这些优异性质与碳氮原子结成的化学键, 特别是 sp^3 杂化的碳原子比例直接相关^[11,12].

本文采用射频磁控溅射法在 Si(100) 单晶衬底上沉积氮化碳薄膜, 并研究了薄膜的结构、形貌和成键性质. 实验中采用较高的工作压强和较长的沉积时间, 得到较厚的、平整致密的碳氮薄膜, 以便利用薄膜在近红外波段没有强吸收带的特性观测红外谱中的多光束干涉现象, 并通过厚度研究薄膜的折射率.

1 样品制备与测试

采用反应性射频磁控溅射方法, 在高纯氮气等离子体中溅射纯石墨靶. 生长室由涡轮分子泵预抽至 3×10^{-3} Pa, 然后经质量流量计通入氮气, 保持工作气压为 20 Pa. 样品台距靶约 60 mm, 在薄膜生长过程中既不有意加热也不故意

* 国家自然科学基金项目 69525409 和中国科学院“九五”重大项目 KJ951-B1-403 资助

收到初稿日期: 1998-12-01

作者简介: 郭建东, 男, 1972 年生, 博士生

冷却,而是处于沉积时的等离子体气氛温度之中.射频源的输出频率为 13.56 MHz,通过匹配网络提供 200 W 的溅射功率.

测试样品所采用的 X 射线衍射 (XRD) 分析仪为 Rigaku D/max-2400; 红外 (IR) 光谱仪为 Perkin-Elmer 983G, 扫描范围为 $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$; 扫描电子显微镜 (SEM) 为 Hitachi S 4200; X 射线光电子能谱 (XPS) 仪为 Escalab 5, 光源采用 MgK_α 线, 光子能量为 1253.6 eV.

2 实验结果与讨论

2.1 X 射线衍射

图 1 是典型的 Si(100) 衬底上氮化碳薄膜的 XRD 谱, 沉积时间为 10 h. 薄膜在 $2\theta = 25^\circ$ 附近的宽衍射峰说明其具有非晶结构^[13]. 不同沉积时间的样品给出类似的衍射谱, 说明它们均具有非晶结构.

2.2 扫描电子显微镜

图 2a,b 分别是沉积时间 6 h 样品表面和截面的 SEM 形貌照片. 表面形貌显示薄膜非常平整而且致密. 截面形貌则表明薄膜牢固地附着在衬底上, 而与衬底又保持明锐的界面. 不同沉积时间样品的形貌很类似, 只是膜厚不同.

2.3 红外吸收谱

图 3 是不同沉积时间样品的 IR 谱, 显示出样品均具有类似的吸收带, 仅由于膜厚的差异而具有不同的强度. 中心位于 1100 和 610 cm^{-1} 的吸收峰来源于 Si 衬底, 分别标志 Si-O 键和 Si-Si 键的振动模.

氮化碳薄膜有 4 个吸收带:

吸收带 I ($3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$) 来源于 NH_2 键和 CH_2 键的伸缩振动模^[14,15]. 薄膜中含有氢主要是由于涡轮分子泵对氢气的压缩比低, 因而, 在生长室中有相当数量的 H_2 残留.

吸收带 II (约为 2190 cm^{-1}) 来源于 C=N 键的伸缩

振动模^[8,14].

吸收带 III ($1800 - 1150 \text{ cm}^{-1}$) 包含 C-N 键伸缩振动模的贡献^[16,17], 以及 C=C 键结合的 G (石墨) 和 D

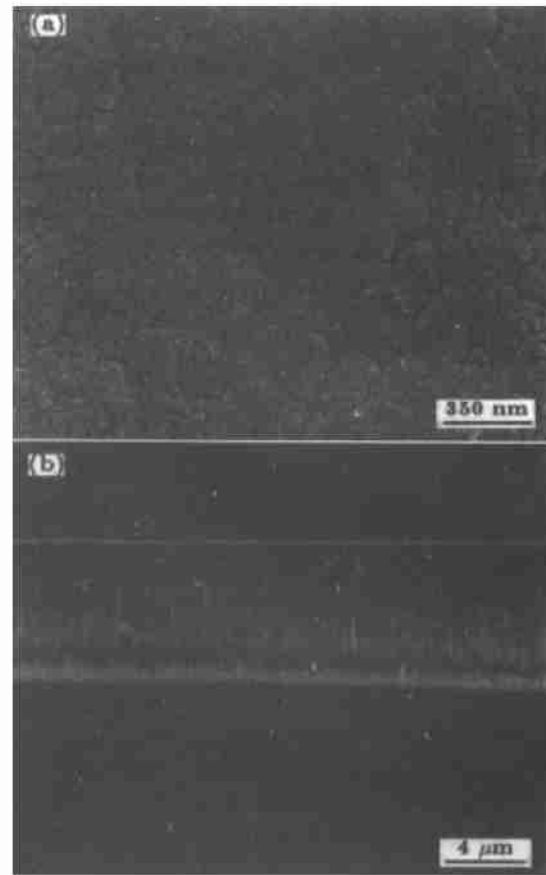


图 2 沉积 6 h 样品表面和截面的 SEM 形貌照片

Fig.2 SEM images of the surface (a) and cross section (b) morphologies of the sample deposited with 6 h

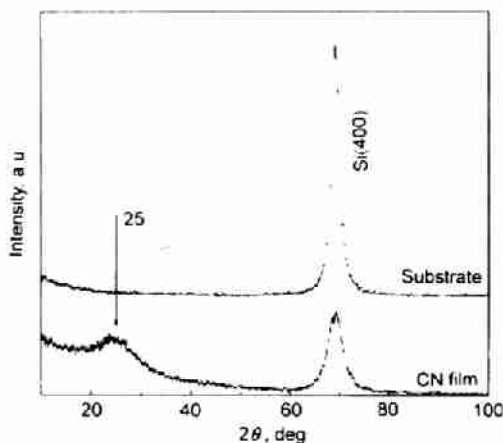


图 1 Si(100) 衬底和沉积样品经 10 h 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the Si(100) substrate and the sample deposited with 10 h

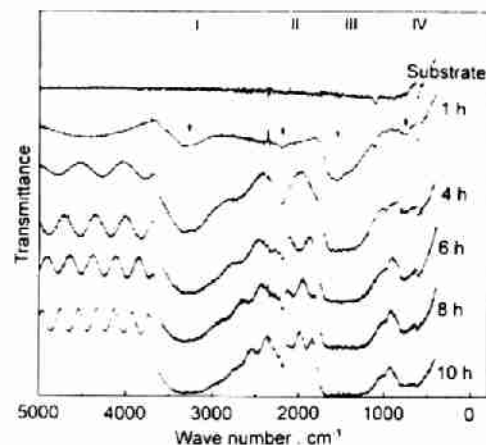


图 3 不同沉积时间样品的红外吸收谱

Fig.3 IR spectra of the Si(100) substrate and the sample deposited with different time

(无序) 吸收 [8].

吸收带 IV (约为 750 cm^{-1}) 来源于类石墨区域层外键的弯曲振动模, 它和 G, D 吸收显示于红外谱, 是由于氮原子的结合打破了碳网络的对称性 [8].

另外还可以发现, 多光束干涉效应对 IR 谱产生了调制作用, 尤其是在 $5000 - 3700\text{ cm}^{-1}$ 波段, 由于样品没有强吸收峰, 所以透射率的周期性振荡清晰可见. 对厚度均匀的样品, 多光束干涉效应调制透射率的周期为

$$\Delta(1/\lambda) = 1/2nd$$

式中, n 为碳氮薄膜的折射率, d 为膜厚. 可见, 若在 IR 谱中确定了调制周期, 即可由厚度计算出薄膜的折射率. 表 1 给出 SEM 测量的膜厚和计算得出的折射率. 在不同的沉积时间下, 薄膜保持一致的生长速率, 折射率也几乎相同, 这和它们在 IR 谱中显示出类似吸收带的观测一致. Wang

表 1 不同沉积时间薄膜的厚度、沉积速率、红外谱调制周期和折射率

Table 1 Thickness (d), deposition rate (R_D), modulation periods of IR spectrum ($\Delta(1/\lambda)$), and refraction indices (n) of the films deposited with different time (t_D)

t_D , h	d , μm	R_D , $\mu\text{m}/\text{h}$	$\Delta(1/\lambda)$, cm^{-1}	n
4	5.1	1.3	500	2.0
6	7.3	1.2	350	2.0
8	10.0	1.3	266	1.9
10	12.5	1.3	208	1.9

等 [18] 曾报道磁控溅射碳氮薄膜的折射率与其氮含量的关系. 比较他们的结果, 本实验制备碳氮薄膜的氮的原子分数约为 35%.

2.4 X 射线光电子能谱

图 4 是沉积时间分别为 1, 6 和 10 h 时, 样品的 C1s 和 N1s 电子的 XPS 谱. 随着沉积时间增加, C1s 和 N1s 谱线型变化不明显, 只是峰的位置都向高结合能方向移动, 这主要是由于样品在测量过程中的荷电效应. 沉积时间越长, 膜越厚, 电阻越大, 荷电也就越严重, 造成 XPS 谱中结合能的移动增大. 本工作采用标定无定形 C1s 电子结合能的方法消除荷电效应的影响.

图 5 是沉积时间为 6 h 样品的 C1s 和 N1s 电子的 XPS 分解谱, 分别用两个 Gauss 线型拟合, 其中结合能已作了修正. C1s 谱中, 结合能为 284.59 eV 的峰来源于表面无定形碳, 绝大多数非晶碳或碳氮薄膜的 XPS 谱中都在这个位置观测到这个峰 [19,20]; 位于 286.07 eV 的峰来源于 sp^3 杂化的碳原子 [10,21]. N1s 谱中, 399.63 eV 的峰来源于与四面体型配位碳原子结合的氮原子 [12], 表明有 C—N 单键形成; 位于 400.60 eV 的峰则来源于替代了类石墨环中碳原子的氮原子 [20]. 所有分解的峰都较宽, 是由于薄膜中原子所处化学环境的无序. 其它沉积时间样品的分解谱类似, 这也是薄膜具有相同折射率的原因.

考虑对不同元素的灵敏因子, XPS 还给出了碳氮薄膜的成分. 沉积时间不同, 薄膜中氮、碳的原子比不变, $[\text{N}]/[\text{C}] \approx 0.45$.

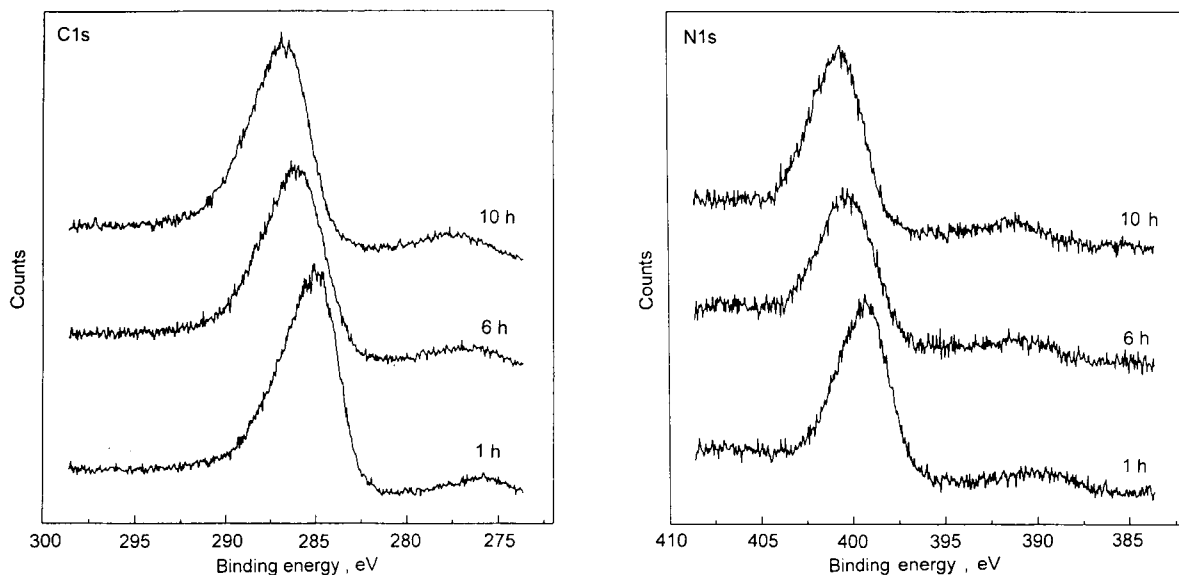


图 4 不同沉积时间样品 C1s 和 N1s 电子的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of C1s and N1s electrons of the samples deposited with different time

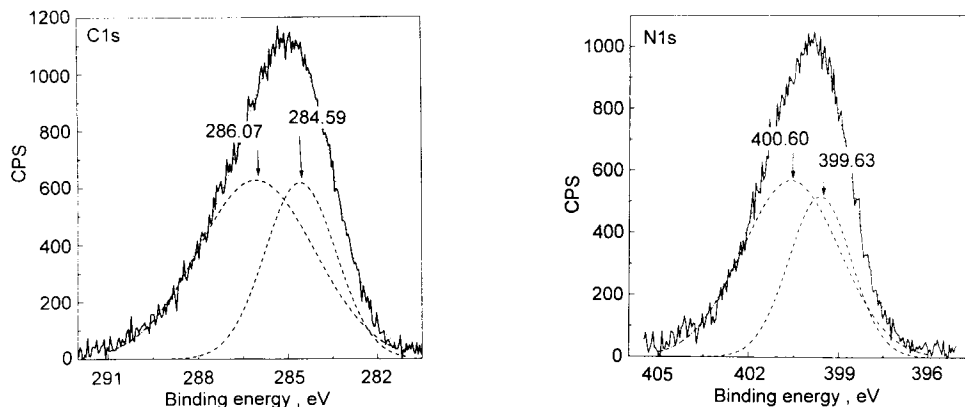


图5 沉积时间为6 h样品C1s和N1s电子的XPS分解谱
Fig.5 Deconvoluted XPS spectra of C1s and N1s electrons of the samples deposited with 6 h

3 结论

采用反应性射频磁控溅射技术,在Si(100)单晶衬底上制备出高质量的碳氮薄膜。在本实验工艺条件下,薄膜性质不受沉积时间影响,薄膜具有非晶结构,平整致密,且牢固地附着于衬底并保持明锐的界面。IR和XPS谱表明,薄膜中碳氮原子结合成化学键,包括C—N单键。对IR谱中多光束干涉效应的理论计算得出薄膜折射率 $n \approx 1.9$ 。结果表明,采用射频磁控溅射方法制备的氮化碳薄膜具有优异的物理性能,是一种潜在的新型光学材料。

参考文献

- [1] Cohen M L. *Phys Rev*, 1985; B32: 7988
- [2] Liu A Y, Cohen M L. *Phys Rev*, 1990; B41: 10727
- [3] Wang E G. *Prog Mater Sci*, 1998; 41: 241
- [4] Zhang Z B, Li Y A, Xie S S, Yang G Z. *Chin Phys Lett*, 1996; 13: 69
- [5] Yen T Y, Chou C P. *Appl Phys Lett*, 1995; 67: 2801
- [6] Chen Y, Guo L P, Wang E G. *Philos Mag Lett*, 1997; 75: 155
- [7] Wang E G, Chen Y, Guo L P, Chen F. *Sci Chin*, 1997; 40: 658, 967
- [8] Nakayama N, Tsuchiya Y, Tamada S, Kosugh K, Nagata S, Takahiro K, Yamaguchi S. *Jpn J Appl Phys*, 1993; 32: 1465
- [9] Zhao X A, Ong C W, Tsang Y C, Wong Y W, Chan P W, Choy C L. *Appl Phys Lett*, 1995; 66: 2652
- [10] Sharma A K, Ayyub P, Multani M S, Adhi K P, Ogale S B, Sunderaraman M, Upadhyay D D, Banerjee S. *Appl Phys Lett*, 1996; 69: 3489
- [11] Efsthadiadis H, Akkerman Z, Smith F W. *Mater Res Symp Proc*, 1997; 446: 395
- [12] Kumar S, Butcher K S, Tansley T L. *J Vac Sci Technol*, 1996; A14: 2687
- [13] Vepek S, Weidmann J, Glatz F. *J Vac Sci Technol*, 1995; A13: 2914
- [14] Han H X, Feldman B J. *Solid State Commun*, 1988; 65: 921
- [15] Bousetta A, Lu M, Schultz A. *Appl Phys Lett*, 1994; 65: 696
- [16] Kouvetakis J, Bandari A, Todd M, Wilkens B, Cave N. *Chem Mater*, 1994; 6: 811
- [17] Zhao R A. *Master Thesis*, Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, 1996
(赵日安. 中国科学院物理研究所硕士学位论文, 1996)
- [18] Wang X, Martin P J. *Appl Phys Lett*, 1996; 68: 1177
- [19] Marton D, Boyd K J, Al-Bayati A H, Todorov S S, Rabalais J W. *Phys Rev Lett*, 1994; 73: 118
- [20] Sjöström H, Hultman L, Sundgren J-E, Hainsworth S V, Page T F, Theunissen G S A M. *J Vac Sci Technol*, 1996; A14: 56
- [21] Matsumoto O, Kotaki T, Shikano H, Takemura K, Tanaka S. *J Electrochem Soc*, 1994; 141: L16