

类金刚石薄膜的制备及其电阻率、光谱特性研究*

赵之明, 李合琴, 顾金宝

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用射频磁控溅射法在单晶硅表面制备了类金刚石薄膜; 对薄膜的电阻率进行了测量, 研究了薄膜的溅射工艺参数, 采用拉曼光谱、原子力显微镜、扫描电镜分析了薄膜的结构、表面形貌以及薄膜的截面形貌。结果表明, 薄膜中含有 sp^2 、 sp^3 杂化碳原子, 拉曼谱高斯拟合峰的 I_D/I_G 为 3.67; 薄膜的电阻率达 $6 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 。最佳溅射气压在 0.4 Pa 左右, 最佳溅射功率在 140 W 左右; 薄膜的表面平整光滑, 平均粗糙度低达 0.17 nm; SEM 形貌表明薄膜由大量大小均匀的碳颗粒组成, 薄膜内部十分致密, 与基底结合很好。

关键词: 类金刚石薄膜; 电阻率; 射频磁控溅射; 拉曼光谱

中图分类号: TB43 文献标识码: A 文章编号: 1002-0322(2007)06-0048-04

Preparation, resistivity and spectrum of DLC thin films

ZHAO Zhi-ming, LI He-qin, GU Jin-bao

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The Radio frequency (RF) magnetron sputtering process was used to deposit diamond like carbon (DLC) thin films on Si substrates, of which the favorable processing parameters and resistivity were studied. The microstructure, surface and sectional morphologies of thin films were investigated with Raman spectroscopy, AFM and SEM. The results showed that the films have sp^2 and sp^3 bonds, and a calculated I_D/I_G value 3.67 of the peaks of fitting Gaussian curves for Raman spectrum was obtained. The best working pressure and sputtering power are about 0.4Pa and 140W, respectively. The resistivity of the films comes up to $6 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. The surface of the films is flat and smooth and the average surface roughness of films is 0.17nm. The SEM image showed that the films is compact and composed of many homogeneous carbon particles and binding well with substrates.

Keywords: Diamond-like carbon (DLC) thin films; RF-magnetron sputtering; resistivity; Raman spectrum

随着人们对类金刚石 (DLC) 膜的力学、光学、电学等方便优异性能研究的深入。加上类金刚石膜具有低温或者室温下的沉积温度, 使得类金刚石膜在机械、光学器件、电子等工业上的应用越来越广泛^[1-2]。类金刚石的力学、光学、电学等性能与薄膜中碳原子的成键密切相关, 类金刚石薄膜中的碳原子具 sp^2 、 sp^3 的轨道杂化方式, 两种杂化方式的碳原子的不同结合方式, 以及 sp^2 、 sp^3 含量的比例不同使得类金刚石薄膜很大的性能差异^[3-4]。

类金刚石薄膜制备工艺的发展过程中, 出现了很多沉积薄膜的方法, 这些方法可归为两

类。化学气相沉积 (CVD) 法如: 电子回旋共振 CVD、微波等离子体 CVD、热丝 CVD、射频辉光等离子体 CVD、等等。物理气相沉积 (PVD) 法如: 磁控溅射、磁过滤电弧放电沉积、激光束蒸发、脉冲等离子体技术、离子束沉积技术、等等^[5]。所有技术中磁控溅射方法的沉积温度较低、沉积速率较高, 可以大面积沉积薄膜, 沉积的薄膜光滑、致密、均匀、结合力好, 是实验和生产中应用最多的方法之一^[6]。

本文采用射频磁控溅射法进行了类金刚石薄膜的制备, 13.56 MHz 射频电源的采用可以使离子和电子交叉轰击靶表面, 消除靶表面的正电位。并

收稿日期: 2006-11-08

作者简介: 赵之明 (1979), 男, 安徽省肥西县人, 硕士。

联系人: 李合琴, 教授。

* 基金项目: 安徽省自然科学基金 (03044703) 资助。

且, 等离子体中的电子具有比离子更大的迁移率, 靶表面堆积过剩的电子, 从而使靶表面出现直流负偏压结果使绝缘体靶同样发生溅射, 在射频放电过程中, 放电空间的电子在高频电场作用下在电极之间振荡, 能更有效发生电子碰撞电离^[7]。因此射频磁控溅射有着比较低的起辉气压。

1 实验

本论文实验设备是沈阳中科仪的 FJL560B1 型磁控与离子束联合溅射仪, 该设备具有射频, 直流磁控溅射、离子束溅射、直流偏压、基片加热等功能, 实验使用的是射频磁控溅射沉积薄膜, 设备简图如图 1 所示。

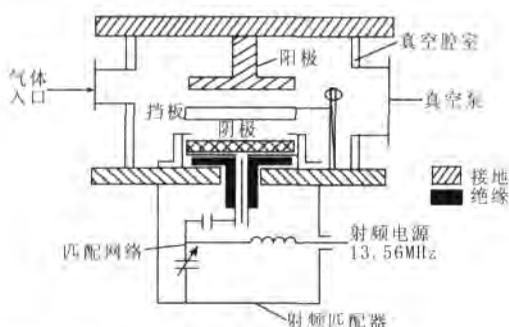


图 1 射频磁控溅射装置简图

Fig. 1 Schematic of RF-magnetron sputtering system

图中阴极靶的靶台下面均有内环 N 极、外环 S 极的永久磁铁, 环形磁极的设置增加了电子与气体的碰撞机率, 提高气体离子化率, 并减弱电子对生长膜的轰击, 可以高速沉积出大面积结构致密附着坚固的高质量薄膜^[8]。

实验所用的基片为 (001) 面的单晶硅片。放入真空室前将切好的 25 mm × 25 mm 的基片用丙酮、酒精、去离子水分别超声清洗 20 min, 用热风吹干。每组实验的本底真空度均低于 8.0×10^{-5} Pa, 室温; 薄膜沉积过程使用的靶材是高纯石墨 (99.998%), 工作气体是高纯 Ar (99.995%) 气。利用 HIOKI 3522 ~ 50 LCR 测量仪测量薄膜电阻; 利用 Renishaw Raman2000 光谱分析仪、CSPM4000 原子力显微镜、MIRERO-AIS2100 扫描电镜对所得样品进行了结构、表面形貌和截面形貌进行分析。

2 实验结果及分析

2.1 沉积工艺与电阻率

通过改变工作气压、溅射功率、基片负偏压参数, 分别在硅样品表面分组沉积薄膜, 然后测量薄膜的电阻率, 并对 sp^3 杂化的含量进行定性估算。靶与基片距离 60 mm, 膜厚控制为 200 nm, 用钨粒在薄膜表面压出间距为 1 mm 的电极, 用

HIOKI 3522 ~ 50 LCR 测量仪测得其电阻, 利用下式^[9]大致计算出薄膜的电阻率。

$$r = \frac{V}{I} \cdot \frac{1}{\ln 2} \cdot d$$

式中, r 薄膜的电阻率, V 、 I 由 LCR 测量仪读出, d 是薄膜厚度。由于类金刚石薄膜的电导率主要来源与薄膜中碳原子的 sp^2 杂化, 薄膜电阻率越高, 薄膜中 sp^3 杂化的百分含量就越高^[10]。

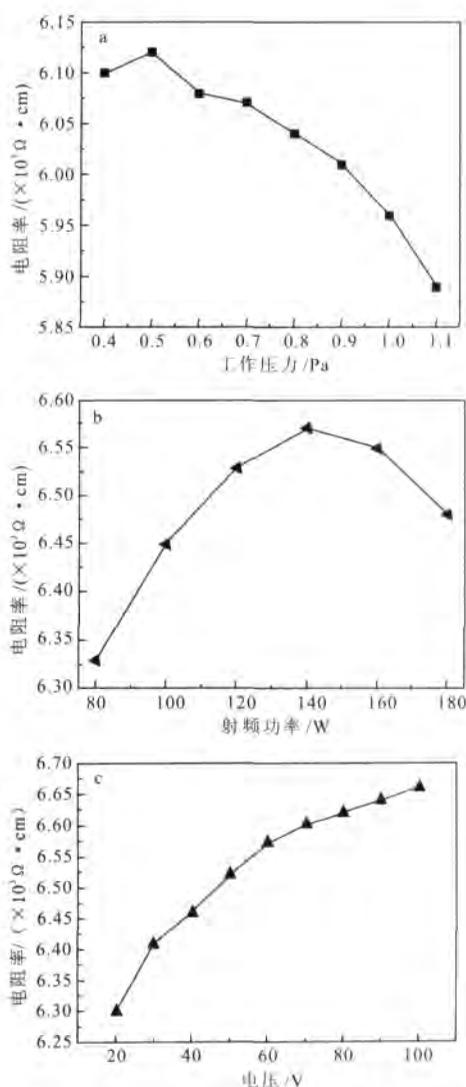


图 2 不同溅射参数下薄膜电阻率(a)不同溅射气压(功率 140 W, 无偏压) (b)不同溅射功率(气压 0.4 Pa, 直流负偏压 60 V) (c)不同直流负偏压(功率 140 W, 气压 0.4 Pa)

Fig.2 Resistivity of the films prepared with different parameters: (a) changing pressure. (sputtering power 140W, no bias) (b) changing RF-power (working pressure 0.4Pa, negative bias voltage 60V) (c) changing negative bias voltage (sputtering power 140W, working pressure 0.4Pa)

图 2 是不同的溅射工艺参数对电阻率的影响曲线。其中图 2(a)是 140 W 功率、无偏压, 只改变工作气压下所制备 DLC 薄膜的电阻率, 可以看出随着工作气压的增大薄膜电阻率先增大后减小, 在 0.4 Pa 附近最大。表明薄膜中 sp^3 杂化碳原

子含量随工作气压的增大而先增后减, 0.4 Pa 左右是最佳溅射气压; 图 2(b) 是工作气压 0.4 Pa、基片直流负偏压 60 V, 只改变射频功率制备的 DLC 薄膜的电阻率, 可以看出随着靶的溅射功率提高, 薄膜电阻率也是先增后减, 140 W 时电阻率最大, 即薄膜中 sp^3 杂化碳原子含量随着溅射功率增大而先增后减, 在 140 W 时最大; 图 2(c) 是溅射功率 140 W、工作气压 0.4 Pa, 基片加不同直流负偏压所制备 DLC 薄膜的电阻率, 可以看出随着基片直流负偏压的增加薄膜电阻率增大, 说明 sp^3 含量随着直流偏压增加而增大 (本实验的偏压只可以加到 100 V, 偏压超过 100 V 时样品台产生放电打火)。

DLC 薄膜形成过程可分为四个部分: 石墨粒子被溅射出来; 被溅射出来的石墨粒子之间相互作用、聚集; 石墨粒子与环境粒子相互碰撞; 石墨粒子在电场作用下与基片相互作用成膜^[11]。在气压较低时石墨粒子与环境粒子的碰撞机率就减小, 使得飞往基片的石墨粒子数量能量都有所提高, 从而 sp^3 杂化的含量较高^[12], 但气压过低时靶表面被溅射出来的石墨粒子减少; 溅射功率提高使得气体的离化率增大, 等离子体密度增大, 提高了 sp^3 的含量, 但是功率继续增加到一定程度, 溅射靶材的离子产生了“注入效应”, 能量损失增加, 使被溅射原子不易逸出或者不逸出, 从而降低薄膜 sp^3 的含量; 增加偏压增加了粒子对薄膜表面的“轰击效应”, 提高了 sp^3 杂化碳原子的含量, 但过大的偏压可能会降低 sp^3 含量^[13-14]; 上面的工艺研究与沉积机理分析是基本是一致的。

2.2 拉曼光谱分析

在碳的基本形态中, 金刚石是由四面体结构的 sp^3 组成, 其 Raman 谱线表现为在 1332 cm^{-1} 处的单一峰; 而高度取向的石墨晶体是由三角形结构的 sp^2 组成, 其 Raman 谱线表现为在 1580 cm^{-1} 处的单一尖峰。特征峰均会随着 sp^3 、 sp^2 组成的颗粒结构大小以及键的扭曲而发生左右偏移。Shroder 等人通过研究一定比例的金金刚石和石墨的混合粉末的 Raman 谱, 得到 sp^3 百分含量和峰的积分强度比值 I_D/I_G 之间的定性关系^[15]。图 3 是射频功率 140 W、基片直流负偏压为 60 V, 工作气压为 0.4 Pa 时在单晶 Si(001) 表面沉积类金刚石薄膜的 Raman 图谱及其高斯拟合曲线。表 1 是 Raman 谱的高斯拟合数据。

表 1 Raman 谱的高斯拟合数据

Table.1 Data of Raman spectrum and Gaussian fitting

Raman 峰	面积	中心位置	宽度	高度	I_D/I_G
D 峰	66374	1376	310	170	3.67
G 峰	18098	1560	127	113	

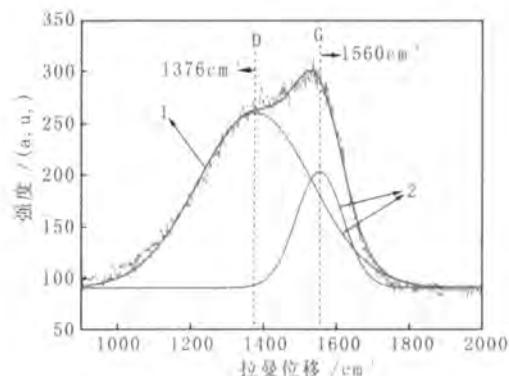


图 3 DLC 的 Raman 光谱 1 及其高斯拟合曲线 2 (射频溅射功率 140W, 基片直流负偏压 60V, 工作气压 0.4Pa)

Fig.3 Raman spectrum 1 and fitting Gaussian curve 2 of DLC films (RF power 140W, negative DC bias voltage 60V, working pressure 0.4Pa)

曲线 1 是类金刚石薄膜的 Raman 光谱, 由高波数段 1538 cm^{-1} 附近的一个宽峰和低波数段 1358 cm^{-1} 附近的一个肩峰组合构成。曲线 2 是 Raman 谱的高斯拟合曲线, 拟合出两个峰, 中心为 1376 cm^{-1} 的 D 峰和中心为 1560 cm^{-1} 的 G 峰, 相对于金刚石和石墨的特征峰射频 DLC 膜的 D 峰向高波数方向偏移 44 cm^{-1} , G 峰向低波数段方向偏移了 20 cm^{-1} 。有这种 Raman 特征峰的碳膜含有一定数量 sp^3 杂化碳原子, D 峰的存在表明碳膜中含有 sp^2 碳成分, sp^2 杂化碳原子镶嵌在 sp^3 杂化碳原子做成的基体中^[16]; 根据 I_D/I_G 的比值和峰偏移位置, 可以定性的表示 sp^3 的含量, 对 Raman 谱的 D 峰 G 峰进行面积积分计算出对应的峰强度比值 $I_D/I_G=3.67$, 说明射频磁控溅射制备的 DLC 薄膜中含有较多的金刚石成分^[17]。

2.3 表面形貌分析

图 4 是射频功率 140 W, 基片直流负偏压 60 V, 工作气压 0.4 Pa 条件下制备的 DLC 的 AFM 形貌图。

从图中可以看出薄膜的表面是由大量的非晶碳束组成, 均匀致密。利用原子力显微镜配套的分析软件得出射频 DLC 薄膜表面平均粗糙度 (Roughness Average) $Ra=0.17\text{ nm}$ 、高度均方根 (Root Mean Square) $Rq=0.21\text{ nm}$ 、微观不平度十点高度 (Ten

Point Height) $R_z = 2.42 \text{ nm}$ 、轮廓最大高度 (Peak-Peak) $R_y = 2.5 \text{ nm}$; 可以看出, 射频溅射制备薄膜的表面十分平整光滑, 粗糙度极低。

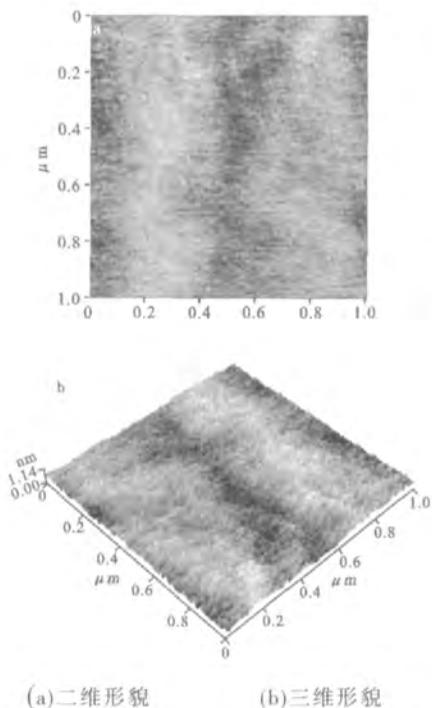


图 4 射频功率 140W、工作气压 0.4Pa、基片直流负偏压 60V 条件下制备的 DLC 薄膜 AFM 形貌图

Fig.4 AFM morphologies of DLC films prepared by RF power 140W, working pressure 0.4Pa, negative DC bias voltage 60V

2.4 薄膜的扫描电镜分析

射频磁控溅射的放电过程中, 放电空间的电子在高频电场作用下的电极之间振荡。使其有着比直流放电更有效的发生碰撞电离, 因此射频磁控溅射制备的薄膜具有更加致密、光滑的优点。图 5 是薄膜的 (a) 表面和 (b) 截面的 SEM 形貌图。可以看出薄膜的表面十分均匀和平整光滑, 有明显颗粒状的大小均匀的碳粒子镶嵌在膜基体中; 薄膜的截面可以看出薄膜很致密, 薄膜与基片的结合相当好, 不存在截面剥离, 薄膜与基片界面过渡平滑。

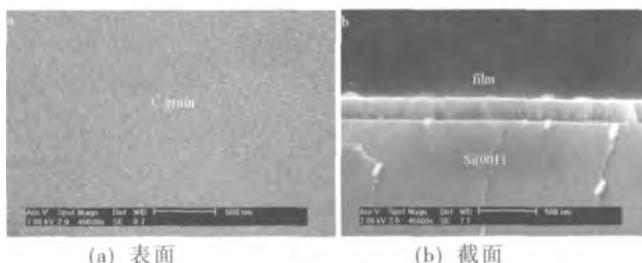


图 5 射频功率 140W、工作气压 0.4Pa、基片直流负偏压 60V 条件下制备 DLC 薄膜的截面的 SEM 形貌图

Fig.5 SEM images of DLC films prepared by RF sputtering with 140W, working pressure 0.4Pa, negative DC bias voltage 60V

3 总结

(1) 用射频磁控溅射法在单晶硅片表面制备了类金刚石薄膜; (2) 工艺研究得出, 随着溅射气压增大, sp^3 含量先增加后降低, 最佳气压在 0.4 Pa 左右。随着功率加大 sp^3 含量也是先增加后减少, 最佳溅射功率在 140 W 左右。一定范围内增加偏压有助于提高 sp^3 含量; (3) 对薄膜 Raman 光谱进行 Gaussian 拟合分析, 得出薄膜含有 sp^3 、 sp^2 杂化碳原子, 拟合峰的面积积分 I_D/I_G 值为 3.67, 表明薄膜中含有相当的 sp^3 杂化碳原子; (4) 原子力显微镜对薄膜的表面形貌分析, 发现薄膜表面由大量非晶碳簇组成, 光滑, 粗糙度极低, 平均粗糙为 0.17 nm; 表面 SEM 图可以看出薄膜有大小均匀的碳颗粒, 镶嵌在膜基体中, 截面 SEM 可以看出薄膜比较致密、平整、与基底结合很好。

参考文献

- [1] Hirakuri K K, Masayuki Y, Gernot F et al. [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3): 1013- 1017.
- [2] 彭鸿雁, 赵立新. 类金刚石膜的制备、性能与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 1- 22.
- [3] Lee K H, Noh S J, Lee B S et al. [J]. *Langmuir*, 2000, 16(26):10184- 10188.
- [4] Hwang M S, Lee C. [J]. *Material Science and Engineering B*, 2000, 75(1):24- 28
- [5] Robertson J. [J]. *Material Science and Engineering R*. 2002, 37:131- 141.
- [6] Angleraud B, Tessier P Y, et al. [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180- 181: 59- 65.
- [7] Ohgoe, Yasuharu, Lousa A. [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2004, 22(5):2195- 2200.
- [8] Arnell R D, Kelly P J. [J]. *Surface and Coatings Technology*. 1999, 112(1): 170- 176.
- [9] Kinbara A, Fujiwara H. *Thin Films* [M]. Tokyo: Syokabo Publishing, 1991: 45- 60.
- [10] Grill A. [J]. *Thin Solid Films*. 1999, 355- 356: 189- 193
- [11] 杨武保, 马培宁, 张守忠, 等. [J]. *物理学报*, 2005, 54 (10): 4944- 4948.
- [12] Robertson J. [J]. *Material Science and Engineering R*, 2002, 37: 141- 162.
- [13] Kohary K, Kugler S. [J]. *Phys Rev. B (Condensed Matter)*, 2001, 63(19): 103404.
- [14] Kaukonen H P, Nieminen R M. [J]. *Phys. Rev. B (Condensed Matter)*, 2000, 61(2): 980- 987.
- [15] Shroder R E, Nemanich R J, Glass J T. [J]. *Physical Review B*, 1990, 41(6): 3738- 3745.
- [16] Yoshikawa M, Nagai N, Matsuki M, et al. [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 7169- 7174.
- [17] Chang J F, Ueng H Y, Young T F, et al. [J]. *Surface and Coatings Technology*. 2002, 157(2- 3): 179- 184.