

文章编号: 1004-0609(2005)10-1589-05

α C:F:H 薄膜的化学键结构^①

肖剑荣^{1, 2}, 徐 慧^{1, 2}, 李幼真^{1, 2}, 刘雄飞¹, 马松山², 简献忠³

(1. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

3. 上海理工大学 电气与工程学院, 上海 200093)

摘 要: 使用 CF_4 和 CH_4 为源气体, 利用射频等离子体增强化学气相沉积法, 制备了 $\alpha\text{C:F:H}$ 薄膜样品。采用拉曼光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪、X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜的结构进行了测试和分析。研究发现: 该膜呈空间网状结构, 膜内碳与氟、氢的结合主要以 sp^3 形式存在, 而 sp^2 形式的含量相对较少; 在薄膜内主要含有 $\text{C}-\text{F}_x$ ($x=1, 2, 3$)、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}_2$ 、 $\text{C}-\text{H}_3$ 等以及不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 化学键; 同时, 薄膜中 $\text{C}-\text{C}-\text{F}$ 键的含量比 $\text{C}-\text{C}-\text{F}_2$ 键的含量要高。在不同功率下沉积的薄膜, 其化学键结构明显不同。

关键词: $\alpha\text{C:F:H}$ 薄膜; 等离子体增强化学气相沉积; 低介电常数; 化学键

中图分类号: TN 304.55

文献标识码: A

Chemical bands structure of fluorinated amorphous carbon films

XIAO Jian-rong^{1, 2}, XU Hui^{1, 2}, LI You-zhen^{1, 2}, LIU Xiong-fei¹,

MA Song-shan², JIAN Xian-zhong³

(1. School of Physics Science and Technology,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Electric and Engineering,
University of Shanghai Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Fluorinated amorphous hydrogenated carbon ($\alpha\text{C:F:H}$) thin films were deposited by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor with CF_4 and CH_4 as source gases, at RF-power of 150 W or 200 W, and 100 °C. The structure of the films was investigated by Raman spectroscopy, and it is found that the content of the hybrid-bonding configuration of sp^3 is more than that of sp^2 . The component and chemical bands structure of the films were investigated by infrared (IR) absorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results of IR and XPS analysis suggest that the chemical bonding structures in the films are mainly $\text{C}-\text{F}_x$ ($x=1, 2, 3$), $\text{C}-\text{H}_2$, $\text{C}-\text{H}_3$, $\text{C}-\text{C}$ and unsaturated bonding of $\text{C}=\text{C}$. The relative content of $\text{C}-\text{C}-\text{F}$ is much more than that of the $\text{C}-\text{C}-\text{F}_2$ in these films. The chemical bonding structures change with different deposition power.

Key words: $\alpha\text{C:F:H}$ thin films; plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD); low dielectric constant; chemical bands

① 基金项目: 国家教育部博士点基金资助项目(20020533001)

收稿日期: 2004-07-30; 修订日期: 2005-06-08

作者简介: 肖剑荣(1967-), 男, 博士研究生

通讯作者: 肖剑荣, 电话: 0731-8836762; E-mail: xiaojianrong248@163.com

含氟无定形碳(α C:F:H)薄膜是一种新型材料,可以用作低介电常数的介质膜、自润滑低摩擦膜、折射率低色散小的抗反射膜、紫外强吸收的保护膜^[1-3]。 α C:F:H 膜具有不同的物理性质是由于薄膜内部碳的结合方式和氟、氢的不同含量所引起的,它属于一种新型碳基材料,薄膜中的主要成分是碳,而碳原子能够以 3 种不同的杂化形式 sp^1 、 sp^2 、 sp^3 形成化学键,形成复杂的空间网状结构,它包括不同性质的类金刚石膜、类石墨膜和类聚合物膜。因此,分析 α C:F:H 薄膜内的组分及化学键结构对研究薄膜的物理性质有很大的帮助。目前,对 α C:F:H 薄膜的研究,研究者取得了一些重要的成果,主要是研究了薄膜的制备工艺与沉积速率、电学性质和光学性质的关系,对其优良的电、光学性能也做了较深入的研究,以及研究了薄膜的介电常数与热稳定性的关联^[4-6]。对引起薄膜性质变化原因的薄膜组分和化学键结构的研究不够全面或还不够深入,Jung 等^[7]通过研究得到的膜中只含有 C—F_x 和 C—CF_x 等化学键;Jeong 等^[8]分析了真空退火对薄膜结构的影响,得到的膜中主要含有 CF、F₂C=C 和 FC=C 等化学键;Valentini 等^[9]分析了膜的 sp 轨道杂化结构,但没有结合薄膜的化学键结构;以上研究都没有关注到 H 在薄膜中的成键,从而影响到对薄膜的电、光学性质的分析。本文作者研究了 α C:F:H 薄膜的空间结构和膜内 C、F、H 的键合方式,并对其所形成的各键的含量做了一些探讨。

1 实验

采用的 RF-PECVD 设备及操作方法见文献[5]。实验所用的源气体为 CF₄ 和 CH₄,流量分别为 30 和 10 cm³/min,选用 Ar 为工作气体,流量为 2 cm³/min,本底压强为 10⁻³ Pa。 α C:F:H 薄膜沉积在单晶硅(100)晶面上,硅片经丙酮、酒精和去离子水超声波清洗,以除去表面的有机污染和天然氧化层,用电风吹干,放入真空室中,以尽量减少尘埃污染。沉积前,再在 Ar 气中用 100 W 的功率,轰击基片表面 10 min,进一步清洁其表面。沉积时,射频功率为 150 W,沉积温度为 100 °C,沉积气压在 5.5~6.5 Pa 之间变化,并在其它条件不变的情况下改变射频功率,研究射频功率对薄膜内化学键结构的影响。

采用 Raman 光谱仪(型号为 Dilor LabRam-
INFINITY,激发光为 Ar⁺ 激光,波长为 632.8

nm)对沉积在单晶硅上的 α C:F:H 薄膜进行了测试;用 Dilor LabRam-
INFINITY 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪、Microlab 310-F 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对薄膜进行了测试,分析了薄膜的组分和化学键结构组成。

2 结果与分析

2.1 薄膜的 Raman 分析

α C:F:H 薄膜是一种碳基材料,因此,在 Raman 谱中它有可能表现出碳材料的两个峰位:晶体金刚石在 1 332 cm⁻¹处,单晶石墨在 1 575 cm⁻¹处,该峰源于石墨 Raman 活动 E_{2g2} 模式,通常被指定为 G 峰(graphite);微晶石墨有两个谱带心,在 1 575 cm⁻¹和 1 355 cm⁻¹处,1 355 cm⁻¹峰来自带边声子的第一级散射,该散射是由于精细的晶体尺寸而被无序激发的,通常被指定为 D(disordered)。图 1 所示为 α C:F:H 薄膜样品的 Raman 散射谱。图中高而尖锐的散射峰(522 cm⁻¹)对应单晶 Si,出现 Si 峰的原因是膜层较薄,激光穿过了薄膜,入射到衬底表面而产生。图中显示两个不尖锐较宽的散射峰 D 峰和 G 峰,D 峰反映膜内 sp^3 结构,G 峰反映膜内 sp^2 结构; sp^3 结构中的 4 个价电子形成 σ 键,而 sp^2 结构中的 3 个价电子形成 σ ,第四个价电子形成 π 键, π 键是一个弱键,使带隙变窄。这两个峰的出现,说明该膜是由 sp^2 和 sp^3 结构组成的包含 σ 键和 π 键的混合网络。为了比较 sp^2 和 sp^3 结构在薄膜中所含量的大致多少,对两个散射峰作高斯拟合,见图 2 所示。拟合峰出现在 1 355 和 1 592 cm⁻¹处,结果表明,在 1 355 cm⁻¹处与 D 峰

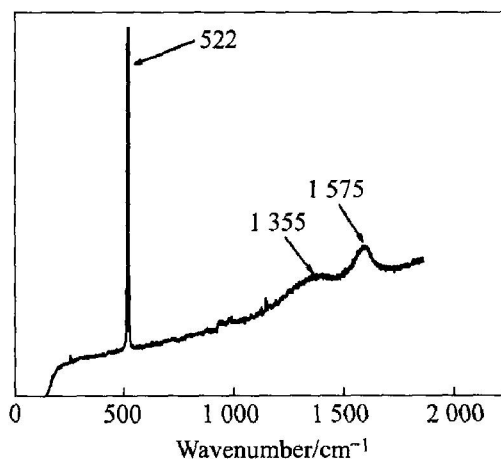


图 1 α C:F:H 薄膜的 Raman 散射谱

Fig. 1 Typical spectrum of Raman dispersion of thin films

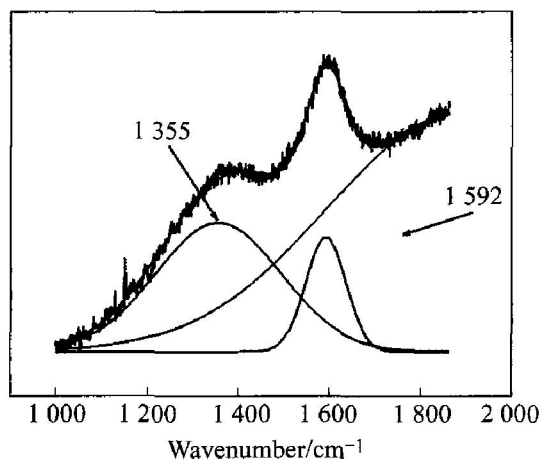


图 2 Raman 峰的高斯拟合

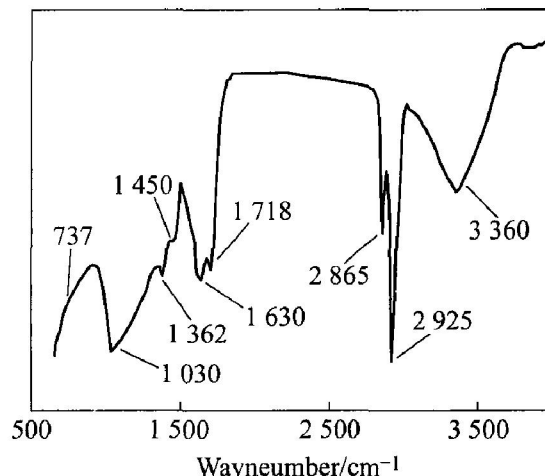
Fig. 2 Scatter peak analyze by fit multi-peaks

重合得相当好, 而 G 峰由 1575 cm^{-1} 到了 1592 cm^{-1} , G 峰向高频方向移动, 这可能是由于薄膜中结构无序度较大的原因引起的。比较两拟合峰下的面积, 可得出 I_G/I_D 约为 0.283, 说明在薄膜中 sp^2 的含量低于 sp^3 的含量, 也就是说薄膜中的类石墨结构低于类金刚石结构。薄膜内 sp^2 结构的石墨成分占部分比例, 使得薄膜的电阻率下降。这种主要组成是非晶态而又含有微晶成分结构, 属无定形碳膜。

2.2 薄膜的 FTIR 分析

图 3 所示为 α C:F:H 薄膜典型的 FTIR 吸收谱。从图中可以看出, α C:F:H 薄膜在其“基团频率”区和“指纹区”都有较强的吸收峰, 在 FTIR 谱“基团频率区”有两个吸收带, 分别在 2900 和 1700 cm^{-1} 附近。在 2900 cm^{-1} 附近的 3 个强吸收峰 2865 cm^{-1} (sp^3 -CH₃ 的对称伸缩振动)、 2925 cm^{-1} (sp^3 -CH₂ 的不对称伸缩振动) 和 2956 cm^{-1} (sp^2 -CH₂ 与不饱和的烯烃连接)。由于耦合作用在图中不很明显。在 3360 cm^{-1} 处有一个较宽的吸收峰, 主要对应 C-H、O-H 等一些较强的伸缩振动, 由于键间耦合作用的存在, 在图中根本看不出各键所对应的峰位。波数为 1860 cm^{-1} 和 1781 cm^{-1} (对应 $F_2C=CF$) 的吸收峰在图 3 中根本没有, 而只是在 1718 cm^{-1} (对应 $F_2C=C$) 的峰位相当强 (在这里可能包含有波数为 1726 cm^{-1} , 对应 C=O 的吸收峰), 说明在该膜中不饱和的 C=O 的含量并不多^[8, 10~12]。在 FTIR 透射谱“指纹区”的特征吸收峰主要出现在 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 范围, 它们主要对应于 CF_x 的伸缩振动^[13]; 而在

FTIR 透射谱 CF_x 各键对应的波数为 CF (1030 、 1070 cm^{-1})、 CF_2 (1050 、 1160 、 1220 cm^{-1}) 和 CF_3 (980 、 1340 cm^{-1})。由于在 CF_x 基团里的 F 原子与其它键之间有强烈的耦合, 这一些吸收峰往往是作为耦合振动而产生的, 因此要在图中具体指明每一键分别对应哪一个峰是比较困难的, 所以一般采用分峰进行高斯拟合的办法来辨别各峰的强弱, 从而得出各键的含量的变化。通过分析可以看出在 α C:F:H 薄膜中主要含有: CH₂、CF、CF₂ 和 CF₃ 以及不饱和 C=C 化学键等。

图 3 α C:F:H 薄膜典型的 FTIR 吸收谱Fig. 3 Typical FTIR spectrum of α C:F:H thin films

2.3 薄膜的光电子能谱分析

图 4 所示为薄膜的光电子能谱。图中主要有 4 个峰位, 它们分别对应: C1s, O1s, N1s 和 F1s, 从中可得出在薄膜中主要成分是 C, 其次是 F。在源气体中不含氧元素, 而在薄膜中出现较多的氧成分。其原因可能是: 其一, 薄膜制备前真空室内的残余气体中含有氧气和水分, 这些氧原子参与了化学沉积, 与薄膜中的 C 结合成 C=O 键。其二, 由于从薄膜样品制备好到进行 XPS 测量, 停留的时间过长, 使得薄膜表面被氧化, 还有薄膜中的悬挂键与 O 结合, 形成 C=O 键; 尽管薄膜在进行 XPS 测试时经过了高能 Ar 离子的轰击, 但 C=O 键成分是很难清除的。为了更进一步分析薄膜中 C、F、H 之间的键合方式, 利用谱峰解叠方法, 对峰进行了高斯拟合 (见图 5) C1s 峰可以解叠为 5 个高斯峰, 其峰位分别为 285.15, 286.70, 288.17, 290.03, 293.90 eV, 拟合结果见表 1。根据文献[6, 14] 的结果, 这 4 个峰分别对应 C^*- (C-H), C^*- CF, C-CF, CF₂, CF₃ 等化学键。285.15 和

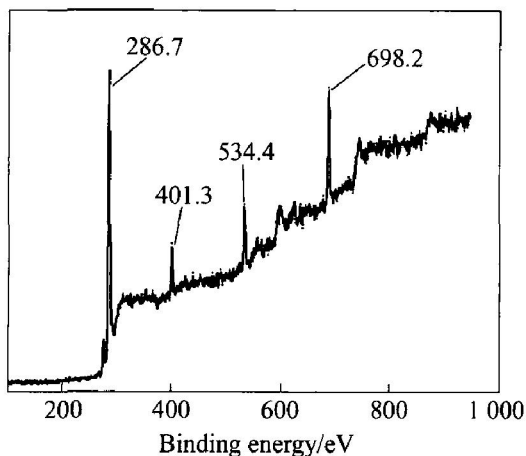


图 4 $a\text{-C:F:H}$ 薄膜的典型 XPS 谱

Fig. 4 Typical XPS spectrum of $a\text{-C:F:H}$ thin films

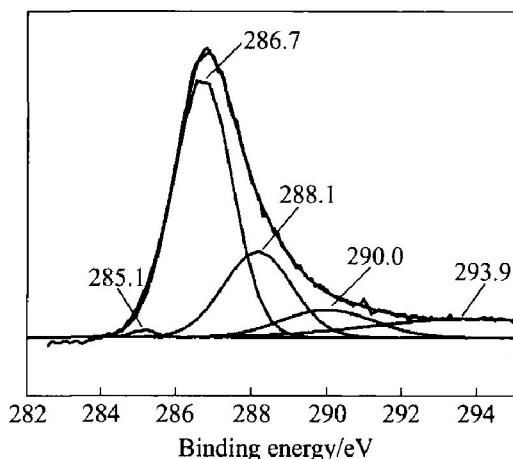


图 5 $a\text{-C:F:H}$ 薄膜的 XPS 的 $\text{C}1\text{s}$ 谱峰高斯拟合

Fig. 5 $\text{C}1\text{s}$ region of XPS spectra gauss analysis of $a\text{-C:F:H}$ thin films

286.70 eV 处的峰是由于 $\text{C}1\text{s}$ 的电子跃迁到 π^* 轨道上形成 π 键所致, π^* 键的存在说明在薄膜中存在不饱和的碳碳键, 例如 $\text{C}=\text{C}$ 键^[14]。在结构上, π^* 键的存在必然在其相邻存在 C^* 原子。在 285.15 eV 位置, 由于这时 C 的相邻只有 H 和 C 两种原子, 故其结合形式为 $\text{C}=\text{C}^*\text{H}$, 由图 5 可知, 这种结构在薄膜中占的比例相当少, 当然, 它也可能有 $\text{C}=\text{C}^*\text{C}$ 这种结构; 在 286.70 eV 和 288.17 eV 位置, C 的相邻只有 C 和一个 F 原子两种原子, 结合形式可能为 $\text{C}-\text{C}-\text{F}$ 或 $\text{C}=\text{C}-\text{F}$ 等, 它们在薄膜中占的比例较大, 是薄膜中化学键的主要成分; 在 290.03 eV 位置, C 的相邻只有 C 和两个 F 原子, 结合形式为 $\text{C}-\text{C}-\text{F}_2$ 等, 它们在薄膜中占的比例不大; 在 293.90 eV 位置, C 的相邻只有 C 和 3 个 F 原子, 结合形式为 $\text{C}-\text{C}-\text{F}_3$ 。通过以上分析, 在

$a\text{-C:F:H}$ 薄膜结构中主要存在的化学键有: $\text{C}-\text{C}$ 、 CH 、 CF_2 、 CF_3 和不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 键。可见, 这个结果与红外吸收谱的分析结果相符。薄膜中的 $\text{C}-\text{C}-\text{F}$ 键多, 薄膜的关联较强, 介电常数减小, 稳定性好; 而薄膜中的 $\text{C}-\text{C}-\text{F}_3$ 键多, 薄膜的关联减弱, 介电常数减小, 但稳定性差; 而薄膜内 CF_2 的含量对降低介电常数没有贡献^[15]。这主要是薄膜内电子的极化方式所决定的。

2.4 射频功率的影响

图 6 所示为沉积温度为 100 °C、流量比为 0.75、沉积气压为 5.5 Pa, 分别在 150 W 和 250 W 射频功率下沉积的薄膜的 FTIR 谱。从图中可以看出, 两条谱线在波数 1400~1700 cm^{-1} 之间几乎重叠, 而在波数 1400 cm^{-1} 以下二者就有明显的不同: 波数 683 cm^{-1} 位置对应 $\text{C}-\text{H}$ 键的峰位, 在不同的功率下发生了变化; 在 250 W 功率下, 波数 1620 cm^{-1} 左右对应 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动的峰位, 比在 150 W 功率下有所加强, 同时, 薄膜的 CF_x 峰位都向低频方向移动。这可能是因为在低功率下制备的薄膜主要由 CF 和 CF_2 键构成, $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键的含量低得多, 这种薄膜表现为很软、透明、类似聚合物结构^[16]。由于沉积功率的增加, F 与 C 的结合能比 H 与 C 的结合能大得多, 因此, H 很大一部分从薄膜中离解出来, 使得薄膜中 $\text{C}-\text{C}$ 键和相对的 CF_x 的成分上升。当然, 由于沉积功率的增加, 源气体离解的 H 浓度也增加, 而 H 本身可作为刻蚀原子, 通过与在薄膜表面的 F 原子反应产生挥发

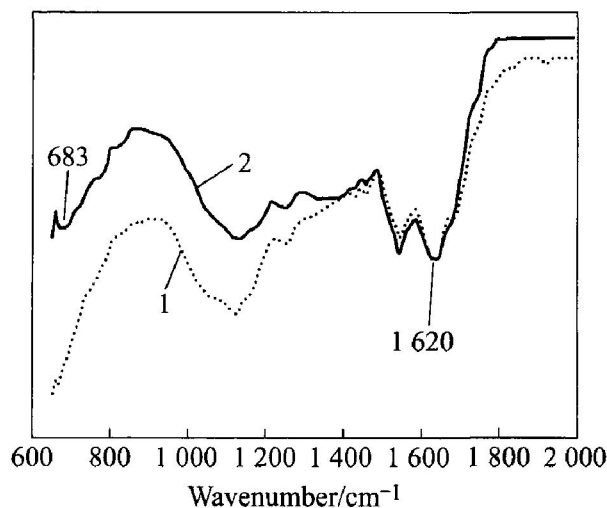


图 6 不同功率下制备的薄膜的 FTIR 谱

Fig. 6 FTIR spectrums deposited under different RF-power
1—250 W; 2—150 W

性的 HF 而减少了薄膜中 F 的含量。由以上分析可得, 薄膜中 H 和 F 的减少, 导致了薄膜内 C—C 键的含量增加, 使薄膜的关联加强, 薄膜更加稳定; 但薄膜内 F 的含量减少, 会对薄膜的介电常数产生影响。

3 结论

1) 以 CF_4 和 CH_4 为源气体, 利用 PECVD 法制备 α C:F:H 薄膜, 薄膜呈空间网状结构, sp^3 结构的含量大于 sp^2 的含量。

2) 膜中 C、F、H 主要以 C—C、C=C、 CH_2 、 CH_3 、CF、 CF_2 、 CF_3 方式结合成键。

3) 薄膜中, 不饱和 C=C 含量很大; C—C—F 键比 C—C— F_2 键在膜中的相对含量要大的多, 而对薄膜低介电常数的贡献主要是 C—F 键。

4) 沉积功率增大时, 薄膜中 CF、 CF_2 键的含量减少, 薄膜内原子关联加强。

REFERENCES

- [1] Endo K, Toru T. Fluorinated amorphous carbon thin films grown by helicon plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(20): 2864 - 2866.
- [2] Endo K, Toru T. Fluorinated amorphous carbon thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics[J]. J Appl Phys, 1995, 78: 1370 - 1372.
- [3] Yokomichi H, Hayashi T, Amano T. Atsushi masuda preparation of fluorinated amorphous carbon thin films[J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 227 - 230: 641 - 644.
- [4] Labelle C B, Karen K. Gleason pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition from CH_2F_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ and CHClF_2 [J]. J Vac Sci Technol A, 1999, A17(2): 445 - 452.
- [5] LIU Xiong-fei, XIAO Jian-rong, JIAN Xian-zhong, et al. Study on α C:F:H thin films deposited by PECVD[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(3): 426 - 429.
- [6] MA Yang-jun, YANG Hong-ning, Guo J, et al. Structural and electronic properties of low dielectric constant fluorinated amorphous carbon films[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 3353 - 3355.
- [7] Jung H S, Park H H. Structural and electrical properties of co-sputtered fluorinated amorphous carbon film[J]. Thin Solid Films, 2002, 420 - 421: 248 - 252.
- [8] Yi J W, Lee Y H. Bakhtier Farouk Annealing effects on structural and electrical properties of fluorinated amorphous carbon films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 2003, 423: 97 - 102.
- [9] Alentini L V, Braca E, Kenny J M, et al. Analysis of the role of fluorine content on the thermal stability of α C:H:F thin films[J]. Diamond and Related Material, 2002, 11: 1100 - 1105.
- [10] Agostino R D', Cramarossa F, Francassi F. Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers[M]. New York: Academic Press, 1990. 144.
- [11] Buuron A J M, Driessens R M A, Schram D C, et al. Fast deposition of amorphous carbon films by an expanding cascaded arc plasma jet[J]. J Appl Phys 1995, 78: 528 - 533.
- [12] 叶超, 宁兆元, 程珊华. 电子回旋共振等离子体增强沉积氟化非晶碳薄膜的光学性质[J]. 物理学报, 2001, 50(10): 2017 - 2022.
YE Chao, NING Zhao-yuan, CHENG Shan-hua. Optical properties of amorphous fluorinated carbon films prepared by electron-cyclotron resonance plasma[J]. Acta Phys Sin, 2001, 50(10): 2017 - 2022.
- [13] NING Zhao-yuan, CHENG Shan-hua. Influence of thermal annealing on bonding structure and dielectric properties of fluorinated amorphous carbon film[J]. Current Applied Physics, 2002, 2: 439 - 443.
- [14] Stohr J. NEXFAS Spectroscopy, Springer Series in Surface Sciences[M]. New York: Springer, 1992. 109.
- [15] Ariela N, Eizenberg M, Wang Y, et al. Deposition temperature effect on thermal stability of fluorinated amorphous carbon films utilized as low-K dielectrics[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2001, 4: 383 - 391.
- [16] Yi J W, Lee Y H, Farouk U B. Low dielectric fluorinated amorphous carbon thin films grown from C_6F_6 and Ar plasma[J]. Thin Solid Films, 2000, 374: 103 - 108.

(编辑 陈爱华)