

文章编号: 1003-7837(2001)02-0134-04

碳氮膜的沉积工艺及其结构研究*

付志强¹ 顾子平² 袁镇海¹ 邓其森¹ 林松盛¹ 郑健红¹ 戴达煌¹

(1. 广州有色金属研究院材料表面工程技术研究开发中心, 广东 广州 510651;

2. 广州凯得控股有限公司, 广东 广州 510730)

摘要: 以氨气为反应气体, 用真空阴极电弧沉积法制备了CN_x膜, 研究了工艺参数对膜层的沉积速率、化学成分的影响及膜层结合状态. 结果表明: 沉积速率随着氨气分压的提高而下降, 当氨气分压达到6.7 Pa时将没有膜的沉积; CN_x膜主要由碳和氮组成, 降低真空系统的抽速, 将反应气体导至靶面附近, 提高氨气分压可以提高膜层中氮含量; 氮是以化合态存在于膜层中.

关键词: 电弧沉积; 氨; CN_x膜

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A

自从 M. L. Cohen 等从理论上提出以 β -Si₃N₄ 结构存在的 C₃N₄ 具有优异性能^[1] 以来, 引起了广大材料工作者的高度重视. 目前, 人们已经利用多种方法人工合成 C₃N₄, 其中包括高温高压法^[2]、化学气相沉积^[3~5]、物理气相沉积^[6~10]等. 有报导已经合成晶态 C₃N₄^[5, 10, 11]. 但大多数研究仅得到了氮含量远低于化学计量比的非晶碳氮膜. 尽管如此, 许多研究已经表明氮的加入对非晶类金刚石的性能有改善作用^[12].

真空阴极电弧沉积 (VCAD) 方法具有离化率高、离子能量高、沉积温度低、沉积速率快、均匀沉积面积大、膜/基结合力好、设备简单、操作方便等优点^[13], 是我国最普及的一种物理气相沉积方法. 通过研究, 解决了石墨电弧的一系列问题, 并用此法沉积出性能优异的类型金刚石 (DLC) 薄膜^[14]. 如果能在此基础上, 用此种便于推广的方法制备出含氮的类型金刚石, 进一步提高其性能, 并降低合成 CN_x膜的成本, 这对 DLC 膜的改进和 CN_x膜的应用将具有重要意义.

本文以氨气为反应气体, 采用真空阴极电弧沉积法沉积 CN_x膜, 并对其沉积速率、化学成分及化学结合状态进行了分析.

1 试验方法

利用国产八弧源真空阴极电弧沉积设备沉积碳氮膜, 试验的本底真空度为 1×10^{-7} Pa, 氨

* 广东省自然科学基金项目 (950734)

收稿日期: 2001-06-06

作者简介: 付志强 (1970-), 男, 河北保定人, 工程师, 硕士.

气分压为 0.5~6.7 Pa, 靶材选用纯度高和密度高的石墨, 弧压为 20~50 V, 弧流为 30~50 A, 基片加 100V 负偏压, 靶与基片距离为 25 cm.

试样基片为抛光单晶硅, 取向为(111), 试样在入炉前经严格清洗并脱水.

用 6JA 干涉显微镜测量膜层的厚度, 并折算成沉积速率. 用 AES-430S 型俄歇电子能谱仪测定膜层的化学成分. 用 MAGNA-760 型红外光谱仪测定 CN_x 膜的红外透射谱.

2 试验结果与讨论

2.1 膜层的沉积速率

表 1 为 CN_x 膜在不同氨气分压下的沉积速率. 从表 1 可以看出, 随着氨气分压的提高, 沉积速率降低. 在氨气分压达到 6.7 Pa 时将不再有膜沉积. 这与用氮气为反应气体时沉积速率随着反应气体分压提高而增大的趋势不同. 我们认为这是由于氨气中含有氢所致. 在沉积过程中, 氨气在等离子体作用下分解为氮气和氢气. 随着氨气分压的提高, 炉内分解的氢气分压也不断提高, 这使得基片表面的碳与氢的比例降低, 从而导致沉积速率下降; 当氨气分压大于一定值后, 碳氢比例小于一定值, 此种沉积条件可能已进入类似低压沉积金刚膜时碳-氢相图的气相区^[15], 因而不再有膜的沉积.

2.2 膜层的氮含量

表 2 为不同沉积条件下沉积的 CN_x 膜的氮含量. 图 1 为用 1 号工艺沉积的 CN_x 膜的 Auger 电子能谱. 从图 1 可以看出, 制备的 CN_x 膜主要由碳和氮组成, 另外少量的氧为空气中的氧气物理吸附所致, 经过长时间抽真空后氧峰消失. 从表 2 可以看出, 不同的工艺条件对膜的氮含量有一定影响: 真空系统的抽速较慢时, 蒸发出来的碳与活性反应气体碰撞时间较长, 因而可以提高膜层中氮含量; 将反应气体导至靶面附近可以增加反应气体的活化率, 使活性反应气体分子增多, 也可以提高膜层的氮含量; 氨气分压在一定范围内的提高, 可以提高膜层中氮含量, 这是由于碳与反应气体分子的碰撞几率增大所致. 但如上节所述, 由于氨分压达到一定值时将没有膜的沉积, 所以不能靠不断提高氨气分压来制备氮含量很高的 CN_x 膜.

表 1 CN_x 膜的沉积速率

Table 1 Deposition rates of CN _x films	
氨气分压/Pa	沉积速率/($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
0.5	7.6
1.0	6.1
2.0	2.5
4.0	0.2
6.7	没有膜沉积

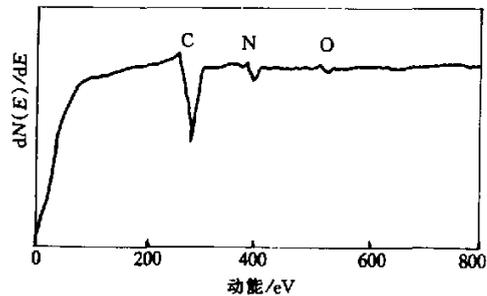


图 1 CN_x 膜的俄歇电子能谱

Fig. 1 AES of CN_x films

表 2 不同条件下沉积的 CN_x 膜的氮含量Table 2 N contents of CN_x films deposited under different conditions

工艺序号	工艺条件			膜层 $\omega(\text{N})/\%$
	靶-基距/cm	抽速	气体导至靶面 氨气分压/Pa	
1	20	快	否 1.0	6.0
2	20	快	是 1.0	10.5
3	25	快	是 1.0	9.3
4	25	慢	是 1.0	11.7
5	25	慢	是 4.0	23.3

2.3 膜层的傅立叶变换红外光谱

图 2 为 $\omega_{\text{N}}=14.3\%$ 的 CN_x 膜的傅立叶变换红外透射光谱 (FTIR)。从图 2 可以看出, CN_x 膜的 FTIR 中存在多个吸收峰, 其中 2211 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应 C≡N 键, 1577 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应 C=N 和 C=C 键, 1438 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应 C-N 和 C-C 键, 984 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应 C-N 键^[16], 1109 cm⁻¹ 吸收峰和 2925 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应 DLC^[9]。由于 C=N 和 C=C 键, C-N 和 C-C 键的振动频率范围叠加在一起, 1577 cm⁻¹ 和 1438 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应的化学结合状态还有待于进一步结合其他测试方法来精确判定。

尽管如此, 从图 2 的吸收峰已能判断膜层中含有 C≡N 和 C-N 键, 氮是以化合态存在于膜层中。3384 cm⁻¹ 和 2925 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别对应 N-H 和 C-H 键, 这表明膜层中含有一定的氢。

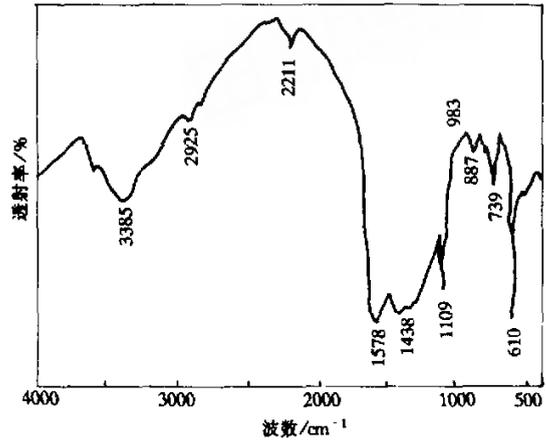


图 2 膜的傅立叶变换红外透射光谱

Fig. 2 FTIR of CN_x films

3 结 论

(1) CN_x 膜的沉积速率随着氨气分压的提高而下降, 当氨气分压达到 6.7 Pa 时将没有膜的沉积。

(2) CN_x 膜主要由碳和氮组成, 在试验的参数范围内, 有利于氮分解和离解的工艺方法, 如降低真空系统的抽速、将反应气体导至靶面附近、提高氨气分压等均可以提高膜层中氮含量。靶-基距对膜层中氮含量影响较小。

(3) 红外谱显示氮主要以化合态存在于膜层中。

参考文献:

- [1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of New Low Compressibility Solids[J]. Science, 1989, 245: 841.
- [2] 张贵锋, 杨振江, 耿东生. 新型超硬 C-N 薄膜材料[J]. 兵器材料科学与工程, 1998, 21(4): 48.

- [3] Holloway B C, Shuh D K, Kelly M A, *et al.* Synthesis and characterization of amorphous carbon nitride films[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290—291: 94.
- [4] Crunteanu A, Cireasa R, Alexandrescu R, *et al.* Influence of the surface treatment of the substrate in the LCVD of CN_x films[J]. *Surf & Coat Tech*, 1998, 100—101: 173.
- [5] Chen Y, Wang E G, Chen F. Synthesis of high quality crystalline C-N films on silicon[J]. *Modern Phys Lett B*, 1996, 10(13): 567.
- [6] Chen M Y, Li D, Lin X, *et al.* Analytical electron microscopy and Raman spectroscopy studies of carbon nitride thin films[J]. *J Vac Sci Tech A*, 1993, 11(3): 521.
- [7] McCulloch D G, Merchant A R. The effect of annealing on the structure of cathodic arc deposited amorphous carbon nitride films[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290—291: 99.
- [8] Ong C W, Zhao X A, Tsang Y C, *et al.* Effects of substrate temperature on the structure and properties of reactive pulsed laser deposited CN_x films[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 280(1—2): 1.
- [9] Chhowalla M, Alexandrou I, Kiely C, *et al.* Investigation of carbon nitride films by cathodic arc evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290—291: 103.
- [10] 顾有松, 潘礼庆, 赵敏学, *et al.* 离子注入法制备 β - C_3N_4 的研究[J]. *自然科学进展*, 1997, 7(1): 113.
- [11] Chen Y, Guo L P, Wang E G. Direct observation of C_3N_4 single crystal by scanning electron microscopy[J]. *Modern Phys Lett B*, 1996, 10(13): 615.
- [12] 贺晓明. 离子束辅助沉积类金刚石碳膜研究[D]. 北京: 清华大学, 1994.
- [13] 李学丹, 万英超, 姜祥棋, *et al.* 真空沉积技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994. 159.
- [14] 袁镇海, 谢致薇, 郑健红, *et al.* 真空阴极电弧沉积法沉积类金刚石膜的研究[J]. *广东有色金属学报*, 1997, 7(2): 131.
- [15] 王季陶, 黄忠强, 万永中, *et al.* 低压气相生长人造金刚石的热力学耦合理论模型[J]. *自然科学进展*, 1997, 7(4): 392.
- [16] 吴大维, 何孟兵, 郭怀喜, *et al.* C_3N_4 薄膜的结构与性能研究[J]. *物理学报*, 1997, 46(3): 530.

Research on deposition and structure of CN_x films

FU Zhi-qiang¹, GU Zi-ping², YUAN Zhen-hai¹,

DENG Qi-sen¹, LIN Song-sheng¹, ZHENG Jian-hong¹, DAI Da-huang¹

(1. *Research & Development Center for Materials & Surface Engineering Technique under Guangzhou Research Institute of Non ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*; 2. *Guangzhou Kaide Holdings Co. Ltd., Guangzhou 510730, China*)

Abstract: CN_x films were fabricated with ammonia as reactive gas by means of vacuum cathodic arc deposition method; the effect of deposition parameters on deposition rates and chemical composition in CN_x coatings was studied and chemical bond status of CN_x coatings was also analyzed. It was showed that the deposition rate of CN_x films decreased with the increase of ammonia partial pressure; the coatings were mainly composed of C and N, and N content in CN_x could be increased by decreasing pumping rate of vacuum system, guiding ammonia to the surroundings of the target and increasing ammonia partial pressure; nitrogen existed in the coatings in chemical bond status.

Key words: electrical arc deposition method; ammonia; CN_x films