

掺氮类金刚石薄膜的性能 和应用研究

作者：张伟丽
专业：材料学
导师：夏义本



上海大学出版社

· 上海 ·

2003 年上海大学博士学位论文

掺氮类金刚石薄膜的性能 和应用研究

作 者： 张伟丽
专 业： 材料学
导 师： 夏义本

上海大学出版社

• 上海 •

Shanghai University Doctoral Dissertation (2003)

Investigation of Properties and Applications of Nitride Diamond-like Carbon Films

Candidate: Zhang Weili

Major: Materials Science

Supervisor: Prof.Xia Yiben

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查，确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单：

主任：侯立松 研究员，中科院上海光学精密机械研究所
201800

委员：楼祺洪 研究员，中科院上海光学精密机械研究所
201800

刘普霖 研究员，中科院上海技术物理研究所 200083

王 鸿 教授，上海大学电子信息材料系 201800

蒋雪茵 教授，上海大学电子信息材料系 201800

导师：夏义本 教授，上海大学电子信息材料系 201800

评阅人名单:

- | | | |
|------------|---------------------|--------|
| 侯立松 | 研究员, 中科院上海光学精密机械研究所 | 201800 |
| 楼祺洪 | 研究员, 中科院上海光学精密机械研究所 | 201800 |
| 褚君浩 | 研究员, 科院上海技术物理研究所 | 200083 |

评议人名单:

- | | | |
|------------|-----------------|--------|
| 黄莉萍 | 研究员, 上海硅酸盐研究所 | 200050 |
| 黄校先 | 研究员, 上海硅酸盐研究所 | 200050 |
| 桑文斌 | 教授, 上海大学电子信息材料系 | 201800 |
| 孟中岩 | 教授, 上海大学电子信息材料系 | 201800 |

答辩委员会对论文的评语

掺氮类金刚石薄膜既能改善导电性能,又能降低内应力和提高稳定性,从而可进一步拓宽类金刚石薄膜的应用范围,选题新颖。该论文对掺氮类金刚石薄膜的制备以及电学、光学等特性进行了系统研究,获得了具有创新的结果。

论文的主要贡献表现在:

(1) 采用射频等离子体化学气相沉积法(RFPCVD)成功制备了掺氮类金刚石薄膜,并对薄膜的微观结构进行了表征,同时分析了薄膜中氮含量与工艺条件的相关性以及氮在其中的成键形式。

(2) 发现了掺氮类金刚石薄膜的直流电导特性和介电特性随氮含量及退火条件的变化规律,获得了类金刚石薄膜与掺氮类金刚石薄膜的光学常数以及与氮含量的相关性。

(3) 探索了类金刚石薄膜在微条气体室探测器中的应用,填补了国内在此项研究领域中的空白。

论文撰写层次分明,语句通顺,实验设计合理,数据详实,分析严密。该生学风严谨,已在国内外学术刊物上发表高质量学术论文多篇,反映出作者在该领域具有扎实的理论基础和专业知识,具备了独立从事科学研究的能力。这是一篇优秀的博士学位论文。

答辩过程中回答问题正确。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会无记名投票，一致通过张伟丽同学的博士学位论文答辩，并建议学位评定委员会授予工学博士学位。

答辩委员会主席：**侯立松**

2003 年 4 月 25 日

摘 要

类金刚石 ($a\text{-C:H}$) 薄膜具有极高的电阻率、电绝缘强度和热导率, 良好的光学性能, 特别是红外和微波频段的高透过程, 因此, 具有极广泛的应用前景. 掺氮类金刚石薄膜 ($a\text{-C:H(N)}$), 既能改善其导电性能, 又能降低内应力和提高附着力, 从而进一步拓宽 $a\text{-C:H}$ 薄膜的应用范围.

本工作在采用射频等离子化学气相沉积法 (RFPCVD) 获得 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜的基础上, 采用原子力显微镜 (AFM)、俄歇电子能谱 (AES)、显微拉曼光谱 (Raman)、傅立叶红外光谱 (FTIR) 研究了氮对 $a\text{-C:H}$ 薄膜微观结构的影响. 结果表明, 薄膜中的氮含量随着反应气体中氮气分压的增加而增加; 随着氮含量的增加, 薄膜中出现几十纳米量级的颗粒. 薄膜中由于 N_2 的掺入, 使 C-H 键的含量降低, 掺入到薄膜中的氮元素主要以 C-N 键和 N-H 键的形式存在, 少量呈 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键.

采用微电流仪和椭圆偏振仪研究了掺氮类金刚石薄膜的直流电导特性和介电性质. 研究发现, 随着薄膜中氮含量的增加, 薄膜的电导率增加较缓, 当氮含量达到一定值后, 薄膜的电导率反而有所下降. 对薄膜进行热处理, 结果表明, 低掺氮的薄膜退火后导电性能提高较大, 而重掺氮的薄膜退火后电导率反而下降. 用 Raman 光谱和 XPS 分析了薄膜中的成键态从而解释了电导率的变化.

采用椭圆偏振仪测量了 $a\text{-C:H}$ 和 $a\text{-C:H(N)}$ 薄膜的光学常数, 研究了氮对 $a\text{-C:H}$ 薄膜折射率 n 和消光系数 k 的影响. 结果表

明, 在 a-C:H 薄膜中掺入氮以后, n 增大, 并且随氮含量的增大先较快的增加, 而后增加趋势缓慢, 当氮含量达到一定值后, 又稍有下降. 掺氮以后吸收系数和消光系数都增加, 但变化不是很大. 氮的掺入降低了 a-C:H 薄膜的禁带宽度, 且随氮含量的增大, 禁带宽度先减小, 而后稍有增大.

本工作探索了 a-C:H 薄膜在微条气体探测器(MSGC)中的应用. 对 MSGC 探测器来说, 衬底表面电阻率是最重要的参数, a-C:H 薄膜的室温电阻率在 $10^9 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间, 是 MSGC 探测器最理想的电阻率范围, 尤其是 a-C:H 膜是电子导电型材料, 因此 a-C:H 膜改性衬底将有效克服空间电荷积累效应和衬底不稳定性. DLC 膜衬底改性在保证 $C-f$ 稳定的同时降低了介电常数, 更小的介电常数可以使探测器信号的时间响应更短, 利于时间分辨和高计数率能力.

关键词 掺氮类金刚石薄膜, 微观结构, 电学性能, 光学性能

Abstract

Amorphous carbon films have a number of useful properties such as high electrical resistance, high electrically insulating intensity, high thermal conductivity, and optical transparency in the visible and infrared. After nitrogen doped, the conductivity, the intrinsic stress and the adhesion of the films are improved so that the applications of the films can be developed.

In this work, based on nitrogen doped diamond-like carbon (a-C:H(N)) films deposited by radio frequency plasma chemical vapor deposition(RFPCVD) method, the effects of nitrogen on the microstructure has been investigated by Atomic Force Microscopes (AFM), Auger Electron Spectra (AES), Fourier Transfer Infrared (FTIR) spectra and Micro-Raman spectra. Results show that the content of nitrogen in the films increases with the ratio of N_2 to CH_4 in the gas mixture and there are some nanometer particles existing in the films. The large amount of nitrogen in the films takes the form of C-N and N-H, small amount of that takes the form of $C\equiv N$.

Electrical conductivity and dielectric properties of the a-C:H(N) films have been investigated. From the experimental results, it can be found that the electrical conductivity of the deposited films increases slowly with the increase of nitrogen content, however, it will decrease after the nitrogen content in the film reaches a certain value of 12.6% (at%). Thermal treatment results show the electrical conductivity of the lowly nitrogen doped a-C:H film increases

rapidly, while that of the heavily doped film decreases after annealing at 300 °C for 30 min. Raman and XPS spectra results show that when the nitrogen content in the films reaches a certain value, there will appear nonconductive phases. So the electrical conductivity of the heavily doped films decreases.

Refractive index and extinction coefficient are measured by ellipsometry. The results show that the refractive index increases after the introduction of nitrogen into the a-C:H films, however, it will decrease after the nitrogen content in the films reaches a certain value. It also can be seen that the absorption coefficient and extinction coefficient increase a little after nitrogen introduction, while the band gap increases first with the incorporation of nitrogen, then decreases when the content of nitrogen increases.

In this work, a-C:H films are explored as the improved substrates materials in micro-strip gas chamber(MSGC). For MSGC, the surface resistivity of substrate seems to be the most essential parameter. The resistivity of a-C:H films at room temperature is in $10^9\Omega\cdot\text{cm}\sim 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ which is the optimum condition for the substrate of gas detectors to avoid charging-up. On the other hand, a-C:H film is a type of electronic conducting material which is important for stable MSGC substrate, therefore, the new material, a-C:H film/D263 glass, will efficiently overcome charging-up and the instability of substrate. DLC film/D263 glass composite substrate has more stable $C-f$ characteristics and lower dielectric constant, which is valuable to time resolution and rate capability.

Key words nitrogen doped diamond-like carbon films; microstructure; electrical properties; optical properties

目 录

第一章 前 言	1
1.1 类金刚石薄膜的制备	1
1.2 类金刚石薄膜的微观结构	3
1.3 类金刚石薄膜的电学性能	4
1.4 类金刚石薄膜的光学性能	6
1.5 类金刚石薄膜的应用状况	8
1.6 论文的主要内容	13
1.7 课题意义	13
第二章 掺氮类金刚石薄膜的制备及其微观结构特征	16
2.1 掺氮类金刚石薄膜的制备	16
2.2 掺氮类金刚石薄膜的微观结构特征	18
2.3 结 论	35
第三章 掺氮类金刚石薄膜的电学性能	36
3.1 直流电导特性	36
3.2 介电性质	47
3.3 结 论	61
第四章 掺氮类金刚石薄膜的光学性能	62
4.1 引 言	62
4.2 实 验	63
4.3 结果与讨论	64
4.4 结 论	85

第五章 类金刚石薄膜在微条气体室探测器中的应用探索	86
5.1 引言	86
5.2 实验	91
5.3 结果和讨论	92
5.4 结论	98
第六章 结论	99
参考文献	102
致谢	111

第一章 前 言

类金刚石薄膜(diamond-like carbon films)简称 DLC 膜或 a-C:H 膜,具有一系列与金刚石薄膜相类似的性能,其硬度和耐磨性仅次于金刚石,具有极高的电阻率、电绝缘强度和热导率,以及高弹性模量,良好的光学性能,特别是红外和微波频段的高透过率,还具有良好的化学稳定性和生物相容性等独特的性能特点.表 1 列出了天然金刚石、金刚石薄膜和类金刚石薄膜的主要物理参数^[1].

1.1 类金刚石薄膜的制备

自1971年, S.Aisenberg等人^[2]首先报道了用离子束沉积(IBD)技术制备出类金刚石薄膜以后,研究者们从工艺制备方法、结构特征、物理性能和开拓应用等方面对类金刚石薄膜进行了广泛的研究.人们发现,类金刚石薄膜的生产工艺简单,易于大面积沉积,且沉积速度快,沉积温度低,可采用金属、陶瓷以及高分子有机物作为衬底.正是由于以上类金刚石薄膜的制备特点,人们对它的研究兴趣一直未减.发展至今,在类金刚石薄膜的制备技术方面已经取得了很大的进展,相继出现了一系列制备方法.总的来说,这些方法可分为两类:等离子体辅助化学气相沉积法和物理气相沉积法^[3],如表2所示.

表 1 金刚石、类金刚石薄膜和天然金刚石主要物理性能的比较

参 数	天然金刚石	CVD 金刚石 薄膜	a-C 类金刚石 薄膜	a-C:H 类金 刚石薄膜
结 构	复式面心 立方、六方	复式面心 立方	sp ³ /sp ² 非晶 局部微晶	sp ³ /sp ² 非晶
密度 g/cm ³	3.51	2.8~3.5	2.0~3.35	1.8~2.0
硬度 kg/mm ²	>10 000	7 000~10 000	900~3 000	900~3 000
光学折射率	2.4	2.42	2.0~2.2	1.8~2.0
透射率	UV-VIS-IR	UV-VIS-IR	VIS-IR	VIS-IR
光禁带 eV	5.5	5.5	2.0~4.0	2.0~3.0
电阻率 $\Omega\cdot\text{cm}$	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	10 ¹⁰ ~10 ¹³	10 ⁹ ~10 ¹¹
介电常数	5.5	5.7	4~9	4~9
电子迁移率 cm ² /V·s	2 200	1 900		9
空穴迁移率 cm ² /V·s	1 600	1 500		
热导率 W/cm·K	20	10~20		
声速 m/s	18 000	18 000		
杨氏模量 kN/mm ²	1 200	1 150	~600	~600

表 2 类金刚石薄膜的制备方法

等离子体辅助化学气相沉积法 (PECVD)	物理气相沉积法(PVD)
直流辉光放电法(DG) ^[4,5]	直流磁控溅射法(DMS) ^[11]
射频辉光放电法(RFG) ^[6,7]	射频溅射法(RFS) ^[14]
双射频辉光放电法(RF-RF) ^[8]	离子束增强沉积法(IBED) ^[12,13]
射频直流辉光放电法(RF-DC) ^[9]	真空电弧法(VARC) ^[14,15]
微波射频法(MW-RF) ^[10]	激光电弧(LARC) ^[16]

随着技术的进步,又出现了一些新的制备方法,如:过滤式真空阴极弧沉积法^[17]、电子回旋加速谐振CVD法^[18]、脉冲激光腐蚀沉积法^[19]等。

1.2 类金刚石薄膜的微观结构

多年来的研究证明,类金刚石薄膜是一种由 sp^3 镶嵌在 sp^2 中的无规网状结构,同时含有 sp^2 杂化碳、 sp^3 杂化碳和 sp^1 杂化碳。 sp^2 杂化碳和 sp^3 杂化碳的含量较多,且两者的比值不是常数,随制备条件而变化。 sp^1 杂化碳含量非常少,通常不考虑。另外,有的薄膜沉积技术,会在膜中引入氢,通常化学气相沉积法制备的薄膜含有氢,而物理气相沉积法制备的薄膜不含氢。

Jacob^[20]通过比较别人报道的数据,认为 a-C:H 膜是由 sp^2 、 sp^3 和 H 三相组成,并绘出他们的三元结构相图,如图 1.1 所示。

类金刚石薄膜中掺杂元素后,会改变薄膜的结构。如掺杂氮气后, N 可以取代 C 的位置,形成 $C \equiv N$ 或 $C = N$, N 也可以

取代 H 的位置, 形成 N-H, 或者以分子形式存在. 类金刚石薄膜的表面形貌, 微观结构和成分可用原子力显微镜(AFM), 俄歇能谱(AES), Micro-Raman 散射, 傅立叶红外光谱(FTIR)及 X 射线光电子能谱(XPS)等手段进行分析.

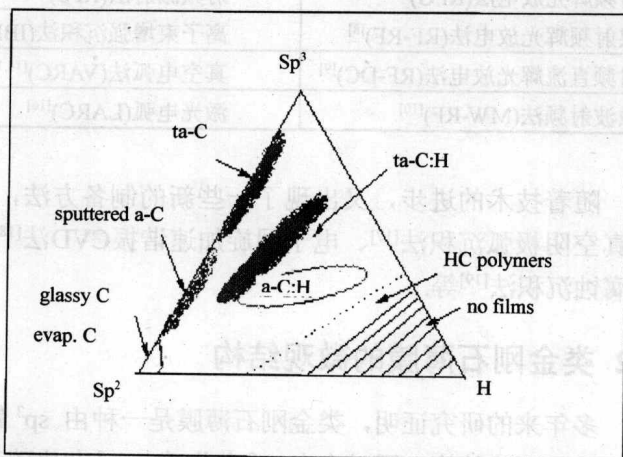


图 1.1 类金刚石薄膜的三元相图

1.3 类金刚石薄膜的电学性能

由于类金刚石薄膜中含有 sp^2 杂化的碳原子, sp^2 杂化的碳原子可以同时用 σ 键和较弱的 π 键与相邻原子结合. π 键电子结合较弱, 靠近禁带中心的费密能级, 因此决定了禁带宽度, 如图 1.2 所示. 也就是说 a-C:H, ta-C:H 和 ta-C 的禁带宽度主要取决于薄膜中 sp^2 杂化碳原子的含量.