

# 脉冲高能量密度等离子体法类金刚石膜的制备及分析<sup>\*</sup>

杨武保 范松华 刘赤子 张谷令 王久丽 杨思泽

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2002 年 2 月 6 日收到 2002 年 3 月 11 日收到修改稿)

利用脉冲高能量密度等离子体法在光学玻璃衬底上、在室温下成功的制备了光滑、致密、均匀的纳米类金刚石膜. 工艺研究表明, 放电电压和放电距离以及工作气体种类对纳米类金刚石膜的沉积起着关键作用. 利用拉曼光谱、扫描电镜以及电子能量损失谱分析薄膜的形态结构表明, 薄膜具有典型的类金刚石特征, 纳米类金刚石膜的晶粒尺寸小于 20nm 甚至为非晶态. 类金刚石膜中含有一定的氮原子, 随着沉积能量的升高, 氮的含量增大. 纳米类金刚石膜的薄膜电阻超过  $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ . 对放电溅射过程进行了理论分析, 结果与工艺研究的结论吻合.

关键词: PHEDP 法, 类金刚石膜, 拉曼光谱, 扫描电镜

PACC: 5275R, 5240H, 5220H

## 1. 引 言

类金刚石膜具有与金刚石膜类似的一系列优点, 如硬度高、摩擦系数小、电绝缘性好、导热率高等. 同时, 类金刚石膜的制备环境温和, 不需要较高温度、腐蚀性工作气体如氢. 这样 CVD 金刚石膜的制备环境, 因此, 类金刚石膜的制备与研究受到人们的高度重视<sup>[1-4]</sup>. 另外, 与 CVD 金刚石膜相比, 类金刚石膜在制备过程中容易掺杂, 有利于进行新型 C(碳)化物薄膜的研究, 如  $\text{CN}_x$  薄膜, 由于具有力学、生物亲和性等许多优异性能, 一直是研究的热点<sup>[5, 6]</sup>.

类金刚石膜的制备方法中, 有些是在 CVD 金刚石膜技术的基础上发展起来的, 如微波等离子体辅助 CVD 类金刚石膜. 有些是物理气相沉积如射频溅射、磁控溅射等<sup>[7-9]</sup>. 本文应用了一种新型的等离子体技术: 脉冲高能量密度等离子体 (PHEDP) 法进行类金刚石膜的制备. 该方法具有沉积温度接近室温、在沉积过程中对衬底具有注入效应、膜层附着力强、膜层厚度可以比较精确的控制等一系列优点<sup>[10, 11]</sup>.

利用 PHEDP 技术、工作气体为  $\text{N}_2$ 、在光学玻璃衬底上进行光滑、致密、均匀的类金刚石膜沉积及 N 掺杂的研究尚未见报道. 本文进一步对类金刚石膜

的沉积与溅射机理进行了理论分析.

## 2. 实验方法

脉冲高能量密度等离子体辅助薄膜沉积设备为本实验室自行研制, 该设备的工作过程为: 沉积室抽高真空, 工作电极即靶材加负高压 (1—3kV 可调), 冲入一定量工作气体 (进气量由电磁开关控制), 进气过程中, 靶材对圆轴腔 (接地) 放电, 产生等离子体并喷射到衬底上, 衬底到电极之间的距离可调, 从电极及圆轴腔上溅射出来的粒子在衬底上沉积成膜. 本文使用的靶材及圆轴腔均为高纯石墨经过高温高压烧结而成, 工作气体主要为  $\text{N}_2$ , 背底真空小于  $10^{-2} \text{Pa}$ , 选择放电工作电压 1.5kV 到 3.0kV 间隔 0.1kV, 衬底与靶材之间距离 (称为放电距离) 12cm 到 6cm 间隔 1cm, 放电次数均为 30 次进行系统工艺实验.

所用衬底为厚度 1mm, 大小为 10mm × 10mm 的光学玻璃, 经过酒精、去离子水超声清洗后放入真空中. 利用扫描电镜 (S-4200)、拉曼光谱 (Stex-1403)、电子能量损失谱以及欧姆表对所获样品的形态、结构、性能等进行了综合分析.

## 3. 实验结果及分析

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 59871060) 资助的课题.

### 3.1. 扫描电镜分析

当放电电压较低、衬底与电极距离较远时,沉积的薄膜为疏松的石墨相薄膜.图 1(a)为此类条件下沉积薄膜的典型 SEM 形貌像,该薄膜的沉积工艺(称为工艺 *a*)为放电电压 1.8kV,衬底与电极距离 12cm,从图中可知,薄膜主要由直径小于 50nm 的晶粒松散结合而成.

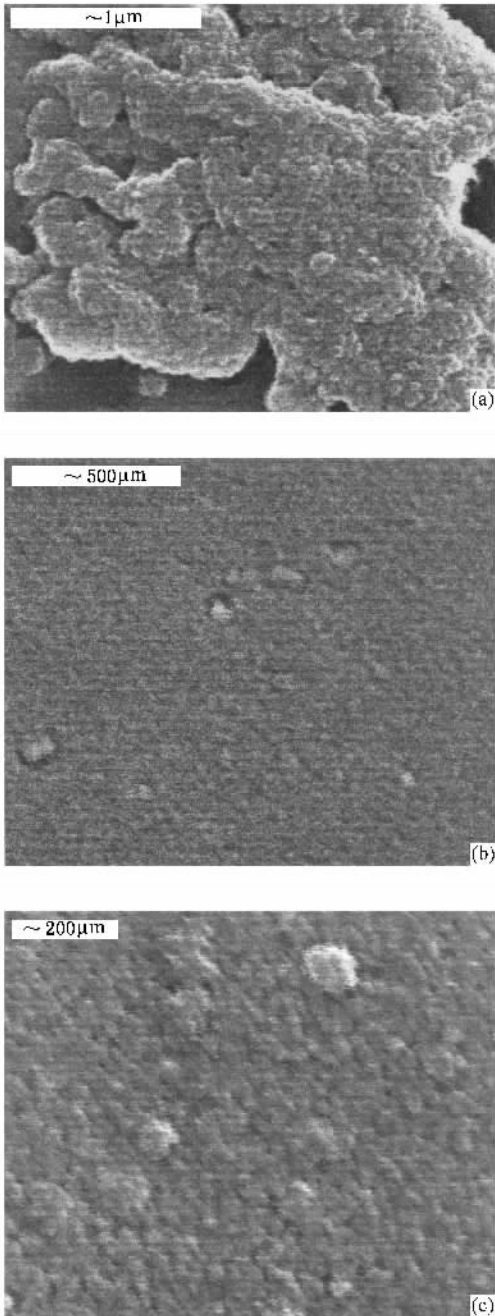


图 1 不同工艺条件下沉积薄膜的表面形貌 (a)放电电压 1.8kV,放电距离 12cm (b)放电电压 2.2kV,放电距离 7.5cm (c)放电电压 2.6kV,放电距离 10cm

随着放电电压的提高以及放电距离的减小,沉积的薄膜逐渐密实、平整.当放电电压及放电距离匹配适当时,将会获得光滑、致密、均匀的薄膜.图 1(b)为放电电压 2.2kV,放电距离 7.5cm(工艺 *b*)时薄膜的 SEM 形貌像,从图中可知,薄膜表面光滑、致密、均匀,晶粒尺寸小于 20nm,几乎不可分辨;图 1(c)为放电电压 2.6kV,放电距离 10cm(工艺 *c*)时薄膜的 SEM 形貌像,同样光滑、致密、均匀,但是平整度与图 1(b)相比略差,晶粒尺寸约为 30nm.

当进一步提高放电电压和缩短放电距离时,光学玻璃衬底将产生严重的反溅射,沉积的薄膜被溅射剥离或者根本无法沉积.

### 3.2. 拉曼光谱分析

图 2 为工艺 *a*, *b*, *c* 条件下得到的薄膜的拉曼光谱.从图中可知,在工艺 *a* 条件下得到的薄膜,在  $1358\text{cm}^{-1}$ (*D* 峰)和  $1580\text{cm}^{-1}$ (*G* 峰)处存在尖锐拉曼峰,说明该工艺下得到的薄膜主要由石墨相构成;而在工艺 *b*, *c* 下,*D* 峰和 *G* 峰显著宽化.众多文献结果表明<sup>[12-14]</sup>,拉曼光谱是分析 C 膜特征最有效的手段,石墨相在拉曼光谱中表现为在  $1358\text{cm}^{-1}$ (*D* 峰)和  $1580\text{cm}^{-1}$ (*G* 峰)处存在尖锐拉曼峰;金刚石的拉曼峰出现在  $1332\text{cm}^{-1}$ ,当晶粒细化时,拉曼峰会变宽、变弱;过去认为在  $1140\text{cm}^{-1}$  和  $1480\text{cm}^{-1}$  附近同时出现宽化的拉曼峰为纳米金刚石的典型特征,但是文献[14]的研究结果认为,在  $1140\text{cm}^{-1}$  附近出现的拉曼峰是由于薄膜中 C—H 化学键引起的,与纳米金刚石相无关,作者在利用微波等离子体辅助化学气相沉积进行氩气环境下纳米金刚石薄膜沉积研究中也发现  $1140\text{cm}^{-1}$  拉曼峰不是纳米金刚石相存在的必要条件;一般认为类金刚石膜是一类性质和结构变化相当广泛的 C 材料,可能和金刚石非常接近,也可能和石墨相差无几,在文献[12]中给出了一个典型类金刚石的拉曼特征判据,*D* 峰和 *G* 峰严重展宽,*D* 峰强度是 *G* 峰强度的 1.65 倍.洛仑兹拟合是对拉曼光谱进行精确分析的有效手段,图 3 为对工艺条件 *b* 下薄膜的拉曼光谱洛仑兹拟合效果,表 1 为具体拟合数据(工艺条件 *c* 时的拟合结果与此类似).结果表明,*D* 峰和 *G* 峰被显著宽化,*D* 峰强度与 *G* 峰强度的比值符合典型类金刚石膜的特征,而且在  $1480\text{cm}^{-1}$  附近存在洛仑兹拟合峰,说明在工艺 *b*, *c* 下得到的薄膜为更接近纳米金刚石结构的类金刚石薄膜.

结合工艺条件,可以得出结论为随着放电电压的提高及放电距离的缩短,脉冲高能量密度等离子体法沉积的 C 膜逐渐由石墨转变为类金刚石,而且类金刚石薄膜呈现出纳米金刚石相特征.

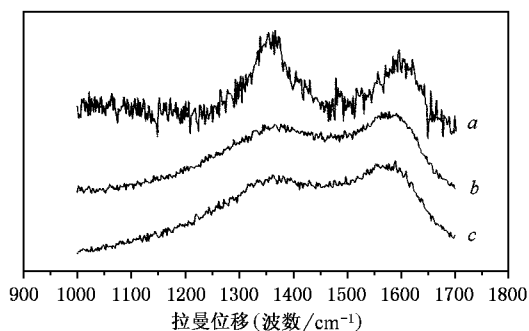


图 2 工艺 *a*, *b*, *c* 条件下沉积薄膜的拉曼光谱

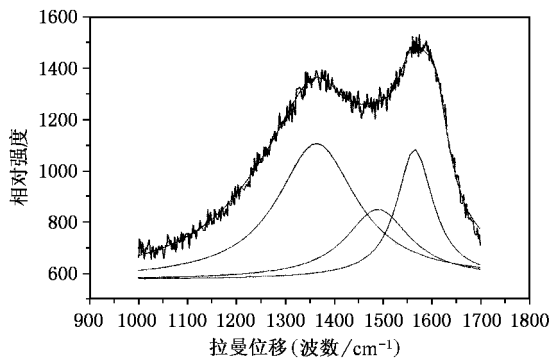


图 3 拉曼光谱的洛仑兹拟合分析(工艺条件 *b* 时)

表 1 拉曼光谱洛仑兹拟合分析数值结果

峰	峰中心	峰宽	峰高
1	1366.0	195.86	548.84
2	1490.9	160.24	270.19
3	1567.2	89.716	505.49

### 3.3. 电子能量损失谱分析

图 4 为工艺 *a*, *b*, *c* 条件下沉积的薄膜的电子能量损失谱特征. 图中的 Si, O, Na, Mg, Al 等反映了玻璃衬底的构成, 从图中可知, 在工艺 *a* 条件下, 薄膜中只含有 C, 而在工艺 *b*, *c* 下, 薄膜中还含有显著的 N, 表明随着放电电压的提高及放电距离的缩短, N 被掺入沉积的纳米类金刚石薄膜中.

### 3.4. 薄膜电阻分析

利用欧姆表测量了工艺 *a*, *b*, *c* 条件下沉积的

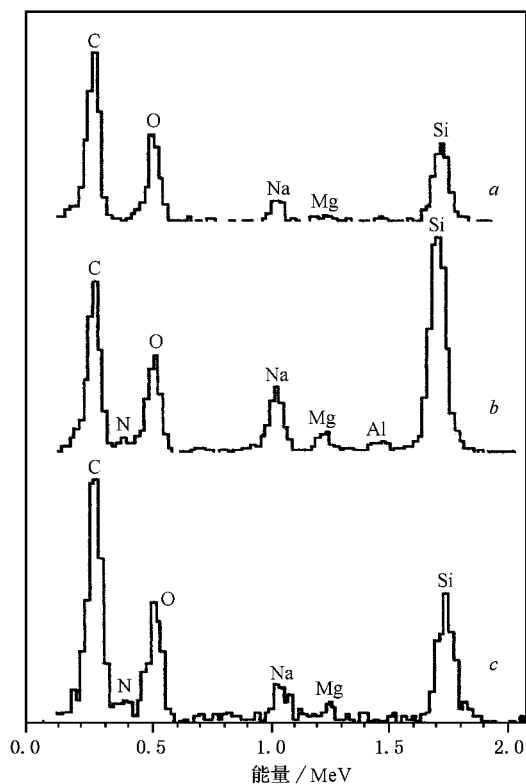


图 4 工艺 *a*, *b*, *c* 条件下沉积薄膜的电子能谱特征

C 膜的薄膜电阻, 分别为  $1.8 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ ,  $1.2 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ ,  $2.3 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ . 薄膜的电导率主要来源于薄膜中 C 原子的  $\text{sp}^2$  杂化, 薄膜电阻越高, 表明薄膜中的  $\text{sp}^3$  杂化百分含量越大, 该测量数据与拉曼光谱的分析结果吻合.

另外, 在工艺 *b*, *c* 的放电电压及放电距离条件下, 当进一步增加放电次数时, 薄膜非常容易剥落、碎化, 表明薄膜中存在极大内应力. 薄膜的内应力大, 一般说明薄膜具有高的显微硬度.

利用台阶仪测量了工艺 *b* 条件下得到的膜层厚度为 360nm, 因此该工艺下薄膜的沉积速度平均为 12nm/次.

### 3.5. 类金刚石膜沉积过程分析

可以将 PHEDP 法沉积类金刚石膜的过程分解为放电气体与靶材相互作用, 被溅射出的 C 粒子与放电气体一起喷射出来, 在真空室中与环境气体相互作用, 最后与衬底相互作用完成薄膜沉积.

#### 3.5.1. 溅射 C 粒子特征分析

假设质量为  $m$ , 电荷为  $Z$  的离子在电场  $V$  的作用下与靶材相互作用, 质量为  $M$  的 C 粒子被溅射出来. 在此过程中, 认为动量守恒定律成立, 即

$$mv = (m + M)v_0.$$

入射离子的能量为

$$ZeV = \frac{1}{2}mv^2.$$

质量为  $M$  的 C 粒子是由  $N$  个 C 原子组成,  $M = Nm_c$ ,  $m_c$  为 C 原子的质量,  $M \gg m$ .  $M$  得到的动量转化为  $M$  的汽化能,

$$kT = \frac{1}{2}m_c v_0^2,$$

式中  $T$  为 C 的汽化温度. 可以得出

$$M = \sqrt{\frac{mm_c ZeV}{kT}},$$

$$N = \sqrt{\frac{mZeV}{m_c kT}}. \quad (1)$$

可知, 入射离子的质量越高、带电荷数越大, 放电电压越高, 溅射出来的 C 粒子越大.

本文工艺中, 认为入射离子为  $N^+$ , 放电电压为 2.0kV, 得溅射出的 C 粒子中的 C 原子数

$$N \approx 100.$$

### 3.5.2. 溅射 C 粒子喷射速度分析

入射离子的能量等于  $M$  的汽化能、环境损失能  $W$  以及  $M$  获得的附加动能

$$ZeV = NkT + \frac{1}{2}Mv_1^2 + W.$$

$$\text{令 } W = Ze(V - V_0),$$

得 C 粒子  $M$  的附加喷射速度为

$$v_1^2 = \sqrt{\frac{ZeV_0 kT}{mm_c} - \frac{kT}{m_c}}$$

$$= \sqrt{\frac{kT}{m_c} \left[ \sqrt{\frac{ZeV_0}{m}} - \sqrt{\frac{kT}{m_c}} \right]}$$

$$\approx \sqrt{\frac{ZeV_0 kT}{mm_c}},$$

$$v_1 = \sqrt[4]{\frac{ZeV_0 kT}{mm_c}}. \quad (2)$$

表明被溅射出来的 C 粒子同时具有极大的向外喷射速度, 入射离子的质量越大, 环境损失能越高, 喷射速度越小, 该喷射速度是 PHEDP 法沉积薄膜时对衬底具有注入作用和膜层附着力强的来源.

如果  $M$  得到的附加能量为 100eV, 则  $M$  的喷射速度大约为 10km/s.

### 3.5.3. 沉积前的粒子碰撞

设  $M$  的半径为  $R$ , 靶材到衬底的距离为  $L$ , 真空室温度为  $T_0$ , 真空室压强为  $P$ , 计算  $M$  在与衬底碰撞沉积前在真空室中与环境气体分子的碰撞次数  $n$  为

$$\pi R^2 L = \rho n = \frac{kT_0}{P} n,$$

$$n = \frac{\pi R^2 LP}{kT_0}. \quad (3)$$

因此, 溅射粒子  $M$  越大, 环境压力越高, 放电距离越长, 则溅射粒子沉积前的碰撞次数越多, 溅射粒子沉积过程中的注入效应越小. 反之, 将引起对衬底及薄膜的反溅射.

代入本文工艺条件, 工作压力 10Pa, 环境温度 300K, 计算放电距离为 10cm 时, 溅射粒子在沉积之前与周围气体的碰撞次数约为  $10^5$  次.

综合(1)(2)(3)式可知, 固定放电电压时, 随着放电距离的延长, 溅射粒子在沉积过程中的碰撞次数增多, 失去了对衬底的冲击效应, 无法得到致密均匀的薄膜, 与工艺  $a$  的实验结果一致; 固定放电距离时, 随着放电电压的提高, 溅射粒子变大, 冲击速度提高, 因此同样是致密均匀的薄膜沉积, 工艺  $c$  与工艺  $b$  相比, 工艺  $c$  的放电电压较高, 就需要较远的放电距离, 同时得到的薄膜的晶粒较大. 另外, 在工艺  $b$  条件下, 利用  $Ar$  代表  $N$  作为放电气体时, 无法实现致密均匀的薄膜沉积, 由上述公式可知, 这是由于此时得到的溅射 C 粒子较大, 在到达衬底时的速度较低等因素造成的.

## 4. 结 论

利用脉冲高能量密度等离子体法在光学玻璃衬底上, 使用  $N$  作为工作气体实现了光滑、致密、均匀的纳米类金刚石薄膜的沉积. 拉曼光谱、扫描电镜、电子能谱分析结果表明, 放电电压较低、放电距离较远时, 得到的为细小石墨颗粒形成的疏松薄膜, 膜层中没有  $N$ , 而当放电电压和放电距离适中时, 可以得到晶粒小于 20nm 光滑、致密均匀的类型金刚石膜, 膜层中显著含有  $N$ . 纳米类金刚石膜的薄膜电阻超过  $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ . 理论分析表明, 随着放电电压的提高, 得到的溅射粒子较大, 随着放电距离的延长, 溅射粒子在沉积过程中对衬底表面的冲击显著减弱, 从而无法得到光滑致密均匀的薄膜. 理论分析与实验结果吻合.

- [ 1 ] Heimberg J A , Waahl K J , Singer I L and Erdemir A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2449
- [ 2 ] Kostecki R , Schnyder B , Alliata D , Song X , Kinoshita K and Kotz R 2001 *Thin Solid Films* **396** 36
- [ 3 ] Yoon S F , Tan K H , Rusli , Ahn J and Huang Q F 2001 *Thin Solid Films* . **396** 62
- [ 4 ] Yan G S , Li H J and Hao Z B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 326 [ in Chinese ] 闫桂沈等 2002 *物理学报* **51** 326 ]
- [ 5 ] Chatei H , Bougdira J , Remy M and Alnot P 1998 *Surf. Coat. Technol.* **98** 1013
- [ 6 ] Helligren N , Johansson M P , Broitman E , Hultman L and Sundgren J E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2703
- [ 7 ] Yagi H , Ide T , Toyota H and Mori Y 1998 *J. Mater. Res.* **13** 1724
- [ 8 ] Rigato V , Maggioni G *et al* 1999 *Surf. Coat. Technol.* **116** – **119** 580
- [ 9 ] Xi Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 439 [ in Chinese ] 辛煜等 2002 *物理学报* **51** 439 ]
- [ 10 ] Yan P X , Yang S Z *et al* 1994 *Chin. Phys. Lett.* **11** 558
- [ 11 ] Liu B , Zhang J Z *et al* 1999 *Mater. Chem. Phys.* **557** 219
- [ 12 ] Zhao X Z , Cherian K A , Roy R and White W B 1998 *J. Mater. Res.* **13** 1974
- [ 13 ] Jiang N , Kujime S *et al* 2000 *J. Crystal. Growth.* **218** 265
- [ 14 ] Ferrari A C and Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405 ( R )

## Investigation of diamond-like-carbon films deposited on glass substrate by using a pulsed high energy density plasma gun \*

Yang Wu-Bao Fan Song-Hua Liu Chi-Zi Zhang Gu-Ling Wang Jiu-Li Yang Si-Ze

( *Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China* )

( Received 6 February 2002 ; revised manuscript received 11 March 2002 )

### Abstract

Smooth , dense and uniform nano-crystalline diamond-like-carbon ( DLC ) film is deposited on an optical glass substrate by pulsed high energy density plasma ( PHEDP ) gun charging in nitrogen atmosphere . Scanning electron microscope , Raman spectra and EMSA show that , the grain size of the DLC film is less than 20nm ; there are a number of nitrogen atoms and nano-crystalline diamond in the DLC film . The sheet resistance of this film is larger than  $10^9 \Omega/\text{sq}$  . When the change voltage is lower and charge distance is longer , the deposited film is loose . Theoretic analysis show that , at higher charge voltage , the deposited grain is larger , with longer charge distance , the collision force between deposition grain and substrate is weaker . The theoretic results are in agreement with the experimental conclusion .

**Keywords :** PHEDP , DLC , Raman spectra , SEM

**PACC :** 5275R , 5240H , 5220H

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.59871060 ) .