

不同能级加速过滤电弧沉积四面体 非晶碳膜的结构和性能*

朱嘉琦¹⁾ 王景贺²⁾ 孟松鹤¹⁾ 韩杰才¹⁾ 张连生³⁾

¹⁾ 哈尔滨工业大学特种环境复合材料技术国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

²⁾ 哈尔滨工业大学精密工程研究所, 哈尔滨 150001)

³⁾ 承德石油高等专科学校, 承德 067000)

(2003 年 4 月 15 日收到, 2003 年 6 月 29 日收到修改稿)

采用过滤阴极真空电弧技术, 通过施加 0—2000 V 衬底负偏压使沉积离子获得不同能级的入射能量, 在单晶硅上制备了四面体非晶碳薄膜. 拉曼光谱分析表明, 薄膜的结构为非晶 sp^3 骨架中镶嵌着平面关联长度小于 1 nm 的 sp^2 团簇. 原子力显微镜研究表明, 在低能级、富 sp^3 能量窗口和次高能级, 薄膜中 sp^3 的含量越多, 其表面就越光滑, 应用 sp^3 浅注入生长机制能够圆满地解释薄膜表面形态与离子入射能量之间的关系, 但在高能级, 具有适当入射能量的离子对表面将起到溅射平滑作用, 甚至可以得到比 sp^3 含量最高时均方根粗糙度更低的光滑表面. 纳米压入测试表明, 高能 (-2000 V) 沉积的四面体非晶碳膜具有比不加偏压时更高的硬度和杨氏模量, 并具有比 sp^3 含量最高时更高的临界刮擦载荷.

关键词: 四面体非晶碳, 过滤阴极真空电弧, 能级

PACC: 6140, 6855

1. 引 言

四面体非晶碳(ta-C)含有较高比例的 σ 键, 并具有高硬度、高弹性模量、高热导率、高电阻率、高红外透过性以及高生物相容性等许多可与金刚石相媲美的优异性能, 因而在电子、机械、医疗、国防等领域有着广阔的应用前景. 四面体非晶碳薄膜一般由能量离子沉积而成^[1-4], 其结构和性能通过控制沉积离子能量而在较宽范围内可调, 如 sp^3 杂化的含量从 50% 到 90%^[5], 硬度从 20 GPa 到 80 GPa^[6], 杨氏模量从 200 GPa 到 760 GPa^[7], 光学带隙从 2.0 eV 到 4.0 eV 等^[8]. 为了获得最优的结构和性能, 研究人员对于怎样利用能量离子制备富 sp^3 杂化的非晶碳膜, 并确定最佳沉积工艺, 给予了较多的关注. 如 Fallon 等^[9]在 0—450 V 之间变化衬底偏压, 研究类金刚石膜的生长机制, Shi 等^[10]在 0—200 eV 之间调整离子能量, 确定薄膜结构和机械性能的变化规律, Salo 等^[11]用两极高压产生 0—140 eV 的等离

子, 并用光电飞行时间法测试了离子能量; 廖梅勇等^[12]在 50—200 eV 之间变化离子能量, 考察碳膜的表面形貌. 还有许多文献也研究了 0—500 eV 的较低能级下制备非晶碳膜^[13-16], 对在 1000 eV 以上的高能级条件下制备的非晶碳膜还缺乏深入的分析. 如在沉积离子入射能量与薄膜表面形态之间的关系方面还存在一些认识上的误区.

另一方面, 四面体非晶碳薄膜在不同领域的应用要求薄膜与不同衬底之间具有良好的结合性能和适当的厚度, 但是制约四面体非晶碳广泛应用的一个重要原因就是薄膜中保持着很高的内应力, 并限制膜厚只能在 100—200 nm^[1, 17]. 为了增强薄膜与衬底的结合强度, 并降低应力增加膜厚, 不同研究小组分别采用了梯度膜^[16]、多层膜^[18, 19]以及高能注入和低能沉积相结合^[20-22]等办法. 无论采用哪种方式, 都充分利用了非晶碳膜的性能和结构可以调制的特点. 但是对高能级沉积非晶碳膜的结构和性能还缺乏全面准确的认识, 甚至存在一些偏差. 如薄膜硬度与临界刮擦载荷之间的关系、不同能级沉积四面体

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA305507)和国家“十五”科技预研项目(批准号 41312040401)资助的课题.

† E-mail: zjqhit@yahoo.com.cn

非晶碳膜硬度和模量的比较等.为此,本文将对不同能级(80—150 eV^[9-11,23]富 sp³ 杂化能量窗口,小于这一能量范围为低能级,稍高这一能量范围为次高能级,大于 1000 eV 为高能级)条件下沉积的四面体非晶碳膜的结构、表面形态以及机械性能进行了比较和研究.

2. 实 验

2.1. 试样制备

试样采用过滤阴极真空电弧技术制备,设备情况及试验原理见文献[23].碳等离子体由可伸缩阳极触发高纯石墨碳靶(纯度为 99.999%)引燃的真空电弧产生.经离面双弯过滤管道分离宏观颗粒和中性粒子之后,将纯 C⁺ 离子沉积在固定于旋转卡盘的衬底上.沉积时施加 0—2000 V 直流脉冲(频率 1500 Hz,脉冲宽度 14 μs)负偏压,使入射离子通过静电加速获得必要的能量,制备一组膜厚均为 100 nm 的试样.衬底选用厚度为 0.75 mm 的 P(100)单晶硅抛光片,试验前,先用丙酮超声清洗 15 min,然后再用 Kaufman 离子枪刻蚀 5 min.刻蚀工作气体为氩气,并固定氩气流量 8 cm³·s,调整离子束电源电压(BPU)750 V,电流 100 mA,加速器电源电压(APU)350 V,因此刻蚀 Ar⁺ 离子最终能量为 1100 eV.沉积前系统本底真空度为 4.0 × 10⁻⁴ Pa,沉积时由于阴极放气真空度将升至 8.0 × 10⁻³ Pa.设置电弧电流 60 A,过滤管道磁场 40 mT,每隔 15 s 由引弧机构重新触发电弧.在 φ250 mm 范围内,沉积速率保持在 0.7 nm/s.为了保证沉积和惰性气体刻蚀的均匀性,衬底卡盘以 33 r/min 的速度旋转.

2.2. 薄膜表征

利用 Renishaw RM1000 共聚焦 Ar⁺ 激光(波长为 514.5 nm)拉曼光谱评测四面体非晶碳薄膜的结构.在不损坏薄膜结构的前提下,为获得更明晰的特征信号,激光输入功率保持 25 mW,测试步长 1.4 cm⁻¹,在 800—2000 cm⁻¹ 范围内采样 100 s.硬度和杨氏模量由 MTS 公司的 XP 型纳米压入仪测定,使用 Berkovich 三棱锥金刚石压头持续压入 150 nm,载荷和位移的测试精度分别为 75 nN 和 0.1 nm.试验在相对湿度为 30% 的室温条件进行,在每个试样的不同区域测试 10 点,取平均值.另外还使用纳米划痕

附件,评价薄膜的抗划擦性能.试验时压头棱锥面朝前并预压 1.5 mN,设置最大压入载荷 30 mN,划擦 500 μm,通过检测侧向摩擦力和摩擦系数的变化判定临界划擦载荷.在每个试样的不同区域测试 5 条划痕,取平均值.

有些研究^[1,5,12,14,24]认为,非晶碳膜的表面粗糙度与 sp³ 的含量密切相关,四配位 σ 键比例越高,薄膜表面就越光滑,这一现象应用浅注入生长机制还得到了解释.但在高能级条件下这一规律是否仍然成立,还需要进一步研究.为此本文利用 Digital Instruments 公司的 Dimension 3100 原子力显微镜来测定薄膜的表面粗糙度,取样面积为 1 μm × 1 μm,在每个试样的不同区域采用敲击模式测试 5 点,每测试 3—5 点更换一次原子力探针,取平均值.

3. 结果和讨论

3.1. 拉曼分析

能够反映四面体非晶碳结构细节的拉曼频移主要集中在 800—2000 cm⁻¹ 之间,故本文只绘出此范围的拉曼曲线.由图 1 可见,所有薄膜的光谱在 1300—1700 cm⁻¹ 的范围内均呈现一个大致以 1580 cm⁻¹ 为中心的非对称宽峰.此外,在 900—1000 cm⁻¹ 之间还有一方顶、较小、且由单晶硅衬底引起的二阶谱峰^[25].与其他类金刚石薄膜拉曼曲线明显区别的是,在 1300—1400 cm⁻¹ 之间看不到反映环形 sp² 场伸缩振动的 D 峰峰肩.

π 键(sp² 杂化)带隙为 2.25 eV^[26],与波长 514.5 nm 的 Ar⁺ 激光光子能量 2.36 eV 大体相当,而 σ 键(sp³ 杂化)带隙为 5.50 eV^[27],与可见光光子能量相差悬殊.这就导致了 sp² 杂化的拉曼截面比 sp³ 杂化高 50—230 倍^[28],即使采用波长为 244 nm 的紫外拉曼也因 π 键的长程极化作用而难以获得较强的 σ 键特征信号^[29,30].因此图 1 所示的宽峰实际反映了薄膜中 sp² 杂化的键态信息,可近似看作由链状 π 键伸缩振动产生的 G 峰,并与晶体石墨光学上的 E_{2g} 对称相关联^[2,27],能够作为辨别非晶碳的拉曼“指纹”^[31,32].

Prawer 等^[25]在对质量分离离子束沉积的类金刚石薄膜进行可见光拉曼测试时发现,可以利用宽峰的倾斜程度来定量表征薄膜中 sp² 与 sp³ 杂化的比例.为此,本文采用 Breit-Wigner-Fano(BWF)函数描

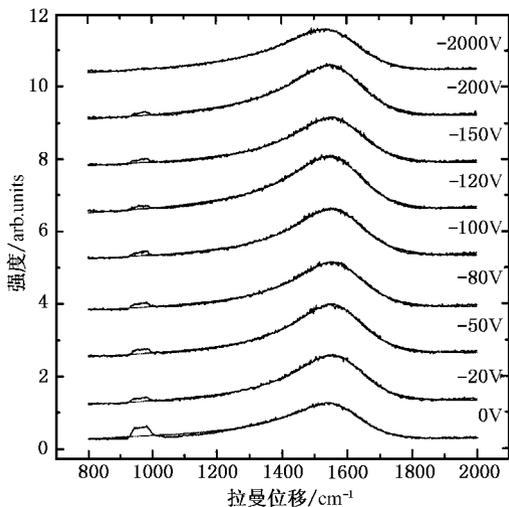


图1 不同偏压下四面体非晶碳膜的拉曼光谱

述的单斜劳伦兹曲线拟合图1中的非对称宽峰,拟合过程详见文献[29].宽峰的倾斜程度可以利用BWF函数的耦合系数 Q 来表征.当 Q^{-1} 趋近于零时,恢复对称的劳伦兹线型,同时 sp^3 的含量最高.结合电子能量损失谱(EELS)的分析结果^[9,10,25],当 $Q < -20$ 时,薄膜中 sp^3 的含量高于80%^[25].由图2可见,不同衬底偏压条件下制备的薄膜,耦合系数均小于 -20 ,并呈现出明显的规律性.当衬底偏压为 -80 V时,耦合系数最小,随着偏压升高或降低,耦合系数分别增加,不施加偏压时最高.即使在 -2000 V偏压时,耦合系数为 -28.48 ,仍然保持了较好的水平.

G 峰的半高全宽(FWHM)随能级变化也呈现了与耦合系数相似的变化规律,如图3所示.低能级不加衬底偏压时的FWHM稍大于高能级 -2000 V时的FWHM. Tamor 和 Vassel^[31]对来自五个实验室的百余种非晶碳膜拉曼光谱的研究表明,当 G 峰的半高宽超过 50 cm^{-1} 时, sp^2 场的平面关联长度或 sp^2 团簇尺寸 L_a 小于 1 nm.本文制备的四面体非晶碳膜的 G 峰FWHM显然超过这一数值,可以认为其结构是四配位 σ 键的非晶网络镶嵌着微小($L_a < 1$ nm)的 sp^2 团簇.但是 G 峰的峰位随能级变化却没有明显的偏移,这可能因为薄膜中 sp^3 含量相差不大的缘故.

3.2. 薄膜的表面形态

在本实验条件下,获得富 sp^3 杂化薄膜的最佳衬底偏压为 -80 V^[23],沉积离子能量相当于 100 eV.

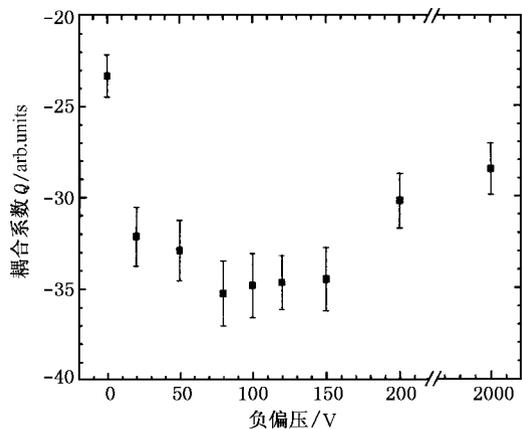
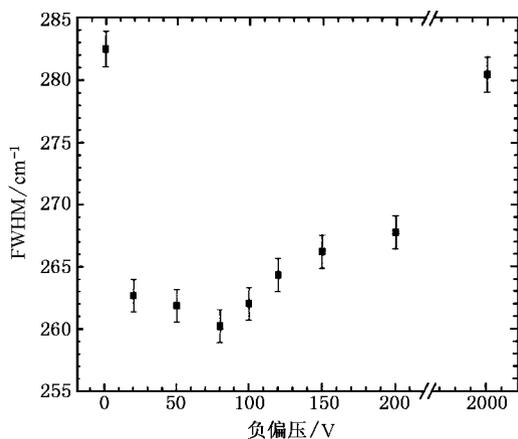


图2 耦合系数随衬底负偏压的变化关系

图3 G 峰 FWHM 随衬底负偏压的变化关系

具有这样能量的 C^+ 离子将突破单晶硅衬底的表面束缚,注入到表面以下几个原子层,随后大量离子在“原子锤顶”的作用下进入比沉积离子体积小得多的原子间隙,造成极高的局部压应力,甚至可达 10 GPa以上^[33].根据碳的压力-温度相图^[13],在浅表层局部具备了 σ 键形成的条件,如图4(b)所示,从而形成表面光滑, sp^3 杂化含量高的四面体非晶碳薄膜.在低能级,如不加衬底偏压,入射 C^+ 离子能量不足以克服衬底表面的束缚而陷落于表面,在低温低压条件下 sp^2 杂化是稳定相,因而形成表面粗糙(如图4(a)所示).拉曼光谱耦合系数偏高、 sp^3 杂化较少的非晶碳薄膜.在次高能级,如施加 -200 V衬底偏压, C^+ 离子注入到近表层,较高的能量导致热稳定阶段延长,促使部分 C^+ 离子向表面迁移和聚集,因而又增加了表面粗糙度,也降低了薄膜中 sp^3 杂化的含量.耦合系数相应升高.从图4(c)可见,薄膜表面有

一些隆起的脉络.但值得注意的是,在高等级,如采用 -2000 V 偏压,薄膜没有变得粗糙,反而获得比

sp^3 杂化含量最高时的薄膜更光滑的表面,如图 4(d).

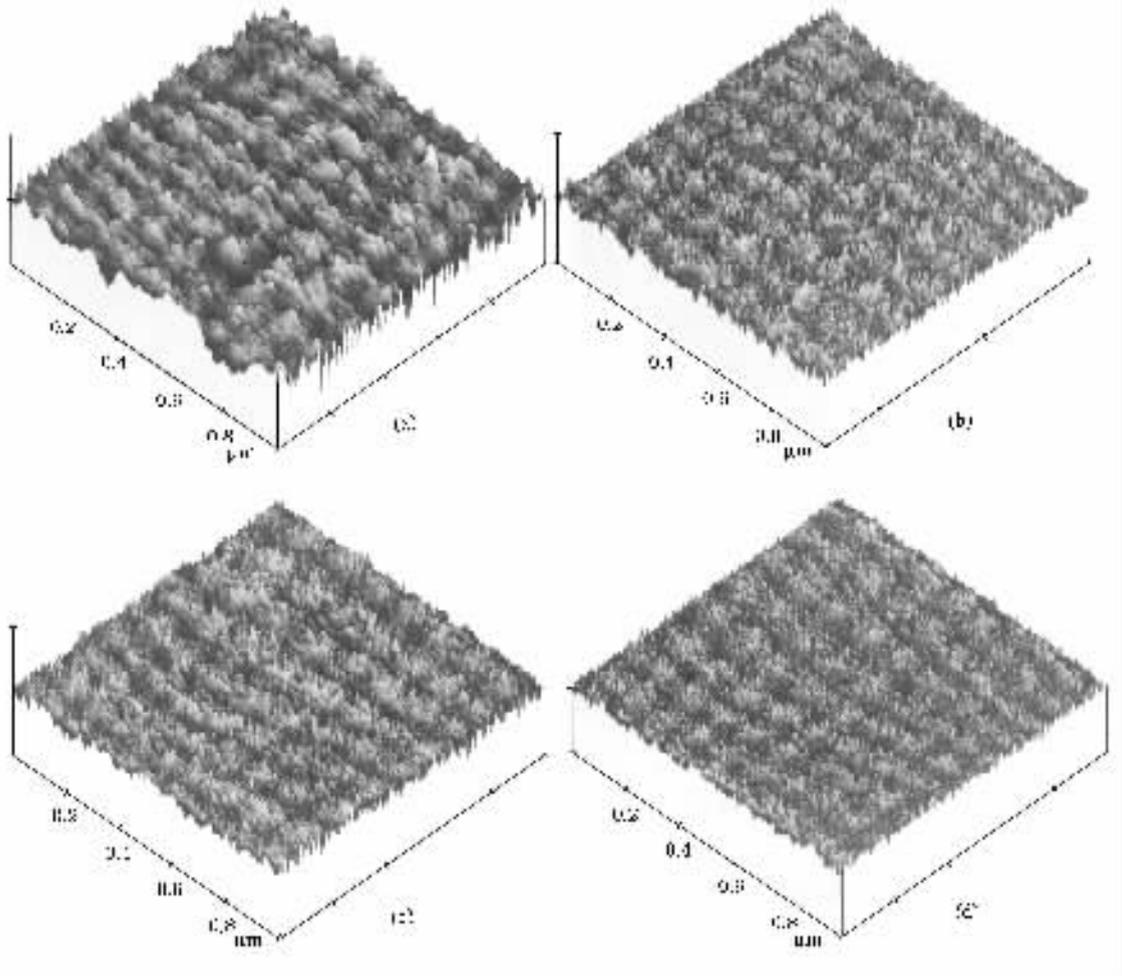


图4 不同能级条件下薄膜的表面形态(图中 z 轴方向标度均为 5 nm/div) (a)低能级,不加偏压 (b)富 sp^3 能量窗口, -80 V (c)次高能级, -200 V (d)高能级, -2000 V

为了进一步验证试验结果,还利用原子力显微镜系统自带的数字处理软件包计算了薄膜表面的均方根粗糙度,试验结果如图 5 所示.在高等级 -2000 V 的衬底偏压时,薄膜的均方根粗糙度最低.这是因为薄膜沉积是表面生长和表面破坏共存的动态平衡过程.能量离子与衬底表面相互作用,不仅发生了入射离子与表面原子的碰撞和在浅表层的陷落,还伴随着注入离子在热脉冲的作用下的热振动、热扩散以及向表面的热迁移等表面生长过程.此外,入射离子对表层原子还具有溅射、替代以及形成点缺陷等破坏作用.入射离子能量较低时,对表面的破坏作用相对较弱,主要表现为薄膜的生长过程.应用浅注入生长机制能够圆满地解释表面形态的变化, sp^3 含量

越高,均方根表面粗糙度就越低.对于高等级,一方面由于入射能量较高,致使沉积离子注入较深,并陷入比入射离子体积小得多的原子间隙而难以再向表面迁移,使光滑表面得以保留.更重要的是,由于能量较高而使入射离子对表面原子的溅射作用明显增强,致使衬底或薄膜表面微凸优先溅射,这样就起到了平滑表面的效果,如图 4(d)所示.但如果能量过高,如 20 kV ^[1,22],高能入射离子在表面将产生大量孔洞等缺陷,导致表面严重破坏,又使薄膜表面变得崎岖不平^[1].在高等级,随着能量逐渐升高,薄膜中 sp^3 杂化的含量持续降低,但是在适当能量区段,薄膜表面由于入射离子的溅射平滑作用而有变得更光滑的趋势,这正是以往研究所忽视的.

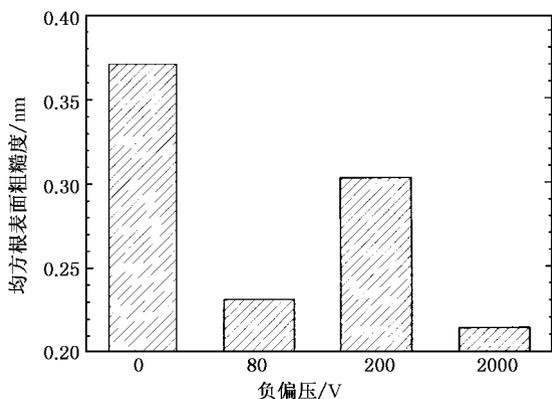


图5 不同能级下薄膜的均方根表面粗糙度

3.3. 薄膜的机械性能

为保证结果的准确性和可重复性,试验前先用标准铜块校正金刚石压头的面积函数,测试时保持室温恒定在 24℃. 试验测定了四个不同能级条件下制备的薄膜试样,结果如图 6 所示.

当离子能量处于富 sp^3 杂化能量窗口时,如衬底偏压为 -80 V,薄膜的硬度和杨氏模量也最高,分别为 51.49 和 512.39 GPa. 在低能级,如不加衬底偏压时,硬度和杨氏模量最低,分别为 31.17 和 325.16 GPa. 这就是说,通过调整沉积离子的入射能量,硬度和杨氏模量的调节幅度分别将近 20 和 200 GPa. 另外,当离子能量高于富 sp^3 杂化能量窗口时,硬度和杨氏模量下降平缓. 即使在 -2000 V 的高能级条件下,薄膜的杨氏模量仍然与次高能级时相当,硬度也保持了较高的水平,为 39.72 GPa,明显高于低能级不加衬底偏压时的硬度. 试验结果恰好与 Sheeja 等^[19]观点相反. 为了制备 1 μm 的四面体非晶碳薄膜,他们采用了软硬交替缓冲应力的膜层设计,每层膜又通过抑制 sp^3 杂化比例降低应力,并认为在不施加衬底偏压时能够制备“硬”膜层(100 nm),在施加 -2500 V 衬底偏压时能制备“软”膜层(20 nm). 造成这种差别的原因可能是脉冲直流负偏压的脉冲宽度和频率不同所致. 但作者认为,这更可能因为缺乏对不同能级,尤其高能级条件下膜层结构和性能进行详细评测的结果.

由图 6 可见,在低能级、富 sp^3 杂化能量窗口以及次高能级,硬度、杨氏模量和临界刮擦载荷对入射

离子能量有很好的对应关系,即硬度和模量越高,临界刮擦载荷就越大. 但是在高能级,尽管薄膜的硬度和杨氏模量比 -80 V 衬底偏压时低得多,但是其临界刮擦载荷却最高. 这说明给沉积离子施加适当的高能级入射能量,有利于在衬底与薄膜交界处形成具有薄膜成分的梯度注入层,明显提高了薄膜与衬底之间的结合性能.

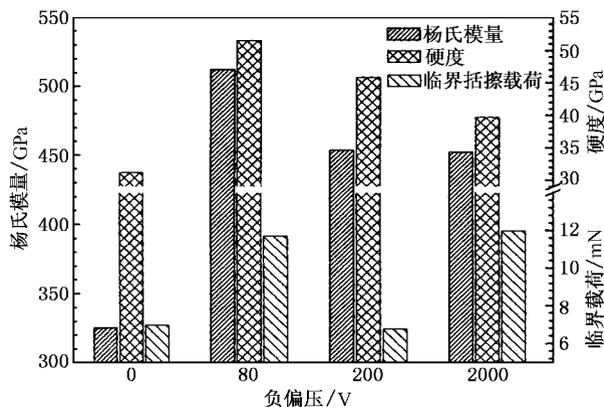


图6 不同能级下薄膜的硬度、杨氏模量和临界刮擦载荷

4. 结 论

(1) 本文采用过滤阴极真空电弧技术制备了四面体非晶碳薄膜,其拉曼光谱是以 1580 cm^{-1} 为中心的不对称宽峰,并可以用 BWF 函数描述的单斜劳伦兹曲线较好地拟合. 通过耦合系数和 FWHM 对衬底偏压的变化规律能够确定富 sp^3 杂化薄膜的最佳沉积工艺. 四面体非晶碳薄膜的结构是非晶 sp^3 骨架中镶嵌着尺寸小于 1 nm 的 sp^2 团簇.

(2) 在低能级、富 sp^3 杂化能量窗口以及次高能级,薄膜的表面粗糙度与 sp^3 的含量密切相关, sp^3 含量越高,其表面就越光滑,并能够应用浅注入生长机制圆满解释. 但在高能级,沉积离子对表面溅射将起到平滑作用,如果能量适当,甚至可以得到比富 sp^3 杂化薄膜均方根粗糙度更低的表面.

(3) 高能级(-2000 V 衬底偏压)沉积的薄膜,其硬度和杨氏模量明显高于低能级(不加衬底偏压)沉积的薄膜. 高能注入能够显著提高薄膜的抗刮擦性能.

- [1] Lifshitz Y 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 388
- [2] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Engeer.* R **37** 129
- [3] Wei Q, Narayan J 2000 *Intern. Mater. Rev.* **45** 135
- [4] Liang F, Yan X J 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1095 (in Chinese) [梁风、严学俭 1999 物理学报 **48** 1095]
- [5] Shi X, Cheah L K, Shi J R *et al* 1999 *J. Phys. : Condens. Mater.* **11** 185
- [6] Friedmann T A, Sullivan J P, Knapp J A *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3820
- [7] Ferrari A C, Robertson J, Beghi M G *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1893
- [8] Wei A, Chen D, Peng S *et al* 1997 *Diamond Relat. Mater.* **6** 983
- [9] Fallon P J, Veerasamy V S, Davis C A *et al* 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4777
- [10] Shi X, Flynn D, Tay B K *et al* 1997 *Philosophical Magazine B* **76** 351
- [11] Salo J, Lappalainen R, Anttila A 1995 *Appl. Phys. A* **61** 353
- [12] Liao M Y, Qin F G, Chai C L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1324 (in Chinese) [廖梅勇、秦复光、柴春林等 2001 物理学报 **50** 1324]
- [13] McKenzie D R, Muller D, Pailthorpe B A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 773
- [14] Chhowalla M, Robertson J, Chen C W *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 139
- [15] Coll B F, Sathrum P, Aharonov R 1992 *Thin Solid Films* **209** 165
- [16] Sütber M, Ulrich S, Leiste H *et al* 1999 *Surf. Coat. Technol.* **116** - **119** 591
- [17] Belov A Y, Jäger H U 2002 *Surf. Coat. Technol.* **151** - **152** 128
- [18] Anders S, Callahan D L, Pharr G M *et al* 1997 *Surf. Coat. Technol.* **94** - **95** 189
- [19] Sheeja D, Tay B K, Lau S P *et al* 2000 *Surf. Coat. Technol.* **132** 228
- [20] Gerstner E G, McKenzie D R, Puchert M K *et al* 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 406
- [21] Pharr G M, Callahan D L, McAdams S D *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 779
- [22] Tarrant R N, Montross C S, McKenzie D R 2001 *Surf. Coat. Technol.* **136** 188
- [23] Zhu J Q, Han J C, Meng S H *et al* 2003 *Vacuum* **72** 285
- [24] Chen D, Wei A, Wong S P *et al* 1999 *J. Non-Crystall. Solids* **254** 161
- [25] Praver S, Nugent K W, Lifshitz Y *et al* 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 433
- [26] Dasgupta D, Demichelis F, Pirri C F *et al* 1991 *Phys. Rev. B* **43** 2131
- [27] Ferrari A C, Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [28] Schroder R E, Nemanich R J, Glass J T 1990 *Phys. Rev. B* **41** 3738
- [29] Gilkes K W R, Praver S, Nugent K W *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 7283
- [30] Merkulov V I, Lannin J S, Munro C H *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4869
- [31] Tamor M A, Vassell W C 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3823
- [32] Schwan J, Ulrich S, Batori V *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 440
- [33] Davis C A 1993 *Thin Solid Films* **226** 3

The microstructure and properties of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered arc with accelerating at different energetic grades^{*}

Zhu Jia-Qi^{1)†} Wang Jing-He²⁾ Meng Song-He¹⁾ Han Jie-Cai¹⁾ Zhang Lian-Sheng³⁾

¹⁾(Center of Composite Materials , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 ,China)

²⁾(Precision Engineering Research Institute , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 ,China)

³⁾(Chengde Petroleum Senior College , Chengde 067000 ,China)

(Received 15 April 2003 ; revised manuscript received 29 June 2003)

Abstract

Tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films were deposited on single crystalline silicon by accelerating the species with different impinging energetic grades produced by static-electricity pulse substrate bias from 0 to -2000 V. The microstructure of the ta-C films consist of amorphous sp³ hybridization skeleton enchased with sp² clusters with sizes less than 1 nm by visible Raman measurement. At low energetic grade , sp³-rich energetic window , and sub-high energetic grade , the more the content of sp³ in the film , the smoother the surface of the film. The relationship between the impinging energy of the species and the surface morphology can be illustrated perfectly in the light of subimplantation growth mechanism. Nevertheless , at high energetic grade , the impinging ions with appropriate energy and angle can sputter and smoothen the surface , even the roughness is lower than the surface of the films with the most sp³. The hardness and Young 's modulus of the films deposited at high energetic grade(-2000 V) are higher than those of the films prepared on the floating conditions. At the same time , the critical scratching load of the films deposited with the substrate bias of -2000 V is even larger than the one of the sp³-rich films.

Keywords : tetrahedral amorphous carbon (ta-C) , filtered cathodic vacuum arc , energetic grade

PACC : 6140 , 6855

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No.2002AA305507) and the National Advanced Program in the " Tenth Five-Year " plan of China (Grant No.41312040401).

[†]E-mail : zjqhit@yahoo.com.cn