

丙酮环境下 ECR 微波等离子体辅助化学 气相沉积类金刚石薄膜研究^{*}

杨武保^{1,2)†} 王久丽¹⁾ 张谷令¹⁾ 范松华¹⁾ 刘赤子¹⁾ 杨思泽¹⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾石油大学(北京)材料科学与工程系,北京 102249)

(2003 年 10 月 15 日收到,2003 年 12 月 1 日收到修改稿)

利用电子回旋共振(ECR)微波等离子体辅助化学气相沉积技术,工作气氛为丙酮,在光学玻璃衬底上得到了光滑、致密、均匀的一类金刚石薄膜.在工艺研究中,对等离子体中氧的存在及其作用进行了分析.原子力显微镜分析表明,薄膜的表面粗糙度小于 10nm,晶粒尺寸约为 100nm.拉曼光谱和中红吸收谱研究发现,薄膜具有强烈的荧光效应,含有 sp^1 , sp^2 , sp^3 杂化 C—C, sp^3 杂化 CH_3 , 羰基 C=O、含氧多元环以及—COOH 基等.利用纳米力学探针以及近红外区红外透射谱分析了薄膜的力学及光学性能,结果表明,薄膜的显微硬度接近 4GPa,体弹性模量约为 11GPa;薄膜在近红外区完全没有吸收峰,折射系数为 1.576.根据薄膜干涉花样,计算薄膜的沉积速率为 460nm/h.

关键词:类金刚石薄膜, ECR 微波等离子体, 丙酮气氛, 红外光谱

PACC: 5250D

1. 前 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、良好的生物亲和性等.同时,类金刚石膜还具有一些独特的优点:由于结构可以从类似石墨到完全接近金刚石的范围内改变,可以根据需要调节类金刚石膜的硬度、导电、导热等性能;类金刚石膜的组分可以从纯碳到含氢、掺杂各种元素的巨大范围内改变,有可能进一步蕴藏着广阔的结构、性能变化空间,为人类文明服务.如含氢类金刚石膜一般折射系数小、光学透过率高、具有更好的润湿性等;另外,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,长期以来类金刚石膜的制备与研究一直受到人们的高度重视^[1-8].

近年来已涌现了多种制备类金刚石膜的方法,如离子束溅射、脉冲激光束沉积、磁控溅射、阴极电弧放电、电子束蒸发、脉冲高密度等离子体等物理气相沉积方法,热分解、热丝裂解、微波等离子体

辅助、射频放电辅助等化学气相沉积方法^[9-13].与这些方法相比,电子回旋共振(ECR)微波等离子体具有离化率高、等离子体面积大、空间均匀性好、可以在较高真空进行类金刚石膜的沉积及掺杂研究等一系列优点.

已有文献报道了利用 ECR 微波等离子体方法进行类金刚石膜的制备,但是基本都是利用碳氢化合物为主要工作气体实现的,尚未有利用丙酮作为工作气体进行类金刚石膜沉积的报道^[14,15].本文利用 ECR 微波等离子体辅助化学气相沉积方法,以丙酮作为工作气体,实现了类金刚石膜的制备,氧在等离子体辅助化学气相沉积金刚石膜的过程中具有关键作用.本文分析了氧在类金刚石膜沉积中的作用;利用原子力显微镜,拉曼光谱,中红、近红外区红外光谱,纳米力学探针等分析了类金刚石膜的组成、结构及性能等.

2. 实验方法

图 1 为实验用自行研制的 ECR 微波等离子体设备示意图.微波源的输出功率连续可调,最大功率

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50071068)资助的课题.

[†] E-mail: ywbbms@sina.com

为 1500W ;与微波频率 2.45GHz 相对应 ,电磁线圈在谐振腔放电中心产生场强为 $875 \times 10^{-4} \text{T}$ 的电子回旋共振磁场 ;衬底到谐振腔的距离从 10cm 到 50cm 可调 ;衬底上可以根据工艺需求加偏压 ;抽真空系统为涡轮分子泵加机械泵 ,极限真空高于 10^{-5}Pa ;有两路进气系统 ,一路从微波输入端进入 ,一路从真空室的侧壁进入 ,通过控制进气流量及抽气量获得所需要的工作压力。

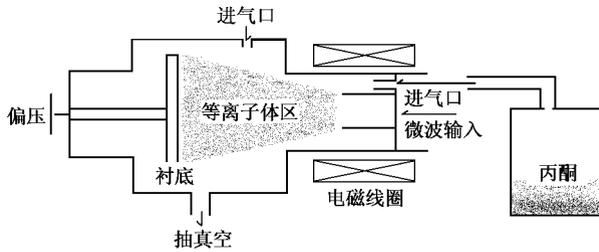


图 1 ECR 微波等离子体设备示意图

本试验所用工作气体为丙酮 ,如图 1 所示 ,丙酮液体被放在密闭容器中 ,利用气路将丙酮的饱和蒸气通入真空室 .工艺条件为输入微波功率 400W ,工作压力为 0.5Pa ,8Pa ,20Pa ,相应的衬底与谐振腔的距离为 50cm ,20cm ,10cm .所用衬底为光学石英玻璃 ,经过酒精超声清洗、去离子水清洗、热风干燥后使用。

利用原子力显微镜 (AFM , Digital Instruments , Nano-scope IIIA 接触模式) 拉曼光谱 (Stex-1403 ,波数 $1100\text{—}1800\text{cm}^{-1}$ 之间、 $1 \text{cm}^{-1}/\text{步}$) 中红吸收谱 (FTS-60V ,波数 $400\text{—}4000\text{cm}^{-1}$ 之间、 $2 \text{cm}^{-1}/\text{步}$) 近红透射谱 (FTIR , FTS-6000 ,波数 $4000\text{—}15000\text{cm}^{-1}$ 之间、 $2\text{cm}^{-1}/\text{步}$) 以及纳米力学探针 (Nano-indentorTM III , MTS) 分析了所得样品的形貌、组成结构及光学、力学性能。

3. 实验结果及分析

3.1. 工艺分析

可以调整的工艺参数主要为微波功率、工作压力及衬底位置 .工作压力一定时 ,微波功率越高 ,产生等离子体的面积越大 ,等离子体中离子的能量及密度越高 .微波功率一定 ,工作压力改变时 ,工作压力越高 ,产生的等离子体的区域越小 ,等离子体中离子的密度越高 ,离子能量则略有下降 .工作压力改变

对等离子体面积、离子密度的影响远远高于微波功率改变的影响 .当工作压力较低、微波功率较高时 ,等离子体充满整个空间 ,这时衬底一般放在距离谐振腔最远的地方 ,使得微波反射功率最小 ,而当等离子体为部分充满空间时 ,一般选择使衬底与等离子体刚刚充分接触的位置 .衬底位置的选择 ,一般总是在保证与等离子体充分接触的基础上 ,尽量让反射微波功率最小。

结合上述工艺参数对等离子体特性影响的分析 ,本文实验中选择的主要工艺参数为微波功率 400W ,工作压力分别为 0.5Pa ,8Pa ,20Pa .结果发现 ,在工作压力为 0.5Pa 和 20Pa 时 ,都没有任何薄膜沉积 ,在工作压力为 8Pa 时 ,在光学玻璃衬底上获得了致密、均匀、光滑的黄色薄膜 .进一步研究发现 ,在微波功率为 400W 时 ,获得薄膜沉积的压力范围大致为 5—15Pa ,高于 15Pa 或低于 5Pa 都无法沉积到薄膜 .改变微波功率时 ,获得薄膜的压力范围相应改变 .下面分析薄膜的制备工艺为微波功率 400W、工作压力 8Pa。

从两方面讨论薄膜的沉积 ,一是薄膜的沉积速率 ,这与沉积离子的数量、衬底特性、吸附、脱附速率、结合、结晶能力等有关 ,等离子体的密度越大 ,离子能量越高 ,一般沉积离子的数量越多 ,但是对吸附、脱附速率、结合、结晶能力等的影响则不确定 .二是沉积薄膜被刻蚀的速率 ,等离子体气氛中腐蚀性离子的含量越高、能量越大 ,则对薄膜的刻蚀能力越强、刻蚀速率越大 .在工作气体为丙酮的等离子体中 ,含有对碳膜具有强烈刻蚀能力的氧 .我们知道 ,由于氧的强烈腐蚀性 ,在 CVD 金刚石膜过程中 ,微量的氧就能极大的改变金刚石膜的沉积特征^[16,17] .显然 ,在本文工艺中 ,正是由于氧的存在使得薄膜的沉积需要一定的工作压力范围 ,工作压力低 ,无法得到足够的沉积粒子或者活性氧迅速将少量沉积物刻蚀 ;工作压力过高 ,则刻蚀沉积物的活性氧的增加量超过沉积粒子的增加速度 ,同样无法实现薄膜沉积 .我们实验利用碳氢化合物如甲烷、乙炔为工作气体时就不存在需要特定工作压力这样的现象。

3.2. 结构分析

利用原子力显微镜分析了薄膜的表面形貌 .结果表明 ,在 $5\mu\text{m}$ 尺度内薄膜致密均匀 ,表面粗糙度为 $R_a = 5.460\text{nm}$.图 2 是薄膜在 $1\mu\text{m}^2$ 区域的形貌像 ,可知薄膜中的晶粒尺寸均匀 ,平均晶粒直径大小

约为 100nm. 另外 根据采集到的数据分析了薄膜中的最大晶粒直径为 117.18nm.

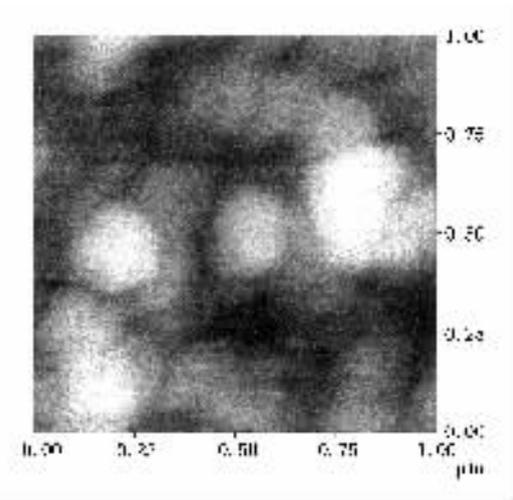


图2 薄膜在 1 μm 尺度内的原子力显微镜像及表面粗糙度分析

为了分析薄膜中碳的存在形式,在具有良好中红区透过性能的 KBr 衬底上,进行薄膜沉积并分析其红外吸收特征.图 3 为薄膜在中红区的光谱特征,图中标出了吸收峰的位置,表 1 总结了与各吸收峰对应的碳的价键结构.结果表明,薄膜含有 sp^1 , sp^2 , sp^3 杂化 C—C, sp^3 杂化 CH_3 , 以及羰基 C=O、含氧多元环以及—COOH 基等^[18-21].部分没有标出的吸收峰与薄膜中氧的其他复杂存在方式等有关.薄膜中含氧基的光谱吸收强度远高于其他吸收.

表 1 薄膜的中红外吸收峰及其对应的薄膜结构

波数/ cm^{-1}	碳的杂化方式	结构
608		
762		
1005		
1235	sp^3/sp^2	C—C
1382	sp^3	CH_3
1578	sp^2	C—C
1690		C=O/Ar—COOH
1757		含氧多元环/—COOH
2176	sp^1	C—C
2960	sp^3	CH_3
3258		
3453		

通常拉曼光谱是确定碳膜特征的重要手段^[22,23],但是在丙酮气氛下沉积的碳膜的拉曼光谱中(图 4),只有一条随着波数增大光谱强度单调上

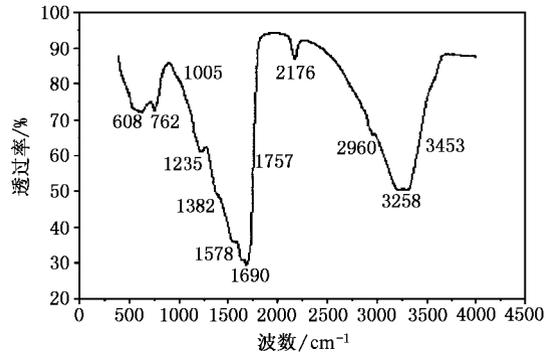


图3 纳米碳膜的中红区光谱吸收特征

升的曲线,不存在明显的石墨相或金刚石相的拉曼峰,原因有二,一是薄膜存在强烈的荧光效应,淹没了石墨、金刚石相的拉曼峰;二可能是由于氧的存在,薄膜中石墨、金刚石相的拉曼峰被抑制.

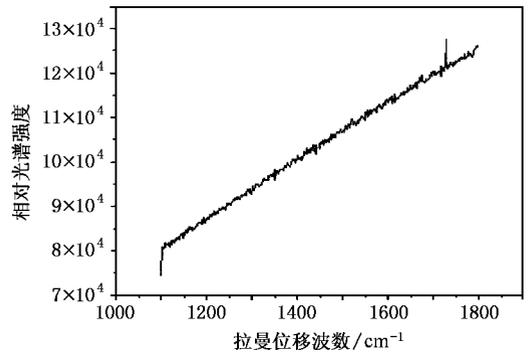


图4 丙酮气氛下沉积薄膜的拉曼光谱

3.3. 性能分析

图 5 为薄膜去除光学玻璃衬底影响后在近红区域的透射谱,透射谱曲线呈正弦波形来源于薄膜的光学干涉,表 2 总结了干涉峰值与干涉谷值.在波峰时,薄膜的透过率接近 100%,说明薄膜在该区域几乎完全透过.在波谷时,

$$T = 1 - R, R = r^2, \quad (1)$$

$$R = (n - 1)/(n + 1), \quad (2)$$

得

$$R = 0.05, n = 1.576, \quad (3)$$

其中 T, R 分别为薄膜的光透过、反射率, n 为薄膜的折射系数^[24].

根据

$$d = 1/[2n(k_2 - k_1)], \quad (4)$$

其中 k_2, k_1 分别为相邻波峰或波谷时的波数, $k_2 >$

k_1 . 计算薄膜厚度 d 为

$$d = 920\text{nm}, \quad (5)$$

沉积时间为 2h ,所以薄膜沉积速率为 460nm/h.

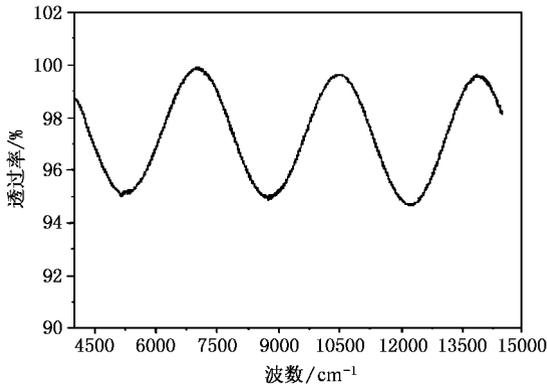


图 5 近红区域薄膜透射谱

表 2 近红区域透射谱干涉峰数值总结

波峰		波谷	
波数/cm ⁻¹	透过率/%	波数/cm ⁻¹	透过率/%
7067.2	99.8	5288.8	95.1
10548.7	99.5	8808.9	94.9
13889.0	99.5	12292.3	94.6

利用纳米力学探针分析了薄膜的力学性能,图 6 为在不同压入深度与显微硬度的关系曲线,因为薄膜厚度不足 1 μm ,实际上只有曲线的起始阶段得到的显微硬度真正反映了薄膜的力学性能,可知薄膜硬度接近 4GPa ;另外测得体弹性模量约为 11GPa.

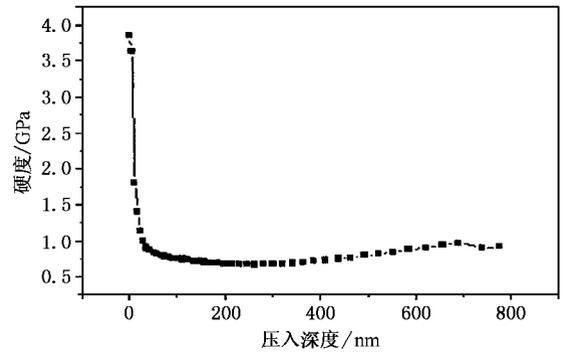


图 6 显微硬度与压入深度关系曲线

作者曾利用该等离子体技术在乙炔气氛下沉积类金刚石膜^[15],得到的薄膜的性能与本文条件下得到的薄膜的接近,但是薄膜的形貌为纤维状,薄膜具有明显类金刚石膜拉曼光谱特征,表明不同结构的碳膜,可以具有相同的性能;另一方面,相同技术,不同气氛获得的碳膜结构可以存在巨大差异.

4. 结 论

利用 ECR 微波等离子体在丙酮环境中可以沉积出光滑、致密均匀的光学薄膜,薄膜中不存在明显的纯碳拉曼位移,红外光谱分析表明薄膜中含有 sp^1 , sp^2 , sp^3 杂化 C—C, sp^3 杂化 CH_3 , 以及羰基 C=O、含氧多元环以及—COOH 基等,薄膜在近红区域几乎不存在吸收,折射系数小于 1.6,薄膜的纳米硬度略小于 4GPa,体弹性模量约为 11GPa.

[1] Rusli, Huang S F, Yang H, Yu M B, Ahn J, Zhang Q, Teo E J, Osipowicz T and Watt F 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3699
 [2] Clapa M, Mitura S, Niedzielski P, Karczemski A and Hassard J 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 1121
 [3] Wei Q, Sankar J and Narayan J 2001 *Surf. Coat. Technol.* **146** – **147** 250
 [4] Zhang W, Tanaka A, Wazumi K and Koga Y 2002 *Thin Solid Films* **416** 145
 [5] Miyoshi K, Pohlchuck B, Kenneth W S, Zabinski J S, Sanders J H, Voevodin A A and Wu R L C 1999 *Wear* **225** – **229**, Part 1, 65
 [6] Chang J F, Ueng H Y, Young T F, Wang Y C and Hwang W C 2002 *Surf. Coat. Technol.* **157** 179
 [7] Ju J H et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2310 (in Chinese) 居建华等 2000 物理学报 **49** 2310]

[8] Xin Y et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 439 (in Chinese) 辛 焯等 2002 物理学报 **51** 439]
 [9] Inaba H, Fujimaki S, Furusawa K and Todoroki S 2002 *Vacuum* **66** 487
 [10] Zhang Q, Yoon S F, Ahn J, Gan B, Rusli and Yu M B 2000 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61** 1179
 [11] Li K Y, Zhou Z F, Chan C Y, Bello I, Lee C S and Lee S T 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 1855
 [12] Lung B H, Chiang M J and Hon M H 2001 *Materials Chemistry and Physics* **72** 163
 [13] Yang W B et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 140 (in Chinese) 杨武保等 2003 物理学报 **52** 140]
 [14] Lung B H, Chiang M J and Hon M H 2001 *Thin Solid Films* **392** 16
 [15] Yang W B, Wang J L, Zhang G L, Fan S H, Liu C Z and Yang S

- Z 2003 *Chin. Phys.* **12** 1257
- [16] Chen Z Y , Zhao J P , Yano T and Sakakibara J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7581
- [17] Liou Y , Inspektor A , Weime R , Knight D and Messier R 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 437
- [18] Peng X L and Clyne T W 1998 *Thin Solid Films* **312** 207
- [19] Ji S F , Jiang T L , Xu K and Li S B 1998 *Applied Surface Science* **133** 231
- [20] Linares R and Doering P 1999 *Diamond Relat. Mater* **8** 909
- [21] Hwang M S and Lee C 2000 *Materials Science and Engineering B* **75** 24
- [22] Zhao X Z , Cherian K A , Roy R and White W B 1998 *J. Mater. Res.* **13** 1974
- [23] Ferrari A C and Robertson J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121405(R)
- [24] Yang W B , Kong X , Yang S Z , Duan X F and Lu F X , 2002 *Vacuum* **68** 49

Diamond-like carbon films deposited on optical glass substrate by using ECR microwave acetone plasma CVD method^{*}

Yang Wu-Bao^{1,2,†} Wang Jiu-Li¹⁾ Zhang Gu-Ling¹⁾ Fan Song-Hua¹⁾ Liu Chi-Zi¹⁾ Yang Si-Ze¹⁾

¹⁾ *Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)*

²⁾ *Department of Science and Technology , University of Petroleum , Beijing 102249 , China)*

(Received 15 October 2003 ; revised manuscript received 1 December 2003)

Abstract

Smoothing, dense and uniform nano-crystalline diamond-like carbon films are prepared by using electron cyclotron resonance (ECR) microwave acetone plasma chemical vapor deposition (CVD) method. Atomic force microscope shows that , the surface roughness of this film is less than 10nm , the average grain size is about 100nm , and there are no distinct Raman shift peaks. Middle infrared spectra show the existence of sp¹ , sp² , and sp³ mixed C—C bond , sp³ mixed CH₃ , C=O , COOH and other oxygenic hydrocarbons in the film. The micro-hardness is about 4 GPa , bulk elastic modulus is about 11 GPa tested by nano-indentation. Without absorption in closed infrared area , the refractive index is 1.576 and the calculated deposition rate is 460 nm/h for the film.

Keywords : ECR-MPCVD , DLC , acetone , infrared spectra

PACC : 5250D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50071068).

[†] E-mail : ywbbms@sina.com