

# 射频功率对类金刚石薄膜结构和性能的影响<sup>\*</sup>

李红轩 徐 洮 陈建敏<sup>†</sup> 周惠娣 刘惠文

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

(2004 年 6 月 8 日收到, 2004 年 7 月 23 日收到修改稿)

利用直流-射频-等离子体增强化学气相沉积技术在单晶硅表面制备了类金刚石薄膜, 采用原子力显微镜、Raman 光谱、x 射线光电子能谱、红外光谱和纳米压痕仪考察了射频功率对类金刚石薄膜表面形貌、微观结构、硬度和弹性模量的影响. 结果表明, 制备的薄膜具有典型的含 H 类金刚石结构特征, 薄膜致密均匀, 表面粗糙度很小. 随着射频功率的升高, 薄膜中成键 H 的含量逐渐降低, 而薄膜的  $sp^3$  含量、硬度以及弹性模量先升高, 后降低, 并在射频功率为 100 W 时达到最大.

关键词: 等离子增强化学气相沉积, 类金刚石薄膜, 射频功率, 结构和性能

PACC: 8115H, 6855, 7830

## 1. 引 言

类金刚石(diamond-like carbon, 简称 DLC)薄膜作为一种非晶碳膜, 具有诸多类似于金刚石的优良性能, 如高硬度、低摩擦系数、高耐磨性以及良好的化学稳定性、导热性、电绝缘性、光透过性和生物相容性等, 作为新型功能薄膜材料, 在许多领域(如机械耐磨涂层、光学窗口、微电子机械系统以及半导体材料等)都有着巨大的应用前景<sup>[1]</sup>. 目前已经出现了物理气相沉积(PVD)<sup>[2]</sup>、化学气相沉积(CVD)<sup>[3]</sup>和电化学沉积<sup>[4]</sup>等多种制备方法. 已有的研究表明, 由于制备方法、沉积工艺的不同, 薄膜的结构和性能表现出很大的差异, 其中以等离子体密度和等离子体能量对薄膜的结构和性能影响最大<sup>[5-7]</sup>.

射频等离子体增强化学气相沉积技术(RF-PECVD)具有沉积速率高、沉积温度低、薄膜质量好、设备简单等特点, 已成为制备 DLC 薄膜的常用方法之一<sup>[1,6]</sup>. 但是这种技术存在一个很大的缺陷, 是不能独立地控制等离子体密度和等离子体能量. 为了解决上述问题, 目前又发展了多种双功率源等离子体增强化学气相沉积技术, 如 ECR-RF-PECVD<sup>[8]</sup>, RF-MW-PECVD<sup>[9]</sup>, DC-RF-PECVD<sup>[6]</sup>等. 在这些设备中, 一个功率源用来控制等离子体密度, 另一个功率

源则用来控制等离子体能量, 从而实现等离子体密度和等离子体能量的单独控制.

我们利用 DC-RF-PECVD 技术在单晶硅表面制备了 DLC 薄膜, 利用原子力显微镜(AFM)、Raman 光谱、x 射线光电子能谱(XPS)、红外(IR)光谱和纳米压痕仪等现代分析仪器, 考察研究了射频功率对薄膜表面形貌、微观结构和机械性能的影响.

## 2. 实 验

### 2.1. 薄膜制备

实验利用自行研制的 DC-RF-PECVD 设备(图 1)制备 DLC 薄膜. 该设备采用平行板电极, 两极板垂直放置, 相距 5 cm. 下极板接射频源(13.56 MHz)和直流电源(1000 V), 用于激发等离子体和控制等离子体能量. 沉积气源从上极板进入真空室, 在射频电场激发下进行辉光放电, 产生等离子体. 等离子体中的活性粒子在直流负偏压的加速下到达基体表面, 通过物理和化学吸附形成薄膜. 利用 DC-RF-PECVD 设备双功率源的结构, 既能在直流偏压保持恒定的条件下, 通过调节射频功率控制等离子体密度, 又能在射频功率保持恒定的条件下, 通过调节直流偏压控制等离子体能量.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 59925513, 50323007)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2003AA305670)和中国科学院“百人计划”资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: chenjm@ns.lzb.ac.cn

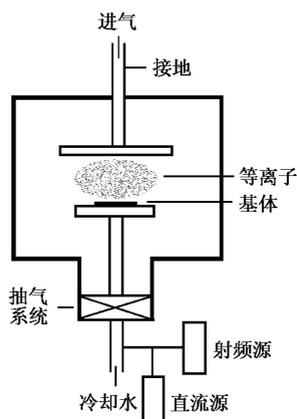


图1 DC-RF-PECVD设备示意图

选用型号为 p 型 (111) 的单晶硅作为基体材料, 将其用无水乙醇和丙酮分别超声清洗 20 min 后, 用氮气吹干放置于真空中. 用分子泵抽真空, 使真空室的本底真空保持在  $10^{-5}$  Pa. 用 Ar 等离子体在直流电压 400 V、压强 2 Pa 的条件下轰击清洁 30 min 后, 开始制备 DLC 薄膜. 薄膜制备条件为:  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的流量分别为 10.2 和  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 沉积压强为 5 Pa, 直流偏压为 -200 V, 射频发射功率为 50, 100, 200, 300, 400 W.

## 2.2. 薄膜测试

用 2206 型表面轮廓仪测定薄膜厚度. 薄膜硬度在 MTS 公司的 nano-indenter II 型纳米压痕仪上测定. 薄膜的表面形貌用 SPM-9500 型 AFM 进行观测. 利用 JY 公司的 T64000 型 Raman 光谱仪对薄膜进行 Raman 光谱测试, 激发波长为 514.5 nm (氩离子激光器), 光谱测量范围为  $1000\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ . 在 PHI-5702 型多功能 XPS 仪上测定薄膜中碳元素的电子结合能. 采用 Mg  $K\alpha$  激发源, 通过能量为 29.35 eV. 采用 FTS165 型 IR 光谱仪分析薄膜中 CH 基团的类型和成键 H 含量的变化.

## 3. 结果与讨论

图 2 给出了在射频功率为 100 和 300 W 时制备薄膜的 AFM 形貌像. 从图 2 可以看出, 薄膜是由大量的非晶碳束组成, 薄膜表面非常光滑, 表面粗糙度很小 ( $\text{RMS} < 1 \text{ nm}$ ). 在射频功率为 100 W 时, 制备的薄膜均匀致密 (如图 2(a) 所示). 当射频功率增大到 300 W 时, 薄膜表面出现较多的缺陷, 表面粗糙度升

高 (如图 2(b) 所示). 这可能是由于射频功率的升高增大了轰击底材的离子密度, 剧烈的轰击碰撞造成了较多缺陷的出现, 并引起表面粗糙度的升高<sup>[6]</sup>.

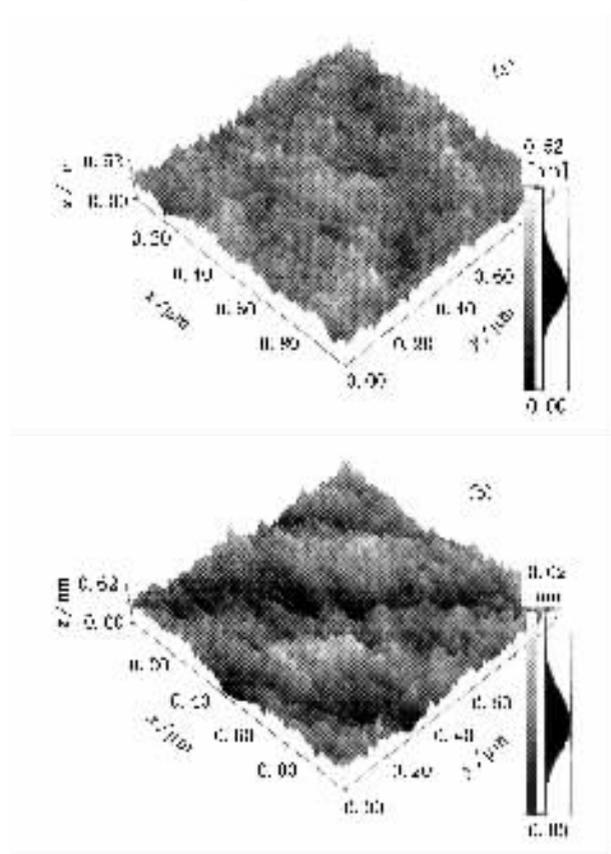


图2 射频功率为 100 W (a) 和 300 W (b) 时制备 DLC 薄膜的 AFM 形貌像

图 3 是薄膜沉积速率随射频功率的变化关系曲线. 由图 3 可以看出, 随着射频功率的增大, 薄膜的沉积速率逐渐升高, 并在射频功率为 300 W 时达到最大. 当射频功率超过 300 W 后, 薄膜的沉积速率出现迅速下降的趋势. 目前, 人们普遍认为, DLC 薄膜的生长过程是等离子体中活性粒子的沉积过程和高能惰性气体离子对生长膜面的刻蚀过程同时作用的结果<sup>[6,10]</sup>. 在射频功率小于 300 W 时, 增加射频功率主要提高气体的离化作用, 增大到达沉积表面的离子流密度, 从而使薄膜的沉积速率升高. 然而, 当射频功率超过 300 W 时, H 原子 (离子) 对沉积薄膜表面的刻蚀作用极大地增强, 因此降低了薄膜的沉积速率.

Raman 光谱是研究 DLC 薄膜结构的一种简单有效的测试方法. 典型 DLC 薄膜的 Raman 光谱在  $1550 \text{ cm}^{-1}$  附近存在一个很强的宽峰 (G 峰), 同时在  $1350 \text{ cm}^{-1}$  附近存在一个弱肩峰 (D 峰). 通过研究发现<sup>[1,11,12]</sup> 对于典型的 DLC 薄膜, 可以利用 Raman

光谱中  $D$  峰和  $G$  峰的位移来研究薄膜中  $sp^3$  含量的变化。 $D$  峰和  $G$  峰向低波段位移,表明薄膜中  $sp^3$  含量升高。

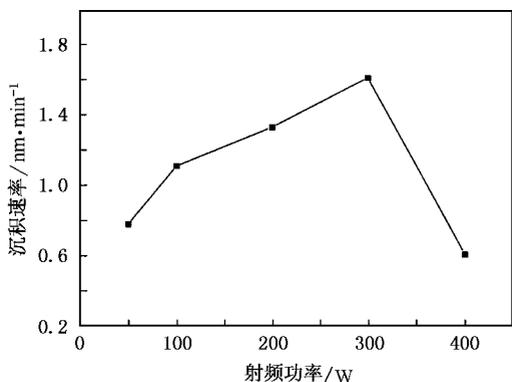


图3 DLC 薄膜的沉积速率随射频功率的变化关系曲线

图4所示为不同射频功率条件下制备 DLC 薄膜的 Raman 光谱图,通过 Gaussian 分解,确定了  $D$  峰和  $G$  峰的位移.从图4可以看出,制备的薄膜具有典型的类金刚石结构特征.但是,由于射频功率的不同,Raman 光谱存在明显的差异.当射频功率从 50 W 增加到 100 W 时,Raman 光谱中  $D$  峰和  $G$  峰的位移分别从 1342 和 1547  $cm^{-1}$  下降到 1330 和 1537  $cm^{-1}$ .当射频功率大于 100 W 时, $D$  峰和  $G$  峰又开始向高波段位移,并且  $D$  峰的强度也明显增加.Raman 光谱的变化表明,随着射频功率的增加,薄膜中  $sp^3$  含量先升高后降低,并在 100 W 时达到最大。

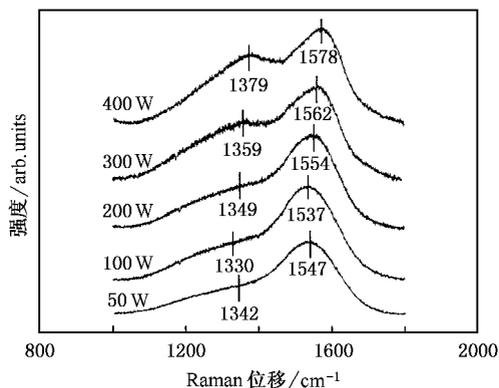


图4 不同射频功率下制备 DLC 薄膜的 Raman 光谱图

为了定量地测定 DLC 薄膜中  $sp^3$  C 含量的变化,对薄膜进行了 XPS 分析,并对 XPS 中的  $C_{1s}$  进行 Gaussian 分峰.图5给出了射频功率为 100 W 时制备薄膜的 XPS  $C_{1s}$  谱线分峰结果.从图5可以看出,薄膜的  $C_{1s}$  谱可以分为 4 个峰.其中,电子结合

能位于 284.4 eV 的峰与  $sp^2$  C 相对应,电子结合能位于 285.3 eV 的峰与  $sp^3$  C 相对应.另外两个强度较弱峰的电子结合能位于 286.6 和 288.8 eV,分别对应于 C—O 和 C=O 的电子结合能,这主要是由于薄膜暴露在空气中,吸附空气中的  $O_2$  所引起的.根据各个峰的面积比例,就可以定量地得到  $sp^3$  C 含量<sup>[2,13]</sup>.图6所示为不同射频功率条件下制备 DLC 薄膜的  $sp^3$  C 含量的变化曲线.从图6可以看出,随着射频从 50 W 增加到 100 W,薄膜中  $sp^3$  C 含量相应地从 34% 升高到 38%.当射频功率进一步增加时, $sp^3$  C 含量出现迅速下降的趋势.这与 Raman 光谱的分析结果一致。

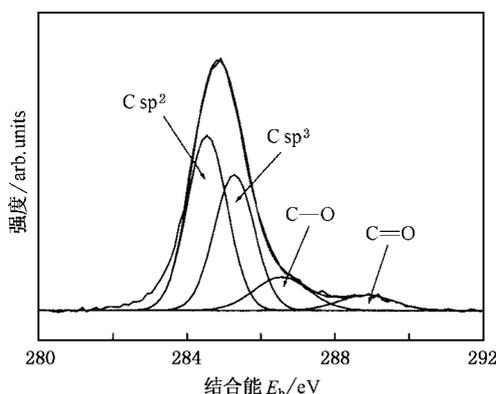


图5 射频功率为 100 W 时制备薄膜的 XPS  $C_{1s}$  谱线分峰结果

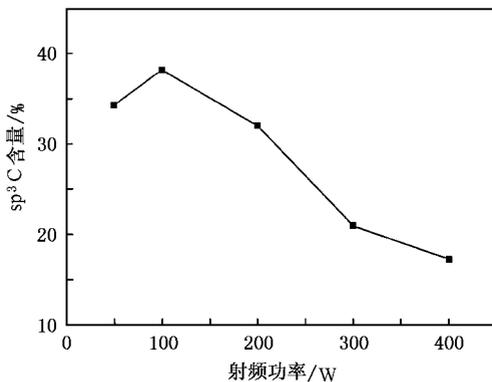


图6 不同射频功率条件下制备 DLC 薄膜的  $sp^3$  C 含量的变化曲线

图7所示为样品薄膜的 IR 光谱图.由图7可见,薄膜分别在 2800—3000, 1500—1700 和 1300—1500  $cm^{-1}$  出现 3 个 IR 吸收峰.其中,位于 2800—3000  $cm^{-1}$  的吸收峰对应的是各种 C—H 基团伸缩振动;位于 1500—1700  $cm^{-1}$  的吸收峰对应着 C—C, C=C 伸缩振动;而 1300—1500  $cm^{-1}$  的吸收峰则对

应于各种 C—H 基团的弯曲振动<sup>[1]</sup>. 由此可以推出, 制备的薄膜是含氢的非晶碳薄膜. 另外还可以看出, 随着射频功率的升高, 位于 2800—3000 和 1300—1500  $\text{cm}^{-1}$  之间的 C—H 吸收峰的强度逐渐降低, 表明薄膜中成键的 H 含量逐渐降低. 在 DLC 薄膜生长过程中, 一方面, H 原子(离子)与生长膜面的悬挂键或  $\text{sp}^2$  C—C 结合, 增大薄膜中的 H 含量; 另一方面, H 原子(离子)又会提取薄膜表面和次表面的 H, 以  $\text{H}_2$  形式返回到等离子体中, 这一过程又称为薄膜的脱氢过程<sup>[6]</sup>. 在较高的射频功率下, 脱氢作用极大地增强, 导致薄膜中成键 H 含量的降低. 同时, 高的射频功率引起  $\text{CH}_4$  的充分分解, 这也会导致成键 H 含量的降低. 已有的研究表明<sup>[14, 15]</sup>, DLC 薄膜中存在 H 成分, 有利于碳形成  $\text{sp}^3$  键合. 如果减少膜中的氢含量, 以  $\text{sp}^2$  形式键合的碳成分将增加. 由此可以推知, 随着射频功率的升高, 薄膜中 H 含量的减少会导致  $\text{sp}^3$  含量的降低.

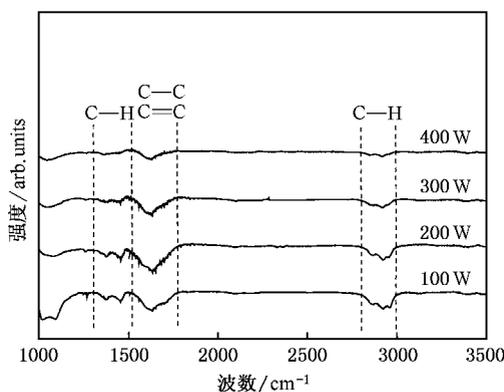


图 7 不同射频功率下制备 DLC 薄膜的红外光谱图

图 8 给出了薄膜硬度和弹性模量随射频功率的变化关系曲线. 从图 8 可以看出, 当射频功率为 50 W 时, 薄膜的硬度与弹性模量也较低, 分别为 12.4 和 111.7 GPa. 射频功率增大到 100 W 时, 薄膜的硬度与弹性模量都出现最大值, 分别达到 14.3 和 121.3 GPa. 而当射频功率超过 100 W 后, 薄膜的硬度与弹性模量开始逐渐降低. 由于在 DLC 薄膜中,  $\text{sp}^3$  含量直接决定着薄膜的机械性能. 因此, 薄膜硬度与弹性模量的变化进一步证明了随着射频功率的增加, 薄膜中  $\text{sp}^3$  含量有先升高后降低的变化. 在 100 W 时,  $\text{sp}^3$  含量最高. 这一变化趋势与前面的 Raman 光谱和 XPS 分析结果非常一致.

根据化学气相沉积 DLC 薄膜的机理可

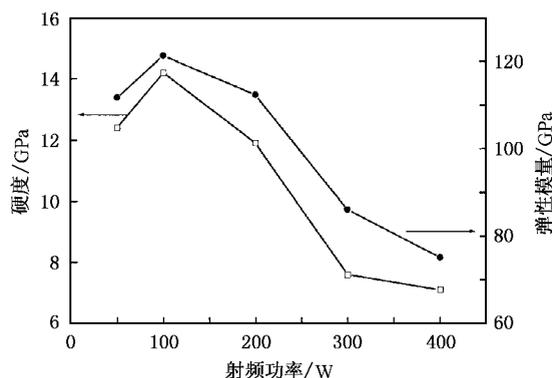


图 8 DLC 薄膜的硬度和弹性模量随射频功率的变化关系

知<sup>[1, 6, 16—18]</sup>, 进入真空室的  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  在射频功率的激发下, 分解成许多 CH 中性基团( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), CH 离子基团( $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ), H 原子和 H 离子. 在偏压的加速作用下, CH 离子基团撞击底材表面产生悬挂键, CH 中性基团被悬挂键吸附后生成薄膜. 同时, H 原子和 H 离子不停地刻蚀薄膜中生成的石墨相. 因此, DLC 薄膜的沉积过程实际上是一个生长与刻蚀同时发生的过程, 等离子体的密度和能量对薄膜的结构和性能有显著的影响. 射频功率的增加, 提高了  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的分解, 增大了到达底材表面的离子密度, 形成更多的表面悬挂键, 从而形成致密均匀、具有较高  $\text{sp}^3$  含量和硬度的 DLC 薄膜. 然而, 当射频功率过高时, 大量剧烈的离子碰撞产生过多的热量, 这些热量会释放薄膜中的压应力和减少薄膜中的致密相, 从而导致疏松的碳-碳网状结构. 并且, 碰撞引起的缺陷以及过多的热量都会导致薄膜石墨化. 因此, 在过高的射频功率下制备的薄膜,  $\text{sp}^3$  含量、硬度和弹性模量都会降低.

## 4. 结 论

利用 DC-RF-PECVD 技术在单晶硅表面制备了 DLC 薄膜, 薄膜由纳米非晶碳束组成, 结构致密均匀, 表面光滑平整. Raman 光谱、IR 光谱表明, 薄膜具有典型的含 H 类金刚石结构特征. 射频功率对薄膜的结构和性能有显著的影响. 随着射频功率的升高, 薄膜中成键 H 的含量逐渐降低, 而薄膜的  $\text{sp}^3$  含量、硬度和弹性模量先升高, 后降低, 在射频功率为 100 W 时出现最大值.

- [ 1 ] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng.* R **37** 129
- [ 2 ] Mei X X, Xu J, Ma T C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1875 ( in Chinese ) [ 梅显秀、徐 军、马腾才 2002 物理学报 **51** 1875 ]
- [ 3 ] Yang W B, Wang J L, Zhang G L *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 1257
- [ 4 ] Guo D, Cai K, Li L T *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2413 ( in Chinese ) [ 郭 栋、蔡 锴、李龙士等 2001 物理学报 **50** 2413 ]
- [ 5 ] 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 ]
- [ 6 ] Li H X, Xu T, Chen J M *et al* 2003 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** 3183
- [ 7 ] Yang W B, Fan S H, Liu C Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 140 ( in Chinese ) [ 杨武保、范松华、刘赤子等 2003 物理学报 **52** 140 ]
- [ 8 ] Racine B, Benlahsen M, Zellama K *et al* 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 200
- [ 9 ] Braca E, Kenny J M, Korzec D *et al* 2001 *Thin Solid Films* **394** 30
- [ 10 ] Cheng Y H, Wu Y P, Chen J G *et al* 1997 *J. Chin. Cer. Soc.* **25** 452 [ 程宇航、吴一平、陈建国等 1997 硅酸盐学报 **25** 452 ]
- [ 11 ] Ferrari A C 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1053
- [ 12 ] Li L H, Zhang H Q, Cui X M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1549 ( in Chinese ) [ 李刘合、张海泉、崔旭明等 2001 物理学报 **50** 1549 ]
- [ 13 ] Mèrel P, Tabbal M, Chaker M *et al* 1998 *Appl. Surf. Sci.* **136** 105
- [ 14 ] Cheng S H, Ning Z Y, Kang J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2041 ( in Chinese ) [ 程珊华、宁兆元、康 健等 2000 物理学报 **49** 2041 ]
- [ 15 ] Angus J C, Jansen F 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** 1778
- [ 16 ] Yu S J, Ding Z F, Xu J *et al* 2001 *Thin Solid Films* **390** 98
- [ 17 ] Von Keudell A, Meier M, Hopf C 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 969
- [ 18 ] Zhang Q, Yoon S F, Rusli *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 5538

## Effect of RF power on the structure and properties of diamond-like carbon films<sup>\*</sup>

Li Hong-Xuan Xu Tao Chen Jian-Min<sup>†</sup> Zhou Hui-Di Liu Hui-Wen

( State Key Laboratory of Solid Lubrication , Lanzhou Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China )

( Received 8 June 2004 ; revised manuscript received 23 July 2004 )

### Abstract

Diamond-like carbon ( DLC ) films were deposited on Si substrates by a dual direct current and radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition ( DC-RF-PECVD ) technique. The effect of RF power on the surface morphology , microstructure , hardness and Young 's modulus of DLC films was investigated by atomic force microscopy , Raman spectroscopy , x-ray photoelectron spectrometry , infrared spectroscopy and nano-indentation. The films produced by DC-RF-PECVD have typical hydrogenated diamond-like characteristics , and the surface of the films was smooth and compact. With the increase of RF power the bonded hydrogen content in the films decreased while the  $sp^3$  content , hardness and Young 's modulus of the DLC films reached the maxima at an RF power of 100 W and then they decreased with further increase of the RF power.

**Keywords :** plasma-enhanced chemical vapor deposition , diamond-like carbon films , RF power , structure and properties

**PACC :** 8115H , 6855 , 7830

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 59925513 , 50323007 ) , the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2003AA305670 ) , and the " Hundred Talents Program " of Chinese Academy of Sciences.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : chenjm@ns.lzb.ac.cn