

CH₄ 或 CH₄ + Ar 介质阻挡放电中的离子能量 和类金刚石膜制备*

刘艳红^{1)†} 张家良¹⁾ 王卫国²⁾ 李 建¹⁾ 刘东平¹⁾ 马腾才¹⁾

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

2) 大连理工大学等离子体物理化学研究室, 大连 116024)

(2005 年 6 月 2 日收到, 2005 年 8 月 5 日收到修改稿)

实验上, 利用纯 CH₄ 及 CH₄ + Ar 在几百帕量级气压下的介质阻挡放电制备类金刚石膜, 研究了气压 p 与放电间隙 d 乘积 (pd 值) 以及 Ar 的体积百分比 R_{Ar} 对膜硬度的影响. 理论上, 从离子与气体分子的双体碰撞出发, 利用较高折合电场强度 E/\sqrt{n} (电场强度与粒子数密度之比) 下离子及中性粒子速度分布的双温模型, 离子在其他气体中运动时遵守的朗之万方程及离子在混合气体中运动时遵守的布兰克法则, 对 CH₄⁺ 和 Ar⁺ 离子能量进行了分析. 结果表明: 1) CH₄ 介质阻挡放电中, pd 值由 1.862×10^3 Pa mm 降低至 2.66×10^2 Pa mm 时, CH₄⁺ 能量由 5.4eV 增加到 163eV, 类金刚石膜硬度由 2.1GPa 提高到 17.6GPa; 2) 保持总气压 $p = 100$ Pa, 放电间距 $d = 5$ mm 不变, 在 CH₄ 中加入 Ar 气, 当 R_{Ar} 由 20% 增加至 83% 时, CH₄⁺ 的能量由 69eV 增加到 92eV, 而 Ar⁺ 能量由 93eV 降低至 72eV. 虽然 CH₄⁺ 能量增加有助于提高沉积膜硬度, 但当 R_{Ar} 大于 67% 高强度 Ar⁺ 轰击会导致膜表面石墨化, 膜硬度降低. 为了验证离子能量理论模型的正确性, 实验测量了 H₂ 介质阻挡放电中离子能量, 测量结果与理论计算之间最大相对误差为 16%.

关键词: 离子能量, 介质阻挡放电, 类金刚石膜

PACC: 7750, 6180J, 6855

1. 引 言

介质阻挡放电 (DBD) 可在几百帕至几个大气压的气压范围内实现. 如果气压比较高, 放电空间局部电场达到气体击穿阈值电场后, 形成局部电流通路, 称之为微放电. 通过微放电到达绝缘介质表面的电荷建立起与外加电场方向相反的空间电场, 微放电很快熄灭, 避免了向弧光放电的过渡. 微放电是高压下介质阻挡放电的一般形式^[1].

利用介质阻挡放电, Okazaki 等人于 1987 年从实验上实现了大气压辉光放电 (APGD)^[2], 由于其在工业加工领域具有广阔的应用前景, 以 Roth 和 Massines 分别领导的两个小组, 对其进行了大量理论和实验研究^[3-5], 结果表明 APGD 有几种形态. 如 N₂ 气的 APGD 实际上是 Townsend 放电, 而 He 气的 APGD 是真正意义上的辉光放电, 放电空间具有典型的辉光放电特征. 在 APGD 中, Penning 电离非常

重要, 它实际上控制了气体电离的速度. APGD 对杂质、添加物、亚稳态能级及宿主离子非常敏感, 少量的杂质足以使放电转变为微放电, 因此目前 APGD 只能在 He, N₂, Ne 等少数几种气体中实现, 阻碍了其在工业应用中的推广^[6].

在几百帕的低气压下, 微放电通道扩展至整个放电空间^[7], 形成弥散的类型辉光放电. 与工作于 1 帕以下的射频或微波等离子体相比, 工作于几百帕的介质阻挡放电不需要高真空系统, 用于制备不需要电子质量的薄膜, 设备投资比较小. 介质阻挡放电还有功耗小、气体利用率高等特点. 本文实验研究了 CH₄ 及 CH₄ + Ar 介质阻挡放电制备类金刚石膜 (diamond-like carbon, DLC) 的特性^[8], 结果表明, 不施加衬底偏压就可以得到致密的 DLC 膜. 用常规的射频或者微波等离子体化学气相沉积 DLC 膜时, 一定能量 CH₄⁺ 离子的轰击对制备高质量 DLC 膜是必要的^[9,10], 热闪 (thermal spike)^[11]、亚注入 (subplantation)^[12] 及离子钎钉 (ion-stitching)^[13] 模型都

* 国家自然科学基金 (批准号 50002002) 资助的课题.

† E-mail: ddbcl01@dlut.edu.cn

可以说明高能离子轰击下硬质 DLC 膜的生长机理. 由于 DLC 膜的绝缘性, 为了给离子加速, 通常是给衬底施加一个射频电压, 在衬底附近建立一个鞘层, 鞘层上的压降由射频偏置电压决定. 在典型的低于 1 帕的气压下, 离子可无碰撞地通过鞘层而被加速, 获得所需要的能量. 但在几百帕气压介质阻挡放电中, 离子平均自由程小于 $5 \times 10^{-2} \text{ cm}$, 远小于 1cm 的放电空间, 因此离子在外加电场作用下获得的定向运动动能的大小由离子与气体分子之间的双体碰撞决定. 本文利用高折合电场强度下离子、分子速度分布的双温模型^[14]、离子在其他气体中运动时遵守的朗之万方程^[15]及离子在混合气体中运动时遵守的布兰克法则^[16]对 CH_4^+ 和 Ar^+ 离子迁移率及能量进行了理论分析, 较好地解释了 DLC 膜硬度与实验参数间的关系. 由于碳氢离子污染能量分析器, 为了验证理论模型的合理性, 本文实验测量了氢气介质阻挡放电中 H_2^+ 离子的能量, 并与理论计算的结果进行了比较.

2. 实 验

介质阻挡放电沉积类金刚石膜装置如图 1 所示. 衬底直接放在金属地电极上, 石英介质板上的高压电极暴露在大气中. 石英板的厚度为 5mm, 地电极与石英介质板间的放电距离在 1—10mm 内可调. 气压为几百帕且可调. 分别用 CH_4 及 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 为放电气体制备 DLC 膜. 对 CH_4 气, 以气体压强 p 与放电间距 d 的乘积即 pd 值为变量; 对 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 气体, 保持放电间距 $d = 5 \text{ mm}$, $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 总压强 $p = 100 \text{ Pa}$, 以 Ar 气的体积百分比 R_{Ar} 为实验参数, 测量了制备的 DLC 膜硬度及沉积速率的变化.

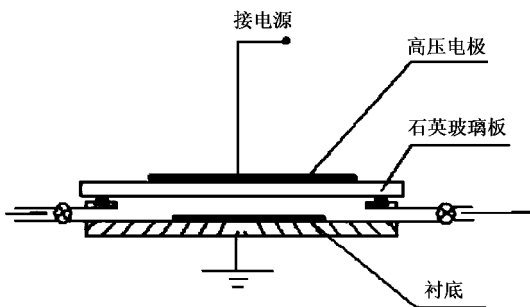


图 1 DBD 制备类金刚石膜的装置

测量了 CH_4 气的击穿电压 V_{BD} 与 pd 值的关系以及总压强 $p = 100 \text{ Pa}$, 放电间距 $d = 5 \text{ mm}$, Ar 体积百分比 R_{Ar} 由 0 增加到 83% 时, $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 击穿电压的变化.

为了验证提出的介质阻挡放电中离子能量理论计算模型的合理性, 需要对离子能量进行测量, 由于碳氢离子污染离子能量分析器, 我们直接测量了 H_2 气介质阻挡放电中离子的能量, 所用设备是英国 Hiden 分析公司生产的 EPIC510 型能量分析器. H_2 介质阻挡放电的参数为电源频率 14.4kHz, 放电空间 2mm, 保持电源电压 14kV 不变, 气压分别取 266, 332, 400, 465Pa.

3. 实验结果

图 2 是 CH_4 介质阻挡放电制备的 DLC 膜硬度与 pd 值的关系. pd 值由 $1.862 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$ 降低至 $5.98 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{mm}$, 膜硬度由 2.1GPa 缓慢增加到 5.6GPa, 当 pd 值进一步降低至 266Pa·mm 时, 膜硬度快速增加到 17.6GPa. 图 3 是 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 介质阻挡放电制备的 DLC 膜硬度随 Ar 气在 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 中所占体积百分比 R_{Ar} 的变化关系. 当 R_{Ar} 由 0 增加到 67% 时, 膜硬度由 12.5GPa 增加到最大值 18.8GPa, Ar 的体积百分比进一步增加, 膜硬度开始降低, 当 R_{Ar} 增加到 83% 时, 膜硬度降低到 12GPa. 图 4 是沉积速率随 R_{Ar} 的变化. 随 R_{Ar} 增加, 沉积速率降低, Ar 的体积百分比超过 67% 时, 沉积速率以更大的斜率降低.

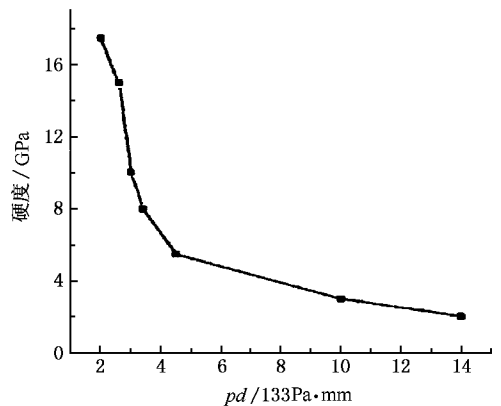
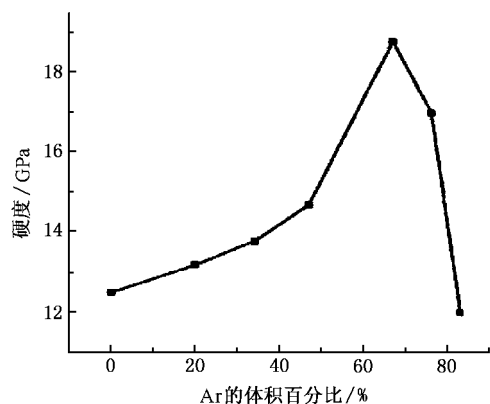
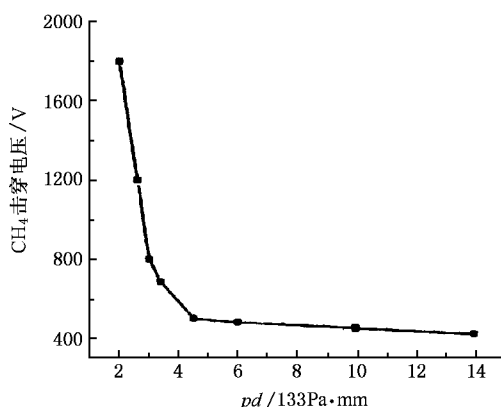
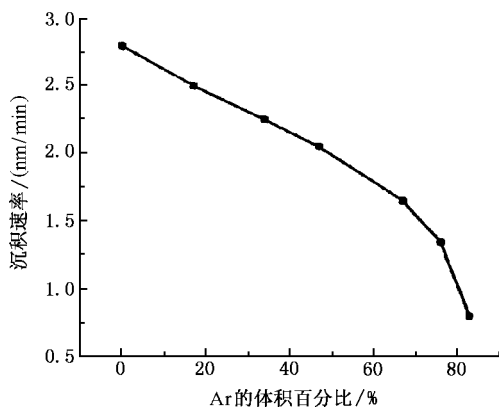
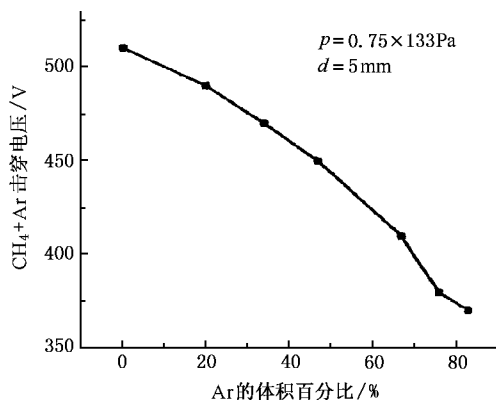


图 2 CH_4/DBD 制备 DLC 膜硬度与 pd 值的关系

图 5 是 CH_4 的击穿电压 V_{BD} 随 pd 值变化的关系. 随着 pd 值的减小, 气体的击穿电压增加, 这意味着在距离不变的条件下, 介质阻挡放电的空间电场增加. 图 6 是在 $p = 100 \text{ Pa}$, $d = 5 \text{ mm}$ 时, $\text{CH}_4 + \text{Ar}$

放电空间的电场与气体的击穿电压有关, 为此

图3 CH₄ + Ar DBD 制备 DLC 膜硬度与 Ar 体积百分比的关系图5 CH₄ 气体击穿电压与 pd 值的关系图4 CH₄ + Ar DBD 制备 DLC 膜生长速率与 Ar 体积百分比的关系图6 CH₄ + Ar 击穿电压与 Ar 体积百分比的关系

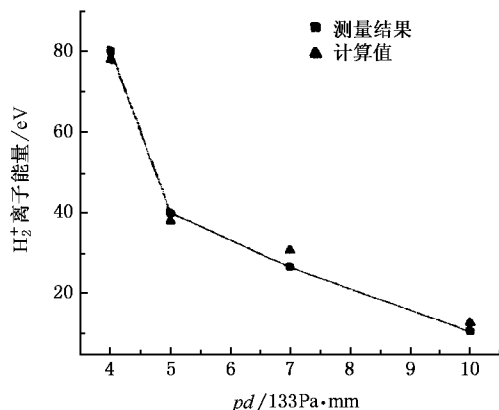
的击穿电压随 R_{Ar} 的变化关系,随 R_{Ar} 由 0 增加到 83%,CH₄ + Ar 击穿电压由 520V 降低至 330V.

图 7 中实线上的点是 H₂ 气介质阻挡放电中离子能量的测量结果.利用离子能量分析器分两步对离子能量进行测定:1)改变拒斥电位 E 的大小,收集所有能量大于拒斥电位 E 的离子流 I ,得到 $I-E$ 曲线 2)将 $I-E$ 曲线对 E 微分,得到离子能量分布函数,取其峰值为离子的能量.图中三角形点是理论计算的结果.

4. 理论分析及实验结果的讨论

4.1. 低气压介质阻挡放电中离子能量分析的理论基础

较低气压下,介质阻挡放电击穿后,放电空间中的压降维持在一个平均电压 V_D 处^[17],放电空间电

图7 H₂DBD 中 H₂⁺ 能量与 pd 值的关系

场 E 可表示为

$$E = \frac{V_D}{d}, \quad (1)$$

其中 d 是气体间隙的大小, V_D 一般取气体的击穿电压.

在几百帕下, 气体分子的密度约在 10^{18} cm^{-3} 量级, 其中离子运动的平均自由程小于 $0.5 \times 10^{-2} \text{ cm}$, 远小于放电空间的大小, 导致离子在注入衬底之前与气体分子进行频繁的碰撞, 因此离子在空间电场 E 作用下的定向运动速度 v_D 可表示为

$$v_D = \mu \cdot E, \quad (2)$$

其中 μ 是迁移率, 由离子与气体分子间的双体碰撞决定. 如果离子在电场方向的运动速度小于离子的热运动速度, 即折合电场 E/n (n 是气体分子的密度) 的值比较小, 则离子在同种气体中迁移的迁移率可表示为^[18]

$$\mu = \frac{e\bar{\lambda}}{2Mv}, \quad (3)$$

其中

$$\bar{\lambda} = 1/n\sigma, \quad (4)$$

$$v = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}}, \quad (5)$$

$\bar{\lambda}$ 是离子的平均自由程, v 是离子的平均热运动速度, σ 是碰撞截面, M 是离子质量, e 是单位电荷, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是离子的温度, 低场下认为离子的温度与气体的温度相同. 由(3)–(5)式可得

$$\mu = 0.31 \frac{e}{n} \left(\frac{1}{Mk_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma}. \quad (6)$$

随电场增加, E/n 增大, 离子的定向漂移速度将与热运动速度可比拟甚至更大, 理论分析表明此时离子的速度分布函数发生了变化, 与中性气体粒子有很大不同. 双温模型仍简单地用 Maxwell 分布来描述离子的速度分布, 但是认为离子的温度高于中性粒子, 用一个有效温度 T_{eff} 表示, 给出迁移率表达式^[14]

$$\mu = 0.375 \frac{e}{n} \left(\frac{\pi}{Mk_B T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1 + \alpha}{\sigma}, \quad (7)$$

其中

$$\frac{3}{2} k_B T_{\text{eff}} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2} M v_D^2 (1 + \beta), \quad (8)$$

v_D 是离子在电场方向的定向漂移速度, α , β 是修正因子.

郎之万根据严格的气体运动论, 分析推导出低 E/n 下离子在其他气体中的迁移率为^[15]

$$\mu = 0.47 \frac{e}{n} \left(\frac{1}{Mk_B T} \right)^{1/2} \left(\frac{M + M_\alpha}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma}, \quad (9)$$

M_α 是分子的质量. 这就是朗之万方程.

根据双温模型, 可以类比得到高折合电场强度 E/n 下朗之万方程

$$\mu = 0.47 \frac{e}{n} \left(\frac{\pi}{Mk_B T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \left(\frac{M + M_\alpha}{M} \right)^{1/2} \frac{1 + \alpha}{\sigma}, \quad (10)$$

其中离子有效温度的表达式同(8)式.

另外离子在混合气体中的迁移率表示为^[16]

$$\frac{1}{\mu} = \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{\mu_i}, \quad (11)$$

μ_i 和 f_i 分别表示离子在第 j 种气体中的迁移率及第 i 种气体在混合气体中的比例, 称为布兰克(Blanc)法则.

离子的迁移率确定以后, 动能 W 可表示为

$$W = \frac{1}{2} M (\mu E)^2. \quad (12)$$

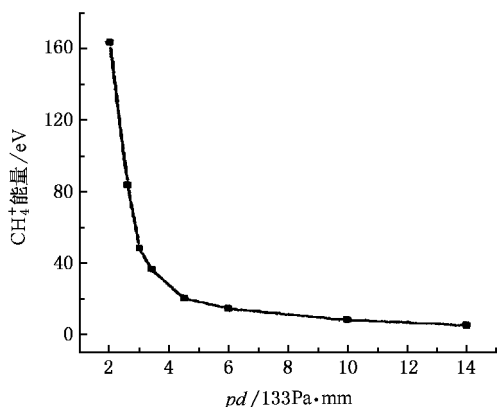
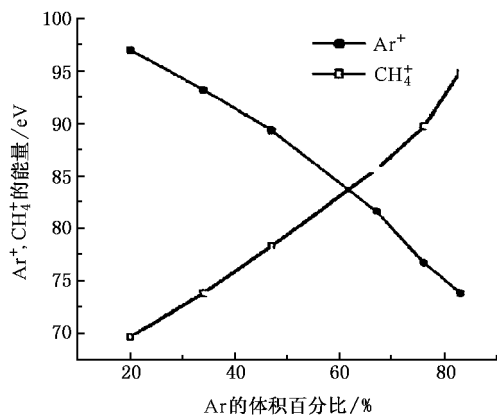
对于离子在同种气体中的扩散, 由(3)式可知离子迁移率反比于气体分子密度 n , 而 $n = p/k_B T$, p 是气压, 所以 $\mu \propto 1/p$, 再由(1)(2)(12)式即可得出离子定向运动的能量正比于 $(V_D/pd)^2$ 的结论. 根据帕邢定律, V_D 是由 pd 决定的, 也就是说在介质阻挡放电等离子体中离子的动能依赖于 pd 的取值. 由于介质阻挡放电中离子定向运动能量大于热运动能量, 所以利用(7)(8)式对 H_2 介质阻挡放电的离子能量进行理论计算, 结果以三角形标示在图7中, 理论计算与实验测量结果之间的最大误差为 16%, 这说明上述理论模型能很好地给出介质阻挡放电中离子能量的大小.

4.2. 纯 CH_4 DBD 中 CH_4^+ 能量计算及对沉积膜特性的影响

等离子体中 CH_4 在高能电子轰击下主要电离产物是 CH_4^+ , CH_3^+ , 两者的电离截面非常接近, 远大于其他 CH_n^+ 的电离截面^[19], 因此主要计算了 CH_4^+ 的能量. 根据测量的 CH_4 击穿电压, 很容易地估算出室温下 CH_4^+ 的热运动动能远小于定向运动的动能, 因此利用(7)式和(8)式计算不同 pd 值下的 CH_4^+ 定向运动动能, 如图8所示. 对比图8与图2, 可以看到当 pd 值由 $1.862 \times 10^3 \text{ Pa mm}$ 降低至 $5.98 \times 10^2 \text{ Pa mm}$ 时, 离子能量由 5.4eV 缓慢增加到 20.2eV, 而膜硬度由 2.1GPa 增加到 5.6GPa; 当 pd 值进一步降低到 $2.66 \times 10^2 \text{ Pa mm}$, 离子能量增加到 163eV, 膜硬度达到 17.6GPa. 说明在此实验条件下 DLC 膜硬度是由离子能量的大小决定的.

4.3. $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 介质阻挡放电中 CH_4^+ , Ar^+ 能量

保持 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 总压强 100Pa 不变, 放电间距 d

图 8 CH₄ 介质阻挡放电中 CH₄⁺ 能量与 pd 值的关系图 9 CH₄ + Ar 介质阻挡放电中 CH₄⁺, Ar⁺ 能量与 Ar 体积百分比的关系

$= 5\text{mm}$ 则 CH₄, Ar 的分压随 Ar 的体积百分比 R_{Ar} 而变化,要分别计算离子在 CH₄ 气和 Ar 气中的迁移率,然后利用布兰克法则给出离子在混合气体中的迁移率.理论计算得出 CH₄⁺, Ar⁺ 能量随 R_{Ar} 的变化如图 9 所示.对比图 9 与图 3,可以看到随着 R_{Ar} 由 20% 增加到 83%, CH₄⁺ 的能量由 69eV 增加到 92eV,

Ar⁺ 的能量由 93eV 降低到 72eV,而膜硬度变化是先从 12.5GPa 开始增加,在 R_{Ar} 为 67% 时达到最大值 18.8GPa,而后随 R_{Ar} 进一步增加,膜的硬度开始降低.当 Ar 体积百分比达到 83% 时,膜硬度降低到 12GPa. CH₄⁺ 能量的增加,解释了膜硬度的增加.由于 Ar⁺ 有较强的刻蚀作用,当其含量较低时,有助于提高膜的硬度,当其含量超过 67% 时,尽管其能量降低,但是 Ar⁺ 轰击生长薄膜表面产生的热效应导致了膜的石墨化,使膜硬度降低.沉积速率在 R_{Ar} 超过 67% 时显著降低也说明了 Ar⁺ 轰击作用增强,如图 4 所示.

5. 结 论

由于几百帕量级气压介质阻挡放电中离子的平均自由程远小于放电空间,离子在外加电场方向的定向运动速度由离子与气体分子间的双体碰撞决定,用迁移率来描述.利用较高折合电场强度下离子、分子速度分布的双温模型,离子在其他气体中运动时遵守的朗之万方程及离子在混合气体中运动时遵守的布兰克法则,对迁移率进行分析,得到定向运动离子能量的大小.结果表明,随 pd 值的减小,离子能量增加,对 CH₄ 介质阻挡放电来说,当 pd 值减小到 $2.66 \times 10^2 \text{ Pa mm}$ 时,离子能量可达 163eV,相应条件下制备类金刚石膜的硬度达到 17.6GPa.随气体中 Ar 气体体积百分比的提高,CH₄⁺ 离子能量增加,膜的硬度提高,但是由于 Ar 离子有较强的刻蚀作用,当 Ar 的体积百分比超过 67% 时,Ar⁺ 轰击使膜的沉积速率大幅下降,同时轰击产生的热效应导致石墨化,使膜的硬度降低.为验证离子能量理论计算模型的合理性,对 H₂ 介质阻挡放电中的离子能量进行了验证测量,理论分析与实验测量结果比较一致.

- [1] Kigecksgtz U, Eliasson B, Egli W 1997 *Jphy.* IV (France) C 4 47
 [2] Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T, Okazaki S 1987 *International Symposium on Plasma Chemistry* (in Tokyo, Japan) 1844
 [3] Massines F, Rabehi A, Decomps P, Ben Gadri P, Segur P, Mayoux C 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2950
 [4] Ben Gadri R, Roth J R, Montie T C 2000 *Surface and Coatings Technology* **131** 528
 [5] Wang Y H, Wang D Zh 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1295 (in Chinese)

- [王艳辉、王德真 2005 物理学报 **54** 1295]
 [6] Wagner H E, Brandenburg R 2003 *Vacuum* **71** 417
 [7] Beldur Eliasson 1991 *IEEE transactions on plasma science* **19** 309
 [8] Liu D. P., Yu S. J., Liu Y. H and Ma T. C 2002 *Thin Solid Films* **414** 163
 [9] Jacob W 1998 *Thin Solid Films* **326** 1
 [10] Wang Y X, Guo Z, He H P 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 256 (in Chinese) [王玉霞、郭震、何海平 2001 物理学报 **50** 256]

- [11] McKenzie D R , Muller D , Pailthorpe B A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 773
- [12] Lifshitz Y , Kasi S R , Rabalais J W 1990 *Phys. Rev.* **41** 10468
- [13] Mantzaris N V , Gogolides E. , Boudouvis A G , hallabi A R , Turban G 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 3718
- [14] Ong P P , Hogan M J 1991 *J. Phys. B* **24** 633
- [15] Xu X J , Zhe D C 1996 *Gas Discharge Physics* (Fudan University Press) p35 [in Chinese] 徐学基、诸定昌 1996 气体放电物理 (复旦大学出版社)第 35 页]
- [16] Zdenek Z , Pavel K , Jan W 2003 *Chem. Phys. Lett.* **368** 532
- [17] Massines F , Segur P , Gherardi N , Hamphan C K 2003 *Surf. Coat. Technol.* **173-174** 8
- [18] Komuna M [Author] , Zhang G H [Translator] 1994 *Plasma and Film Deposition* (National Defence Press) [[日] 小沼光晴、张光华编译 1994 等离子体与成膜基础 国防工业出版社]
- [19] Chatham H , Hills D , Robertson R , Gallagher A 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 1770

Deposition of diamond-like carbon and analysis of ion energy in CH₄ or CH₄ + Ar dielectric barrier discharge plasma *

Liu Yan-Hong^{1)†} Zhang Jia-Liang¹⁾ Wang Wei-Guo²⁾ Li Jian¹⁾ Liu Dong-Ping¹⁾ Ma Teng-Cai¹⁾

1 † State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Department of Physics , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

2 † Laboratory of Plasma Physics and Chemistry , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 2 June 2005 ; revised manuscript received 5 August 2005)

Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films were deposited by dielectric barrier discharge (DBD) from CH₄ or CH₄ + Ar at pressure of several hundred Pa . The dependence of the film hardness on the product of p and d (p is the gas pressure and the d is the discharge space) and Ar volume concentration (R_{Ar}) was investigated experimentally . The kinetic energies of CH₄⁺ and Ar⁺ ions were analyzed theoretically based on the two-temperature model for high reduced field E/n (the ratio of electric field strength to the gas number density) , in which ions were assigned a temperature much higher than the gas temperature , on the Langevin equation in other gas and on the Blanc law in mixed gases . The results showed that , 1) for CH₄ DBD , when decreasing pd from 1.862×10^3 Pa mm to 2.66×10^2 Pa mm , the kinetic energy of CH₄⁺ increases from 5.4 to 163eV , while the hardness of deposited DLC films increases from 2.1 to 17.6 GPa . 2) For CH₄+ Ar DBD , when increasing Ar volume concentration from 20% to 83% , the kinetic energy of CH₄⁺ increases from 69 to 92eV , whereas the kinetic energy of Ar⁺ decreases from 93 to 72eV . The increase of film hardness with increasing Ar volume concentration up to 67% can be attributed to the increase of CH₄⁺ kinetic energy . However , the impinging of energetic Ar⁺ on the film surface reduces the film hardness owing to graphitization . For verification of the theoretical model on ion energy analysis , the kinetic energy of ions in H₂ DBD were measured and compared with that from theoretical analysis .

Keywords : ion energy , dielectric barrier discharge , diamond-like carbon films

PACC : 7750 , 6180J , 6855

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50002002)

† E-mail : dbd01@dlut.edu.cn