

脉冲偏压电弧离子镀 CN_x 薄膜研究*

李红凯 林国强† 董 闯

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116085)

(2008 年 1 月 2 日收到, 2008 年 2 月 23 日收到修改稿)

用脉冲偏压电弧离子镀通过控制不同的氮流量在(100)单晶 Si 基片上制备了不同成分的 CN_x 薄膜. 用光学显微镜, XPS, XRD, 激光 Raman 和 Nanoindenter 等方法研究了薄膜的形貌、成分、结构和性能. 结果表明, 薄膜表面平整致密, 氮含量随着氮流量的降低而降低, 结构为非晶且为类金刚石薄膜. 随着氮含量从 18.9% 降低到 5.3% (摩尔百分比, 全文同), 薄膜的硬度和弹性模量单调增加而且增幅较大, 其中硬度从 15.0 GPa 成倍增加到 30.0 GPa. 通过氮流量的调整能够敏感地改变薄膜中的 sp^3 键的含量, 是 CN_x 薄膜的硬度和弹性模量获得大幅度调整的本质原因.

关键词: CN_x 薄膜, 脉冲偏压, 电弧离子镀, 硬度

PACC: 8115J, 6855, 7830

1. 引 言

1989 年, Liu 和 Cohen^[1] 根据第一性原理赝势能带理论的计算结果从理论上预言了 $\beta-C_3N_4$ 的存在, 并且通过计算认为其硬度可能超过金刚石, 甚至从热力学的角度考虑可以人工合成 $\beta-C_3N_4$, 从而激起了人们开发制备这一薄膜的广泛热情. 虽然 C_3N_4 晶体至今尚未合成, 但对于非晶 CN_x 薄膜的研究已取得了显著进展.

CN_x 薄膜具有许多优异的性能, 如高的硬度、热导率、光透过率以及化学稳定性和低的摩擦系数、良好的生物相容性等^[2,3], 在机械、电子、光学、医学等领域已得到了广泛的研究与应用. 非晶 CN_x 薄膜与类金刚石(DLC)薄膜相比, 由于 N 的加入不但降低了内应力而且还提高了石墨化温度, 因此有取代 DLC 薄膜的趋势, 近年来尤其为人们所重视.

制备 CN_x 薄膜的方法有很多种^[4], 各种制备方法对薄膜的成分、结构和性能影响很大, 其中电弧离子镀(arc ion plating, AIP) 由于拥有最高的离化率(70%—90%), 在沉积速率、膜基结合、镀膜均匀性和质量控制上具有明显的优势^[5], 而脉冲偏压电弧离子镀(pulsed bias arc ion plating, PBAIP) 又由于把偏压改为了脉冲形式, 可以进一步降低沉积温度、降低

薄膜内应力、提高薄膜质量^[6].

在非晶 CN_x 薄膜中, C 原子和 N 原子的结合状态是多种多样的, 但通常都是以 sp^3 , sp^2 和 sp^1 型的 C—N 键结合的形式存在^[7]. CN_x 薄膜中 N 的含量非常重要, 因为它代表着 N—C 相互作用中 N 的参与量, 而且与薄膜的力学、物理和化学等性能密切相关, 因此最近也有专门针对不同成分的 CN_x 薄膜的研究报道^[8-11], 但是由于所采用的制备方法不同, 所得结论也有较大差别. 主要的原因在于一般都采用在不同氮气压力下制备不同氮含量的 CN_x 薄膜, 由于不同工作气压下离子的平均自由程有较大差别, 因而离子能量也有较大差别, 所以影响 CN_x 薄膜结构与性能的因素不但与氮含量有关, 还与离子的能量有关.

本文采用脉冲偏压电弧离子镀方法, 在一致的脉冲偏压和恒定的工作气压下通过调整氮流量制备不同成分的 CN_x 薄膜, 主要研究薄膜的成分变化给其结构以及性能带来的影响.

2. 实验方法

薄膜的制备在 DHSP-700 型电弧离子镀设备上, 进行, 其结构如图 1 所示. 设备的主要特点是在弧源

* 国家高技术研究发展计划(863)批准号 2006AA03Z521 和 2007AA03Z221 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gqilin@dlut.edu.cn

结构中采用了两级线圈电磁场,第一级磁场起到弧斑约束作用,以使电弧的燃烧稳定而连续,第二级磁场起到增强过滤作用,以均匀输运等离子体,同时还抑制电弧离子镀特有的大颗粒对薄膜的污染。

基片选择为(100)单晶 Si 片,用无水乙醇经超声波清洗、烘干后放入真空室。阴极电弧靶材为高纯石墨,工作气体为氩,总的工作气压由复合压强计通过压电陶瓷阀控制。反应气体为氮,氮的送入由质量流量计来完成。复合压强计能够保证在送入不同剂量的氮气时仍然保持总工作气压的恒定。当设备真

空度达到 5.0×10^{-3} Pa 时,通入氩并用高的脉冲偏压引发辉光等离子体对试样表面进行离子轰击清洗,以去除试样表面吸附的杂质与气体。此后通过控制不同的氮流量(5,10,18,25,50,100 cm^3/min)制备 6 组不同成分的 CN_x 薄膜,薄膜制备过程中真空室总气压控制在 0.5 Pa,基片台施加脉冲负偏压幅值为 -300 V,频率为 20 kHz,占空比为 20%,薄膜沉积时间为 30 min。沉积后的薄膜用 TalysurfCL12000 型纳米轮廓仪测量薄膜厚度,测量结果表明薄膜厚度在 350—400 nm 之间。

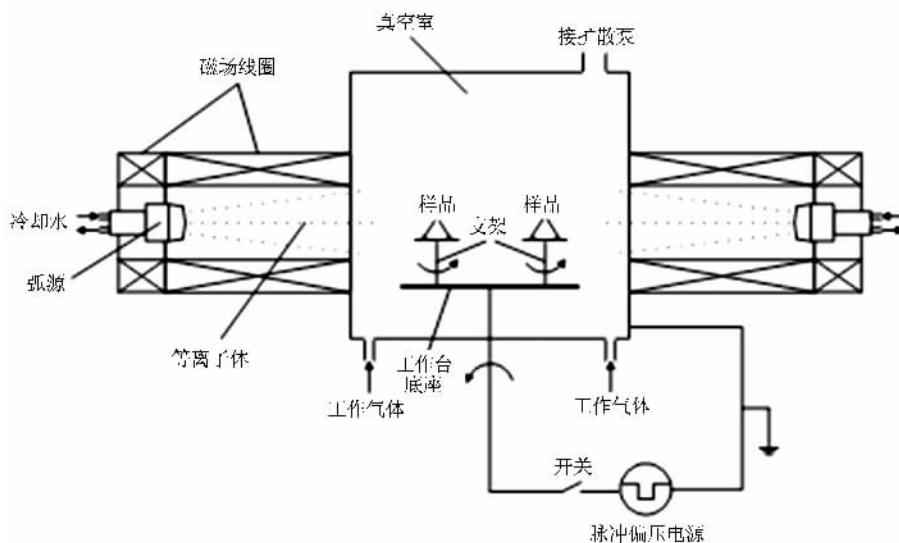


图 1 脉冲偏压电弧离子镀设备结构示意图

用 LEICAMEF4A 型金相显微镜观察薄膜表面的大颗粒与缺陷。用日本岛津公司生产的 XRD-6000X 射线衍射仪分析薄膜结构,采用 $CuK\alpha$ 辐射,波长为 0.154 nm,管压为 40 kV,管流为 30 mA。用 INVIA 型拉曼光谱仪(Raman)对薄膜进行拉曼光谱分析,激光波长为 632.8 nm,功率为 35 mW。用 VGESCALABMK2 型 X 射线光电子能谱(XPS)测量薄膜成分,入射光源为 $AlK\alpha$ 线,能量为 1486.6 eV。用 MTS 公司生产的 Nanoindenter XP 纳米压痕仪测量薄膜的硬度与弹性模量,所用压头为 Berkovich 型金刚石压头。仪器可以精确控制和监测压头在材料中的压入和退出,能提供高分辨率的连续载荷和位移的测量,可直接从载荷—位移曲线中实时获得接触面积。本实验的测量方式采用连续刚度法(continuous stiffness measurement, CSM),即根据硬度与弹性模量随压入深度的变化曲线来计算薄膜的硬度与弹性模量,对平台区域的硬度与弹性模量数值取平均值,取

值深度小于薄膜厚度的 15%。每个样品测量 9 个矩阵点然后再取平均值。

3. 实验结果与讨论

3.1. 薄膜的成分

图 2 为氮含量为 12.1% 时薄膜 XPS 的 $C1s$ 与 $N1s$ 谱线。相对原子浓度用如下的近似公式来计算:

$$\frac{n_N}{n_C} = \frac{I_N}{I_C} \times \frac{\sigma_C}{\sigma_N} \times \frac{Ek_C^{0.5}}{Ek_N^{0.5}}, \quad (1)$$

式中, n 为表面原子数目, I 为 XPS 的峰强度,以峰面积计算, σ 为相对元素的相应能级的电离截面, $C1s = 1.00$, $N1s = 1.80$, Ek 为光电子动能, $Ek = h\nu - BE$ 。

图 3 为测得各组薄膜中的氮含量后,再与其流量相对应而得到的薄膜氮含量随氮流量的变化关系

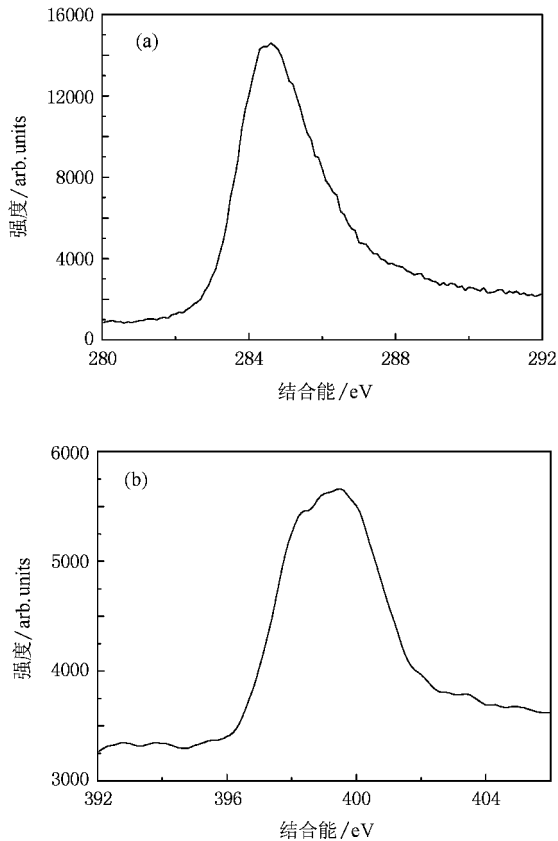


图 2 氮含量为 12.1% 薄膜的 Cl_{2s} (a) 与 Ni_{2s} (b) 芯电子结合能谱

曲线. 从图 3 可以看出, 薄膜成分中的氮含量随着氮流量的增加而增加, 但在氮流量低于 $18 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时氮含量为线性快速增加, $18 \text{ cm}^3/\text{min}$ 以后增加速度变得缓慢, 直到 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时氮含量出现饱和倾向.

在本实验中, 薄膜最高的氮含量为 18.9%, 与氮流量为最大时 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) 相对应; 最低的氮含量为 5.3%, 与氮流量为最小时 ($5 \text{ cm}^3/\text{min}$) 相对应. 所以上规律也可以从反向看成是薄膜中氮的含量随着氮流量的下降而下降.

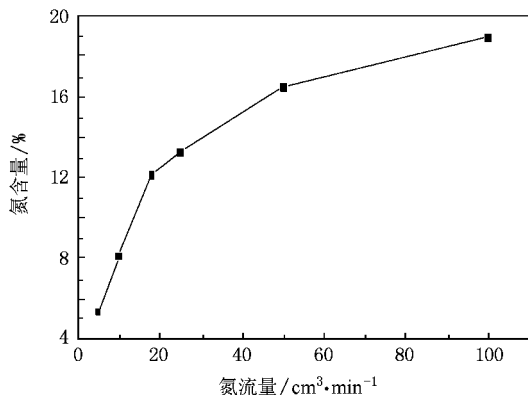


图 3 氮含量随氮流量变化曲线

3.2. 薄膜的 XRD 分析

图 4 为不同成分 CN_x 薄膜的 X 射线衍射图, 69° 附近的峰为 Si 的 (400) 晶面, 此外没有出现其他晶体衍射信息, 说明薄膜均为非晶态.

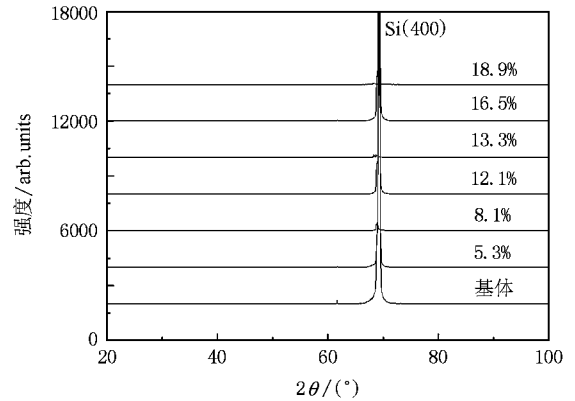


图 4 Si(100) 基片和不同成分薄膜的 X 射线衍射图

3.3. 薄膜的表面形貌

图 5 为两例 CN_x 薄膜的光学显微镜表面形貌, 其他薄膜与此两例形貌相仿. 由图可见所制备的薄膜均匀致密, 而且大颗粒数量较少. 这是由于本实验采用了增强磁过滤系统和脉冲偏压工艺, 有效地抑制了大颗粒的污染程度所致. 这种良好的表面质量是薄膜体现出本征结构与性能信息的前提条件.

3.4. 薄膜的 Raman 光谱分析

图 6 为不同成分 CN_x 薄膜的 Raman 光谱及其高斯拟合曲线. 由图可见, 所有薄膜的 Raman 光谱均在 $1100\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ 之间有一个不对称的宽峰, 这是典型的类金刚石薄膜的特征峰, 说明所制备的薄膜均为类金刚石薄膜. D 峰不明显或只呈现出一个微弱的肩峰, 这表明类金刚石膜是一种包含 sp^3 和 sp^2 键的结构, 膜的属性主要由两种键的比率决定^[12-15]. 利用 Gaussian 曲线分峰处理, Raman 光谱可拟合成两个特征峰的叠加, 即 1380 cm^{-1} 附近的 D 峰和 1560 cm^{-1} 附近的 G 峰. G 峰起源于对称性的 E_{2g} 模式, D 峰起源于 A_{1g} 模式 (它是碳无序性的衡量尺度). 一般认为 G 峰对应着膜内层片 sp^2 团簇结构, 由 sp^2 键伸长振动造成. G 峰与环状和链状 sp^2 键的 C 原子振动相关, 而 D 峰只与环状 sp^2 的 C 原子振动相关, 因此 D 峰越强表示环状键合的 sp^2 团簇尺寸越大. 类金刚石膜 G 峰的峰位与 sp^2 团簇的

尺寸有关, G 峰的半高宽与 sp^2 团簇的尺寸, sp^2 团簇的尺寸分布以及膜中的内应力有关^[16-18].

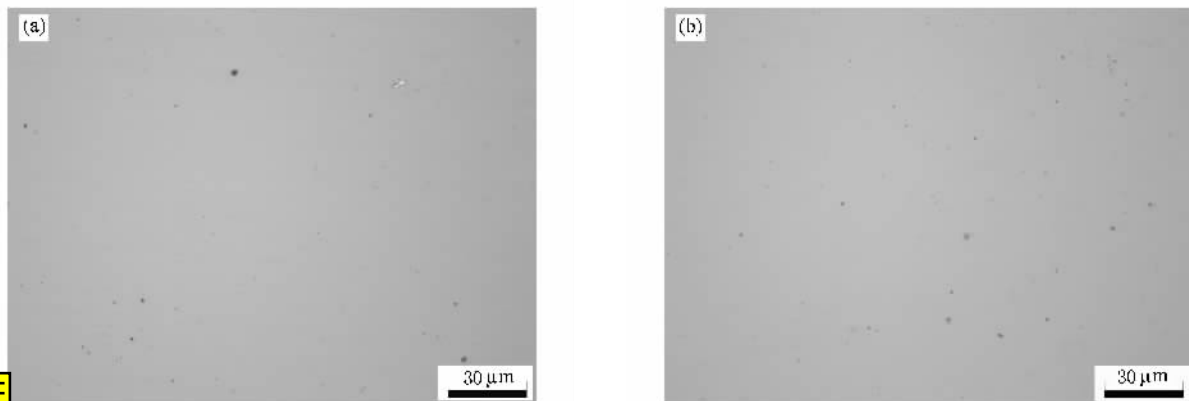


图 5 沉积态薄膜表面形貌 (a) 8.1% N (b) 16.5% N

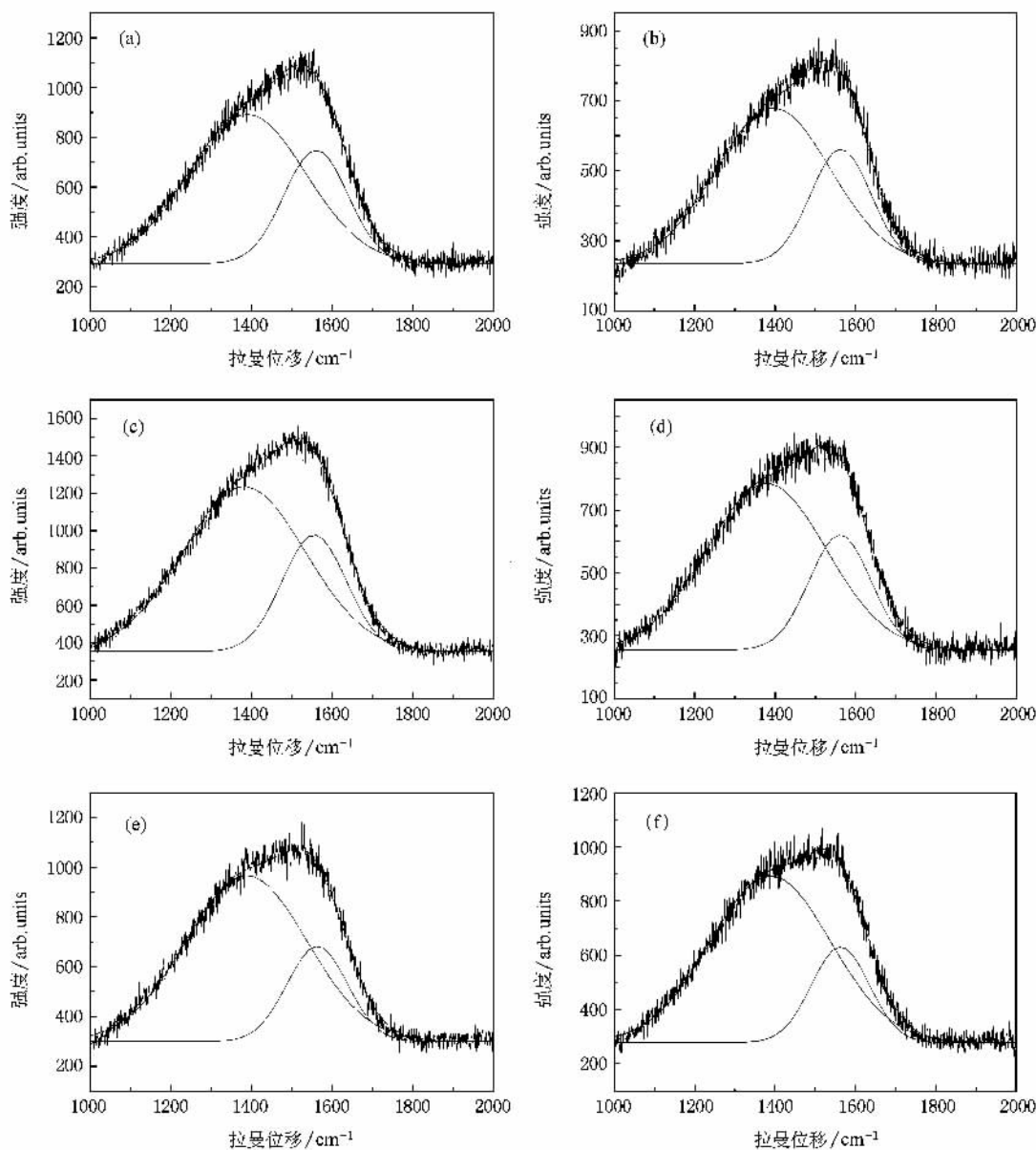


图 6 不同氮含量薄膜的 Raman 光谱及 Gaussian 拟合曲线 (a) 5.3% (b) 8.1% (c) 12.1% (d) 13.3% (e) 16.5% (f) 18.9%

类金刚石薄膜中 sp^3 键的含量对薄膜的机械性能至关重要. 一般认为, Raman 谱中 D 峰与 G 峰面积的积分强度之比 I_D/I_G 越小, 膜中 sp^3 键含量就越高. 表 1 给出了不同氮含量 CN_x 薄膜的 Raman 光谱 Gaussian 拟合结果. 由表 1 可见, 随着氮含量的增

表 1 不同氮含量 CN_x 薄膜的 Raman 光谱 Gaussian 拟合结果

编号	氮含量/%	D 峰位/ cm^{-1}	D 峰半高宽/ cm^{-1}	G 峰位/ cm^{-1}	G 峰半高宽/ cm^{-1}	I_D/I_G
1	5.3	1388.6	291.05	1560.0	158.77	2.42
2	8.1	1395.7	284.38	1563.3	150.60	2.57
3	12.1	1381.2	302.98	1555.2	159.07	2.69
4	13.3	1379.1	295.96	1561.2	152.92	2.80
5	16.5	1387.1	299.50	1562.5	149.78	3.49
6	18.9	1388.4	299.35	1562.6	143.70	3.63

在类金刚石薄膜中加入 N 原子影响 sp^3 键的形成, 这是由于 N 原子的加入可以降低 sp^3 键合的 C 原子向 sp^2 键合转化的能量势垒^[19], 其本质原因大致有两个方面: 由于 N 原子的配位数为 3, sp^3 键结构中的 C 原子配位数为 4, N 与无定型碳网络中的 C 原子的结合减少了无定型碳网络中配位 C 原子, 配位原子数量的减少以及局域碳原子密度的降低导致了无定型碳网络中 sp^3 键向 sp^2 键弛豫, 从而使薄膜中 sp^2 键含量增加; 其次还由于 N 原子的电负性 (3.0) 大于 C 原子 (2.5), 因此 C-N 原子间的电子云分布更趋向于 N 原子, 从而使 C—C 键变弱, 则 4 配位结构 (sp^3) 稳定性降低, 也会使 sp^3 键的含量降低, sp^2 键的含量增加^[20].

3.5. 薄膜的纳米硬度与弹性模量

图 7 为氮含量为 12.1% 的薄膜的硬度与弹性模量随压入深度变化关系曲线. 图 8 为薄膜的硬度与弹性模量随氮含量的变化关系. 由图可见, 反向看随着氮含量的减少薄膜的硬度与弹性模量都呈上升趋势, 在氮含量从 18.9% 少量减少到 16.5% 时, 硬度与弹性模量增加迅速, 但此后随着氮含量的降低它们上升速度趋于缓慢. 但总体上随着氮含量从 18.9% 减少到 5.3%, 硬度与弹性模量均提高而且提高范围非常大, 其中硬度从 15.0 GPa 提高到 30.0 GPa, 即提高幅度为 2 倍, 而弹性模量从 130.0 GPa 提高到 230.0 GPa, 即提高幅度近 1.8 倍.

材料的硬度反映了材料抵抗局部压力产生宏观塑性变形的能力, 材料的弹性模量取决于原子间作用力, 也受原子间距离的影响, 是表征材料中原子间

加 D 峰和 G 峰的相对强度比 (I_D/I_G) 值从 2.42 逐渐增大到 3.63, 表明随着氮含量增加薄膜中 sp^3 键含量下降, 在薄膜中出现了由 sp^3 型 C 向 sp^2 型 C 的明显转变, 这个转变过程将形成大量的石墨畴, 以至在膜中出现大量的 sp^2 型 C 簇, 导致膜的石墨化.

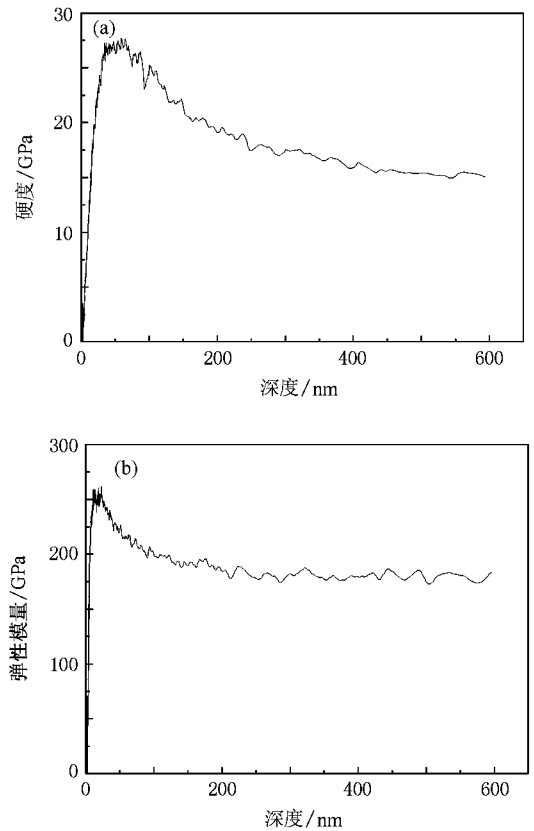


图 7 薄膜硬度 (a) 与弹性模量 (b) 随压入深度变化曲线

结合力强弱的物理量, 代表着使原子离开平衡位置的难易程度. 类金刚石薄膜中含有作用极强的 σ 键和较弱的 π 键, 对于 sp^3 态, 它的屈服过程主要是破坏作用极强的 σ 键过程; 对于 sp^2 态, 它的屈服首先是使作用较弱的 π 键断开, 材料沿垂直于 π 键方向 (平行于其他三个 σ 键所在的平面方向) 流变, 其次是破坏作用极强的 σ 键^[21]. 所以薄膜中 sp^3 键的含

量越多,屈服要破坏的 σ 键的数量越多,断键要消耗的能量越大,屈服应力越大,表现为薄膜的硬度和弹性模量越高。

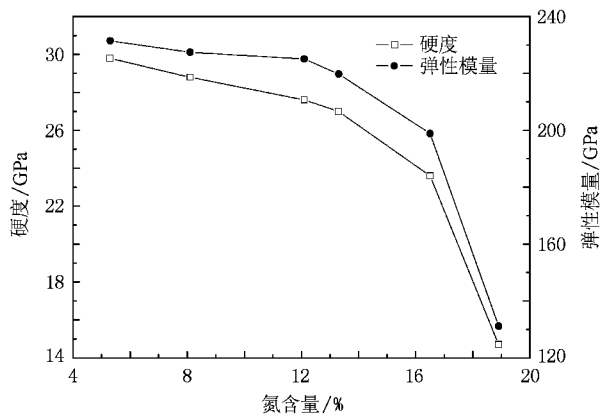


图 8 不同氮含量下 CN_x 薄膜的硬度与弹性模量

在本实验中, Raman 谱分析结果(表 1)表明随着氮含量的减少 I_D/I_G 比值降低, I_D/I_G 比值的降低本质上代表着 sp^3 键的含量增加,所以薄膜的硬度和弹性模量随着氮含量的降低而增加。结合前面的成分测试结果(图 3)可知,薄膜的成分变化来自于薄膜制备时氮气流量的变化,所以本实验总的规律为:氮流量的增加 \rightarrow CN_x 薄膜的氮含量增加 \rightarrow I_D/I_G 的比例增加 \rightarrow sp^3 键含量的降低 \rightarrow 薄膜的硬度与弹性模量降低(反向提高)。

由于实验所采用的工作气压和脉冲偏压在各组实验中均相同,也就是保证了离子的沉积能量均相同,因此可以肯定由氮气流量的改变而改变了薄膜中 sp^3 键的含量,是带来薄膜硬度与弹性模量变化的本质原因。

此外,本实验的 CN_x 薄膜还表现出硬度与弹性模量大成倍可调的特性。这与脉冲偏压电弧离子镀的工艺特点密切相关:由高的离化率(70%—80%)带来的高密度(10^{12} cm^{-3} 量级)等离子体在脉冲偏压的作用下,既保证了反应的活性又保证了离子的密度和能量,从而保证了参数控制的敏感性与薄膜的沉积质量,为薄膜充分表现出 C—N 相互作用本征性质提供了条件。薄膜的硬度和弹性模量在很宽的范围内可以连续调整,对解决大多数具有不同的物理性能的基体材料与类金刚石薄膜的界面友好问题,具有现实的工艺指导意义。我们可以根据基体材料的硬度和模量来选择氮气流量,从而调整薄膜成分使其物理性能与基体材料一致,最大限度地降低由膜/基不同的物理性能所带来的宏观应力。

4. 结 论

1. 用脉冲偏压电弧离子镀在一致的脉冲偏压和恒定工作气压下,通过改变氮气的流量制备出一系列不同成分的 CN_x 薄膜,薄膜表面平整、致密,结构为非晶状态且呈现出典型的类金刚石薄膜特征。
2. 随着氮气流量的降低, CN_x 薄膜中的氮含量降低, Raman 光谱中的 I_D/I_G 比值降低, sp^3 键的含量增加,从而导致薄膜硬度与弹性模量提高。
3. 在脉冲偏压电弧离子镀条件下,仅通过氮气流量的控制可以使 CN_x 薄膜的硬度与弹性模量大成倍可调,为不同性能的基体材料在沉积类金刚石薄膜时解决界面友好问题,可提供一种重要的工艺参考。

[1] Liu A Y , Cohen M L 1989 *Science* **245** 841
 [2] Widlow I , Chung Y W 2002 *Int. Mater. Rev.* **47** 153
 [3] Wang E G 1997 *Prog. Mater. Sci.* **41** 241
 [4] Muhl S , Méndez J M 1999 *Diamond Relat. Mater.* **8** 1809
 [5] Martin P J , Bendavid A 2001 *Thin Solid Films* **394** 1
 [6] Lin G Q , Zhao Y H , Guo H M , Wang D Z , Dong C , Huang R F , Wen L S 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1218
 [7] Rodil S E , Muhl S 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1521
 [8] Zhou Z M , Xia L F 2003 *Surf. Coat. Technol.* **172** 102
 [9] Hammer P , Victoria N M , Alvarez F 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2277
 [10] Tian X M , Adhikari S , Adhikary S , Uchida H , Umeno M , Soga T , Jimbo T 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1839

[11] Shi J R 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 033505-1
 [12] Liao M Y , Qin F G , Chai C L , Liu Z K , Yang S Y , Yao Z Y , Wang Z G 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1324 (in Chinese) [廖梅勇、秦复光、柴春林、刘志凯、杨少延、姚振钰、王占国 2001 物理学报 **50** 1324]
 [13] Yang W B , Fan S H , Zhang G L , Ma P N , Zhang S Z , Du J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4944 (in Chinese) [杨武保、范松华、张谷令、马培宁、张守忠、杜健 2005 物理学报 **54** 4944]
 [14] Li H X , Xu T , Chen J M , Zhou H D , Liu H W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1885 (in Chinese) [李红轩、徐洮、陈建敏、周惠娣、刘惠文 2005 物理学报 **54** 1885]
 [15] Ferrari A C 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1053
 [16] 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]
- [17] Li L H , Zhang H Q , Cui X M , Zhang Y H , Xia L F , Ma X X , Sun Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1549 [in Chinese] [李刘合、张海泉、崔旭明、张彦华、夏立芳、马欣新、孙 跃 2001 物理学报 **50** 1549]
- [18] Hainsworth S V , Uhure N J 2007 *Int. Mater. Rev.* **52** 153
- [19] Zhang X W , Ke N , Cheung W Y , Wong S P 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 1
- [20] Bai H L , Jiang E Y , Wu P , Wang Y , Wang C D 1999 *Acta Metall. Sin.* **35** 762 [in Chinese] [白海力、姜恩永、吴 萍、王 怡、王存达 1999 金属学报 **35** 762]
- [21] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng. R* **37** 129

Investigation on CN_x films deposited by pulsed bias arc ion plating *

Li Hong-Kai Lin Guo-Qiang[†] Dong Chuang

(State Key Laboratory for Material Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Dalian University of Technology , Dalian 116085 , China)

(Received 2 January 2008 ; revised manuscript received 23 February 2008)

Abstract

The CN_x films with different nitrogen contents were prepared on single crystal Si(100) substrate under different nitrogen flow rates by pulsed bias arc ion plating. The surface morphology, composition, structure and properties of CN_x films are investigated by optical microscope (OM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and Nano-indentation, respectively. The results show that the surface of the films is uniform, smooth and dense. The nitrogen content in the CN_x films decreases with the nitrogen flow rate decreasing. The results indicate that the deposited films are amorphous and have the typical characteristic of diamond-like carbon films. As the nitrogen content decreases from 18.9% to 5.3%, the hardness and elastic modulus of the films increase monotonically to a large extent, of which the hardness increases twice from 15.0 to 30.0 GPa. The sp^3 content in the CN_x films can be sensitively adjusted by controlling the nitrogen flow rate, leading to the changes of hardness and elastic modulus in large ranges.

Keywords : CN_x films , pulsed bias , arc ion plating , hardness

PACC : 8115J , 6855 , 7830

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2006AA03Z521 and 2007AA03Z221).

[†] Corresponding author. E-mail: jgqlin@dlut.edu.cn