

类金刚石薄膜的性质、应用及制备

梁 风 严学俭[†]

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(1998 年 5 月 11 日收到; 1998 年 7 月 10 日收到修改稿)

介绍了类金刚石薄膜的结构特征, 并详细讨论了采用物理化学气相沉积方法制备类金刚石薄膜过程中各相关参数之间的关系以及对薄膜结构和性质的影响。

PACC: 6140; 8115J

1 引 言

尽管经过长期的努力, 人们在制备金刚石薄膜方面已取得了较大的进展, 但是, 由于对制备条件的要求过于苛刻或者工艺技术上本身遇到了困难, 金刚石薄膜目前还很难达到广泛应用的水平, 大多只停留在实验室研究阶段. 有鉴于此, 人们开始寻求一种和金刚石膜有着类似性质的薄膜材料, 它应能在较宽的条件下大批量地生产, 从而降低成本, 以便推广而形成产业, 这就是类金刚石薄膜。

类金刚石薄膜尽管在许多方面略逊于金刚石薄膜, 较少引起研究者和公共媒体的注意, 但从经济意义上看, 它具有很大的研究价值. 作为有应用前景的高新技术产品, 我们在考虑性能的同时必须考虑其技术的复杂程度、制备成本以及由此产生的市场价格等问题. 类金刚石薄膜具有设备简单, 制备过程中不需要氢(因而十分安全), 沉积速率高等优点. 相比之下, 金刚石薄膜的制备过程中一般需要通入大量的氢, 因而设备复杂, 而且沉积速率太低. 因此, 类金刚石薄膜较之于金刚石薄膜具有高得多的性能价格比, 且在相当广泛的领域里可以代替金刚石薄膜, 这正是我们这项研究的意义所在。

类金刚石薄膜具有很多优良的力学、电学、光学、热学和声学等物理性质, 又有十分好的化学稳定性. 它具有极高的硬度和优异的抗磨损性能, 适于作切削刀具、轴承、齿轮及活塞等易磨损机件的镀层; 它的耐腐蚀(防酸、防碱)性能好, 可作为 TiN 仿金镀层的底层, 或者镀于塑料饰件上, 防止酸、碱及有机试剂的侵蚀; 它的热导率高, 约为铜的 6 倍, 热膨胀系数小, 具有优良的抗热冲击性能, 可用来制作大功率晶体管的散热镀层, 减少传统散热器的面积; 它在红外到紫外的波长范围内, 具有很高的透光率, 可镀在航天器或其他仪器的红外窗口上; 它还具有极高的电阻率和高掺杂性能, 可构成新型电子材料; 此外它在装饰工业及生命科学等领域都具有很好的应用前景。

[†] 通讯联系人.

2 类金刚石薄膜的结构

我们制备的类金刚石薄膜结构上属于无定形碳,无定形碳随着形成条件不同,结构也很不一样,但它们的共同特点是在空间结构上是长程无序的.在特定实验条件下,无定型碳中碳原子可能与另外一至四个碳原子以共价键结合,形成一种复杂结构,如图 1 所示.这种结构是由共价键在空间形成的三维交叉碳原子环网络,每个原子还因范德瓦尔斯力与较远的原子发生作用,类金刚石薄膜就是由这种结构的碳构成的薄膜^[1].膜中的化学键主要是 sp^3 键(金刚石键)和 sp^2 键(石墨键).一般认为, sp^3 键含量越高,膜层就越坚硬致密、电阻率就越高,在宏观性质上就更类似于金刚石,类金刚石因此得名.同时,由于在成膜过程中一般都须离子轰击,它具有十分重要的作用,所以这种膜也常被称为 i-C 膜^[2].据报道,良好的类金刚石薄膜中的 sp^3 键可达到 85%^[3],相应的质量密度可达到 $3.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

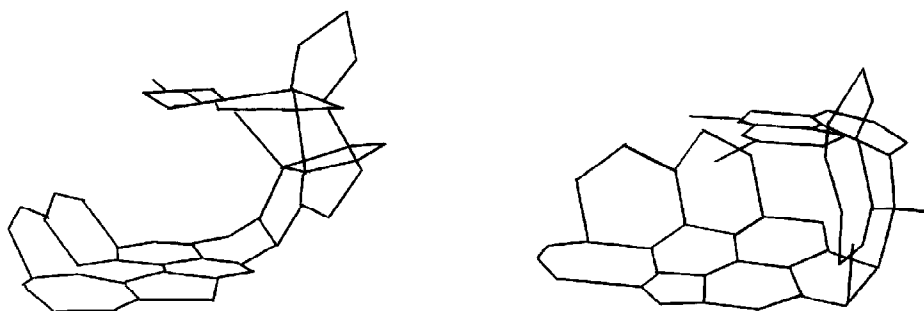


图 1 类金刚石结构示意图

3 类金刚石薄膜的制备

制备类金刚石薄膜可以采用多种方法,如溅射、物理气相沉积(PVD),化学气相沉积(CVD)及等离子体辅助沉积等,在此不一一介绍.仅就我们实验室采用的物理化学气相沉积(PCVD)法介绍如下.

3.1 实验装置

我们采用的实验装置如图 2 所示,它可以分成真空、供气和放电三部分,其工作过程在别处详述^[4].下面只简单介绍放电部分.

构成环形的灯丝使发射的电子在空间分布上比较均匀.阳极制成筛网的好处是电子的接收率比较高.衬底负高压加在作为基体支架的铜圆盘上,圆盘上固定待镀样品,铜圆盘用水冷却,防止基片温度过高.另一重要部件是屏蔽罩,它构成一个圆筒,处于浮置的电位,作用是束缚等离子体.

3.2 样品的预处理

样品依次经过酒精和丙酮的超声清洗, 每种试剂清洗若干分钟. 之后取出样品烘干, 固定在加衬底负高压的铜圆盘上, 然后进行氩离子轰击, 原则上, 为获得足够高的离子轰击能量, 在衬底上要加上数千伏的负高压. 对于我们采用的电极, 衬底离子流密度应在 0.30 mA/cm^2 以上. 轰击几分钟.

3.3 制备

我们的工作气体是甲烷(CH_4)和苯(C_6H_6). 典型的实验条件如表 1 所示.

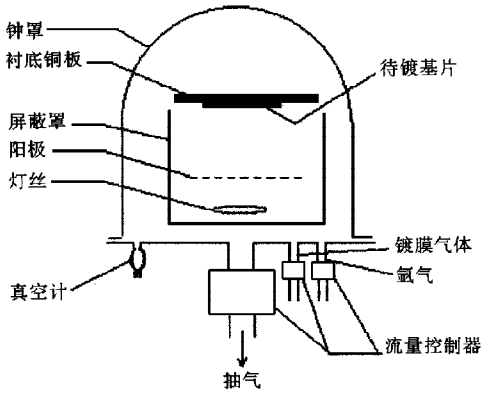


图 2 实验装置示意图

表 1

工作气压/ 10^{-1} Pa	灯丝电压/V	灯丝电流/A	阳极电压/V	阳极电流/A	衬底负高压/V	衬底电流/mA
1.0—3.0	4—6	30—40	40—100	0.2—0.5	800—1500	20—50

4 实验结果及讨论

4.1 类金刚石薄膜的结构和性能

我们制备的类金刚石薄膜外观呈黑色, 有金属光泽, 方块电阻率为 $10^9\text{—}10^{10}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 具有良好的绝缘性, 与其他研究小组的结果相一致^[5]. 利用电子能量损失谱(EELS)和拉曼(Raman)谱对之进行结构分析, 并对膜层进行硬度测试, 验证其实用性能.

4.1.1 EELS 谱 图 3 为以甲烷为工作气体制备的类金刚石薄膜的 EELS 谱. 等离子体共振主峰($\pi + \sigma$ Plasmon)位于 23.0 eV 处, 而金刚石和石墨的相应主峰位置分别是 34 eV 和 27 eV ^[6]. 不同的衬底电压和电流对应的类金刚石膜的 EELS 谱峰位置会有少量相对偏移, 苯与甲烷作为工作气体对应的谱峰位置也稍有不同, 但差别很小. 令人十分感兴趣的是, 采用不同的碳氢化合物如 CH_4 , C_2H_2 作为碳原子的载体并采用直流或者射频放电等不同方法制备的类金刚石薄膜具有相同的主峰位置^[4]. 说明采用不同碳原子载体或不同方法制备的类金刚石薄膜具有相似电子结构. 这个实验事实至少为检验类金刚石薄膜制备工艺的重复性提供了一种有力的微分析手段.

4.1.2 Raman 谱 使用甲烷和苯制备的类金刚石薄膜的 Raman 谱都表现出硬质无定形碳的特点, 只是谱峰的强度与宽度略有不同. 如图 4 所示. 在 1550 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 处存在展宽的峰, 这是典型的 DLC(Diamond-like Carbon) Raman 光谱图, 其中 1550 cm^{-1} 处的峰对应于 G 线, 与晶体石墨的光学上 E_{2g} 区域相关联, 而在 1350 cm^{-1} 处的峰粗略地对应于 D 线, 与石墨的位错区域相关联, 具有这种特点的 Raman 谱被许多研究者认作为

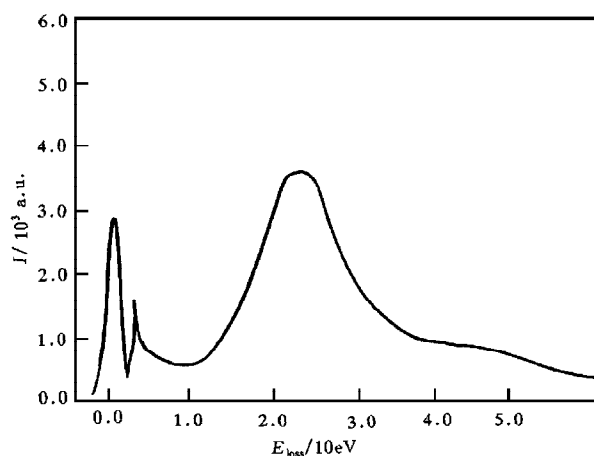


图3 类金刚石薄膜的 EELS 谱 $U_{\text{Sub}} = -1000 \text{ V}$, $I_{\text{Sub}} = 0.33 \text{ mA/cm}^2$

硬质无定形碳的 Raman“手印”^[7]. Dilou 认为具有这种 Raman 谱的碳膜中含有一定量的 SP^3 键, 而 D 线的存在说明膜中存在 SP^2 键, 因此, 这种无定型碳膜是由 SP^2 键镶嵌在 SP^3 键基体中构成的^[8]. 但是, 由于 Raman 谱对 SP^3 键和 SP^2 键具有不同的灵敏度, 它对 SP^2 键较之 SP^3 键更灵敏, 仅通过 Raman 谱是无法测定 SP^3 键和 SP^2 键的具体比例的, 但一般可通过核磁共振来测定其含量.

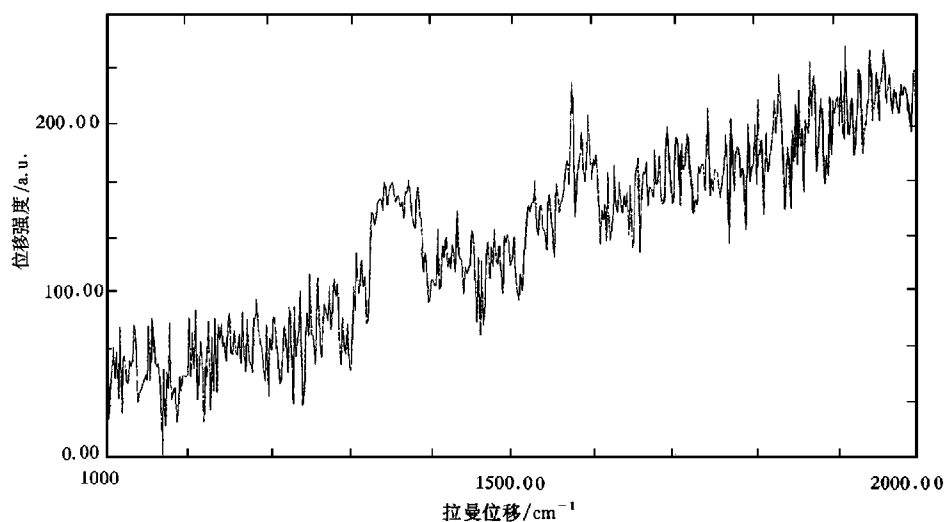


图4 类金刚石膜的 Raman 谱

4.1.3 硬度测试 薄膜材料的硬度是很难精确测定的, 对于类金刚石薄膜来说尤其如此. 这不仅是由于膜层的局部结构不尽相同, 而且由于硬度与表面状态及测试方法密切相关, 导致在不同的部位, 或用不同的测试方法得到不同的硬度值.

测试得到的数据只具有近似的和相对的意义,但足以表明它的实用价值及相对于其他硬质膜镀层的优越性。

(1) 划痕硬度测试 典型的刀具硬质膜镀层 TiN(氮化钛)穿透临界负载为 20 N(牛顿),我们的类金刚石镀层(在 YT 硬质合金刀具上)为 22—34 N。

(2) 维氏显微硬度测试 $\text{Load} = 10 \text{ g}$, $H_v = 2500 \text{ kgf/mm}^2$ (一般 TiN 膜层为 2000 kgf/mm^2 , $1 \text{ kgf} = 9.80665 \text{ N}$)。

(3) 与未加镀层的刀具进行切削对比的测试 镀复类金刚石膜层后,硬质合金刀具的磨损限度提高 50%,保持正常切削条件下,使用寿命提高了 100%。

4.2 类金刚石薄膜的制备条件

类金刚石薄膜制备过程中,主要的参数有灯丝热功率、阳极电流电压、衬底电流电压及工作气压等。

4.2.1 灯丝热功率、阳极电流电压及衬底电流电压 灯丝热功率及阳极电流电压的设定都是为了维持合适的放电,产生一定强度的等离子体。

衬底电压和电流对成膜影响很大。衬底电压的大小直接关系到轰击基片的正离子的能量,而衬底电流大小则直接影响薄膜的沉积速率。衬底电压过低时,到达基片上的离子活性太低,不能发生足够的迁移,导致沉积到表面的物质呈疏松状,电阻率低,类似粉末状的石墨,不能成膜。提高衬底电压,即增加离子能量,从而增加到达基片的正离子的活性及注入基片表面层的深度,有助于形成致密坚硬的绝缘膜层。当衬底电压过高时,离子对膜的溅射作用逐渐变得明显起来,最终溅射速率会抵消沉积速率,以至不能正常成膜。此外,离子能量过高,它对基片的加热作用也十分明显,而基片温度过高对形成类金刚石薄膜是十分不利的,这会增加膜层的石墨化的催化作用。膜层与衬底的热膨胀系数一般是不同的,在高温下形成的较厚膜冷却后因释放成膜时积聚的应力容易碎裂剥落。我们在镀膜时基片的温度保持在 150°C 以下,很大程度上避免了膜层因热胀冷缩造成的碎裂,显示出低温镀膜的优势。

我们在实验中发现,在一定的工作气压下,薄膜的优劣不仅取决于离子能量的大小,而且还取决于离子流密度(单位面积基片上的离子流),在一定范围内,最终起决定作用的是离子的能流密度^[9]。图 5 是不同的离子能流密度下制备的类金刚石薄膜的扫描电镜显微图。

可见图 5(a)和(b)的离子能流密度都太低,(c)的离子能流密度是合适的。离子能流密度过高会因基片温度升高而使得膜层石墨化,电阻率降低。

4.2.2 工作气压 工作气压对放电有直接影响,它影响电子、离子的自由程^[10],主要表现在三个方面:

(1) 灯丝发出的电子要和气体分子碰撞并使其发生电离。灯丝和阳极之间有合适的电子平均自由程是维持稳定的辉光放电的必要条件之一,这需要合适的工作气压。

(2) 正离子在衬底高压下被加速,到达基片时应具有较高的能量,以便能够在基片上进行充分的迁移。这一方面要求在衬底上施加足够高的偏压;另一方面要求离子在飞向基片的过程中平均自由程适当,为此要求工作气压不宜过高。

(3) 合适的工作气压能保证单位时间内有一定数量的中性粒子碰撞基片,这对于形成良好的类金刚石薄膜是必不可少的.在辉光放电产生的等离子体中,气体的电离率并不高,因此,除了电子、离子外还存在大量的中性粒子,它们在成膜的粒子中占了绝大部分.

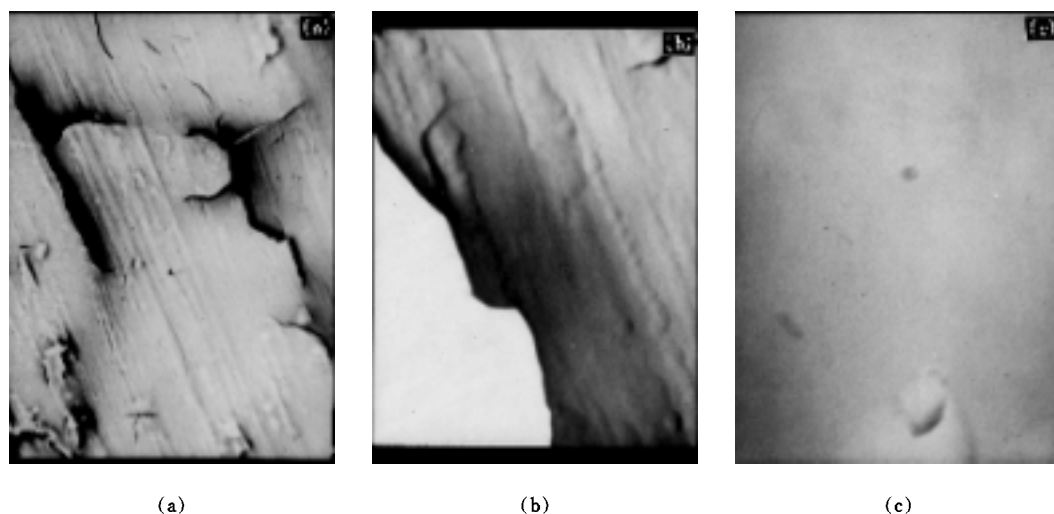


图5 不同离子能流密度下类金刚石薄膜的 SEM 表面形貌图 (a) 在离子能流密度为 200 mW/cm^2 条件下制备的膜层,表面呈细灰状,电阻率较低;(b) 在离子能流密度为 80 mW/cm^2 条件下制备的膜层,它是种软的绝缘体,与基片结合不牢,黑色区域为剥落处,表面呈细灰状;(c) 在离子能流密度为 280 mW/cm^2 条件下制备的膜层,表面光洁,绝缘性好

4.3 甲烷和苯制备类金刚石薄膜的对比

4.3.1 分子结构 甲烷分子中每个碳原子与四个氢原子以 SP^3 键相结合,同样,金刚石中的碳原子之间也以 SP^3 键结成网络,因而使用甲烷作为工作气体容易形成金刚石的键结构;而苯中的碳原子是以 π 键结合在一起的,与 SP^3 键差别很大,通常被认为不易形成金刚石键合结构.

4.3.2 工作参数 甲烷和苯各自的合适工作气压和衬底电压、电流各不相同.这是因为甲烷和苯的电离碎片的荷质比,所含的碳原子数及每个碳原子与其他碳原子或氢原子的结合方式都不同,所以这些碎片在基片上沉积的过程也不尽相同.我们发现,某组工作参数对甲烷合适时,对苯却并不合适,同样工作参数下用苯制备的类金刚石薄膜会石墨化,在显微镜下观察会发现大量的刻蚀凹坑,同时,热效应明显,膜层在冷却后容易碎裂剥落.所以,使用苯为工作气体时,衬底电压和电流都要比甲烷为工作气体时低,与此相应的工作气压也随之不同.

4.3.3 沉积速率 由于沉积速率直接受离子流大小的影响,有现实意义的是单位离子流的沉积速率.若以一次电离且不产生碎片的粗略估算,每个苯离子所带碳原子数为甲烷离子所带碳原子的 6 倍,当然,除此之外成膜过程中还有中性粒子的贡献.我们使用的镀膜系统的单位离子流沉积速率的近似值是甲烷为工作气体 $0.01 \mu\text{m/h}\cdot\text{mA}$;苯为工作气体 $0.05 \mu\text{m/h}\cdot\text{mA}$.可以看出,苯的单位离子流沉积速率约为甲烷的 5 倍.在实验中,苯的沉积速率达到每小时 $2 \mu\text{m}$ 以上,而甲烷只能达到每小时 $0.5 \mu\text{m}$.我们知道,利用类金

刚石膜作为抗磨损镀层,为减小基底对硬度的影响,膜层厚度应在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上,因而从生产效率角度考虑,以苯为工作气体镀膜具有更大的优越性。

5 结 论

无定形硬质碳膜制备方法各异,有 PVD、CVD、PCVD 等;碳原子的载体不尽一致,有含氢的,有不含氢的;碳原子之间的键合方式 SP^3 与 SP^2 比例也不相同。情况较为复杂,但若以其宏观性质而论,国际上被广为接受的标准是,硬度超过金刚石的 20% 的绝缘无定形碳膜就被称为类金刚石膜,我们制备的薄膜显然已达到这个标准。薄膜的 Raman 谱线和 EELS 谱具有类金刚石的显著特征,与国内外其他研究者的研究结论相互印证。因而,我们所制备的薄膜就是类金刚石薄膜;由于采用了相对低温的 PCVD 的成膜工艺,使基片(即待镀工件)的结构不因温度($<150^\circ\text{C}$)而受影响,扩大了其应用范围。通过被镀切削工具的机械性能测试验证了类金刚石薄膜的实用性和推广前途。

- [1] C. Weissmantel, H. J. Erler, G. Reisse; *Surf. Sci.*, **86**(1979), 207.
- [2] C. Weißmantel in "Thin Films from Free Atoms and Particles", (Academic Press, New York, 1985)p. 153.
- [3] Th. Frauenheim, G. Jungnickel, Th. Köhler and U. Stephan; *J. Non-Crystalline Solids*, **182**(1995), 186.
- [4] Yan Xuejian; in dissertation "Development of Novel Wear-Resistant Hard Coatings Using a Combination of Magnetron Sputtering", 1994, Germany.
- [5] W. Scharff, K. Hammer *et al.*, in Proc. 1st Intern. Conference on Plasma Surface Engineering 1988, Germisch-Partenkirchen (FRG), p. 1065.
- [6] J. Daniels, C. V. Festenberg, H. Raether and K. Zeppenfeld, *Springer Tracts Mod. Phys.*, **54**(1070), 77.
- [7] M. A. Tamor and W. C. Vassell, *J. Appl. Phys.*, **76**(6)(September, 1994), 15.
- [8] R. O. Dilou, J. A. Woollam, V. Katkanant, *Phys. Rev.*, **B29**(6)(1984), 3482.
- [9] A. R. Nyaiesh and L. Holland, *Vacuum* **34**(5)(1984), 519.
- [10] 华中一, 真空实验技术(上海科技出版社, 1989), 8 [Hua Zhongyi, Vacuum Experimental Techniques(Shanghai Science and Technique Press), 1989, p. 8(in Chinese)].

PROPERTY, APPLICATION AND PREPARATION OF DIAMOND-LIKE FILM

LIANG FENG YAN XUE-JIAN[†]

(*Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 11 May 1998; revised manuscript received 10 July 1998)

ABSTRACT

We present the structure features of diamond-like films, discuss the relation between the coefficients in the preparation of diamond-like films and analyse how these coefficients affect the structure and property of the films in detail.

PACC: 6140; 8115J

[†]As for this paper, please get in touch with Mr. Yan Xuejian.