

# 高能等离子体辅助 CVD 法新型 纳米碳膜的制备及分析<sup>\*</sup>

杨武保<sup>1)†</sup> 范松华<sup>3)</sup> 戈 敏<sup>2)</sup> 张谷令<sup>3)</sup> 沈曾民<sup>2)</sup> 杨思泽<sup>3)</sup>

1) 中国石油大学机电学院, 北京 102249)

2) 北京化工大学碳纤维研究所, 北京 100029)

3) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 3 月 9 日收到, 2005 年 4 月 14 日收到修改稿)

利用自制高能等离子体辅助化学气相沉积设备在 1Cr18Ni9Ti 衬底上, 在离子能量 2keV、工作压力 2Pa、工作气氛为  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 10\%$  的工艺条件下得到了一种硬度高、导电性能良好、可能具有碳链结构的新型碳膜. 工艺研究结果表明, 衬底材料对制备该新型纳米碳膜具有关键作用, 离子能量、工作压力及气氛等工艺因素也具有重要作用. 原子力显微镜分析结果表明, 该薄膜晶粒尺寸小于 100nm, 薄膜光滑、致密、均匀. 拉曼光谱分析显示, 该薄膜的拉曼光谱特征为中心峰在  $1580\text{cm}^{-1}$  附近、显著宽化的单一峰. 欧姆计测量表明该薄膜的薄膜电阻为  $1.6 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ . 利用纳米力学探针测得该纳米碳膜的显微硬度为 21.38GPa, 体弹性模量为 420.65GPa.

关键词: 高能等离子体, CVD 法, 纳米碳膜, 衬底材料

PACC: 5275R, 8115H, 6800

## 1. 引 言

以碳原子为主形成的薄膜, 其中的碳原子可以以  $\text{sp}$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^{2+n}$  ( $0 < n < 1$ ),  $\text{sp}^3$  等多种方式杂化. 因为杂化方式可以不同, 不同杂化方式碳原子的含量可以不同, 可以掺杂其他各种元素, 不同杂化方式碳的性能又存在巨大差异等; 因此, 碳基薄膜种类繁多, 性能多样, 用途广泛, 一直是材料科学研究的热点领域之一. 如以  $\text{sp}^3$  杂化碳原子构成的金刚石膜, 具有硬度最高、弹性模量最大、在红外到紫外的电磁波段内均不存在明显电磁吸收、热导率最高、禁带宽度大等诸多优点, 在 CVD 金刚石膜出现以后, 一直是一个热点研究领域, 在机械、电子、光学、传热、半导体等领域已经或者即将发挥越来越重要的作用<sup>[1-5]</sup>. 以  $\text{sp}^3$  杂化碳原子为骨架、混合有  $\text{sp}^2$  杂化碳原子的类金刚石膜, 具有硬度高、摩擦系数小、光学折射系数低等特性, 在摩擦磨损、切削、光学等方面具有重要应用<sup>[6-9]</sup>; 以  $\text{sp}^{2+n}$  方式杂化的碳原子形成的纳米碳管、巴基球, 在纳米技术等领域具有广阔

应用前景, 以纳米碳管、巴基球为主构成的薄膜, 其场发射、储氢等性能得到大量研究<sup>[10-14]</sup>.

少量碳原子结合时, 能够形成碳环或者碳链. 有关碳链的形成、结构、性能等的理论分析计算最近已经有一些报道, 在一定的环境中, 碳链被认为是形成富勒稀、纳米碳管等的过渡态. 但是, 关于碳链薄膜的报道未曾出现<sup>[15-18]</sup>.

制备各种碳膜的方法大体可以分为物理气相沉积和化学气相沉积. 磁控溅射、磁过滤电弧放电沉积、离子束溅射、脉冲高能量密度溅射等属于物理气相沉积方法. 化学气相沉积方法有射频辉光放电辅助 CVD 微波等离子体辅助 CVD, ECR-CVD 等. 同样的沉积技术, 使用不同的工艺条件时, 能够获得结构、组成、性能不同的碳膜<sup>[19-24]</sup>.

本文采用了一种新型的等离子体技术、高能辉光等离子体辅助 CVD 的方法进行了碳膜沉积研究. 研究发现, 在一定的衬底及工艺条件下, 能够获得一种新型碳膜, 该碳膜具有良好导电性能, 同时硬度非常高. 这与过去已报道的绝缘性好、硬度高的类金刚石膜, 或者具有良好导电性能、但是硬度低的纳米碳

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 50071068)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: ywbbms@sina.com

管、石墨基薄膜的特性均不相同.综合分析后认为,该碳膜可能为具有碳链结构特征的纳米碳膜.

## 2. 实验方法

薄膜制备设备为自行研制,该设备产生的高能等离子体的离子能量可以在 0.5keV 到 3keV 之间连续改变,工作真空能够在 0.1Pa 到 1kPa 之间变化,衬底温度最高可达 850℃,最大沉积面积可达  $\phi 15\text{cm}$ .

本文所用实验样品材料分别为光学抛光级的单晶 110 取向 Si 片、纯 Ni、纯 Al 及 1Cr18Ni9Ti,在放入真空室前,在丙酮及酒精、去离子水中超声清洗并热风吹干.沉积工艺为,等离子体能量 1keV、2keV;工作压强 2Pa、20Pa;工作气氛 90%  $\text{H}_2$  + 10%  $\text{CH}_4$ ;工作温度 200℃;沉积时间 1h.利用扫描电镜(S-4200)、原子力显微镜(AFM, Digital Instruments, Nano-scope

III A) 拉曼光谱(Stex-1403)、纳米力学探针(Nano-indentorTM II, MTS)等对所得样品的形貌、结构及性能进行了综合分析.

## 3. 实验结果及分析

### 3.1. 表面形貌分析

衬底材料、放电电压、工作压力对所得薄膜的表面形貌具有显著影响.图 1—3 分别为衬底 Si、Ni、Al 片上沉积的纳米碳膜的 SEM 形貌,图 4 为不锈钢衬底上沉积的纳米碳膜的 AFM 形貌.

从图 1(a)(b)(c)可知,衬底材料为单晶 Si 时,其他工艺条件不变,在高的离子能量(2keV)沉积的薄膜表面显著粗化.在低的离子能量(1keV)、高的工作压力(20Pa)条件下,得到的薄膜光滑、致密、均匀;工作压力降低时,薄膜表面出现零星粗糙斑点.

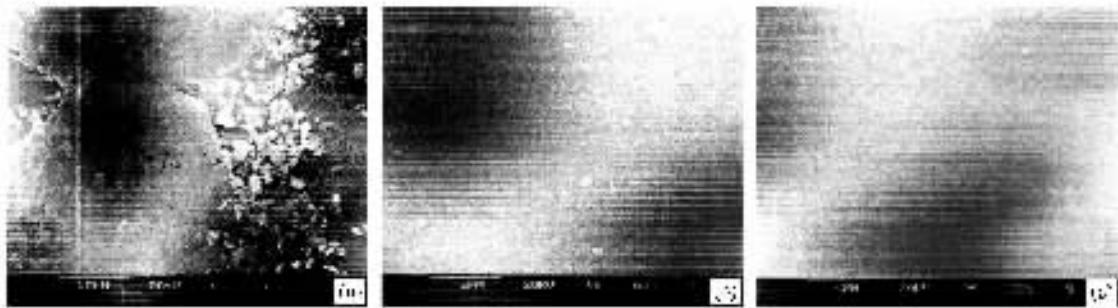


图 1 Si 衬底上沉积纳米碳膜 (a)离子能量 2keV,工作压力 2Pa (b)离子能量 1keV,工作压力 2Pa (c)离子能量 1keV,工作压力 20Pa

当衬底材料为 Ni 时,相同工艺下工作压力对沉积薄膜的表面形貌的影响与衬底为 Si 时完全相反.从图 2(a)(b)可知,低的离子能量、高的工作压力下,所得薄膜粗糙度、孔隙率均显著增大.其原因可能为相同工艺下,Ni 衬底上沉积碳膜的速度远高于 Si 衬底上碳膜的沉积速度;同时,随着工作压力升高,沉积速率增大.因此,对于 Si 衬底来说,工作压力升高,沉积速率提高,形核速率提高,晶粒生长被抑制,薄膜变得平滑.而对于 Ni 衬底,在工作压力没有升高之前,沉积速率已经非常高,导致薄膜的树枝状生长,进一步升高工作压力时,树枝状生长更加严重,薄膜变得更加进一步粗糙.

Ni 衬底、沉积过程中离子能量高时,无论工作压力大小,所得薄膜的表面形貌均与图 2(a)类似,这可能与在高的离子能量条件下,离子轰击成为决

定表面形貌的决定因素.

图 3 为 Al 衬底时,工艺条件为离子能量 1keV、工作压力 2Pa 时所得薄膜的表面形貌,其他工艺条件下得到的薄膜的表面形貌与此类似,从图中可知,衬底为 Al 时,得到的薄膜较为致密但是明显粗糙.

当衬底为 1Cr18Ni9Ti 时,不同工艺条件下得到的薄膜的 SEM 形貌与图 1(c)类似,表明所得薄膜光滑、致密、均匀.图 4 为离子能量 2keV、工作压力为 2Pa 的工艺条件下,在 1Cr18Ni9Ti 衬底上得到的碳膜的 AFM 形貌相,从图中可知,薄膜晶粒小于 100nm,薄膜表面没有明显损伤特征.

从上述形貌分析中可知,衬底材料不同,所得薄膜的表面形貌显著不同.对比分析可知,在低离子能量(1keV)、低的工作压力(2Pa)条件下,衬底为 1Cr18Ni9Ti 时,薄膜光滑、致密、均匀;衬底为 Si 时,

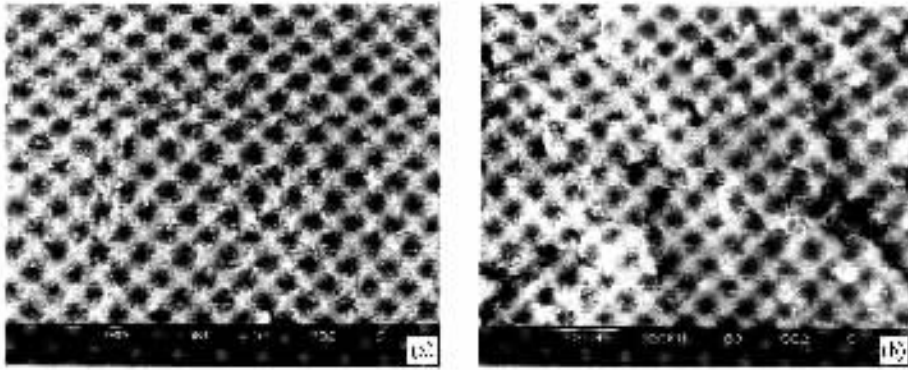


图2 Ni衬底上沉积纳米碳膜 (a)离子能量1keV,工作压力2Pa (b)离子能量1keV,工作压力20Pa

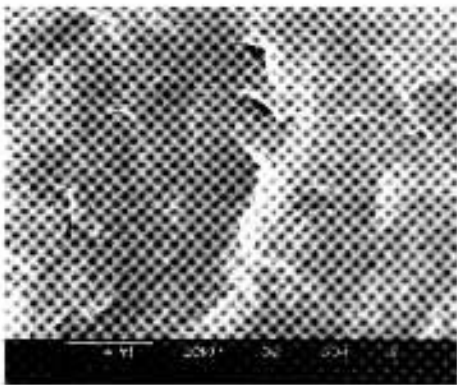


图3 Al衬底上沉积纳米碳膜(离子能量1keV,工作压力2Pa)

辉光等离子体辅助化学气相沉积纳米碳膜时,衬底对碳膜的形核、生长、结构、附着、内应力等具有重大影响,导致表面形貌具有极大差异。

另外,从形貌分析中还可以看出,在高离子能量的工艺条件下, Si衬底表面的薄膜在高能离子的轰击下,薄膜破碎;而在衬底为1Cr18Ni9Ti不锈钢时,薄膜仍然致密均匀,表明衬底材料对所得薄膜的耐离子轰击能力也有重大影响。

总之,衬底材料、离子能量、工作压力等对同样 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 比例的气氛中沉积的碳膜的表面特征均具有重大影响。衬底为1Cr18Ni9Ti不锈钢时,可以在离子能量高达2keV的等离子体环境中获得高度光滑、致密的纳米碳膜。

### 3.2. 薄膜结构分析

拉曼光谱是分析碳膜结构最有效的手段,图5中曲线a为1Cr18Ni9Ti不锈钢衬底、离子能量2keV、工作压力2Pa工艺条件下得到的纳米碳膜的拉曼光谱,从图中可知,薄膜的G峰特征显著且明显宽化,不存在明显的D峰。因为D峰反映的是碳膜中原子结构的 $\text{sp}^2$ 组成特征及无序度,来源于芳香结构的晶格振动,表明薄膜中不存在明显的芳香结构; $\text{sp}^2$ 杂化链状碳原子结构、100%含量的无序 $\text{sp}^3$ 杂化碳原子结构,产生类似该图的单独G峰特征<sup>[25-28]</sup>,即本条件下得到的薄膜中的碳原子形态或者为完全 $\text{sp}^3$ 杂化的无序态,或者具有碳链结构,或者是二者的混合。

1Cr18Ni9Ti衬底,当沉积离子能量降低、工作压力升高时,其拉曼光谱中会出现微弱的D峰,说明沉积工艺对链状结构碳原子的形成、聚集也具有重大影响。

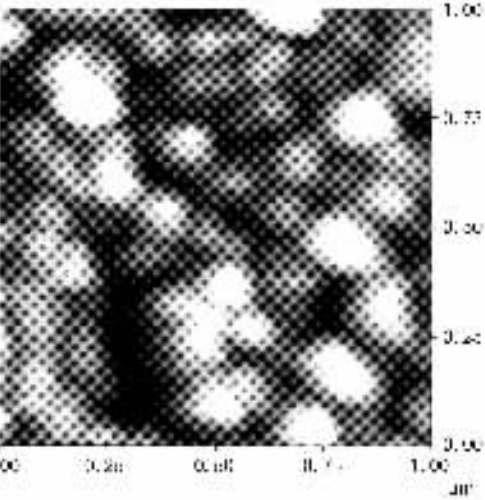


图4 不锈钢衬底上沉积纳米碳膜(离子能量2keV,工作压力2Pa)

薄膜同样较为光滑,但是存在零星粗糙斑点;衬底为Ni、Al时,所得薄膜明显粗糙、存在孔隙,但是晶粒、孔隙等特征完全不同。这表明,不同衬底材料上高能

图 5 中曲线 *b* 是 Si 衬底, 工艺条件为离子能量 1keV、工作压力 2Pa 时得到的薄膜的拉曼光谱, 从图中可知, 薄膜的 D, G 峰特征明显, 表明薄膜中含有显著的无序  $sp^2$  杂化碳原子形成的芳香环结构. 其他工艺条件、衬底为 Ni, Al 时得到的薄膜的拉曼光谱结果与该图类似, 表明在本文工艺条件下, Si, Ni, Al 衬底时得到的碳膜结构特征类似, 所得薄膜中均存在明显的无序  $sp^2$  杂化碳原子组成的芳香环结构.

综合拉曼光谱分析结果可以知道, 衬底材料对获得的纳米碳膜的结构具有主要影响, 同时沉积工艺条件也具有重大作用.

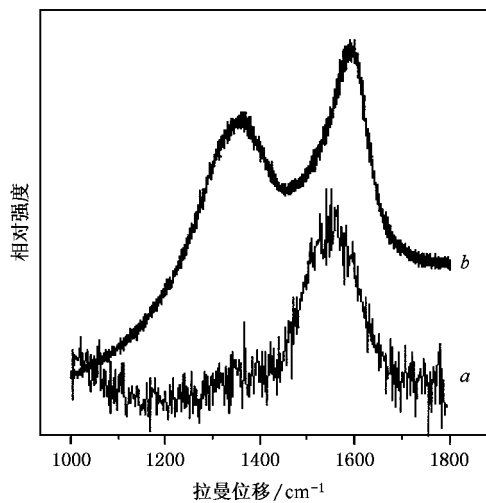


图 5 纳米碳膜的拉曼光谱 曲线 *a* 为 1Cr18Ni9Ti 衬底, 工艺条件为离子能量 2keV、工作压力 2Pa; 曲线 *b* 为 Si 衬底, 工艺条件为离子能量 1keV、工作压力 2Pa

### 3.3. 薄膜电学、力学性能分析

薄膜的沉积, 是在衬底上加负高压产生等离子体的条件下实现的, 薄膜沉积过程中, 等离子体的特征没有明显变化, 表明工艺过程中衬底的导电特性没有发生明显变化, 即所得到的薄膜同样具有良好导电特性. 利用欧姆计测量了 1Cr18Ni9Ti 不锈钢衬底、离子能量 2keV、工作压力 2Pa 工艺条件下得到的纳米碳膜的薄膜电阻和衬底与薄膜之间的导电特性, 结果为衬底与薄膜之间不存在电阻, 薄膜的薄膜电阻为  $1.6 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ .

利用划痕法初步分析所得薄膜的力学性能发现, Si, Ni, Al 衬底上得到的薄膜硬度低, 很容易被划伤, 而 1Cr18Ni9Ti 衬底上得到的薄膜, 硬度非常高, 不容易被划伤. 利用纳米力学探针分析了 1Cr18Ni9Ti 不

锈钢衬底、离子能量 2keV、工作压力 2Pa 工艺条件下沉积的纳米碳膜的力学性能, 因为膜层薄, 测量中采用固定最大压痕深度为 50nm 的方法进行测定分析, 图 6 为测得的载荷与压痕深度关系曲线, 利用该曲线可以得到薄膜的显微硬度为 21.38GPa, 体弹性模量为 420.65GPa.

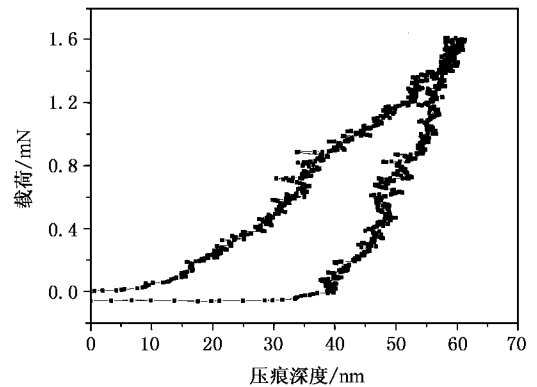


图 6 DLC 薄膜纳米硬度测试载荷与压痕关系曲线

### 3.4. 综合讨论

综合薄膜的电学、力学性能分析可知, 本文在 1Cr18Ni9Ti 衬底、2keV 离子能量、2Pa 工作压力条件下得到的纳米碳膜与过去已报道的绝缘性好、硬度高的类金刚石膜, 或者具有良好导电性能、但是硬度低的纳米碳管、石墨基薄膜的特性均不相同, 可能是一类具有新型结构的纳米碳膜.

利用等离子体辅助化学气相沉积法制备碳膜时, 薄膜特性与沉积离子能量的关系为<sup>[28-31]</sup>: 低的离子能量下, 所得薄膜中的 H 含量非常高, 薄膜中的碳原子主要为  $sp^3$  杂化, 所得薄膜完全绝缘, 但是硬度特别低, 随着离子能量升高, 薄膜中 H 含量减少, C 原子开始出现  $sp^2$  杂化, 对于工作气体甲烷, 离子能量为 400eV 附近时, 所得薄膜特性最接近完全  $sp^3$  杂化的类金刚石膜, 进一步提高离子能量时, 薄膜中 C 原子开始以  $sp^2$  杂化为主, 成为类石墨膜, 在拉曼光谱中 D 峰成为主峰.

与上述文献结果相比, 本文是在更高离子能量条件下得到的纳米碳膜, 但是薄膜特性却不与上述一般关系相符, 在拉曼光谱、导电、硬度等方面表现出新的特征. 对比工艺条件可以发现, 工作气体中 H 的比例非常高、衬底为不锈钢等可能是获得该新型碳膜的原因.

分析该新型碳膜可能的结构特征, 首先, 薄膜具有导电性能, 表明薄膜中存在大量  $sp^2$  杂化碳原子;

但是,如果是以  $sp^2$  杂化碳原子形成石墨结构时,薄膜的硬度将远低于实测硬度,同时,纳米石墨结构在拉曼光谱必然存在显著的 D 峰;在本文引言中已知,存在数十个碳原子形成的碳链,在碳链结构中,电子形成的大  $\pi$  键结构使得其具有导电特性,如果碳链之间能够以  $\sigma$  键结合,则所得薄膜就能够满足导电、硬度高、在拉曼光谱只存在 G 峰等特征.因此,本文在  $1Cr_{18}Ni_9Ti$  衬底、2keV 离子能量、2Pa 工作压力条件下得到的纳米碳膜有可能为具有碳链结构的新型碳膜.

## 4. 结 论

利用自制的高能辉光等离子体 CVD 设备进行

了纳米碳膜沉积研究,发现衬底材料、离子能量、工作压力等对所得薄膜的形貌、结构、性能具有重大影响,其中衬底材料因素最为关键.在  $1Cr_{18}Ni_9Ti$  衬底、2keV 离子能量、2Pa 工作压力条件下得到一类新型纳米碳膜,该碳膜在具有较高纳米硬度的同时,具有良好导电性能,与过去已报道的绝缘性好、硬度高的类金刚石膜,或者具有良好导电性能、但是硬度低的纳米碳管、石墨基薄膜的特性均不相同.原子力显微镜分析表明,该薄膜的晶粒尺寸小于 100nm.在拉曼光谱中,该碳膜只存在强烈的 G 峰,没有明显的 D 峰.综合分析后认为,该纳米碳膜中的碳原子可能形成了碳链结构.

- 
- [ 1 ] Amamoto A Y , Sutsumoto T T 2004 *Diamond and Related Materials* **13** 863
- [ 2 ] Davies A R , Field J E 2002 *Wear* **252** 96
- [ 3 ] Choi B K , Kang W P , Davidson J L *et al* 2004 *Diamond and Related Materials* **13** 785
- [ 4 ] Olsen R H , Aspinwall D K , Dewes R C 2004 *Journal of Materials Processing Technology* **155—156** 1227
- [ 5 ] Qiu D J , Shi C R , Wu H Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 ( in Chinese ) [ 邱东江、石成儒、吴惠桢 2002 物理学报 **51** 1870 ]
- [ 6 ] Kenji K H , Masayuki Y , Gernot F 2003 *Diamond and Related Materials* **12** 1013
- [ 7 ] Parka K J , Chihb E Y 2000 *Polymer Degradation and Stability* **68** 93
- [ 8 ] Choy K L , Emmanuelle F 2000 *Materials Science and Engineering A* **278** 162
- [ 9 ] Othon R M , Monteiro M P , Delplancke O 2003 *Surface and Coatings Technology* **163-164** 144
- [ 10 ] Vivien L , Lanc P , Riehl D *et al* 2002 *Carbon* **40** 1789
- [ 11 ] Valentin N P 2004 *Materials Science and Engineering R* **43** 61
- [ 12 ] Filipa V , Nicolaescu D , Tanemura M and Okuyama F 2001 *Ultramicroscopy* **89** 39
- [ 13 ] Cantalinia C , Valentini L , Lozzi L *et al* 2003 *Sensors and Actuators B* **93** 333
- [ 14 ] Wang B B , Wang W L , Zhang B *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 140 ( in Chinese ) [ 王必本、王万录、张 兵等 2004 物理学报 **53** 140 ]
- [ 15 ] Adamos D , Sheldon K F 2005 *Aerosol Science* **36** 27
- [ 16 ] Yasutaka Y , Tomonari W 2004 *Chemical Physics Letters* **388** 436
- [ 17 ] Jan S , Jason F , Scott E , Martin V 2001 *Spectrochimica Acta Part A* **57** 775
- [ 18 ] Jiangwei C , Linfeng Y , Huatong Y , Jinming D 2003 *Phys. Lett. A* **316** 101
- [ 19 ] Yang W B , Fan S H , Zhang G L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 140 ( in Chinese ) [ 杨武保、范松华、张谷令等 2003 物理学报 **52** 140 ]
- [ 20 ] Yang W B , Wang J L , Zhang G L *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 1257
- [ 21 ] Peigney A , Flahaut E , Laurent C , Chastel F , Rousset A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 20
- [ 22 ] Chih M H , Chao H L , Chang H L , Cheng T K 2002 *Thin Solid Films* **420-421** 225
- [ 23 ] Cui H , Eres G , Howe J Y , Puzosky A , Varela M *et al* 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 222
- [ 24 ] Huang J H , Chuang C C , Tsai C H 2003 *Microelectronic Engineering* **66** 10
- [ 25 ] Robertson J 2002 *Materials Science and Engineering R* **37** 129
- [ 26 ] Shi J R , Shi X , Sun Z *et al* 2001 *Diamond Rel. Mater.* **10** 76
- [ 27 ] Merkulov V I , Lannin J S , Lowndes D H *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4869
- [ 28 ] Ferrari A C , Robertson J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14095
- [ 29 ] Koidl P , Wild Ch , Dischler B , Wagner J , Ramsteiner M 1990 *Mater. Sci. Forum.* **52** 41
- [ 30 ] Tamor M A , Vassel W C 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3825
- [ 31 ] Ristein J , Stief R T , Ley L , Beyer W 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3836

# Investigation of a new type nano carbon film prepared by high energy plasma assisted CVD \*

Yang Wu-Bao<sup>1)†</sup> Fan Song-Hua<sup>3)</sup> Ge Min<sup>2)</sup> Zhang Gu-Ling<sup>3)</sup> Shen Zeng-Min<sup>2)</sup> Yang Si-Ze<sup>3)</sup>

1) *China University of Petroleum, Beijing 102249, China*

2) *Beijing University of Chemical & Technology, Beijing 100029, China*

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

(Received 9 March 2005; revised manuscript received 14 April 2005)

## Abstract

Using self-fabricated equipment, new type carbon films with unfamiliar properties, high hardness and good electric conductivity were deposited on 1Cr18Ni9Ti substrate under deposition parameters of ion energy 2keV, pressure 2Pa, and methane ratio in hydrogen 10%. Process review shows that the substrate material is the key factor for the carbon films deposition, and the parameters of ion energy, pressure and methane ratio are impotent also. The grain size is less than 100nm and the film is smooth, dense and uniform as tested by AFM. Raman spectra show that there is only one broaden peak around  $1580\text{cm}^{-1}$ . The sheet resistance of the film is  $1.6 \times 10^4 \Omega/\text{cm}^2$  as measured with the ohmmeter. The micro-hardness of the film is 21.38GPa and the bulk elasticity is 420.65GPa as tested by nano-indenter. It is concluded that there may be carbon chain structure in this film.

**Keywords:** high energy plasma, CVD, new type carbon film, substrate material

**PACC:** 5275R, 8115H, 6800

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

† E-mail: ywbbms@sina.com