

非平衡磁控溅射法类金刚石薄膜的制备及分析^{*}

杨武保^{1,2)} 范松华³⁾ 张谷令³⁾ 马培宁¹⁾ 张守忠²⁾ 杜 健²⁾

¹⁾ 石油大学(北京)机电工程学院,北京 102249)

²⁾ 北京丹普表面技术公司,北京 100096)

³⁾ 中国科学院物理研究所,北京 100080)

(2004 年 10 月 22 日收到,2004 年 12 月 10 日收到修改稿)

利用非平衡磁控溅射物理气相沉积技术制备了光滑、致密、均匀的一类金刚石薄膜.分析沉积工艺参数对所得类金刚石薄膜的电学特性的影响以及溅射粒子的大小、能量、碰撞及沉积过程中的相变机理后认为:溅射粒子越小、与环境气体分子的碰撞次数越多、与衬底相互作用时具有适当动量等,能够有效提高薄膜中 sp^3 杂化碳原子的含量.利用拉曼光谱、纳米力学探针、红外光谱、扫描电镜等分析了所得类金刚石膜的结构、力学及光学性能、表面形貌等特征.结果表明,类金刚石膜中 sp^3 杂化碳原子的含量较高,显微硬度大于 11GPa,薄膜光学透过率达到 89.4%,折射系数为 1.952,沉积速率为 0.724 $\mu\text{m}/\text{h}$,表面光滑、致密、均匀,不存在明显的晶粒特征.

关键词:非平衡磁控溅射,类金刚石膜,拉曼光谱,红外光谱

PACC:8115H,5275R,6800

1. 引 言

类金刚石薄膜(DLC)是当前得到高度重视、深入研究和广泛应用的固体薄膜之一.这是因为,类金刚石薄膜中的碳原子具有 sp^3 、 sp^2 、 sp^{2+x} ($0 < x < 1$, 富勒稀、纳米碳管中碳原子杂化方式)等多种不同的杂化方式,不同杂化方式碳原子的含量不同、相互之间的结合方式不同等将会导致类金刚石膜特性的巨大差异,在薄膜中含有氢或者进行其他掺杂之后,其可能的结构、组成方式更多,因此,对其组成结构的研究一直是最令人感兴趣的课题之一^[1-4].同时,类金刚石薄膜具有极低的摩擦系数、极高的硬度、以及良好的耐腐蚀、光透过率、生物相容性等一系列优异性能,使得其作为工模具的强化涂层以及磁记录、光记录器件的表面保护膜等得到了越来越多的应用;类金刚石薄膜在半导体、发光、电磁介质等方面的优异性能也正在开发研究中^[5-10].

进行类金刚石薄膜制备的方法很多,如磁控溅射、磁过滤电弧放电沉积、离子束溅射、激光束蒸发、脉冲高能量密度等离子体技术等物理气相沉积(PVD)方法;以及化学气相沉积(CVD)方法如:微波

等离子体 CVD、热丝 CVD、射频辉光等离子体 CVD、电子回旋共振(ECR)CVD 等^[11-17].所有技术中,磁控溅射法具有沉积温度低、沉积速率较高、沉积薄膜光滑、致密、均匀、结合力好、在较高真空下工作因而薄膜质量较高、容易掺杂并能够精确控制掺杂量等优点^[18-20],是应用最多的方法之一.

本文采用一种新型的磁控溅射等离子体技术,非平衡磁场约束辉光溅射沉积技术(简称非平衡磁控溅射)进行了类金刚石膜的制备,其特点为辉光等离子体的空间增大、密度提高等.通过工艺及沉积机制研究,讨论了提高类金刚石薄膜中 sp^3 杂化碳原子含量的方法.利用拉曼光谱、纳米力学探针、红外光谱、扫描电镜等分析了所得类金刚石膜的结构、力学及光学性能、表面形貌等特征.

2. 实验方法

所用实验设备为自制科研专用多功能气相沉积设备.该设备具有磁控溅射沉积、电弧蒸发沉积、离子轰击源、直流偏压、脉冲偏压、衬底加热等多种功能.本研究中使用了该设备的溅射沉积、离子轰击源、直流偏压、脉冲偏压等多项功能,实验过程中溅

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50071068)资助的课题.

[†] 联系作者. E-mail: ywbbms@sina.com

射源、衬底及离子轰击源的关系如图 1 所示,该机构的特点为,溅射源与离子源中均安装有 N 极、S 极的磁场强度不同的永久磁铁,二者面对面相对放置;其优越性为能够更有效的提高等离子体密度,使得衬底完全浸没在辉光等离子体中,在溅射沉积的同时可以进行离子轰击等。将两个溅射靶面对面相对放置,保持靶材表面 N 极、S 极的磁场强度不同(一般采用外围磁场强度高于中心磁场强度)从而实现高速沉积及高真空、无工作气体沉积是磁控溅射技术的最新进展之一,将其中的一个溅射靶用离子源替换是本研究中所使用设备的进一步创新。

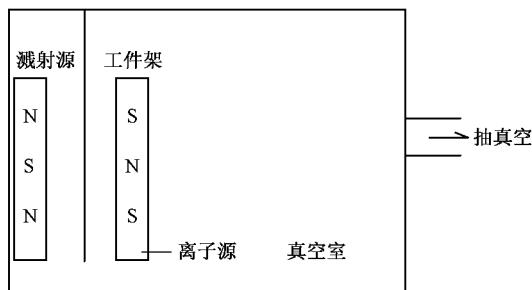


图 1 多功能气相沉积装置中部分结构示意图(图中 N、S 为磁场磁极)

所用实验样品材料为抛光后的 1Cr18Ni9Ti 和光学玻璃,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。薄膜沉积过程中,靶材为高纯石墨,主要使用 Ar 为工作气体,利用扫描电镜(S-4200)、拉曼光谱(Stex-1403)、纳米力学探针(Nano-indenter™ II, MTS)及红外光谱(FTS-6000)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. 沉积工艺及机理研究

薄膜沉积过程中,进行改变的工艺参数为工作压力、溅射功率、沉积时间、工作气体种类及衬底偏压特征。衬底温度保持 150℃、衬底与靶材之间的间距保持 18cm 不变。对不同工艺下得到的薄膜,首先利用测量薄膜电阻的方法对其中 sp^3 杂化碳原子含量进行初步估计,因为,薄膜中 sp^3 杂化碳原子的含量越高,薄膜电阻越大。结果发现:其他工艺参数不变时,随着工作压强的提高,薄膜中 sp^3 杂化碳原子的含量提高;随着溅射功率密度的提高,薄膜中 sp^3

杂化碳原子的含量下降;沉积时间延长时,薄膜中 sp^3 杂化碳原子的含量略有下降;工作气体中加入 N_2 或者全部为 N_2 时,因为 N_2 的电离能比 Ar 高,导致溅射功率密度提高,薄膜中 sp^3 杂化碳原子含量下降;当直流负偏压过高、过低或者不加时,薄膜中 sp^3 杂化碳原子含量下降;衬底上加脉冲负偏压或者在沉积过程中利用离子束轰击衬底时,薄膜中 sp^3 杂化碳原子含量提高。工艺研究结论为,在本文实验条件下,提高工作压强、降低溅射功率密度、采用适当的直流负偏压或者脉冲负偏压或者在溅射沉积的同时利用离子束轰击,有助于提高薄膜中 sp^3 杂化碳原子的含量。

从被溅射出来到形成薄膜的过程可以分为四部分:碳粒子被溅射出来,刚被溅射出来的碳粒子相互作用、聚集,碳粒子与环境粒子碰撞、逐渐失去动量并改变电子结构,碳粒子在电场作用或离子轰击下与衬底相互作用形成碳膜。刚刚被溅射出来的碳粒子为原子数只有数十个的微小颗粒^[13],该微粒的结构为高度失稳的石墨相结构;在被溅射出来初期,部分溅射碳粒子会聚集成具有较为稳定石墨相的较大碳粒子;在与环境气体相互碰撞过程中,失稳石墨相的碳粒子将转化为含有一定 sp^3 杂化碳原子比例、较为稳定的微粒,提高沉积温度、工作压强及增大衬底与靶材之间的间距,有助于减少聚集碳粒子沉积到衬底表面的几率以及增加没有聚集或者聚集度极小的溅射碳粒子中 sp^3 杂化碳原子的含量;当衬底上加适当负偏压时,可以有效的提高沉积粒子与衬底结合、相互之间形成薄膜时的结合力以及薄膜致密性,以及有可能能够进一步提高薄膜中 sp^3 杂化碳原子的含量。该沉积机制分析与实验工艺研究结论一致。

有关 DLC 薄膜中 sp^3 杂化碳原子的形成及含量提高机制,文献报道中的机理分析主要有:刻蚀效应、冲击波效应、亚表面植入、体积效应、压应力效应等^[21-23]。刻蚀效应认为薄膜中的 sp^2 杂化碳原子更容易被刻蚀,从而 sp^3 杂化碳原子含量增大;冲击波效应认为,高能沉积粒子在到达表面后,产生巨大冲击波,导致 sp^3 杂化碳原子的形成;亚表面植入机制认为, sp^3 杂化碳原子的形成,是一个亚表面过程,在此过程中, sp^3 杂化碳原子比 sp^2 杂化碳原子更加稳定,使得 sp^3 杂化碳原子含量增大;体积效应机制认为, sp^2 杂化碳原子的体积比 sp^3 杂化碳原子的体积高 50% 以上,在高的表面压力下, sp^3 杂化碳原子更

加稳定;压应力效应认为,薄膜压应力有助于 sp^3 杂化碳原子的形成和稳定.所有这些机理分析主要关注于沉积中的表面过程分析,本文对溅射沉积过程进行了详细描述,首次提出了沉积中的空间过程对于 sp^3 杂化碳原子的形成同样具有关键作用.

3.2. 表面形貌特征分析

对 sp^3 杂化碳原子含量高的类金刚石膜的结构、性能等进行了进一步的分析.图2为类金刚石膜的扫描电镜表面形貌图.从图中可知,薄膜表面致密均匀,没有明显的晶粒特征,表明所得到的薄膜具有非晶结构;在表面上还可以观察到轻微的不平整痕迹,这来源于衬底处于溅射靶及负偏压共同形成的辉光等离子体环境中,高能离子对表面的轰击所致.

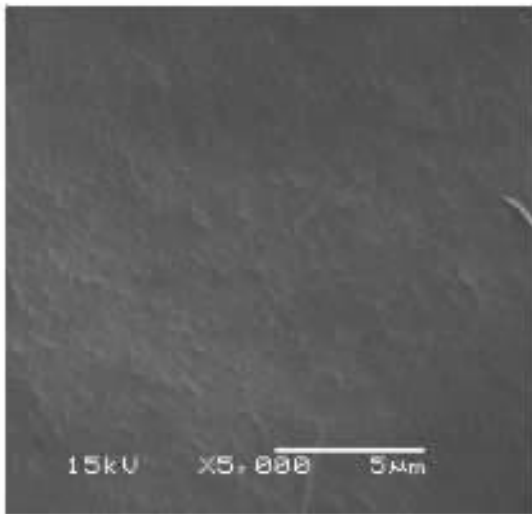


图2 磁控溅射类金刚石膜的表面形貌图

3.3. 拉曼光谱分析

在拉曼光谱中出现显著宽化的 D 峰(约 1358cm^{-1})和 G 峰(约 1582cm^{-1})是类金刚石膜结构的典型特征之一.图3为薄膜的拉曼光谱及其洛伦兹拟合分析,图中粗糙实线为实测拉曼光谱曲线,曲线中 D 峰和 G 峰显著,表明该薄膜为类金刚石膜.

采用多峰洛伦兹拟合对拉曼光谱特征进行了进一步分析,图中叠加在实测曲线之上的细实线与实测曲线完全重合,表明拟合结果可靠、正确;图中下部三条光滑细实曲线为洛伦兹拟合得到的与类金刚石膜结构有关的拉曼峰,表1总结了它们的详细特征,从表1中可知,薄膜的 D 峰和 G 峰强(高)度接近,但是都存在比较明显的展宽;同时,在 1510cm^{-1} 附近有一强度、面积都比较大的拟合峰,该拟合峰表

明薄膜中含有显著的 sp^3 杂化碳原子.一些文献^[14-16]在总结不同碳结构对拉曼光谱特征的影响时指出,薄膜中碳原子的聚集程度越低, D 峰和 G 峰的强度越低,展宽越严重;薄膜中含有碳链时, G 峰向高波数方向移动;随着薄膜中原子间无序结合程度的增大及 sp^3 键含量的增加, G 峰向低波数方向移动;当薄膜中的碳为百分之百 sp^3 键结合的四面体碳时,其拉曼光谱特征为,只有单一拉曼峰,最大值在 1550cm^{-1} 附近,展宽非常严重.另外,作者在过去分析纳米金刚石膜时也发现,在 1500cm^{-1} 附近出现拉曼峰是纳米金刚石膜的特征之一.总的结论为,本研究中得到的类金刚石膜中含有较高比例的 sp^3 杂化碳原子.

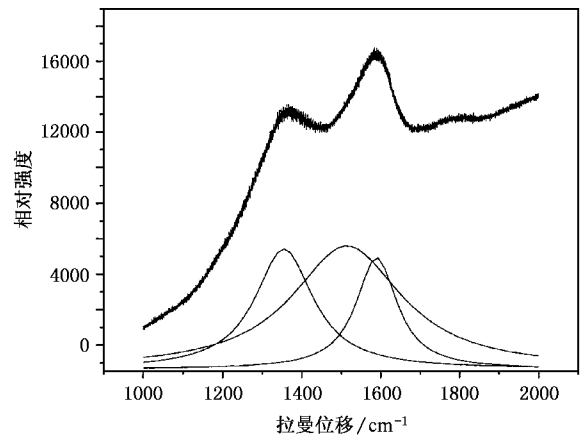


图3 DLC 薄膜的拉曼光谱及其洛伦兹拟合分析

表1 DLC 薄膜拉曼光谱的洛伦兹拟合分析数值结果

	峰面积	峰中心	峰宽	峰高
1	1.9015×10^6	1355.6	178.09	6797.0
2	3.6981×10^6	1514.6	337.75	6970.5
3	1.2456×10^6	1589.8	125.54	6316.7

3.4. 光学特性分析

在光学玻璃衬底上沉积了类金刚石膜,图4为背底采用大气的条件下薄膜在近红外区的透射光谱,图中出现波峰、波谷特征,来源于薄膜的干涉效应;在波峰时的透过率为基片玻璃的透过率;在波谷时,透过率取决于薄膜的光学性能,认为薄膜不存在光吸收时^[24],

$$T = 1 - R, \quad (1)$$

$$R = r^2, \quad (2)$$

$$r = (n - 1) / (n + 1), \quad (3)$$

其中 T, R 分别为薄膜的光透过、反射率, n 为薄膜的折射系数.

根据测量数据知道波谷位置为 10627.8cm^{-1} , 在波谷时的透过率为 89.4% , 代入上式得, $n = 1.952$.

因为 DLC 薄膜折射率高于基片玻璃的折射率, 因此, 在波谷时, 波长与膜厚的关系为

$$nd = (2k + 1)\lambda/4. \quad (4)$$

波数大的方向相邻波峰时, 波长与膜厚的关系为

$$nd = (k + 1)\lambda/2, \quad (5)$$

式中 k 为自然数, d 为薄膜厚度, 图 5 中邻近波谷的下一个波峰位置约为 14200cm^{-1} , 得

$$k = 1. \quad (6)$$

因此进一步计算薄膜厚度得

$$d = 0.362\mu\text{m}. \quad (7)$$

因为沉积时间为 0.5h , 可知薄膜沉积速率为 $0.724\mu\text{m/h}$.

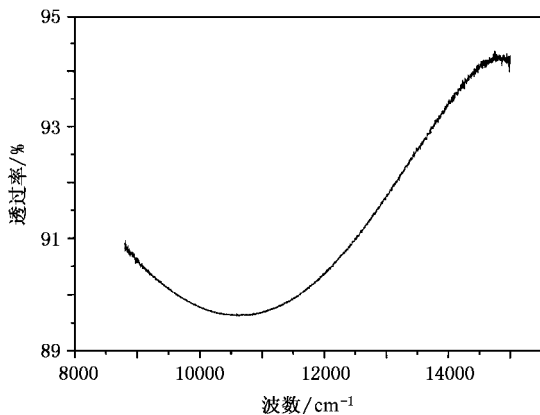


图 4 DLC 薄膜的红外透射光谱

3.5. 纳米力学特性分析

纳米力学探针是分析薄膜力学特性的最有效手段. 根据膜厚不同, 选择不同的压痕深度进行测试, 一般选择不超过膜厚的 $1/10$ 作为压痕深度进行测试、分析. 本研究中分别在压痕深度为 100nm , 50nm 下测量了薄膜 5 个点的载荷与硬度关系, 图 5 为压痕深度 50nm 时得到的载荷与硬度之间的关系曲线. 由此可以获得薄膜的显微硬度及体弹性模量. 结果见表 2, 可知在压痕深度为 50nm 的条件下得到的薄膜纳米硬度较高, 最大硬度值为 11GPa , 最大体弹性模量接近 120GPa , 该数值处于类金刚石膜的硬度值区域; 而在压痕深度为 100nm 时, 测得的硬度值只有不到 7GPa , 与基底金属的硬度接近, 这是由于此时选择的压痕深度过大. 纳米力学特性分析结论为,

所得到的薄膜具有较高硬度和体弹性模量, 但是由于薄膜非常薄, 即使在 50nm 的压痕深度得到的薄膜硬度可能也没有反映薄膜的真实硬度.

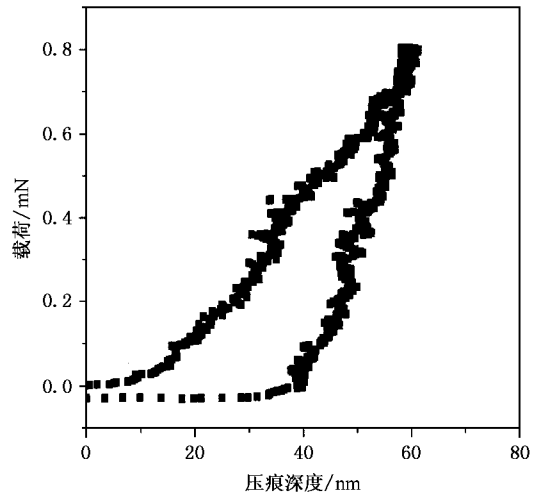


图 5 DLC 薄膜纳米硬度测试载荷与压痕关系曲线

表 2 不同位置 DLC 薄膜的纳米硬度及体弹性模量

压痕深度/nm	100	100	100	50	50
H/GPa	6.90	6.83	6.57	9.56	11.3
E/GPa	72.21	92.88	95.45	171.07	119.56

4. 结 论

利用非平衡磁控溅射技术在工作气体为氩、较高工作压强、较低溅射功率密度、以及一定的衬底负偏压条件下, 可以获得 sp^3 杂化碳原子含量高、相当光滑、致密、均匀的一类金刚石膜. 红外光谱分析表明薄膜光学透过率大于 89% , 折射系数为 1.952 , 沉积速率为 $0.724\mu\text{m/h}$; 利用纳米力学探针测得该薄膜的显微硬度约为 11GPa , 体弹性模量 120GPa . 对薄膜沉积机制分析认为, 刚刚被溅射出来的碳粒子为原子数只有数十个的微小颗粒, 该微粒的结构为高度失稳的石墨相结构; 在被溅射出来初期, 部分溅射碳粒子会聚集成具有较为稳定石墨相的较大碳粒子; 在与环境气体相互碰撞过程中, 失稳石墨相的碳粒子将转化为含有一定 sp^3 杂化碳原子比例、较为稳定的微粒; 提高沉积温度、工作压强及增大衬底与靶材之间的间距, 有助于减少聚集碳粒子沉积到衬底表面的几率以及增加没有聚集或者聚集度极小的溅射碳粒子中 sp^3 杂化碳原子的含量; 当衬底上加适当负偏压时, 可以有效的提高沉积粒子与衬底结合、

相互之间形成薄膜时的结合力以及薄膜致密性,以及能够进一步提高薄膜中 sp^3 杂化碳原子的含量.

- [1] Lee K H , Noh S J , Lee B S and Yoon S J 2000 *Langmuir* **16** 10184
- [2] Zajicková L , Veltruská K , Tsud N *et al* 2001 *Vacuum* **61** 269
- [3] Markus J , Frank V , Voraberger H S *et al* 2004 *Analytical Chemistry* **76** 384
- [4] Hwang M S and Lee C 2000 *Materials Science and Engineering B* **75** 24
- [5] Hauert R 2003 *Diamond and Related Materials* **12** 583
- [6] Hirakuri K K , Masayuki Y , Gernot F *et al* 2003 *Diamond and Related Materials* **12** 1013
- [7] Aogui S , Ebihara K and Yamagata Y 1998 *Carbon* **36** 591
- [8] Sheeja D , Tay B K and Nung L N 2004 *Diamond and Related Materials* **13** 184
- [9] Litovchenko V G and Klyui N I 2001 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **68** 55
- [10] Park K J and Chin E Y 2000 *Polymer Degradation and Stability* **68** 93
- [11] Inkin V N , Kirpilenko G G , Dementjev A A *et al* 2000 *Diamond and Related Materials* **9** 715
- [12] Funada Y , Awazu K , Yasui H *et al* 2000 *Surface and Coatings Technology* **128—129** 308
- [13] Yang W B , Fan S H , Liu Chi-Zi *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]
- [14] Hata K , Nakayama F , Saito Y *et al* 1998 *Ultramicroscopy* **73** 17
- [15] Sepold G , Stephen A and Metev S 1999 *Diamond and Related Materials* **8** 1677
- [16] Li D J , Cui F Z , Gu H Q *et al* 2000 *Vacuum* **56** 205
- [17] Yang W B , Wang J L , Zhang G L *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 1257
- [18] Oliveira M A S , Vieira A K and Massi M 2003 *Diamond and Related Materials* **12** 2136
- [19] Saw K G , Idrus R M and Ibrahim K 2000 *J. Mater. Sci. Lett* **19** 735
- [20] Angleraud B and Tessier P Y 2004 *Surface and Coatings Technology* **180—181** 59
- [21] Robertson J 2002 *Materials Science and Engineering R* **37** 129
- [22] Kaukonen H P and Nieminen R M 2000 *Phys. Rev.* **B61** 2806
- [23] Kohary K and Kugler S 2001 *Phys. Rev.* **B63** 193404
- [24] Yang W B , Wang J L , Zhang G L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3099 (in Chinese) [杨武保、王久丽、张谷令等 2004 物理学报 **53** 3099]

Investigation of diamond-like-carbon films prepared by unbalanced magnetron sputtering *

Yang Wu-Bao^{1,2,†} Fan Song-Hua³ Zhang Gu-Ling³ Ma Pei-Ning¹ Zhang Shou-Zhong² Du Jian²

¹(University of Petroleum , Beijing 102249 , China)

²(Prochina Ltd , Beijing 100096 , China)

³(Institute of Physics , China Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 22 October 2004 ; revised manuscript received 10 December 2004)

Abstract

Using unbalanced magnetron sputtering method , smooth , dense and uniform diamond like carbon films (DLC) with high diamond phase content are deposited. Based on testing and analysis of deposition mechanism , we conclude that with smaller sputtering clusters and higher collision frequency between the sputtering cluster and environment molecules , and more suitable momentum of the sputtering cluster impacting on the substrate , higher content of diamond phase in the film will result. Scanning electron micrograph shows that there are no obvious grains in this film. The micro-hardness is about 11 GPa , bulk elastic modulus is about 120 GPa as tested by nano-indentation. The optical transmittance is about 89% , refraction coefficient is 1.952 , and the deposition rate is 0.724 μ m/h as calculated from the FTIR spectra.

Keywords : diamond like carbon films , magnetron sputtering , Raman spectra , FTIR

PACC : 8115H 5275R 6800

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

† Corresponding author. E-mail : ywbms@sina.com