

# 微波 ECR 全方位离子注入制备类金刚石碳膜 的结构及摩擦学性能研究\*

高 鹏<sup>†</sup> 徐 军 邓新绿 王德和 董 闯

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2004 年 7 月 21 日收到, 2004 年 9 月 17 日收到修改稿)

利用微波 ECR 全方位离子注入技术, 在单晶硅(100)衬底上制备类金刚石薄膜. 分析结果表明, 所制备的类金刚石碳膜具有典型的类金刚石结构特征, 薄膜均匀、致密, 表面粗糙度小, 摩擦系数小. 其中, 薄膜的结构和性能与氢流量比关系密切, 随氢流量比的增加, 薄膜的沉积速率减小, 表面粗糙度降低, 且生成  $sp^3$  键更加趋向于金刚石结构, 表面能更低, 从而使摩擦系数大幅降低.

关键词: 全方位离子注入, 类金刚石碳膜, 拉曼光谱, 摩擦磨损

PACC: 5250, 5270, 5277

## 1. 引 言

类金刚石(diamond-like carbon)膜是含有  $sp^3$  键的非晶碳膜, 具有许多与金刚石膜类似的优点, 如高硬度、低摩擦系数、高耐磨性、高电阻率、良好的化学稳定性和抗腐蚀能力以及红外透光性能, 在机械、电子、光学、声学、计算机等领域具有广泛的应用前景. 因此, 近年来类金刚石膜的制备和研究受到人们的高度重视<sup>[1-3]</sup>. 目前已有离子束沉积( IBD )、磁控溅射( MS )、等离子体增强化学气相沉积( PE-CVD )、磁过滤真空弧( FCVA )等多种制备方法<sup>[4]</sup>. 近年来离子注入( PSII )技术得到了快速发展<sup>[5]</sup>. 该方法是由美国的 J. R. Conrad 首先提出的, 具有膜基结合力强且能够进行大面积、复杂形状工件上的注入等特点. 本实验采用微波 ECR 全方位 PSII 技术, 制备类金刚石膜, 对薄膜的表面形貌、微观结构和摩擦学性能进行了研究.

## 2. 实验方法

类金刚石膜的制备是在自行研制的微波 ECR 全方位离子注入系统中进行的, 如图 1 所示. 等离子体是由电子回旋共振原理产生的, 真空室为圆柱形

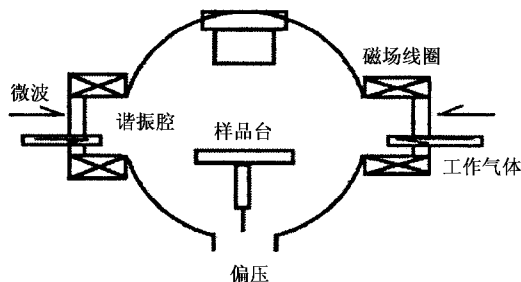


图 1 微波 ECR 全方位离子注入系统

腔体, 两个 ECR 谐振腔安装在真空室两侧, 微波系统由频率为 2.45GHz 的微波发生器、环形器、双向耦合器、调配器以及波导管组成. 线圈通电时产生  $8.75 \times 10^{-2} T$  的磁场, 当微波频率和电子在磁场中的回旋频率相等时, 电子产生回旋共振从而产生等离子体. 系统采用脉冲高压电源, 调节脉冲偏压的大小和频率, 可以控制等离子体的能量和离子流密度.

实验采用抛光后的(100)硅片作为基体, 依次经过丙酮、酒精、去离子水超声清洗, 每种试剂清洗若干分钟, 然后吹干, 固定在加负高压的载物台上. 工作气体采用甲烷( $CH_4$ )和氢气( $H_2$ ), 甲烷流量为 5—50sccm, 流量比  $r$  ( $H_2$  流量与  $H_2$  和  $CH_4$  流量总和之比)在 0%—90% 范围内. 衬底真空  $5.0 \times 10^{-3} Pa$ , 微波功率 850W, 注入负偏压 20kV, 脉冲频率( $f$ )

\* 国家自然科学基金(批准号 50390060 和 50135040)资助的课题.

<sup>†</sup>E-mail: gaopeng3000@sohu.com

100Hz, 脉宽  $\tau = 20\mu\text{s}$ , 沉积时间 90min. 实验参数如表 1 所示.

表 1 实验参数

样品名称	流量比/%	甲烷流量/sccm	氢气流量/sccm	脉冲偏压	时间/min
1 <sup>#</sup>	0	50	0	-20kV $f = 100\text{Hz}$ $\tau = 20\mu\text{s}$	90
2 <sup>#</sup>	20	40	10	-20kV $f = 100\text{Hz}$ $\tau = 20\mu\text{s}$	90
3 <sup>#</sup>	40	30	20	-20kV $f = 100\text{Hz}$ $\tau = 20\mu\text{s}$	90
4 <sup>#</sup>	60	20	30	-20kV $f = 100\text{Hz}$ $\tau = 20\mu\text{s}$	90
5 <sup>#</sup>	90	5	45	-20kV $f = 100\text{Hz}$ $\tau = 20\mu\text{s}$	90

### 3. 实验结果及分析

采用 JY-T64000 Raman 光谱仪对 DLC 膜进行结构分析, 激发波长: 532 nm (固体激光器), 功率为 5mW, 光谱测量范围在  $1000\text{--}1800\text{cm}^{-1}$  之间. 采用 5022-ZYGO 形貌仪观察薄膜厚度的变化. 由于用全方位离子注入的 DLC 膜非常平滑, 且因 DLC 膜的高电阻率, 不能通过传统的扫描电子显微镜 (SEM) 观察它的表面形貌, 本文采用原子力显微镜 (AFM) 在对样品表面无破坏的情况下, 对薄膜的表面粗糙程度进行定量分析和测量. 利用 AFM 的探针, 测量薄膜硬度, 最大载荷  $100\mu\text{N}$ . 在 DF-FM 动摩擦系数精密测量仪上测量薄膜的摩擦系数, 单次滑动行程 6mm, 滑动速度 2mm/min, 法向载荷 10mN.

#### 3.1. 拉曼光谱

拉曼光谱是获得 DLC 键结构的最好方法, 由于其对样品的无破坏性已被广泛用于金刚石<sup>[6-8]</sup>、石墨、DLCs 和碳纳米管的结构表征. 在碳的基本形态中, 金刚石 (Diamond) 由四面体结构的  $\text{sp}^3$  键组成, 其一级 Raman 谱表现为在  $1332\text{cm}^{-1}$  处的单一尖峰. 高度取向的结晶石墨 (HOPG) 由平面三角结构的  $\text{sp}^2$  键组成, 其一级 Raman 谱表现为在  $1580\text{cm}^{-1}$  处的单一尖峰. 非晶碳典型的 Raman 谱结构是位于  $1550\text{cm}^{-1}$  处的一个宽峰和  $1340\text{--}1400\text{cm}^{-1}$  间的一个肩峰. 其中  $1550\text{cm}^{-1}$  处的峰被认为是  $1580\text{cm}^{-1}$  处峰的下移, 对应与晶态石墨的区中心振动模  $E_{2g}$  相关的 G 线, 而  $1340\text{--}1400\text{cm}^{-1}$  间的峰位对应与无序引起的石墨区边振动模相关的 D 线. 一般认为无序来源于与  $\text{sp}^3$  键合碳原子相连接而造成的  $\text{sp}^2$  类石墨微区的键角无序或由有限的石墨微晶晶粒造成的无序<sup>[9,10]</sup>.

本实验中薄膜的典型拉曼光谱分析如图 2 所

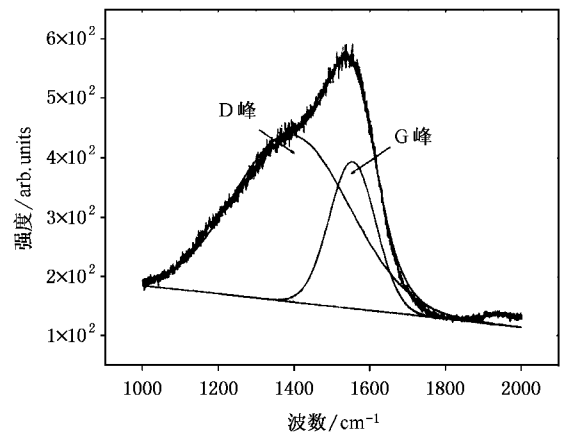


图 2 流量比  $r = 20\%$  时的拉曼图谱

示. 该光谱曲线可以分解为两个高斯峰: 中心位于  $1391\text{cm}^{-1}$  的 D 曲线以及中心位于  $1550\text{cm}^{-1}$  的 G 曲线. D, G 曲线的位置以及强度比 ( $I_D/I_G$ ) 与 DLC 中的键结构比 ( $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ ) 相关<sup>[11]</sup>. 由上图高斯线分析得, 强度比 ( $I_D/I_G$ ) 为 2.84. 由上述分析, 用该方法制备的碳膜具有典型的类金刚石结构. 由于沉积 DLC 采用的是  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的混合气体, 因此所得到的 DLC 膜是含 H 的 DLC, 即为 H-DLC.

#### 3.2. DLC 膜的沉积速率

利用 5022-ZYGO 形貌仪测量薄膜厚度, 通过计算得出薄膜的沉积速率. 图 3 为沉积速率随流量比的变化曲线. 从图中可以看出, 随着流量比的增加, DLC 膜的沉积速率逐渐减小. 从纯  $\text{CH}_4$  气体时的  $15\text{nm/h}$  减小到  $r = 60\%$  时的  $5\text{nm/h}$ , 这是由于 H 的加入, 增加了对 DLC 膜中  $\text{sp}^2$  键的择优刻蚀, 同时 H 的存在也会使  $\text{sp}^3$  的生长下降, 因而降低了 DLC 膜的沉积速率.

#### 3.3. DLC 膜的硬度

对于 DLC 膜来说, 高的硬度, 同其高的附着能、

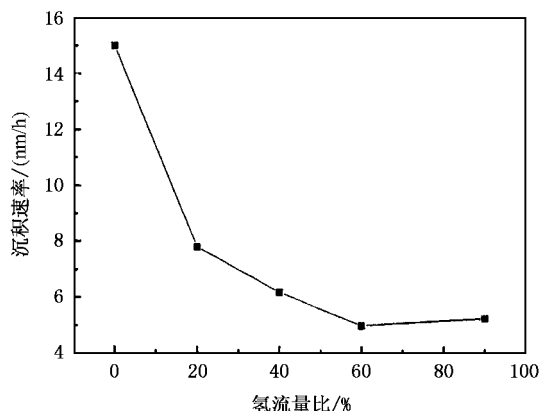


图3 沉积速率随流量比的变化曲线

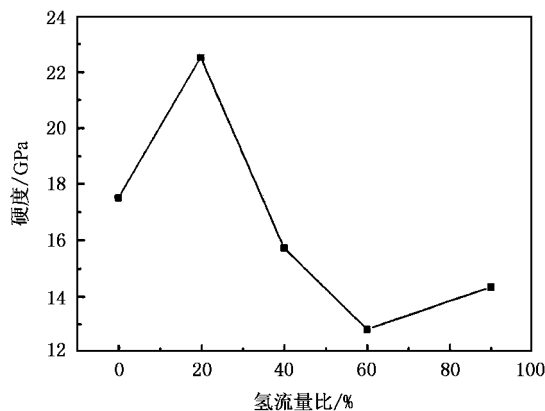
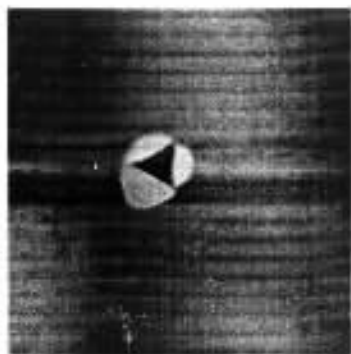
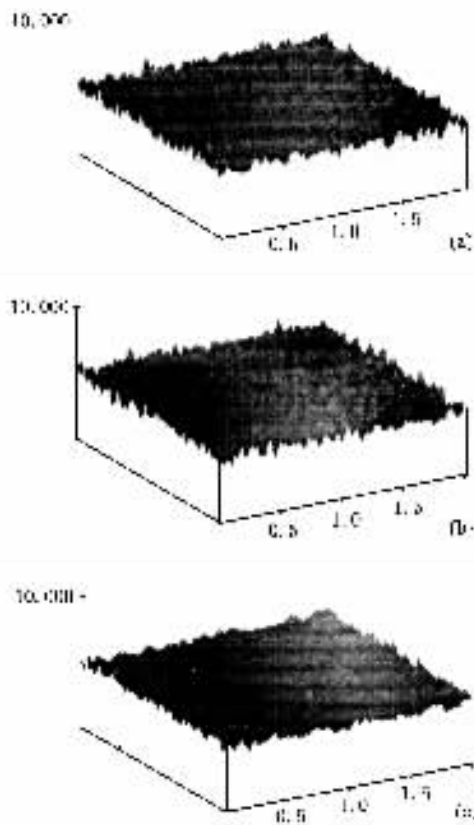


图4 硬度随流量比的变化曲线

图5  $r = 60\%$  时的压痕形貌

荷  $P_{\max}$  作用下压头与基体接触区域的面积. 图 5 为实验中得到的典型的 DLC 膜的压痕形貌. 图 4 给出了不同流量比时的硬度变化曲线. 图中 DLC 膜的整体硬度不高, 最大硬度为 22.5 GPa, 而最小硬度为 12.8 GPa, 且其硬度随 H 流量比的增加有逐渐减小的趋势. 根据薄膜硬度测量的一般规律, 最大载荷时的压入深度  $h$  必须小于薄膜厚度  $t$  的 1/10, 即必须满足  $t/h \geq 10$ . 实验中的 DLC 膜非常薄, 约为 20 nm, 而实验中的压入深度约为 10 nm,  $t/h$  远小于 10, 有的甚至穿透薄膜压在了硅基体上, 因此得到的结果为薄膜和基体的复合硬度. 另一方面, 在较高的 H 流量比的情况下, 由于沉积速率降低, 使得膜厚更小, 从而使探针压入基体的程度增大, 受到衬底的影响增大, 使得薄膜在高流量比时的硬度更小.

图6 DLC 膜的表面形貌 (a)  $r = 0\%$ ; (b)  $r = 20\%$ ; (c)  $r = 90\%$ 

短的键长、以及共价键的键强有关. DLC 膜的硬度变化范围很大, 一般为 30—50 GPa<sup>[12]</sup>, 一般在金刚石硬度的 20% 以上<sup>[13]</sup>. 本文利用 AFM 上的探针, 应用如下公式计算测量 DLC 膜硬度值  $H$ :

$$H = P_{\max} / A, \quad (1)$$

其中,  $P_{\max}$  为最大加载载荷, 为 100  $\mu\text{N}$ ;  $A$  为在最大载

### 3.4. DLC 薄膜的表面形貌

图 6 中给出了不同流量比时的 DLC 膜的 AFM 图像. 通常膜的表面均方根粗糙度  $\sigma$  由下面的公式决定:

$$\sigma = \langle Z(x, y)^2 \rangle^{1/2}, \quad (2)$$

$$Z(x, y) = h(x, y) - \langle h(x, y) \rangle. \quad (3)$$

这里  $h(x, y)$  是高度函数,  $\langle h(x, y) \rangle$  是在参考平面结构上的空间平均值. 样品的表面平滑, 均方根粗糙度 (RMS)  $< 0.3 \text{ nm}$ . 用纯  $\text{CH}_4$  (图 6(a)) 制备的样品的 RMS 为  $0.282 \text{ nm}$ , 随着 H 流量的逐渐增加, 样品的表面粗糙度呈下降趋势, 当  $r = 90\%$  (图 6(c)) 时, 样品的 RMS 得到最小值, 为  $0.159 \text{ nm}$ . 从图中也可以看出, 样品(c)比其他样品更加致密、平整.

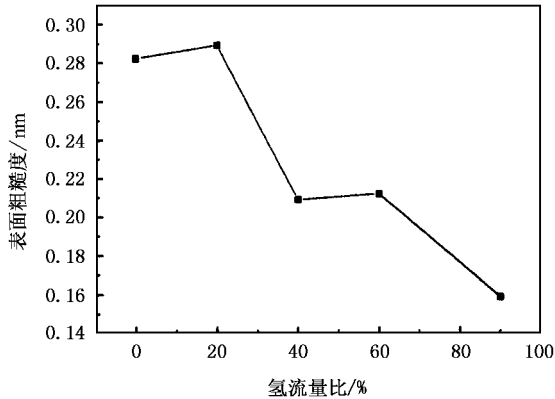


图 7 表面粗糙度随流量比的变化曲线

图 7 给出了样品的表面粗糙度随流量比的变化. 样品的表面粗糙度小于  $0.3 \text{ nm}$ , 这是由于离子注入过程中轰击离子能量超过薄膜结构中的临界原子位移能时, 离子就可能进入薄膜结构内部, 此时离子的剩余能量倾向于被更大体积的内部组织消耗, 对表面扩散贡献不大, 因此薄膜的表面形貌改变不大, 并有利于形成更致密的类金刚石结构<sup>[14]</sup>. 图中随着 H 流量比的增加, 样品的表面粗糙度逐渐减小. 这是由于随源气体中氢气流量比的增加, H/C 浓度比也随之提高, 使等离子体中形成大量活性很高的原子氢, 这些原子氢不但具有对薄膜生长表面的  $\text{sp}^2$  相优先刻蚀的倾向, 同时大量的原子氢的存在还抑制了薄膜表面上  $\text{sp}^2$  相的生长, 使其不能形成有较大尺寸的团簇, 从而使薄膜中含有更多的四面体配位碳, 以致于在极高的 H/C 浓度比下制备的薄膜结构较为致密、光滑.

而从化学反应动力学上看, H 的存在不仅使  $\text{sp}^2$  生长下降, 也使  $\text{sp}^3$  的生长下降, 同时会大幅降低晶体上活性晶体生长点的数量, 但使晶体分子链变长, 这些是沉积速率下降和薄膜更加致密的主要原因.

### 3.5. DLC 膜的摩擦学性能

摩擦系数和磨损不是材料的内禀属性, 影响摩擦性能的主要因素有硬度、压力、相对滑动速度、温

度、表面粗糙度等. 从物理学上看, 硬度高的材料原子间结合键强, 它一方面使其塑性变形能力减小, 黏着能力也随之减小; 另一方面较高的硬度也导致了较高的表面能, 从而使两界面间形成的微凸点接点脆弱, 最终导致摩擦系数随硬度的增加而减小. 在有关 DLC 薄膜摩擦学行为的报道中, 一般认为硬度对薄膜的摩擦系数影响不大, 但影响薄膜的磨损行为.

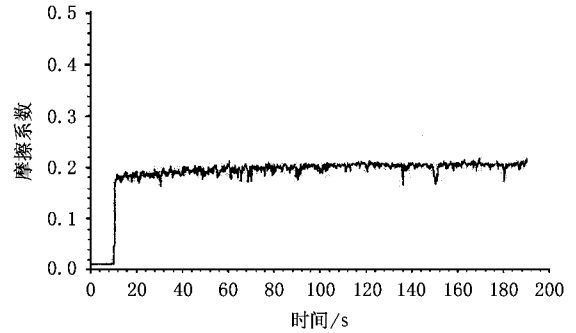


图 8  $r = 0$  时 DLC 膜的摩擦系数曲线

图 8 为实验中得到的典型的 DLC 膜的摩擦系数曲线. 样品的摩擦系数  $< 0.2$ . 其中,  $r = 0$  时的摩擦系数最大, 为  $0.198$ ; 随着 H 流量比的增加, 摩擦系数呈现出逐渐下降趋势, 当  $r = 90\%$  时的摩擦系数达到最小值, 为  $0.044$ .

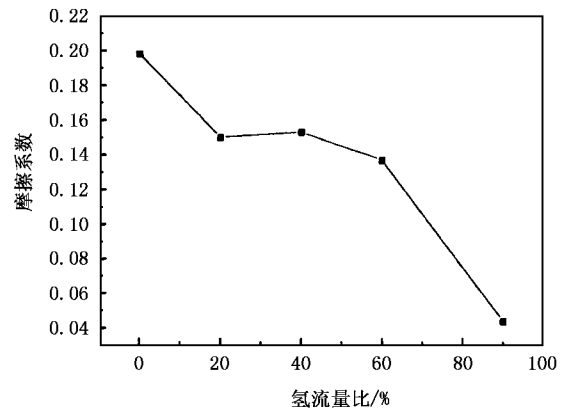


图 9 摩擦系数随流量比的变化曲线

图 9 给出了摩擦系数随流量比的变化曲线. 样品的摩擦系数小于  $0.2$ , 这是因为等离子体中的载能离子对薄膜生长表面造成一定的轰击, 有利于去除薄膜中弱键合的原子和埋入膜中的气体分子, 形成表面光滑、结构致密的薄膜. 研究表明源气体化学性质与 DLC 薄膜摩擦磨损性质间有密切关系<sup>[15]</sup>, 用有较高 H/C 的源气体沉积的薄膜比用有较低 H/C 的源气体沉积的薄膜具有低得多的摩擦系数和磨损

率.因此,氢对 DLC 薄膜获得较低的摩擦系数和较高的耐磨性是很必要的.

无论薄膜的性质和测试条件(接触压力、速度、环境)如何,在摩擦实验的磨合期都会形成界面转移层.该转移层在滑动界面上形成界面层,其剪切强度取决于转移层材料与摩擦副材料间的黏着程度、DLC 薄膜的基本性质和摩擦实验的环境.而源气体中 H/C 比值与薄膜摩擦学性质间的关系密切,一般认为比值越大越好.由于 DLC 薄膜是化学惰性的,在摩擦过程中对其他材料的黏着力很低,从而摩擦系数较低.从碳材料摩擦学的角度来看,一般认为影响摩擦系数的是材料的表面张力、表面能,这些都是由薄膜的表面形态和表面键型所决定的.由于氢流量比的增加,膜的表面形态更加规整,生成的  $sp^3$  键更加趋向于金刚石结构,表面能更低,所以摩擦系数

更低.

## 4. 结 论

采用微波 ECR 全方位离子注入的方法制备的类金刚石薄膜,具有表面光滑、致密、摩擦系数低等特点.拉曼光谱、原子力显微镜、摩擦实验的结果表明,流量比  $r$  对 DLC 薄膜的性能有很大的影响.随着流量比  $r$  的增加,薄膜的沉积速率逐渐减小,薄膜的表面粗糙度呈现出逐渐减小的趋势,表面的最小粗糙度为 0.159,薄膜的摩擦系数减小,摩擦系数的最小值达到 0.044.这主要是由于原子氢对  $sp^2$  结构的择优刻蚀倾向,从而对薄膜的结构和性能产生很大影响.

- 
- [ 1 ] Kosterki R *et al* 2001 *Thin Solid Films* **396** 36
- [ 2 ] Yoon S F *et al* 2001 *Thin Solid Films* **396** 62
- [ 3 ] Yan G S *et al* 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 326 [ in Chinese ] 闫桂沈等 2002 物理学报 **51** 326 ]
- [ 4 ] Robertson J 2002 *Materials Science and Engineering R* **37** 129
- [ 5 ] Walter K C *et al* 1998 *Surface and Coatings Technology* **103-104** 205
- [ 6 ] Knight D S and White W B 1989 *J. Mater. Res.* **4** 385
- [ 7 ] Nemanich R J and Solin S A 1979 *Phys. Rev. B* **20** 392
- [ 8 ] Elman B S *et al* 1982 *Phys. Rev. B* **25** 4142
- [ 9 ] Robertson J 1986 *Adv. In Phys.* **35** 4317
- [ 10 ] Qi J *et al* 2000 *Surface and Coatings Technology* **128-129** 324
- [ 11 ] Beeman D *et al* 1984 *Phys. Rev. B* **30** 870
- [ 12 ] Jeong G H *et al* 2000 *Surf. Coat. Technol.* **124** 222
- [ 13 ] Liang F *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1101 [ in Chinese ] 梁 凤等 1999 物理学报 **48** 1101 ]
- [ 14 ] Peng X L *et al* 2001 *Surf. Coat. Technol.* **138** 23
- [ 15 ] Erdemir A *et al* 2000 *Diamond. Relat. Mater.* **9** 632

# Structure and tribology properties of diamond-like carbon films prepared by microwave electron cyclotron resonance plasma source ion implantation<sup>\*</sup>

Gao Peng Xu Jun Deng Xin-Lu Wang De-He Dong Chuang

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(Received 21 July 2004; revised manuscript received 17 September 2004)

## Abstract

Diamond-like carbon (DLC) films were prepared on silicon (100) wafer by microwave electron cyclotron resonance (MW-ECR) plasma source ion implantation (PSII). The results showed that the films had typical properties of DLC. The films were dense and homogeneous, and the roughness and friction coefficient were low. The connection between the properties of the films and the flow ratio of hydrogen was closely. With the increase of the flow ratio of hydrogen to methane, the deposition rate and the roughness of the films decreased. The  $sp^3$  bond obtained was more likely diamond like, which had low surface energy, consequently making the friction coefficient of the films decrease rapidly.

**Keywords** : plasma source ion implantation, diamond-like carbon films, raman spectrum, tribology

**PACC** : 5250, 5270, 5277

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50390060, 50135040).