

厚度对 DLC 薄膜内应力的影响研究*

谷坤明¹, 吕乐阳¹, 毛 斐¹, 虞 烈², 汤皎宁¹

(1. 深圳大学 材料学院, 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060;

2. 西安交通大学 机械学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 采用 ECR 微波等离子体增强化学气相沉积的方法于 $C_2H_2/H_2/Ar_2$ 等离子环境中在单晶 Si(111) 晶面上制备了不同厚度的 DLC 膜样品, 研究了薄膜的厚度随沉积时间的变化及薄膜的硬度、内应力随厚度的变化关系。结果表明, 在沉积时间变化范围内, 厚度与沉积时间基本呈线性关系, 沉积速率可达 80nm/min; 制备态样品存在的内应力先随厚度增加而增加, 当薄膜内应力超过某临界值时将通过表面崩裂达到应力松弛效果, XRD 测得基底 Si(111) 峰位偏移先随厚度增加而增加, 随后变化趋于平缓, 表明薄膜表面崩裂后内应力维持在一定水平, 但薄膜的硬度测量值受到表面崩裂程度影响。

关键词: ECR-CVD; DLC 膜; 内应力

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011) 增刊 I - 0102-04

1 引言

类金刚石膜(diamond like carbon, 简称 DLC) 是一类由 sp^2 键和 sp^3 键组成的物理化学性能类似于金刚石且具有独特摩擦学性能的亚稳态非晶态碳膜。与金刚石膜相比, 类金刚石膜具有沉积速度快、能够在低温下沉积, 又具有可以多角度、大面积沉积等特点, 并且其硬度、弹性模量、带隙宽度、光学透过特性、电阻率等等都可以依据需要进行“裁剪”^[1]。因此自从 80 年代以来, 基于这种新型保护材料的应用前景的研究, 一直是各国镀膜领域研究的热点, 新型功能薄膜材料在机械耐磨涂层、光学窗口、微电子机械系统(MEMS) 以及半导体材料方面具有广阔的应用前景^[2-4]。

在实际应用中, 目前 DLC 膜主要缺点在于制备过程中产生的较大残余应力, 使之难以与基体的变形相协调, 而且这种力还会作用于基体, 使基体发生形变。

内应力导致膜基结合较差, 膜厚受到限制, 大的内应力会直接导致薄膜的色裂、脱落, 使薄膜损失, 严重影响薄膜的实用化, 限制了其广泛应用。为了解决膜基结合较差问题, 科研工作者进行了各种研究, 其中有: 选择不同的金属或金属氮化物碳化物过渡层、多层膜、梯度膜、MeDLC、纳米复合膜、超晶格结构膜等^[5-10]。这些工作都不同程度地改进了 DLC 膜的内

学、摩擦磨损以及各种物理化学性能。

本文从另外的角度试图通过实验具体考察内应力与薄膜厚度的对应关系。在相同工艺条件下, 直接沉积 DLC 膜而不采取改善膜基结合的措施, 仅通过改变镀膜时间下形成不同厚度 DLC 膜, 研究厚度对薄膜内应力以及相关性能如硬度的具体影响, 本文可以为研究 DLC 薄膜内部应力积累以及应力松弛的机理提供依据。

2 样品的制备与表征

薄膜样品制备采用的 ECR-650 型复合镀膜如图 1 所示, 该设备由本实验室参与设计, 并由西南核物理研究所制造。其主体部分主要由微波源、谐振腔、沉积室、直流磁控环靶、中频磁控溅射靶、样品台、真空泵组和配气系统组成, 可进行多种类型薄膜的制备。

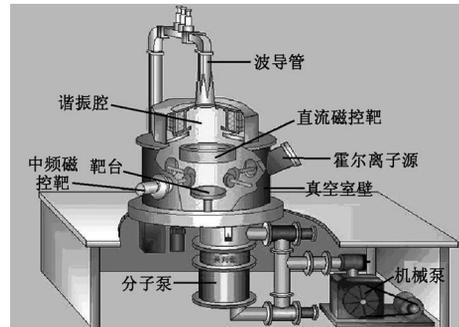


图 1 ECR-650 复合镀膜设备示意图

Fig 1 Schematic diagram of the model ECR-50 composite coating equipment

实验中所用的 DLC 样品的制备采用系统的 ECR-CVD 功能。微波源磁控管产生频率为 2.45GHz 的微波, 通过矩形波导管, 再经过石英窗进入谐振腔。微波功率主要由磁控管阳极电流控制, 最大入射微波功率在 1100W 左右, 谐振磁场大小可以通过调节源磁场电流调节。在共振条件下, 电子吸收微波能量碰撞离化工作气体, 经引出磁场及样品台偏压作用而运动到基片表面发物理和化学吸附形成薄膜。

本实验采用单晶 Si(111) 作为衬底, 在结合实验室前期 ECR-CVD 法制备 DLC 薄膜研究工作的基础上, 选择特定工艺, 分别在 20、40、60、80、100min 的沉积时间下制备了一系列的纯 DLC 膜, 以研究厚度对薄膜内应力及性能的影响。基片先经过标准的 Si 片清洗流

* 基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2007A 050501); 广东省科技计划资助项目(2009B010900035); 深圳市科技计划资助项目(JC200903130309A)

收到初稿日期: 2010-08-02

收到修改稿日期: 2010-11-12

通讯作者: 汤皎宁

作者简介: 谷坤明 (1973-), 男, 湖南邵东人, 博士, 从事硬质薄膜及功能薄膜相关研究。

程,放入真空室之后又经过 Ar 等离子体的轰击以进一步清洗及活化表面。本文所有样品均在未额外加温条件下制备,表 1 为样品制备的具体工艺条件。

样品采用拉曼光谱仪(Invia, 英国 Renishaw)表征了样品的键结构;采用台阶仪(ET 4000M, 日本)测试厚度,采用显微硬度计(MH-5L, 上海)测试样品的显

微硬度(载荷 25g),采用宏观照相照片、扫描电镜(5910LV, 日本电子)及原子力显微镜(AFM, 广州本原)表征样品的表面形貌,采用 X 射线衍射仪(XRD)测试了衬底 Si(111) 峰的峰位偏移以表征表面薄膜内应力的变化情况。

表 1 不同镀膜时间下沉积 DLC 膜的工艺参数

Table 1 Technological parameters of DLC films deposited under different time

样品	本底/工作气压(Pa)	反应气体(mL/min)	沉积时间(min)	微波功率(W)	基片偏压(V)
1 [#]			20		
2 [#]			40		
3 [#]	$4.0 \times 10^{-3} / 2.5 \times 10^{-1}$	$V(\text{Ar}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{C}_2\text{H}_2) = 4 : 45 : 15$	60	约 670	直流 - 100V, 脉冲 - 750V, 脉冲占空比 20%
4 [#]			80		
5 [#]			100		

3 结果与讨论

3.1 样品的拉曼光谱分析

图 2 为 DLC 膜样品的典型拉曼光谱图(2[#] 样品),所有 1~5[#] 样品在 $1000 \sim 2000 \text{cm}^{-1}$ 范围内均有一非对称宽峰,对拉曼谱线进行高斯拟合,可以分别在 1390 和 1580cm^{-1} 附近得到两个拟合峰,称为 D 峰和 G 峰。G 峰对应于膜内的层片 sp^2 团簇结构,源于石墨结构中的 C—C 键的伸缩振动即 E_{2g} 模式;D 峰对应于无序的细小的石墨结构,源于晶体拉曼散射 $K = 0$ 选律的弛豫即 A_{1g} 模式^[11]。通过比较拉曼光谱可以表明得到的是具备典型 DLC 结构的薄膜。

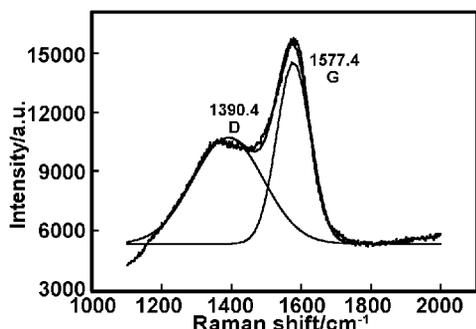
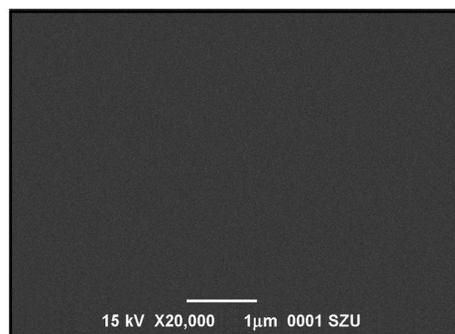


图 2 2[#] 样品的拉曼光谱

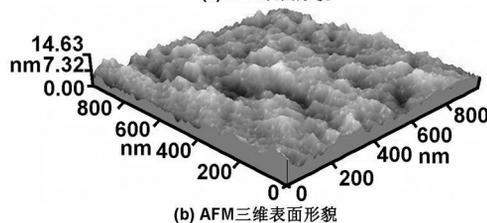
Fig 2 Raman spectra of 2[#] sample

3.2 样品的表面形貌

采用 SEM 和 AFM 对薄膜的表面微观形貌进行了表征,原子力显微镜测试模式为接触式。图 3(a)为沉积 60min 时间的样品的 SEM 照片,照片表明,薄膜的微观表面光滑平整,看不到明显的颗粒。AFM 可以看到更精细的结构,图 3(b) 是样品的 AFM 形貌,可以看出表面完好并且较均匀平整,粗糙度小,初始沉积的样品表面平整、光洁,缺陷较少,且均未出现表面剥落现象。该样品的平均粗糙度为 1.238nm ,均方根粗糙度为 1.689nm 。



(a) SEM 表面形貌



(b) AFM 三维表面形貌

图 3 DLC 膜样品(3[#])的微观表面形貌

Fig 3 Microscopic morphology of DLC film(3[#])

3.3 样品的厚度随沉积时间的变化关系

我们主要试图研究薄膜的应力及性能随厚度的变化,因此样品的厚度是一个重要的测试指标。采用台阶仪对样品的厚度进行测试需要预先制备一个台阶,采用高温胶纸(200°C 以下适用)遮盖的方法可以在基片上形成一个比较陡峭的台阶。图 4 列出了样品厚度与镀膜时间关系曲线(内图为 2[#] 样品台阶仪测试曲线,薄膜厚度约为 $1.92 \mu\text{m}$),可以看到在沉积时间范围内 DLC 膜的厚度与镀膜时间基本呈线性,表明薄膜沉积速率基本上为定值,因此通过简单的改变时间可以方便地改变 DLC 膜的厚度,而且可以通过时间对该条件下沉积的薄膜的厚度进行控制,从图 4 中可求出该镀膜条件下的沉积速率高达 80nm/min 。制得的薄膜最高厚度为 $5.65 \mu\text{m}$,但是该厚度样品在制备结束即出现比较明显的表面剥落现象,表明制备态薄膜存在比较大的应力。

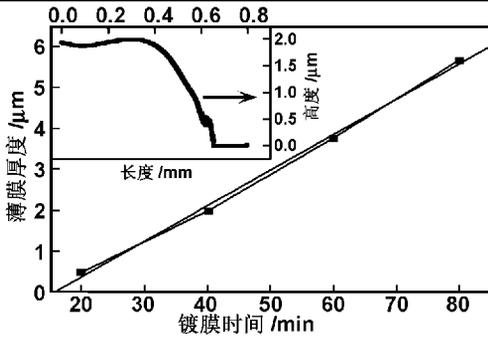


图4 薄膜厚度随沉积时间的变化曲线,虚线为线性拟合曲线,内图:2#样品台阶仪测试结果

Fig 4 Thickness vs. deposition time curve of DLC films, dotted line: linear fitting of the curve, insert: measurement result of 2# sample by step profiler

3.4 类金刚石膜的硬度随厚度的变化关系研究

图5示出了薄膜的显微硬度随厚度的变化关系,样品的硬度随厚度变化有一个峰值(2#样品),随着厚度增加,薄膜的硬度先增加,表明Si片上相对更硬的DLC薄膜对硬度值的贡献增加,当厚度进一步增加

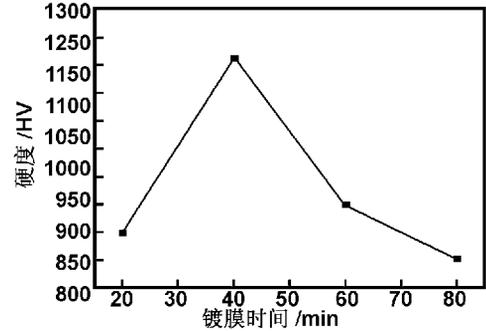


图5 DLC薄膜硬度随厚度的变化关系
Fig 5 Hardness vs. thickness of DLC films

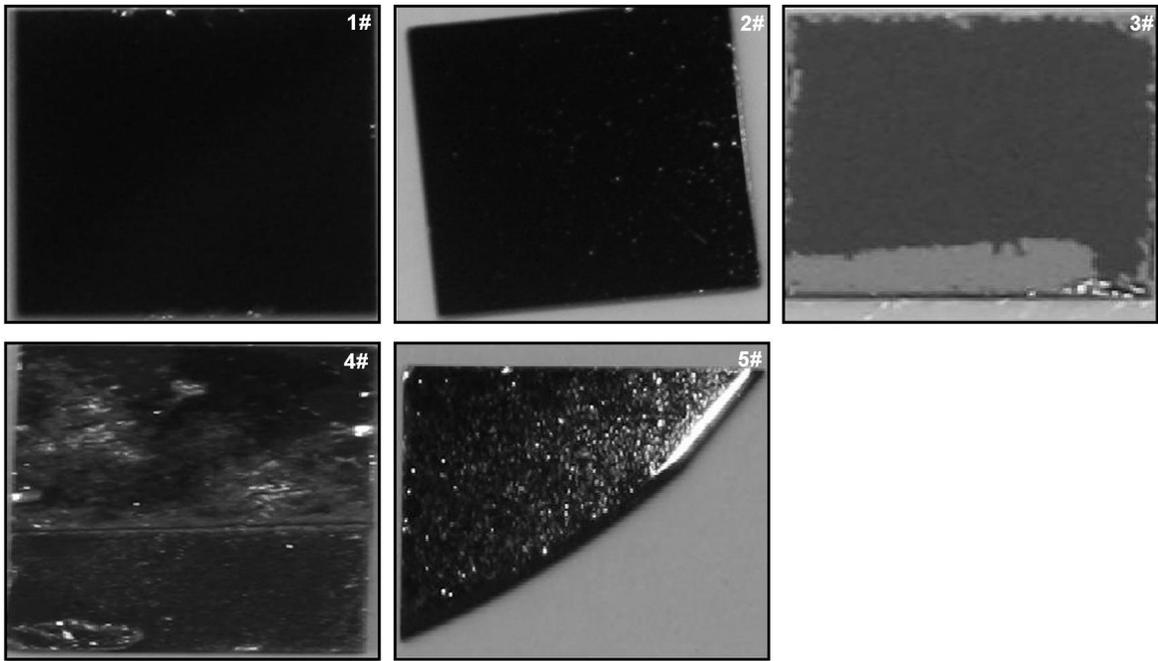


图6 存放时间对不同厚度样品宏观表面形貌的影响

Fig 6 Standing time dependence of macro-morphology of DLC films with different thickness

3.5 不同厚度DLC薄膜衬底Si(111)峰位分析

采用XRD测试薄膜内应力的思路基于如下考虑:由于薄膜的残余应力、衬底受到大小相等方向相反的应力作用,其内部晶格发生畸变,晶面间距发生变化,如果用单晶硅作为衬底,则表现为镀膜前后单晶硅的衍射峰有偏移。若薄膜厚度不是太厚而能测量到Si基底的衍射峰,该方法可以定性或定量地测试薄膜的内应力信息^[12]。

表2为不同镀膜时间样品的Si(111)衬底XRD衍射峰位值,图7示出了峰位随不同时间的变化曲线,其

时,测得薄膜的硬度下降。推测随着厚度增加,薄膜内部会出现应力积累效果,当内应力达到某个临界值之后,薄膜将通过表面崩裂以缓解应力,薄膜越厚,内应力越大,表面崩裂情况将越明显,一定存放时间(5d)的样品的表面形貌(图6)也表明了这一点。而样品表面缺陷状态将导致薄膜的硬度测量受到影响,实际上镀膜时间100min的样品进行硬度测试时表面已经破坏比较明显,也许只测得了衬底Si的数值。

中Si(111)单晶衍射峰位的数据来自文献。可以看出,镀膜样品的Si(111)面的XRD衍射峰位相比单晶Si(111)面的XRD衍射峰位均有不同程度的偏移,镀膜时间20min样品的峰位与单晶Si(111)衍射峰位已经有比较大的偏移,表明薄膜内应力对基底的作用,而镀膜时间40、60和80min样品比镀膜时间20min样品的偏移量更大,作用更明显,表明内应力更高,但彼此相差不大,可能的原因是通过表面缺陷的产生,薄膜内应力会基本维持在某个水平,而镀膜时间100min的样品的峰位偏移量减小,可能是由于表面薄膜已经出现了

比较明显的剥落,导致薄膜对基片的作用力已经缓解到比较低的水平。

表 2 不同镀膜时间样品的 Si(111) 衬底 XRD 衍射峰位

Table 2 XRD diffraction peaks of Si(111) substrates coated by DLC films with different deposition time

镀膜时间 (min)	0	20	40	60	80	100
峰位(°)	28.440	28.039	27.975	27.979	27.978	28.040

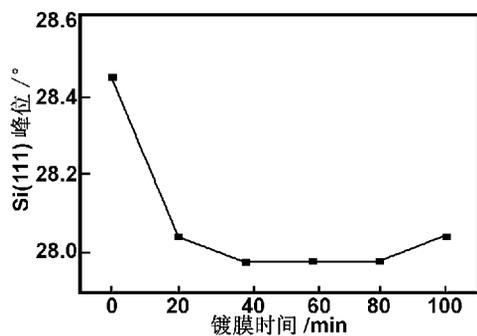


图 7 不同镀膜时间 DLC 膜的 Si(111) 衬底 XRD 衍射峰位

Fig 7 XRD diffraction peaks of Si(111) substrates coated by DLC films with different deposition time

4 结论

采用 ECR 等离子体增强化学气相沉积的方法,在单晶 Si(111) 晶面上制备了不同厚度的 DLC 膜样品,在所采用的工艺条件及沉积时间范围内,薄膜的厚度与沉积时间基本呈线性关系,沉积速率可达 80nm/

min;制备态的 DLC 膜存在较大的内应力,内应力先随薄膜厚度增加而增加,但超过某临界值之后会通过表面崩裂进行缓解,厚度越大的样品表面崩裂情况越严重,薄膜的硬度测量值受到薄膜表面崩裂程度影响而降低,XRD 显示通过表面崩裂缓解应力使薄膜内应力总体维持在某个水平。

参考文献:

- [1] Roberson J. [J]. Mater Sci EngR, 2002, 37: 129-281.
- [2] Veprek S, Maritz J G, et al. [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 5063-5073.
- [3] Ralf Bandorf, Holger Lüthje, Cord Henke, et al. [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200: 1777-1782.
- [4] Huang B R, Yeh C S, Wang D C. [J]. New Carbon Materials, 2009, 24(2): 97-101.
- [5] Chen C C, Hong F C. [J]. Applied Surface Science, 2005, 243: 296-303.
- [6] Qi J, Lai K H, Lee C S, et al. [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10: 1833-1838.
- [7] 江晓红, 陆小华, 金元生. [J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(2): 1-5.
- [8] Pujada B R, Tichelaar F D, Janssen G C A M. [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203: 562-565.
- [9] Ji Li, Li Hongxuan, Zhao Fei, et al. [J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17: 1949-1954.
- [10] 聂朝胤, 安藤彰朗, 卢春灿, 等. [J]. 功能材料, 2009, 40(2): 226-229.
- [11] Robertson J, Carbon A. [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1996, 1: 557-567.
- [12] Cullity B D, Cohen M. Elements of X-ray Diffraction. [C]. MA: Addison Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1978. 454.

Thickness dependence of internal stress in DLC films

GU Kun ming¹, LV Le yang¹, MAO Fei¹, YU Lie², TANG Jiao ning¹

(1. Materials School of Shenzhen University, Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China;

2. Mechanical College of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In this paper, serials of DLC films on single crystalline Si(111) substrates with different thickness were prepared by ECR microwave plasma enhanced chemical vapor deposition method in C₂H₂/H₂/Ar₂ plasma environment. The variation of thickness with deposition time and the thickness dependence of hardness, internal stress of films were investigated. It was showed that within selected time range, the thickness changes linear with deposition time and the deposition rate could be up to 80nm/min. The internal stress in as-deposited films increased firstly with thickness. Surface cracks for stress relaxation appear when the internal stress exceeds one critical value. The XRD results showed the shift of the substrate Si(111) peak increased firstly with film thickness, and then the change trend to stable, means the internal stress will keep in a certain level after the appearance of surface cracks. However, the hardness value was affected by the surface cracks of the films.

Key words: ECR-CVD; DLC films; internal stress