

# 脉冲负偏压对沉积类金刚石薄膜结构和摩擦性能的影响

桑利军 陈 强

(北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室 北京 102600)

**摘要** 在不同的基台脉冲负偏压下,利用微波-ECR 等离子体化学气相沉积技术在单晶硅表面制备了类金刚石薄膜,利用傅立叶变换红外吸收光谱和原子力显微镜对薄膜的结构和形貌进行了表征,最后对薄膜的摩擦系数进行了测试。结果表明:制备的薄膜具有典型的含 H 类金刚石结构特征,薄膜致密均匀,表面粗糙度很小。随着负偏压的增大,红外光谱中 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  波段的 C-H 伸缩振动吸收峰的强度先升高后降低,并在负压为 200 V 时达到最大;薄膜的摩擦系数而是先降低再升高,在负压为 200 V 时达到最小。

**关键词** 类金刚石薄膜, ECR, 脉冲负偏压, 结构和性能

**中图分类号** TB43

类金刚石(Diamond-Like Carbon, DLC)膜是含有  $sp^2$  键和  $sp^3$  键的亚稳态非晶碳膜,其实用性能和结构都和金刚石薄膜相似<sup>[1]</sup>,如高硬度、低摩擦系数、高耐磨性,以及良好的化学稳定性、导热性、电绝缘性、光透过性和生物相容性等。作为新型功能薄膜材料, DLC 在机械耐磨涂层、光学窗口、微电子机械系统以及半导体材料等许多领域有良好应用前景<sup>[2]</sup>。现有物理气相沉积(PVD)<sup>[3]</sup>、化学气相沉积(CVD)<sup>[4]</sup>和电化学沉积<sup>[5]</sup>等多种方法制备 DLC,由于制备方法、沉积工艺的不同,薄膜的结构和性能差异很大,而等离子体密度和能量对薄膜的结构和性能影响最大<sup>[6-8]</sup>。

本文采用微波 ECR 等离子体源,在基片上加载脉冲负偏压,形成双功率源等离子体增强化学气相沉积技术(ECR-PP-PECVD)<sup>[9]</sup>。用微波 ECR 源和脉冲功率源分别控制等离子体的密度和能量。研究了不同脉冲负偏压值对类金刚石薄膜的结构、形貌和摩擦性能的影响。

## 1 实验

实验装置如图 1 所示。在  $\phi 500 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$  主真空室上部设置由环形水冷磁场线圈包围的 ECR 谐振腔, 2.45 GHz 的微波由波导管引入谐振腔。线圈电流为 150 A 时,谐振腔内的磁场强度为  $8.75 \times 10^{-2} \text{ T}$ ,此时电子的回旋频率等于微波频率,

电子发生电子回旋共振而从微波中吸收能量。当沉积气源从微波入口处进入沉积室时,被电离为等离子体。等离子体中的活性粒子在基片脉冲负偏压的加速下到达基体表面,通过物理和化学吸附形成薄膜。调节基片上的脉冲负偏压,就可控制等离子体能量和密度。

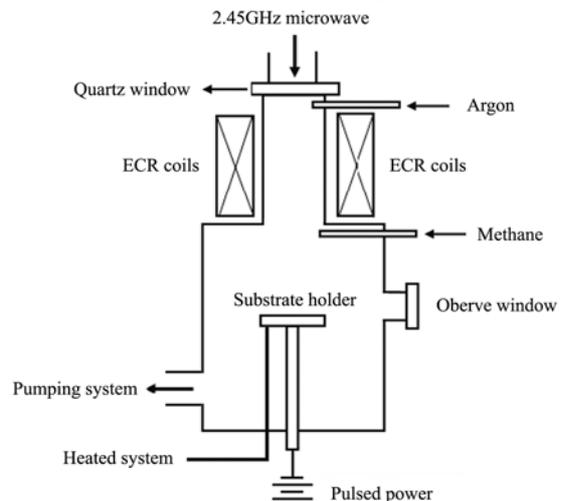


图 1 沉积类金刚石薄膜的设备简图  
Fig.1 Schematic diagram of ECR-PP dual plasma source for diamond-like carbon film deposition.

用抛光单晶硅片作基片,沉积前对硅片作如下清洗:丙酮清洗、乙醇清洗、去离子水超声清洗 10 min,再在 700 W 微波功率下用氩离子轰击清洗。

北京市人才强校拔尖人才计划 (PH2 (IHLB))、北京市重点实验室开放课题 (kf060201) 资助

第一作者:桑利军,男,1983 年 1 月,2009 年于北京印刷学院获硕士学位,研究领域为低温等离子体的薄膜制备

通讯作者:陈 强

收稿日期:2008-09-08,修回日期:2008-11-29

沉积 DLC 薄膜时,以  $\text{CH}_4$  为碳源,流量 30 sccm (standard-state cubic centimeter per minute); Ar 气为稀释气体,流量 10 sccm; 沉积气压 0.18 Pa,微波功率 650 W; 基片负偏压分别为 0、100、200、300 和 400 V; 沉积时间 30 min, 基片温度 200°C。

薄膜表面形貌用 CSPM4000 原子力显微镜 (AFM, 纳米本原) 检测; 薄膜化学结构用傅立叶红外光谱仪 (FTIR-8400, 岛津) 测量; 薄膜的摩擦系数在 WTM-1E 可控气氛微型摩擦磨损仪测量。

## 2 结果及讨论

### 2.1 红外光谱

在前期研究中<sup>[10]</sup>, 制备薄膜的 Raman 光谱结构分析表明其为含 H 的 DLC 膜。FTIR 是研究 DLC 结构、特别是 C-H 基团的有效手段, 其中最感兴趣的是 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰所对应的不同 C-H 伸缩振动模式, 能提供 DLC 膜中碳原子  $sp^2$  和  $sp^3$  组态的相对含量, 以及结合在膜中的碳原子与氢原子键合形成的 C-H 键的类型。一般认为, 在 3000–3100  $\text{cm}^{-1}$  出现的伸缩振动表明薄膜中存在  $sp^2$  结构的碳氢键; 而 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  区的伸缩振动吸收峰表明薄膜中的碳原子主要以  $sp^3$  组态相互键合<sup>[11]</sup>, 此区间峰越强, 则膜中含氢量越高,  $sp^3$  碳含量越多<sup>[12]</sup>。

图 2 为在不同脉冲负偏压下制备样品的 FT-IR 谱。在 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  波数段出现较强吸收峰, 说明膜中的含氢量较高, 而且 C-H 伸缩振动吸收峰低于 3000  $\text{cm}^{-1}$ , 表明薄膜中与氢键合的碳原子都是饱和的。其中在 2900  $\text{cm}^{-1}$  附近的 C-H 振动吸收峰, 对应于  $sp^n:\text{CH}_m$  ( $n, m=1-3$ ) 振动模式。同时图 2 还表明, 随着脉冲负偏压的增大, DLC 膜中成键的 H 含量呈先增后减趋势, 在 200 V 时达最大。

究其原因, 是因为在 DLC 薄膜的生长过程中 H 原子(离子)与生长膜面的悬挂键或  $sp^2:\text{C}-\text{C}$  结合, 增大了薄膜中的 H 含量; 另一原因是 H 原子(离子)又会提取薄膜表面和次表面的 H, 以  $\text{H}_2$  形式返回到等离子体中, 这一过程又称为薄膜的脱氢过程<sup>[7]</sup>。在微波功率和压强不变的情况下, 适当增加脉冲负偏压会使更多活性氢离子加速到达基体表面参与成键, 增加薄膜中的氢含量。然而, 在较高的脉冲负偏压下, 将会极大地增加等离子体能量, 使得正离子向阴极的迁移率增大, 轰击能量过高, 使 C-H 键被打断, 释放出大量的 H 原子, 脱氢作用极大地增强, 导致薄膜中成键的 H 含量降低。研究表明, DLC 薄膜中存在 H 成分, 有利于碳形成  $sp^3$  键合, 如减少膜中的氢含量, 以  $sp^2$  形式键合的碳成分将增

加<sup>[13,14]</sup>。由此可知, 脉冲负偏压升高, 薄膜中 H 含量的减少会导致  $sp^3$  含量的减少。此外, 比较各峰还可看出, 各主峰的半高宽也随着脉冲负偏压先增后减, 这说明薄膜的纯度受脉冲负偏压的影响。

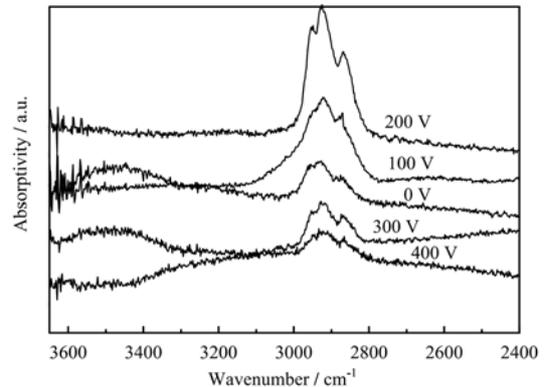


图 2 不同脉冲负偏压下制备薄膜的红外吸收光谱图 (2400–4000  $\text{cm}^{-1}$ )

Fig.2 FT-IR spectra (2400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) of the films prepared under different pulsed negative biases.

### 2.2 AFM

图 3 是不同脉冲偏压下制备样品的 AFM 表面形貌图, 扫描范围  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 。不加负偏压制得的样品, 表面疏松粗糙, 颗粒较大, 甚至出现孔洞。加脉冲负偏压所制样品表面光滑致密, 表面粗糙度只有 0.6 nm 左右; 随着脉冲负偏压升高, 薄膜表面更为光滑致密。同其它硬质薄膜相比, 所制备的 DLC 薄膜都具有较小的表面粗糙度 (<2 nm), 这和文献 [14] 报道的结果相似。

上述现象可由沉积机理解释: DLC 薄膜生长过程中, 等离子体中的正离子和中性基在衬底表面吸附并发生反应; 另一方面, 等离子体中的活性氢和氩离子会对膜有一定的刻蚀和溅射作用, 膜的生长是增长和刻蚀的竞争作用结果<sup>[16]</sup>。不加脉冲负偏压时, 活性氢和氩离子的能量较低, 对膜的刻蚀和溅射作用较小, 因此膜的表面较疏松粗糙。加脉冲负偏压后, 离子轰击能量增强, 促进成膜过程中表面原子的扩散和对表面疏松结构的刻蚀, 使薄膜表面光滑致密, 颗粒性较均匀。

### 2.3 摩擦性能

图 4 是在相同法向载荷和滑动速度的条件下, 基片偏压为 200 V 时所制备的 DLC 薄膜和空白单晶硅片的摩擦系数测量曲线。空白单晶硅片的平均摩擦系数为 0.48, 而当沉积 DLC 薄膜后, 其平均摩擦系数为 0.102, 表明 DLC 薄膜具有优良的润滑性能, 能够极大地增强材料的摩擦性能。

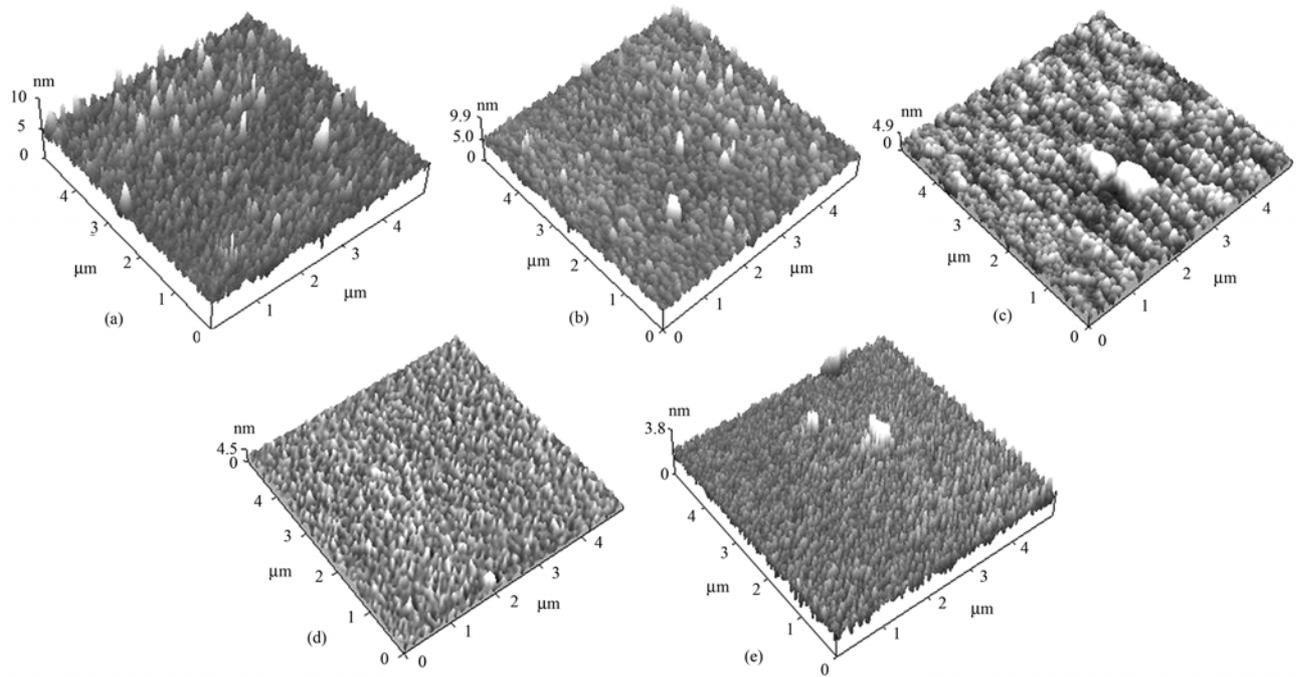


图 3 不同脉冲负偏压下所制得薄膜的 AFM 形貌  
**Fig.3** AFM images of the films prepared under different pulsed negative biases.  
 (a) 0 V (b) 100 V (c) 200 V (d) 300 V (e) 400 V

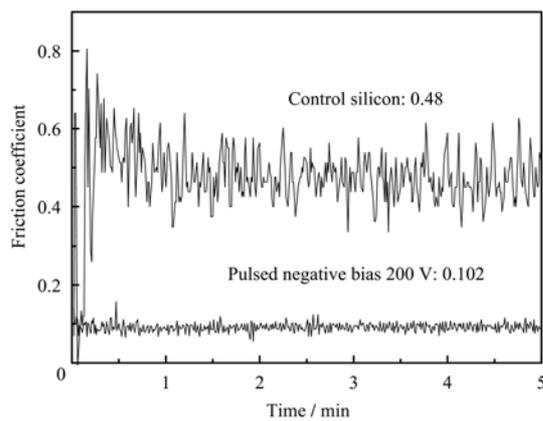


图 4 DLC 膜和空白单晶硅片的摩擦系数的对比  
**Fig.4** Friction coefficient of DLC films and blank silicon.

图 5 是在相同的测试条件下，不同的脉冲负偏压对 DLC 薄膜摩擦系数的影响曲线。所有沉积有 DLC 薄膜样品的摩擦系数均小于 0.2，而增加脉冲负偏压所制备的样品的摩擦系数会进一步降低。在 200 V 时，摩擦系数最小(0.102)。这说明基片加载负偏压，增大了到达基底的离子能量，形成了更多的表面悬挂键，这就有利于氢的结合，形成饱和链，使得薄膜表面光滑、结构致密和摩擦系数低。对负偏压为 300 V、400 V 沉积得到的样品，在摩擦测试中，薄膜出现了裂痕和部分脱落。这主要是由于负偏压过大，高能离子轰击基片不仅使刻蚀严重，沉积速率降低，成膜较薄，而且能量过大，造成薄膜的内应力较大，导致开裂和脱落。

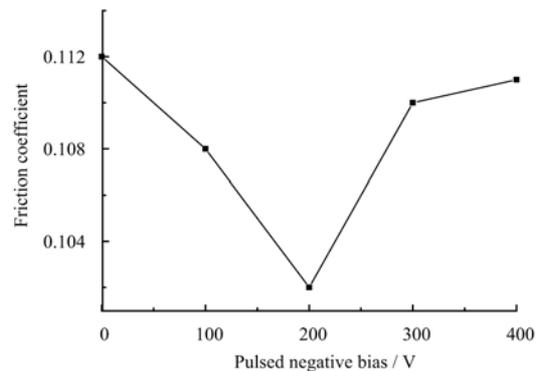


图 5 不同脉冲负偏压下所制备薄膜的摩擦系数  
**Fig.5** Friction coefficient of the films prepared under different pulsed negative biases.

### 3 结论

在不同的基片脉冲负偏压下，利用 ECR-Pulsed Power 双源等离子体化学气相沉积类金刚石薄膜，所制备的薄膜具有典型的含 H 类金刚石薄膜的结构特征。实验得到脉冲负偏压对薄膜的结构和形貌有着显著的影响：无偏压时，沉积得到的薄膜表面疏松粗糙，而且呈现类聚物的特征；加了脉冲负偏压之后，沉积得到的薄膜表面比较光滑致密；随着脉冲负偏压的增加，红外光谱中 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  波数段的 C-H 伸缩振动吸收峰的强度先升高后降低，并在负偏压为 200 V 时达到最大；薄膜的摩擦系数而是先降低再升高，在负偏压为 200 V 时达到最小。

## 参考文献

- 1 王金刚, 马国佳, 邓新绿, 等. 真空科学与技术学报, 2003, **23**(6): 429–431  
WANG Jingang, MA Guojia, DENG Xinlv, *et al.* Chin J Vac Sci Tech, 2003, **23**(6): 429–431
- 2 Robertson J. Mater Sci Eng, 2002, **R37**: 129–281
- 3 Mei X X, Xu J, Ma T C. Acta Phys Sin (in China), 2002, **51**(8): 1875–1880
- 4 Yang W B, Wang J L, Zhang G L, *et al.* Chin Phys, 2003, **12**(11): 1257–1260
- 5 Guo D, Cai K, Li L T, *et al.* Acta Phys Sin (in China), 2001, **50**(12): 2413–2417
- 6 Liang F, Yan X J. Acta Phys Sin (in China), 1999, **48**(6): 1095–1102
- 7 Li H X, Xu T, Chen J M, *et al.* J Phys D Appl Phys, 2003, **36**: 3183–3190
- 8 Yang W B, Fan S H, Liu C Z, *et al.* Acta Phys Sin (in China), 2003, **52**(1): 140–144
- 9 Racine B, Benlahsen M, Zellama K, *et al.* Diamond Relat Mater, 2001, **10**: 200–203
- 10 桑利军, 陈强. 包装工程, 2008, **29**(10): 25–27  
SANG Lijun, CHEN Qiang. Packaging Engineering, 2008, **29**(10): 25–27
- 11 Grill A, Patel V. Appl Phys Lett, 1992, **60**(17): 2089–2091
- 12 Dischler B, Bubenzer A, Koidl P. Appl Phys Lett, 1983, **42**(8): 636–638
- 13 程珊华, 宁兆元, 康健, 等. 物理学报, 2000, **49**: 2041–2043  
CHENG S H, NING Z Y, KANG J, *et al.* Acta Phys Sin, 2000, **49**: 2041–2043
- 14 Angus J C, Jansen F. J Vac Sci Technol, **A6**: 1778–1779
- 15 Sun Z. J Noncryst Solids, 2000, **261**: 211–217
- 16 李红轩, 徐洮, 陈建敏, 等. 物理学报, 2005, **54**(4): 1885–1888  
LI Hongxuan, XU Tao, CHEN Jianmin, *et al.* Acta Phys Sin, 2005, **54**(4): 1885–1888

## Effect of pulsed bias on structure and tribological performance of diamond-like carbon films

SANG Lijun CHEN Qiang

(Key Laboratory of Beijing for Graphic &amp; Packaging Material and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing, 102600, China)

**Abstract** Diamond-like carbon films (DLC) were deposited on single crystalline silicon surface under different pulsed negative biases in an ECR (electron cyclotron resonance) plasma source. Chemical structure and morphology were characterized by Fourier transformation infrared spectroscopy (FT-IR) and atomic force microscopy (AFM). Friction coefficient of the films was tested. The results show that the films, with smooth and dense morphology, were typical hydrogenated DLC with  $-\text{CH}_n$  stretching in  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . By increasing the pulsed negative bias, the FT-IR peak intensity of C-H stretching vibration increased with the pulsed negative bias, reaching a maximum at 200 V, and then decreased. And friction coefficient of the films decreased with the pulsed negative bias, reaching a minimum at 200 V, and then increased.

**Key words** Diamond-like carbon films, ECR, Pulsed negative bias, Structure and performance

**CLC** TB43