

ECR-RF 双功率源等离子体化学气相沉积制备类金刚石薄膜的研究

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: 利用微波 ECR 射频功率源等离子体化学气相沉积技术,以 CH_4 为碳源气体,Ar 气为稀释气体,在硅片(100)上制备了类金刚石薄膜。Raman 光谱证实了薄膜的类金刚石特性;傅立叶变换红外光谱表明薄膜中存在明显的 C—H 键结构。采用 AFM 观察了表面形貌,均方根粗糙度大约为 1.489nm,表明薄膜表面比较光滑。最后对其进行了摩擦性能测试,薄膜的平均摩擦系数为 0.102。

关键词: 微波 ECR 等离子体化学气相沉积;类金刚石薄膜;平均摩擦系数

中图分类号: TB43; TB484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 3563(2008)10 - 0025 - 03

Study of Diamond-like Carbon Films Prepared by ECR-RF Dual-Power Source Plasma Chemical Vapor Deposition

SANGLi-jun, CHEN Qiang

(Beijing Key Laboratory of Plasma Physical and Material, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: Diamond-like carbon films were prepared on Si (100) substrates by a microwave electron cyclotron resonance and ratio frequency power plasma chemical vapor deposition. CH_4 and Ar were used as source gas of the carbon and diluted gas respectively. Raman spectra certified the diamond-like carbon characterization of the films; FT-IR spectra indicated that the carbon was bonded with hydrogen participating in bonding. The roughness of the films was checked by atomic force microscope, and the surface RMS of the roughness was approximately 1.489nm, thus, the film surface was very smooth; the frictional properties test was carried out, and the results showed that the average friction coefficient was as low as 0.102.

Key words: diamond-like carbon films; RF negative bias; structure and performance

类金刚石(DLC)膜的结构及其复杂,它是一种含有 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,有些性能甚至超过金刚石薄膜^[1]。DLC 薄膜具有一系列和金刚石相似的优良性能,如高硬度、低摩擦系数、高热导性、高电阻率、高红外和微波频段的透过性以及良好的耐磨损和抗腐蚀性能等^[2-3]。DLC 薄膜还有一个最大的特点就是可以通过制备工艺条件来控制其结构,获得所希望的性能。

微波电子回旋共振(ECR)气体放电是一种能在低气压($< 10^{-2}$ Pa)下形成高密度($> 10^{11} \text{cm}^{-3}$)等离子体的新技术。与通常使用的直流或射频放电等离子体比较,它具有更多的离子成分和更高的电离度。这是一种高活化的环境,从而使得它可以实现薄膜的低温沉积^[4]。而且它是无极放电,大大减少了电极杂质的污染;另具有强磁场约束,使得原材料浪费减少。正因为它具有如此多的优点,所以微波 ECR 电子回旋共振等离子体气相沉积技术得到了越来越广泛的应用。

本文详细叙述了利用微波 ECR 电子回旋共振装置制备

DLC 薄膜的情况,并对所制备薄膜进行了激光 Raman 光谱、红外吸收光谱、AFM 和摩擦性能的测试,这些都表明了制备的薄膜为含氢的非晶态碳膜。

1 实验

实验所采用的装置为微波 ECR 和射频电源的双功率源等离子体增强化学气相沉积设备,见图 1。

该设备中微波 ECR 装置由频率为 2.45 GHz 的微波发生器、环形器、双向耦合器、三销钉调配器和波导管组成。由环形水冷磁场线圈包围的 ECR 谐振腔位于主真空室的上部,给线圈通入 150A 电流时,在谐振腔内就会产生 8.75×10^{-2} T 的磁场强度,此时电子的回旋频率等于微波频率,发生电子回旋共振现象。当沉积气源从微波的入口处进入沉积室时,被强大的微波能量电离产生等离子体。等离子体中的活性粒子在基片射频负偏压的加速下到达基体表面,通过物理和化学吸附形成

收稿日期: 2008-07-15

作者简介: 桑利军(1983 -),男,山东聊城人,北京印刷学院硕士生,主攻低温等离子体物理及应用。

通讯作者: 陈强(1963 -),男,安徽人,北京印刷学院教授,主要研究方向为低温等离子体应用。

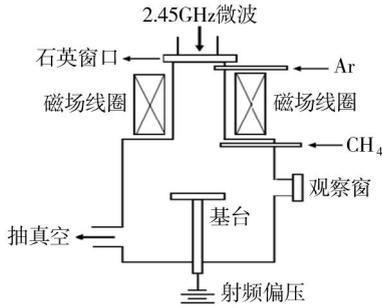


图1 微波 ECR + RF 装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of ECR-RF dual plasma source

薄膜。利用此双功率源等离子体发生装置,既可以通过调节微波功率控制等离子体密度,又可以通过调节加载在基片上的射频功率控制等离子体能量。

实验选用单晶硅片(100)作为衬底。在沉积薄膜前,分别用丙酮、乙醇、去离子水进行超声波清洗,每项清洗 10min。经过上述处理烘干后,放入真空反应室中的载物台上,在反应室中用 Ar 离子对基片进行溅射清洗,以去除表面的氧化层。Ar 离子溅射清洗工艺参数:射频功率 100W, Ar 气流量 15mL/min,气压 0.1Pa,时间是 10min。衬底溅射清洗后,抽真空至 4.0×10^{-4} Pa。微波功率设定为 700W,沉积薄膜时间为 30min,加 ECR 磁场线圈电流为 150A,选用 CH₄ 作为碳源,流量为 20mL/min,Ar 气为稀释气体,流量为 15mL/min,气压 0.16Pa,在支架上施加 50W 的射频偏压,开始沉积薄膜。30min 后关闭微波源、射频源、反应气体和磁场电流。待样品自然冷却后,放掉真空,取出样品。

单晶硅片上沉积的薄膜的表面形貌采用原子力显微镜(AFM)(CSPM4000,纳米本原)检测;薄膜化学结构碳氢键的伸缩振动采用傅立叶红外光谱仪(FTIR-8400,日本岛津)来测量;薄膜的类金刚石结构通过激光 Raman 光谱进行测量;薄膜的摩擦系数在 WTM-1E 可控气氛微型摩擦磨损仪上进行测量。

2 结构与分析

2.1 Raman 光谱

Raman 光谱是研究 DLC 薄膜结构的一种简单有效的测试方法。典型 DLC 薄膜的 Raman 光谱在 1100 ~ 1800cm⁻¹ 范围内存在一个很强的宽峰,同时在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 范围内存在一个弱肩峰,峰值在 1500 ~ 1600cm⁻¹ 的主峰和 1300 ~ 1400cm⁻¹ 的肩峰分别对应于 DLC 薄膜的 G 峰和 D 峰,G 峰与晶体石墨光学上的 E_{2g} 区域相关联,D 峰与各种无序结构的 A_{1g} 相关联^[5],是所有无序碳所共有的特征。通过研究表明,DLC 薄膜中的 sp² 和 sp³ 碳的比值对应 sp² 键束的大小,D 峰明显的出现表明膜中存在 sp² 键碳原子束。I_D/I_G 值可以通过 D 峰和 G 峰的相对强度比来做定性的估测,I_D/I_G 值越小,

表明薄膜中含 sp³ 碳越多,膜的性质就越类似金刚石。

所制备薄膜的 Raman 光谱见图 2,其中左图为未拟合的图

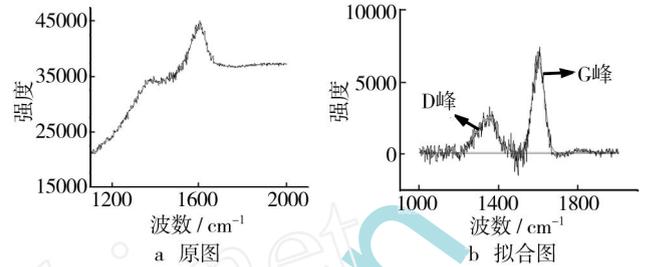


图2 样品 DLC 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 2 The Raman spectra of DLC films

谱,从图中可以看到在 1100 ~ 1800cm⁻¹ 范围内有一个很强的宽峰,在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 范围内有一个弱肩峰;图 2 右图为制备的 DLC 薄膜经过高斯拟合后的 Raman 光谱,其中 D 峰位于 1365cm⁻¹ 处,G 峰位于 1590.5cm⁻¹ 处,I_D/I_G = 0.897。经过上述 Raman 测试分析,说明制备的薄膜具有典型的类金刚石结构。

2.2 红外吸收光谱

就 DLC 薄膜的红外光谱图而言,人们最感兴趣的是位于 2800 ~ 3000cm⁻¹ 区域的较强的 C—H 伸缩振动吸收谱,因其能提供 H 含量和 C—H 基团类型的有关信息^[6-7]。所制备的 DLC 薄膜的红外吸收光谱图见图 3,可以看出在 2800 ~

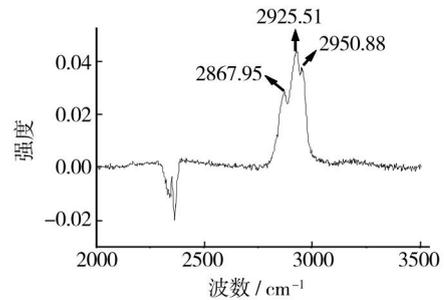


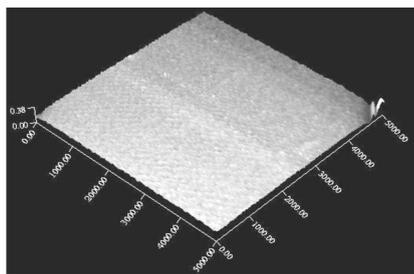
图3 样品 DLC 薄膜的红外吸收光谱

Fig. 3 IR absorption spectra of the DLC films

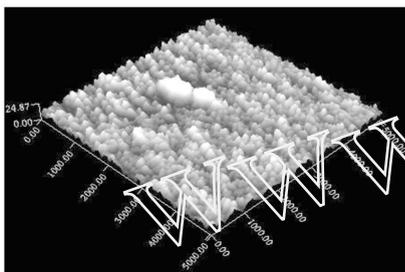
3000cm⁻¹ 区域出现了较强的 C—H 伸缩振动吸收峰,这表明 DLC 薄膜中成键的 H 含量较高^[8],并且膜中碳原子间主要是以 sp³^[9]。其中 2867.95cm⁻¹ 对应 sp³ - CH₃ 对称伸缩振动峰,2925.51cm⁻¹ 对应 sp³ - CH₂ 反对称伸缩振动峰,2950.88cm⁻¹ 对应 sp³ - CH₃ 反对称伸缩振动峰。所以从红外吸收光谱也可以确定所制备的薄膜为含氢的 DLC 薄膜。

2.3 微观表面形貌及摩擦性能测试

采用原子力显微镜测得的空白单晶硅片和 DLC 薄膜的表面形貌显微结构见图 4。从图 4a 可知,空白单晶硅片的均方根粗糙度为 0.3nm,其表面十分的光滑;而从图 4b 中我们可以得到,制备的 DLC 薄膜的均方根粗糙度大约为 1.489nm,和其它的硬质薄膜相比,所制备的 DLC 薄膜具有较小的表面粗糙



a 空白单晶硅片



b 样品DLC薄膜

图4 AFM形貌图

Fig. 4 AFM images

度(小于 2nm),这表明所制备的薄膜表面还是相当的光滑致密的。但是从图 4b 中还可以看到有一些小的沟壑缺陷,这主要是由于在成膜过程中,高能离子轰击刻蚀的结果。

摩擦系数曲线见图 5,图 5a 为空白单晶硅片的摩擦系数

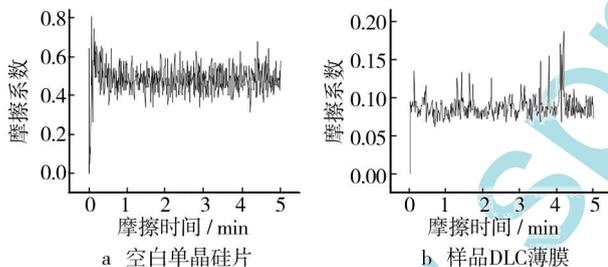


图5 摩擦系数曲线

Fig. 5 The friction coefficient curves of the samples

曲线,其平均摩擦系数为 0.501;图 5b 为制备的 DLC 薄膜的摩擦系数曲线,其平均摩擦系数为 0.102,可见 DLC 薄膜能够极大的降低基材的摩擦系数,达到良好的抗磨润滑效果。

(上接第 24 页)

参考文献:

[1] 谢德松,李秀艳,等. 蚕丝新用途的开发及应用[J]. 丝绸,1992,(9):48-51.
 [2] 蔡彩凤. 蚕丝的新应用[J]. 丝绸,1998,(6):45-47.
 [3] 沈新奇,盛家镛. 丝精的微观结构及其性能研究[J]. 丝绸,2004,(1):16.
 [4] 塚田益裕. 绢蛋白质の最近の利用技术开发[J]. 蚕丝科学 与技术,1993,32(1):48-51.
 [5] 孔祥东,朱良均,等. 丝素蛋白在生物材料上的研究和应用[J]. 功

3 结语

本文以 CH₄ 为碳源,Ar 气为稀释气体,采用微波 ECR 射频功率源的双功率源等离子体化学气相沉积技术,在单晶硅片上制备了 DLC 薄膜。经 Raman 光谱分析,薄膜的 ID/IG 为 0.897,表明 sp³ 碳含量较高;从红外吸收光谱可以看到 C—H 吸收谱均低于 3000cm⁻¹,并且在 2800~3000cm⁻¹ 区域出现较强的 C—H 吸收振动峰,表明薄膜中含氢量较高,成键碳原子都是饱和的;AFM 形貌图显示了薄膜的表面粗糙度较小,大约为 1.489nm,表明制备的薄膜比较致密光滑;摩擦系数对比测试表明,制备的 DLC 薄膜具有很低的摩擦系数,大约为 0.102,而空白样品的摩擦系数大约为 0.501,可见 DLC 薄膜能够极大地降低基材的摩擦系数,起到良好的润滑作用。

参考文献:

[1] 王金刚,马国佳,邓新绿,等. 微波 ECR 等离子体源离子注入法制备 DLC 薄膜[J]. 真空科学与技术,2003,23(6):429-431.
 [2] KIMOCK F M. Comercial Applications of Ion Beam Deposited Diamond-like Carbon Coatings[J]. Surf Coat Technol,1993,56:273-279.
 [3] JETHANANDANL R. The Development and Application of Diamond-like Carbon Films[J]. JOM,1997,49(2):63-65.
 [4] 宁兆元,程珊华. 微波 ECR 等离子体技术及其在材料加工中的应用[J]. 微细加工技术,1995,(1):39-43.
 [5] WADA N,GACZI P J,SOLIN S A. "Diamond-like" 3-fold Coordinated Amorphous Carbon [J]. J Noncryst Solids,1980,35:543-548.
 [6] CHENG Yu-hang,WU Yr-ping,CHEN Jian-guo,et al. Study on the Structure of Diamond-like Carbon Films by FTIR Spectroscopy[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,1998,26(4):508-512.
 [7] RISTEIN J,STIEF R T,LEYL,et al. A Comparative Analysis of a - C:H by Infrared Spectroscopy and Mass Selected Thermal Effusion [J]. Journal of Applied Physics,1998,84(7):3836-3847.
 [8] DISCHLER B,BUBENZER A,KOIDL P. Hard Carbon Coating with Low Optical Absorption[J]. Appl Phys Lett,1983,42:636.
 [9] GRILL A,PATEL V. Hard Carbon Coating with Low Optical Absorption[J]. Appl Phys Lett,1992,(60):2089.

能材料,2001,32(6):583-585.

[6] 张雨青. 丝胶蛋白的药理及其在医用材料上的应用[J]. 纺织学报,2002,24(3):98-100.
 [7] TAMAKO Hata, KIROSHI Kato. Fibrillation of Silk Fibers, Its Treatment Method and Producing of Silk Paper[J]. Seric sci jpn, 1997,66(2):132-135.
 [8] KIROSHI Kato. Adsorption Properties of Harmful Gas by Silk Fibers to Fibrillate and Regenerated Cellulose Aspen Fibers[J]. Seric sci jpn,1998,67(4):347-353.