

射频磁控溅射制备类金刚石薄膜的特性

赵之明¹, 李合琴¹, 顾金宝¹, 宋泽润²

(1.合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009;

2.中国电子科技集团公司 43 研究所, 安徽 合肥 230022)

摘 要: 采用射频磁控溅射技术, 用高纯石墨靶在单晶硅片、抛光不锈钢片上制备了类金刚石薄膜 (DLC)。采用 Raman 光谱、原子力显微镜、显微硬度分析仪, 表征了类金刚石薄膜的微观结构、表面形貌、硬度。结果表明, 制备的类金刚石薄膜中含 sp^2 、 sp^3 杂化碳键, 具有典型的类金刚石结构特征。计算表明, 对应 sp^3 杂化碳原子含量的 I_D/I_G 为 3.18; 薄膜的表面十分平整光滑, 表面粗糙度极低, 平均粗糙度 Ra 为 0.17 nm; 薄膜硬度可以高达 30.8 GPa。

关键词: 射频磁控溅射; 类金刚石薄膜; 拉曼光谱; 原子力显微镜; 显微硬度

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2006)04-0215-04

PROPERTIES OF DIAMOND LIKE CARBON FILMS PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTERING

ZHAO Zhi-ming¹, LI He-qin¹, GU Jin-bao¹, SONG Ze-run²

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. No.43 research Institute, China Electronics Technology group Corporation Hefei 230022, China)

Abstract: Using radio frequency (RF) magnetron sputtering method, diamond-like carbon films (DLC) were deposited on polished stainless steel and silicon wafer substrates. Microstructure, surface morphology and hardness of the films were investigated by Raman spectroscopy, AFM and micro-hardness instrument. The result shows that the films have sp^2 , sp^3 bond and a 3.18 calculated I_D/I_G value relating to sp^3 bond content could be obtained. The surface of the films is very flat and smooth and surface average roughness is 0.17 nm. The hardness of the films is up to 30.8 GPa.

Key word: RF magnetron sputtering; diamond-like films; Raman spectroscopy; AFM; micro-hardness

1 引 言

类金刚石薄膜 (Diamond Like Carbon, DLC) 沉积温度较低, 膜面平整光滑, 因而在机械、电子、光学、声学、计算机等很多领域得到应用, 如耐磨层、高频扬声器振膜、光学保护膜等, 因此对 DLC 膜的开发研究引起很多材料工作者的极大关注^[1-3]。

类金刚石薄膜中的碳原子具有不同的轨道杂化方式, 不同杂化方式的碳原子具有不同的结合方式, 使得类金刚石薄膜有很大的性能差异^[4-6]。含有一定数量 sp^3 键的 DLC 薄膜具有一系列接近于金刚石的优异性能, 如很高的硬度和很小的摩擦系数^[1]、良好的化学稳定性和抗腐蚀能力、较高的电阻率以及优异的红外和微波频段的透过性。

作者采用射频磁控溅射法制备类金刚石薄膜。射频电源的采用可以使离子和电子交叉轰击靶表面, 消除

收稿日期: 2006-07-24.

基金项目: 安徽省自然科学基金(03044703) 资助。

作者简介: 赵之明 (1979-), 男, 安徽省肥西县人, 硕士研究生, 从事功能薄膜材料研究。

靶表面的正电位, 并且, 等离子体中的电子具有比离子更大的迁移率, 使得靶表面堆积过剩的电子, 从而使靶表面出现直流负偏压, 使绝缘靶同样发生溅射。在射频放电过程中, 放电电子在高频电场作用下在电极之间振荡, 其结果与直流放电相比能更有效地发生电子碰撞电离^[7]。因此射频磁控溅射在极低气压下可以起辉。

2 实验方法

实验设备是沈阳中科仪的 FJL560B1 型磁控与离子束联合溅射仪。该设备具有射频、直流磁控溅射、离子束溅射、直流偏压、基片加热等功能。实验使用的是射频磁控溅射沉积薄膜, 设备简图如图 1 所示。

图 1 中阴极靶的靶台下面均有内环 N 极、外环 S 极的永久磁铁, 有助于沉积出大面积结构致密、附着坚固的高质量薄膜^[8]。

实验所用的基片为(001)面的单晶硅片、抛光不锈钢片。在放入真空室前将切好的 20 mm×20 mm 的基片采用丙酮、无水乙醇、去离子水分别超声清洗 20 min, 用热风吹干。实验的本底真空度为 8.0×10^{-5} Pa, 室温, 工作气压 0.5 Pa。薄膜沉积过程使用的靶材是高纯石墨(99.998%), 工作气体是高纯 Ar 气(99.995%)。利用 Renishaw Raman2000 光谱分析仪、CSPM4000 原子力显微镜、MH-3 型显微硬度计对所制备的样品进行了结构、形貌、硬度的表征和分析。

3 结果及分析

3.1 拉曼光谱分析

在碳的基本形态中, 金刚石是由四面体结构的 sp^3 键组成, 其 Raman 谱线表现为在 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 处的单一峰; 而高度取向的石墨晶体是由三角形结构的 sp^2 键组成, 其 Raman 谱线表现为在 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 处的单一尖峰。碳膜的特征峰均会随着 sp^3 、 sp^2 键组成的颗粒结构大小以及键的扭曲而发生偏移。Shroder 等通过研究一定比例的金金刚石和石墨的混合粉末的 Raman 谱, 得到 sp^3 键百分含量和峰积分强度比值 I_D/I_G 之间的定性关系^[9-11]。图 2 是在射频功率为 150 W、基片直流负偏压为 50 V、工作气压为 0.5 Pa 的条件下, 在单晶 Si(001) 表面沉积的类金刚石薄膜的 Raman 图谱及其高斯拟合曲线。表 1 是 Raman 谱高斯拟合的数据。

图 2 中曲线 1 是类金刚石薄膜的 Raman 光谱, 它是由高波数段 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 附近的一个宽峰和低波数段 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 附近的一个肩峰组合构成。曲线 2 是 Raman 光谱的高斯拟合曲线, 它拟合出 2 个峰, 其中心为 $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 的 D 峰和中心为 $1\ 552\ \text{cm}^{-1}$ 的 G 峰, 相对于石墨的特征峰 G 峰向低波数段方向偏移了 $28\ \text{cm}^{-1}$ 。具有这种 Raman 特征峰的碳膜含有一定数量 sp^3 杂化碳原子, D 峰的存在表明碳膜中含有 sp^2 碳成分, 说明 sp^2 杂化碳原子镶嵌在 sp^3 杂化碳原子做成的基体中^[12]; 对 Raman 谱的 D 峰、G 峰进行面积积分计算出对应的峰强度比值 I_D/I_G , 可以定性的表示 sp^3 杂化碳原子含量, $I_D/I_G=3.18$ 表明薄膜中金刚石成分含量比较高^[9]。

3.2 原子力显微镜 (AFM) 表面形貌分析

图 3 是在射频功率为 150 W、基片直流偏

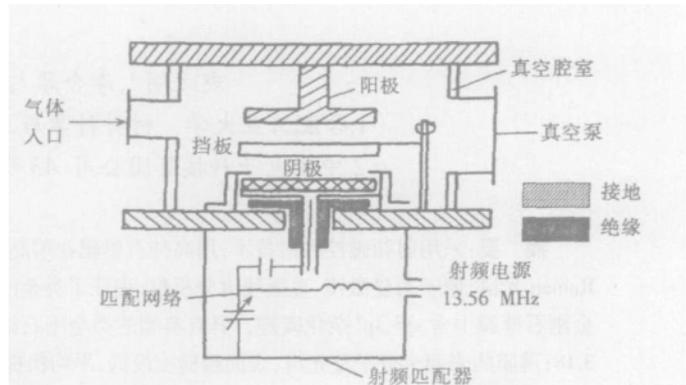


图 1 射频磁控溅射系统简图

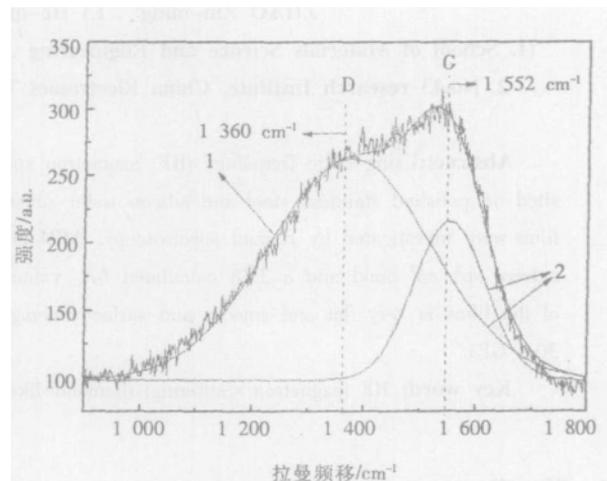


图 2 Si(001)DLC 薄膜 Raman 图谱及其 Gaussian 拟合

表 1 拟合的 Raman 谱数据

Raman 谱拟合峰	面积	中心	宽度	高度	I_D/I_G
D 峰	60 074	1 360.5	291.05	164.69	3.18
G 峰	18 871	1 552.2	126.92	118.63	

压为-50 V、Ar 气工作气压为 0.5 Pa 及室温条件下,单晶硅表面沉积的类金刚石薄膜的 5 μm×5 μm 的 AFM 形貌图,(a) 二维形貌图,(b) 三维形貌图。

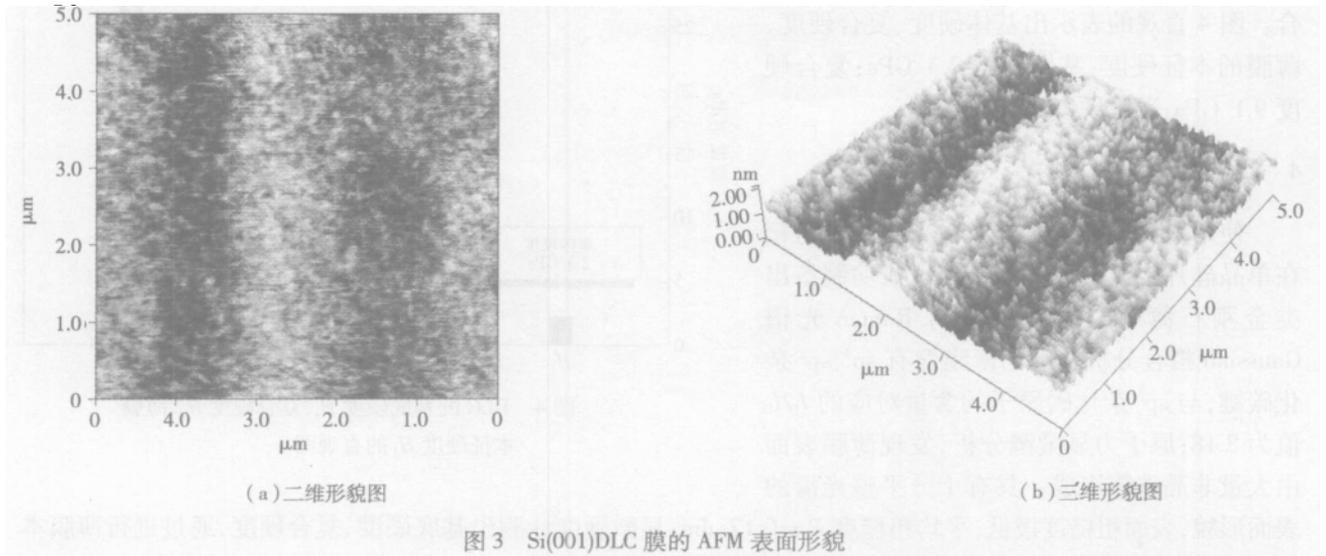


图3 Si(001)DLC 膜的 AFM 表面形貌

从图中可以看出薄膜的表面是由大量的非晶碳簇束组成,薄膜的表面均匀致密,有明显的颗粒状的碳粒子。用原子力显微镜配套的分析软件进行面粗糙度分析,得薄膜表面平均粗糙度 $Ra=0.17$ nm、高度均方根 $Rq=0.21$ nm、微观不平度十点高度 $Rz=2.42$ nm、轮廓最大高度 $Ry=2.50$ nm。可以看出,射频溅射制备的类金刚石薄膜表面十分平整光滑,具有极低的粗糙度。

3.3 显微硬度分析

显微硬度计在测薄膜的硬度时,当压头在薄膜表面压痕的深度和膜厚比值超过允许的临界值,受薄膜、薄膜与基底界面、基底共同影响,往往测得的是薄膜的复合硬度^[13],需要用理论模型从复合硬度中分离出薄膜的本征硬度。薄膜的复合硬度 H_c 和本征硬度 H_f 之间的关系,可以用下式^[14]表示

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \phi \quad (1)$$

式中 H_s 为基底材料硬度; ϕ 为一质函数,不同的模型中 ϕ 的值不同。作者依据 Jonsson 和 Hogmark 等^[15] 用面积混合法推测的 ϕ 的表达式

$$\phi = 2Q(h_1/h_2) - C(h_1/h_2)^2 \quad (2)$$

式中 h_1 为压头压入深度,是计算值,与压痕的对角线长度 d 之间存在关系 $h_1 = \sqrt{2} d / 4 \tan(\alpha)$, 该关系随压头几何形状而确定; α 为压头相对两侧面的夹角,本试验的 $\alpha = 22^\circ$; h_2 为膜层厚度;对软膜硬基底和硬膜与软底的复合体系的常数 C 值的选择是不一样的,本文是硬膜软底的情况, $C = 2 \sin^2(\alpha/2)$, 则有 $C = 2 \sin^2(11^\circ) = 0.07282$ ^[16]。联立式(1)、式(2)得到分离后的薄膜本征硬度公式

$$H_f = H_s + (H_c - H_s) / [2Ch_2/h_1 - (Ch_2/h_1)^2] \quad (3)$$

在抛光的不锈钢片沉积厚度约 2 μm 的 DLC 膜层,对其进行显微硬度测试,载荷为 25 gf (0.25 N),压痕放大 400 倍,选择不同区域打 3 点计算其复合硬度,计算出本征硬度,结果如表 2 所列。

表 2 不同区域压痕对角线长及计算的复合硬度、薄膜硬度

压头打点编号	压痕对角线长度 d / ($\times 10^{-6}$ m)	基底硬度 H_s /GPa	复合硬度 H_c /GPa	薄膜本征硬度 H_f /GPa
1	7.2	2.3	8.8	29.7
2	7.1	2.3	9.0	30.7
3	6.9	2.3	9.5	32.0
平均值	—	—	9.1	30.8

从表 2 可以看出薄膜的硬度和文献中报道的用纳米硬度计测的 DLC 薄膜硬度比较吻合。图 4 直观地表示出基底硬度、复合硬度、薄膜的本征硬度: 基底硬度 2.3 GPa; 复合硬度 9.1 GPa; 薄膜硬度 30.8 GPa。

4 结 论

使用射频磁控溅射方法以高纯石墨为靶在单晶硅片、抛光不锈钢基片上成功制备出类金刚石薄膜; 对薄膜进行 Raman 光谱 Gaussian 拟合分析, 得出薄膜含有 sp^3 、 sp^2 杂化碳键, 与 sp^3 杂化碳原子的含量对应的 I_D/I_G 值为 3.18; 原子力显微镜分析, 发现薄膜表面由大量非晶碳簇组成, 具有十分平整光滑的表面形貌, 表面粗糙度极低, 平均粗糙度 $Ra=0.17$ nm; 显微硬度计测出基底硬度、复合硬度, 通过进行薄膜本征硬度计算, 发现薄膜的本征硬度高达 30.8 GPa。

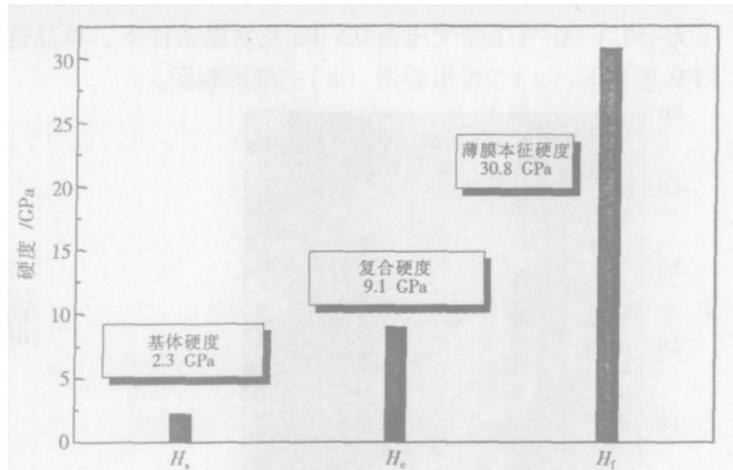


图 4 DLC 的基底硬度 H_b 、复合硬度 H_c 、薄膜本征硬度 H_f 的直观图

参考文献:

- [1] HAUERT R. A review of modified DLC coatings for biological applications[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(3): 583-589.
- [2] HIRAKURI K K, YOSHIMURA M, FRIEDBACHER G. Application of DLC films as masks for integrated circuit fabrication[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(3): 1013-1017.
- [3] 彭鸿雁, 赵立新. 类金刚石膜的制备、性能与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [4] MARKUS J, FRANK V, VORABERGER H S, et al. Direct Analysis of Oxidizing Agents in Aqueous Solution with Attenuated Total Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy and Diamond-like Carbon Protected Waveguides [J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(2): 384-391.
- [5] LEE K H, NOH S J, LEE B S, et al. Solid-vapor equilibrium phase diagram of hydrogen-adsorbed carbon[J]. Langmuir, 2000, 16(26): 10184-10188.
- [6] HWANG M S, LEE C. Effects of oxygen and nitrogen addition on the optical properties of diamond-like carbon films[J]. Material Science and Engineering B, 2000, 75(1): 24-28.
- [7] OHGOE Y, HIRAKURI K K. 13.56 MHz radio frequency plasma properties on hemispheric electrodes and diamond-like carbon films deposition on three-dimensional polyurethane diaphragms[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 2004, 22(5): 2195-2200.
- [8] AMELL R D, KELLY P J. Recent advances in magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112 (1): 170-176.
- [9] SHRODER R E, NEMANICH R J, GLASS J T. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy[J]. Physical Review B, 1990, 41 (6): 3738-3745.
- [10] YOSHIKAWA M, NAGAI N, MATSUKI M, et al. Raman scattering from sp_2 carbon clusters[J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 7169-7174.
- [11] 黄卫东, 詹如娟. 表面波等离子体沉积类金刚石膜结构的 Raman 光谱和 XPS 分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 512-514
- [12] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Material Science and Engineering R, 2002, 37: 129-281.
- [13] CAI X, BANGERT H. Hardness Measurements of Thin Films-Determining the Critical Ratio of Depth to Thickness Using FEM[J]. Thin Solid Films, 1995, 264: 59-71.
- [14] 李河清, 蔡珣, 马峰, 等. 影响薄膜(涂层)硬度测试的因素[J]. 材料保护, 2001, 34: 45-47.

(下转第 237 页)

日本产业技术综合研究所成功地在没有任何东西的空间描绘出螺旋线以及类似楼锥体那样的三维图像。一般三维图像仅仅是利用视差等给人以立体的感觉,而开发的新技术投射红外激光,使发光的亮点实际成立体空间配置,可描绘出更为真实的图像。该项研究是将红外激光聚集到空中的一个点上,使空气中的氧、氮分子产生等离子体发光。使用市售的激光光源能够在 1 s 内形成的亮点达到 100 点,亮点发光的时间为 1/10 000 s 左右,但图像可残留 0.2 s,故通过肉眼可以看见图像。

日本理化研究所和东京工业大学与日本放射线综合研究所合作开发研制成功的新型重离子发生器,将激光等离子体直接注入到高频四极(RFQ)直线加速器上,可使碳离子加速电流达到 50 mA。这一加速电流是现有 ECR 型(电子回旋共振)离子源的 100 倍,由此可实现重粒子癌症治疗装置的小型化和成本的大幅度降低。

韩国原子能研究所(KAERI)利用加速器离子注入表面改性技术,研制成功了将不锈钢刀片强度提高约 2 倍的理发用刀片。韩国理发店的理发用具大部分依靠从日本进口,这次由韩国人自己研制成功的理发用刀片的年市场规模可达到约 50 亿日元。

ITER 涉及的领域包括超导研究,高真空,生命科学(超传导 MRI、复合光纤、遗传基因密码破译、超高纯度药品制造),遥控密封,环境科学(地球模拟、电力储藏、环境气体精密测定、磁气分离系统、氢能源利用、微波电力输送),等离子体计量和控制,信息通信(超高速数据处理、遥控控制系统、大型液晶显示屏幕),RF 加热技术,NBI 加热技术,纳米材料(等离子束高速精细加工、高磁界中的材料开发、高周波环境下陶瓷烧制、超高真空环境、高性能材料的制造)等学科。

因此,ITER 计划的实施和核聚变研究开发的深入进行,必将带动人类高新科技技术领域的更大发展,同时各个领域将对人类作出积极的贡献,这也许是核聚变研究当初科学家们始料不及的。

参考文献:

- [1] 张一鸣,孙敦友. 中国环流器一号与热核聚变研究[J].自然杂志,1991,14(10):723-728.
- [2] SHIMOMURA YASUO. Toward Construction of ITER[J].Journal of Plasma and Fusion Research,2005,81(3):143-148.
- [3] TANAKA STATORU. Present Status of ITER Test Blanket Development[J]. Journal of Plasma and Fusion Research, 2005, 81(6):434-448.
- [4] 冯开明. ITER 实验包层计划综述[J].核聚变与等离子体物理,2006,26(3):161-169.
- [5] 丁亚清. 国际热核实验反应堆(ITER)真空室的设计介绍[J].真空与低温,2005,11(3):182-186.
- [6] 王建青,武松涛,宋云涛,等. ITER 磁体馈线冷屏的初步设计[J].真空与低温,2005,11(4):243-246.

(上接第 220 页)

参考文献:

- [1] 丁富荣,班勇,夏宗英. 辐射物理[M].北京:北京大学出版社,2004.
- [2] KNALL GF. Radiation Detection and Measurements[M]. John Wiley & Sons Inc, 1979.
- [3] 曹西征,谷德山,刘林茂. BGO 探测器温度特性教学实验装置的研制[J].物理实验,2004,2:26-29.
- [4] 徐德胜,凌思飞. 制冷空调基础与设备维修[M].上海:上海交通大学出版社,1994.
- [5] 刘林茂,刘雨人,景士伟. 中子发生器及其应用[M].北京:原子能出版社,2005.

(上接第 218 页)

- [15] JONSSON B, HOGMARK S. Hardness measurements of thin films[J]. Thin Solid Films, 1984, 114(3):257-269.
- [16] CHECHENIN N G, BOTTIGER J, KROG J P. Nano-indentation of amorphous aluminum oxide films. I. The influence of the substrate on the plastic properties[J]. Thin Solid Films, 1995, 261(1):219-227.