

文章编号: 1004 - 0609(2005)07 - 0987 - 06

# 偏压类型对磁过滤等离子体 制备优质类金刚石膜的影响<sup>①</sup>

闫鹏勋, 李晓春, 李 春, 李 鑫, 徐建伟  
(兰州大学 等离子体与金属材料研究所, 兰州 730000)

**摘要:** 采用自行研制的磁过滤等离子体装置在单晶 Si 基底上制备了优质类金刚石(DLC)薄膜。运用红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和纳米压痕仪对样品进行了表征和分析,着重研究了衬底偏压类型对制备薄膜的影响。结果表明:在无偏压或周期性负偏压下制备的 DLC 薄膜的  $sp^3$  含量比连续负偏压下制备的薄膜的  $sp^3$  含量要高;同时在周期性偏压下制备的薄膜表面较光滑,其表面粗糙度仅为 0.1 nm,  $sp^3$  含量达到 66.8%,相应的纳米硬度也较高(达到 80 GPa)。同时对相应的成膜机理进行了讨论。

**关键词:** 周期性偏压; 优质 DLC 膜; 磁过滤等离子体; 硬度

中图分类号: TG 175

文献标识码: A

## Effect of substrate bias on high quality DLC films deposited by filtered cathode arc plasma

YAN Peng-xun, LI Xiao-chun, LI Chun, LI Xin, XU Jian-wei

(Institute of Plasma & Metal Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** High quality DLC films were fabricated on the single crystal Si substrate by using filtered cathode arc plasma self-developed. IR, SEM, TEM and nano-indenter were employed to characterize the DLC films. Specially the effects of the bias types on the properties of the films were studied. The research results show that the  $sp^3$  content of the DLC films deposited under no or periodic negative bias is higher than that under the continue negative bias. At the same time, the DLC film deposited at periodic bias is of smoother surface with roughness of 0.1 nm, high  $sp^3$  content of 66.8%, and higher hardness of 80 GPa. The mechanism for depositing the DLC films was also discussed in detail.

**Key words:** periodic bias; high-quality DLC films; magnetic filtered plasma; hardness

类金刚石膜(DLC)为非晶硬碳膜,由无定形碳、石墨、金刚石组成,为  $sp^1$ 、 $sp^2$  和  $sp^3$  键共存<sup>[1-3]</sup>。它在硬度、电学性能、光学性能及化学稳定性等方面与金刚石类似,而制备技术较金刚石膜简单且要求的条件也较低。因此,近年来倍受关注,发展迅速。制备类金刚石膜的方法很多,各有优缺点。其中近年来国际上发展的磁过滤等离子体沉积技术具有独特的优势<sup>[4-9]</sup>。利用该方法沉积的薄膜材料表面光滑,缺陷少,沉积温度低,与衬底结合

良好,有着更优良的光学、电学及力学性能。其主要原理是采用不同种类的弯曲磁场,对阴极弧放电产生的中性及大颗粒进行过滤,使等离子体中仅存在纯离子,并能有效减少等离子体输运中的损失。根据需要,沉积离子的平均能量可以在几十到几千电子伏特范围内选择,离子密度可高达  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,远高于其它类型的低温等离子体。由于形成薄膜的是具有可控制能量的高密度纯离子,因此可以形成高质量的常规金属、化合物、陶瓷和类金刚石等薄

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10074022)

收稿日期: 2005 - 02 - 17; 修订日期: 2005 - 05 - 31

作者简介: 闫鹏勋(1963 -), 男, 教授。

通讯作者: 闫鹏勋, 教授; E-mail: pxyan@lzu.edu.cn

膜材料。特别是利用该方法制备的类金刚石薄膜中的  $sp^3$  含量可以高达 80% 以上, 硬度可达 80 GPa, 远高于其它工艺制备的非晶碳膜, 各项指标均接近金刚石, 且成本很低, 有时被称为非晶金刚石<sup>[8]</sup>。

在磁过滤等离子体技术制备 DLC 膜中, 发现衬底偏压类型对成膜质量和性能都有较大影响, 特别是在连续沉积时间较长时, 影响更是决定性的。目前, 大部分工作集中在连续衬底偏压大小对薄膜沉积的影响, 而偏压类型对成膜影响则涉及较少。本工作利用作者自行研制的可调节低频偏压装置, 研究基底偏压类型对 DLC 膜的  $sp^3$  含量、硬度和薄膜表面平整度的影响。

## 1 实验

本研究采用自制的磁过滤等离子体镀膜设备制备类金刚石膜。采用纯石墨(99.99%) 阴极靶, 按要求制备成具有凹面的圆柱体。实验中, 先将真空室抽至  $10^{-3}$  Pa, 然后充入惰性保护气 Ar, 调节气流使氩气流量稳定在 1.5~ 2.0 mL/s。沉积薄膜时, 体内内压稳定在  $7.5 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$  Pa。阴极靶放电电流为 70 A, 稳定电压为 50 V。沉积薄膜时, 衬底材料不用加热, 直接由离子轰击沉积薄膜。沉积过程中衬底温度不超过 50 °C, 沉积时间为 240 min, 使涂层的厚度控制在 1 μm 左右。镀膜时, 保持其它参数不变, 主要调节基底偏压, 分别采用零偏压(0 V)、连续性偏压(- 50 V)、周期性偏压(0, - 50 V) 制备 DLC 膜。各批样品的制备参数列于表 1。

用于沉积衬底材料的是单晶硅, 样品大小为 20 mm × 10 mm × 10 mm 的长方体。沉积前, 分别置于丙酮及乙醇中超声清洗 10 min, 烘干后送入真空室。利用原子力显微镜(AFM), 扫描电子显微镜(SEM)和红外光谱仪(IR)分析了薄膜的形貌及结构, 并应用纳米压痕仪系统测量了薄膜的硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌分析

运用扫描电子显微镜和原子力显微镜观察了不同偏压下制备的类金刚石薄膜的表面形貌。图 1 和图 2 所示分别为 DLC 膜的 SEM 和 AFM 显微像。其中, 图 1(a) 所示为在连续偏压- 50 V 条件下沉积的 DLC 膜的形貌, 图 1(b) 和 2(a) 所示为无偏压条件下沉积的 DLC 膜的形貌, 图 1(c) 和 2(b) 所示为在周期性偏压 0~ - 50 V 条件下沉积的 DLC 膜的形貌。对比 SEM 像, 可以发现在- 50 V 的连续偏压下沉积的 DLC 薄膜表面非常粗糙, 由一种非连续的“小岛”构成, 几乎没有形成连续性膜。周期性偏压条件下沉积的薄膜表面非常平整光滑, 几乎看不到缺陷与任何细微结构, 更大放大倍数下的 AFM 像也显示该薄膜表面很平整, 由原子力显微镜给出的粗糙度仅为 0.1 nm。在无偏压条件下沉积的薄膜表面也比较光滑, 但可以看到表面存在一些小的柱状晶, 光滑度不如周期性偏压沉积薄膜。

相对于其它传统气相沉积技术, 磁过滤等离子体方法制备的薄膜材料具有表面光滑平整的优点。本实验结果表明衬底偏压类型对薄膜表面有非常明显的影响。沉积薄膜表面光滑是由磁过滤等离子体沉积技术的成膜机制所决定的。镀膜时, 阴极弧引发后, 立即在靶上形成阴极弧斑, 产生大量的等离子体。等离子体通过磁过滤弯管时, 中性粒子和荷质比较小的宏观粒子经过反复碰撞被弯管壁和弯管中的挡板所过滤。这样, 进入沉积腔体的沉积粒子几乎都是带电的单一离子, 这些离子在偏压电场的加速作用下, 具有较高能量<sup>[10]</sup>。因此, 制备的薄膜材料具有表面平整的特点。周期性偏压沉积的薄膜表面平整度明显优于无偏压沉积的。这是因为相对高能量的碳离子可以摧毁膜表面的柱状晶, 形成相对光滑的 DLC 膜<sup>[11]</sup>。而且, 根据离子与表面相互

表 1 沉积类金刚石薄膜的有关参数

Table 1 Deposition parameters of DLC films

Sample	Background vacuum/ Pa	Working vacuum/ Pa	Bias/ V	Flow rate of Ar/ (mL · s <sup>-1</sup> )	Temperature	Time/ h
A	$2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$	- 50	0.6~2.0	Room temperature	4
B	$2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$	0	0.6~2.0	Room temperature	4
C	$2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$	Periodic bias (0~- 50)	0.6~2.0	Room temperature	4

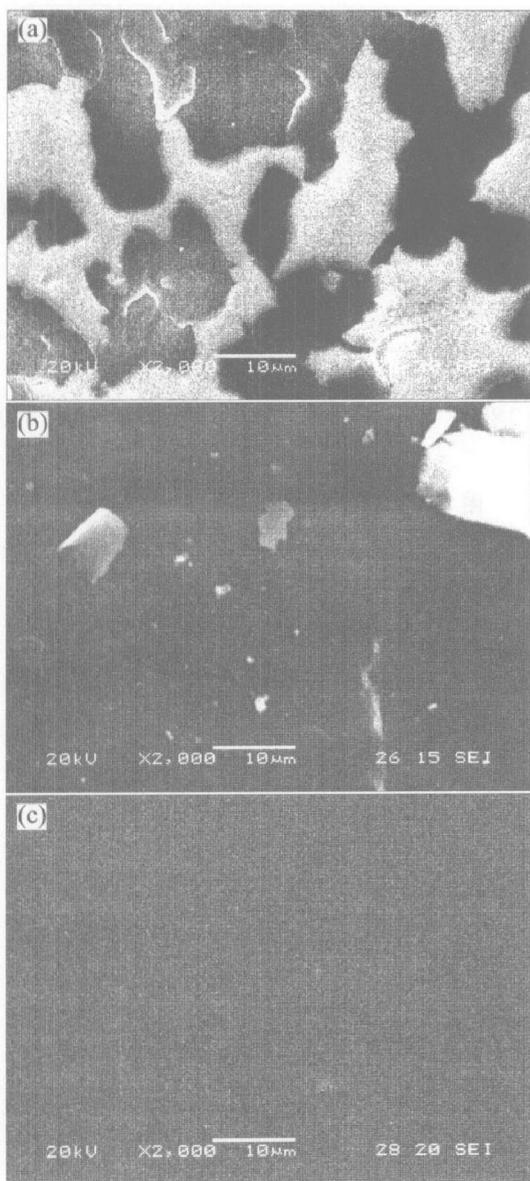


图 1 硅衬底上 DLC 膜的 SEM 像

**Fig. 1** SEM images showing DLC film deposited on Si wafer

(a) —Continue bias; (b) —No bias; (c) —Periodic bias

作用原理, 当离子能量在 25~ 100 eV 时, 离子在基底上的迁移速度最高<sup>[12]</sup>。故未加偏压所沉积的薄膜, 由于粒子的能量相对较低, 离子对表面柱状晶的撞击作用以及表面迁移能力相对较差, 因此薄膜的平整度也较一定负偏压下所制备的薄膜的平整度要差。加上周期性偏压后, 薄膜的平整度有明显的提高。磁过滤等离子体沉积过程中, 沉积的粒子基本都是带电离子, 所以偏压对每个离子都起作用, 导致沉积薄膜的结构和性质对基底偏压非常敏感。通常在传统气相沉积过程中采用的基底偏压主要是不同大小的正偏压和负偏压, 对沉积薄膜具有一定的影响。另外国际上有关磁过滤技术沉积薄膜实验也大体采用连续性的负偏压, 这对于较短连续时间

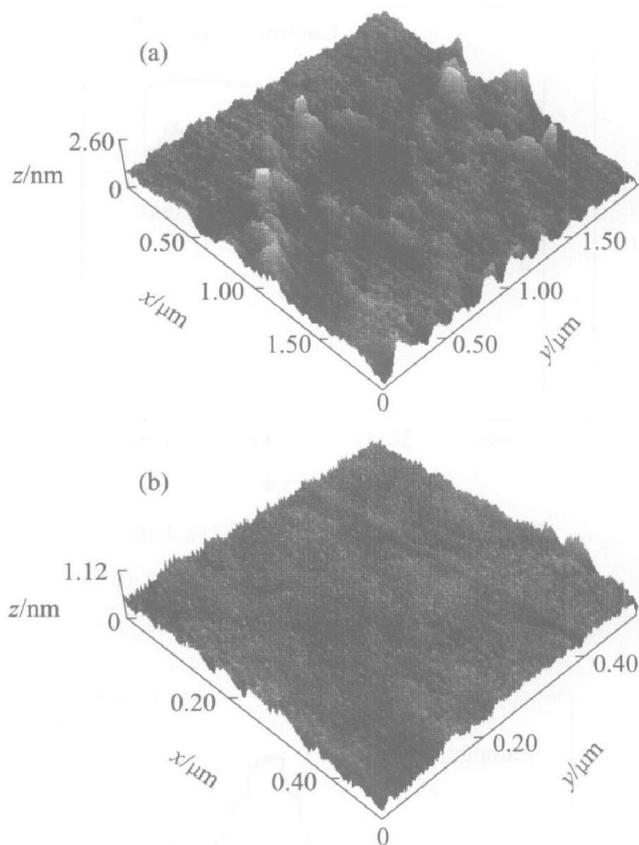


图 2 硅衬底上 DLC 膜的 AFM 像

**Fig. 2** AFM images showing DLC film deposited on Si wafer

(a) —No bias; (b) —Periodic bias

沉积问题不大, 但对于较长时间的连续沉积将会引起严重的衬底表面的电荷积累, 从而引起薄膜质量严重下降, 甚至不能成膜。本试验中研制的磁过滤等离子体设备实现了几个小时的连续沉积, 因此必须运用周期性的负偏压, 才能获得理想的成膜效果。

## 2.2 红外光谱分析

图 3 所示分别为连续偏压、无偏压和周期性偏压条件下沉积的类金刚石薄膜的红外吸收光谱。显然, 在  $2920\text{ cm}^{-1}$  附近都存在一个较为明显的不对称峰, 即类金刚石的标志性峰位<sup>[13, 14]</sup>。位于此峰右侧的  $3500\sim 3900\text{ cm}^{-1}$  之间的弱吸收带和位于此峰左侧的  $2310\sim 2360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰分别对应 O—H、C—H 和 C=O 键合的伸展振动吸收, 这是薄膜吸收空气中的水分和  $\text{CO}_2$  的结果。

3 类样品的红外光谱在  $2920\text{ cm}^{-1}$  处峰的计算机拟合结果分别如图 4, 5 和 6 所示。分析红外光谱数据, 明显可以看出, 在连续偏压下制备的类金刚

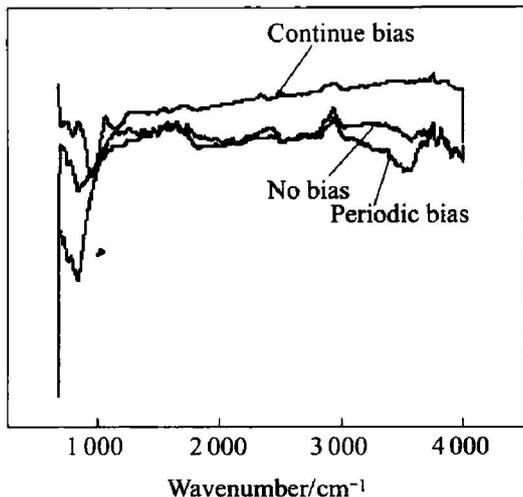


图 3 DLC 薄膜样品的红外吸收光谱

Fig. 3 FTIR absorption spectra of DLC films with different bias

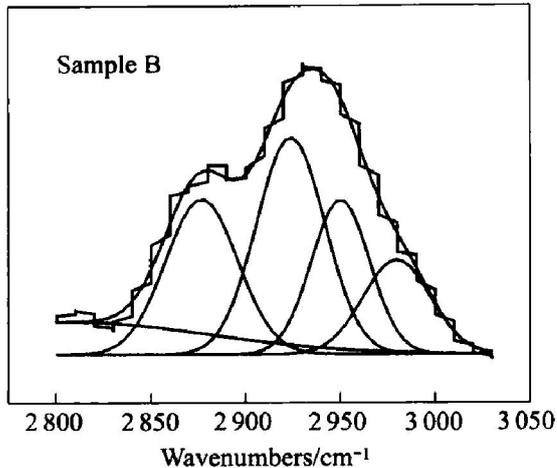


图 5 样品 B(无偏压)红外吸收光谱的 2920 cm<sup>-1</sup> 峰的计算机拟合结果

Fig. 5 Computer fitting result of sample B (no bias) (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> = 0.646 8, sp<sup>3</sup> content 60.7%)

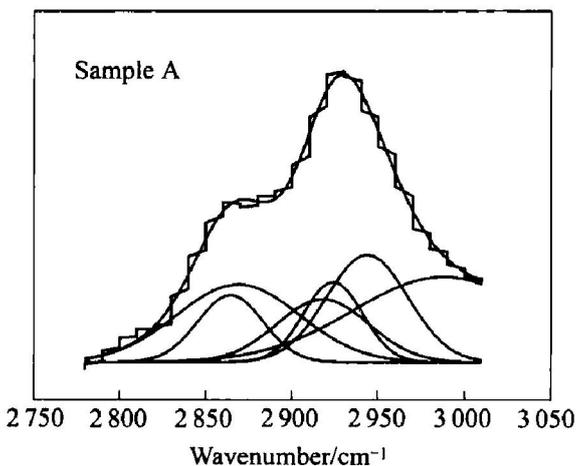


图 4 样品 A(连续偏压)红外吸收光谱 2920 cm<sup>-1</sup> 峰的计算机拟合结果

Fig. 4 Computer fitting result of sample A (continue bias) (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> = 1.38, sp<sup>3</sup> content 42%)

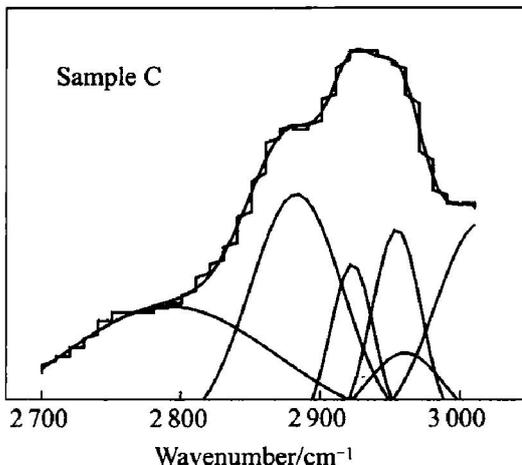


图 6 样品 C(周期性偏压)红外吸收光谱的 2920 cm<sup>-1</sup> 峰的计算机拟合结果

Fig. 6 Computer fitting result of sample C (periodic bias) (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> = 0.497, sp<sup>3</sup> content 66.8%)

石薄膜 sp<sup>3</sup> 含量 (42%) 小于不加偏压样品的 (60.7%) 和周期性偏压样品的 (66.8%)。这是由于连续偏压下, 正电荷容易在基底聚集, 导致基底与腔壁的电势差减小, 甚至可能出现正偏压。这样, 到达基底的离子能量逐渐减弱, 使得沉积速率降低。而且, 连续的离子轰击也容易使基底温度过高, 造成类金刚石膜的石墨化, 导致 sp<sup>2</sup> 键的含量增高。而周期性偏压则是 0~ - 50 交替转换, 这里的零偏压和持续零偏压均是通过接地来实现的, 周期性的接地可以中和富积在基底的正电荷, 使 C<sup>+</sup> 离子到达衬底时保持一定的能量。而持续的零偏压, 也就是在持续接地的情况下, 同样也避免了正电荷在基底的富积, 保证了沉积离子稳定到达基

底, 所以能够得到 sp<sup>3</sup> 含量较高的优质膜。并且, 从计算结果可以发现, 无偏压下制备的样品仅比周期性偏压下样品的 sp<sup>3</sup> 含量略低一些。因为据有关文献报道<sup>[9]</sup>, 当离子能量高于 30 eV 时就可以形成 sp<sup>3</sup> 键合, 而磁过滤等离子体所产生的 C<sup>+</sup> 离子在不加偏压下离子能量就可以达到 30 eV 左右, 可以形成 sp<sup>3</sup> 键合。因此在一定偏压下, 虽然相对能量较高的离子对表面的轰击能够去除生长表面的杂质和弱键合原子, 更有利于 sp<sup>3</sup> 键的形成以及得到更平整的表面, 但如果偏压过高或者轰击时间过长, 则会使衬底温度升高, 导致形成的类金刚石薄膜部分

石墨化, 降低  $sp^3$  键含量。

### 2.3 硬度测试结果

利用纳米压痕仪测量了几种类金刚石薄膜的硬度。测量时为了准确起见, 同一个样品表面选择 5 个不同的测量点进行测量求平均值。图 7、8 和 9 分别为样品 A、B 和 C 的加载—卸载测试曲线。

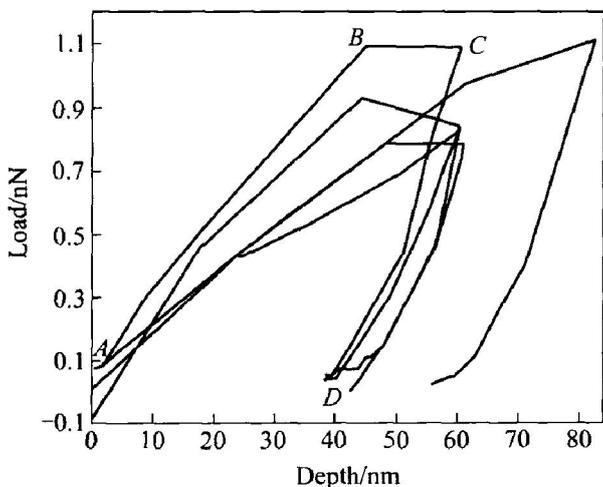


图 7 样品 A 的加载—卸载曲线

**Fig. 7** Load—unload curves of sample A  
(Average hardness 10.68 GPa)

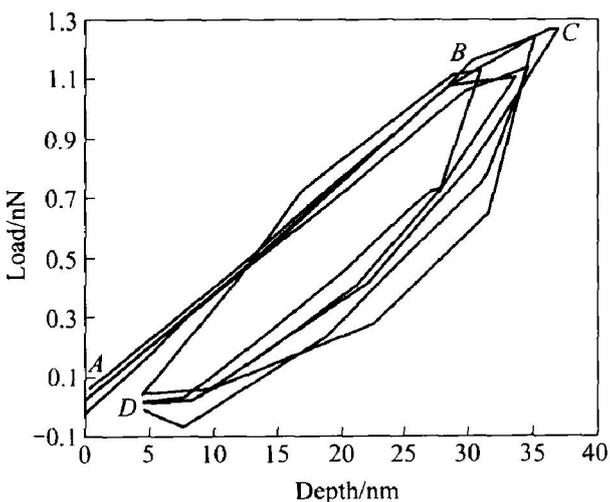


图 8 样品 B 的加载—卸载曲线

**Fig. 8** Load—unload curves of sample B  
(Average hardness 74.80 GPa)

从图 7~9 可以看出, 虽然各点所加载荷不尽相同, 但是 5 个测试点的加载—卸载曲线都呈现相同的趋势。这也说明了样品表面比较均匀, 各点的硬度值比较接近。对于各图来说, AC 段都是加载阶段, CD 段则为卸载阶段。从图 7 中可以看到, AB 段为线性的弹性阶段; BC 段载荷几乎保持不变而位移急速增大, 表明发生了明显的塑性变形。

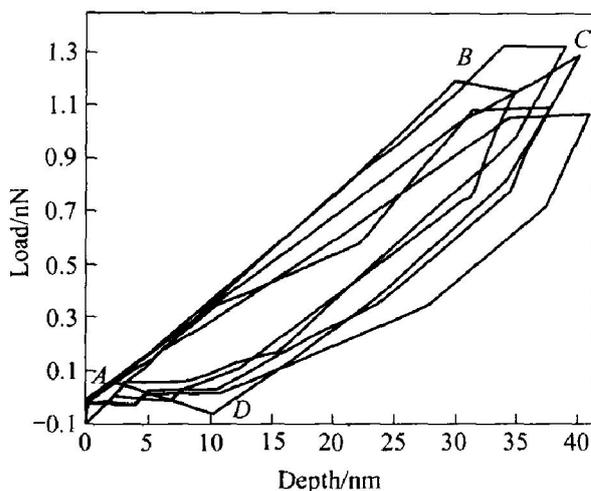


图 9 样品 C 的加载—卸载曲线

**Fig. 9** Load—unload curves of sample C  
(Average hardness 79.87 GPa)

CD 段为卸载阶段, 位移和载荷的关系呈线性关系, 表明进入了弹性变形恢复过程<sup>[15]</sup>。最后到 D 点, 可以得到样品的 5 个测量点分别有 34~53 nm 的不可恢复的形变量, 这表明样品发生了较大的塑性形变。而图 8 和图 9 中可以看到样品 B 和 C 的塑性形变量很小, 均在 5 nm 以下, 这说明样品 B 和 C 的硬度较大。由计算机给出的 3 个 DLC 薄膜样品硬度值分别为 10.683 GPa, 74.802 GPa 和 79.872 GPa。几种薄膜的硬度都比较高, 其中 B 和 C 薄膜样品的硬度几乎接近于天然金刚石的硬度。其主要原因是薄膜内包含了高比例的  $sp^3$  键。样品 A 的硬度远低于样品 B 和 C 的, 主要原因是样品 A 的  $sp^3$  含量较 B 和 C 的为低, 而 B 又较 C 略高, 这与它们的硬度值相对应。因此可以认为在氩气流量、衬底温度、镀膜时间等镀膜参数不变的条件下, 衬底偏压直接影响 DLC 膜的  $sp^3$  含量, 而此时  $sp^3$  含量成为 DLC 薄膜硬度的决定因素,  $sp^3$  含量越高, DLC 薄膜的硬度越大。

### 3 结论

1) 利用磁过滤等离子体技术可以在室温下制备出高质量的 DLC 薄膜。并且, 衬底偏压类型对薄膜的结构和性能产生决定性影响。

2) 连续负偏压下难以形成光滑连续的 DLC 薄膜; 零偏压下制备的薄膜比较光滑, 但表面仍有一些小的柱状晶存在; 周期性负偏压下制备的 DLC 薄膜表面最为平整致密, 薄膜表面的粗糙度仅为 0.1 nm。

3) 连续负偏压下制备的 DLC 膜中的  $sp^3$  含量低于零偏压和周期性负偏压下制备的薄膜, 相应的硬度也较低。因此可以采用偏压值较小的周期性负偏压或零偏压来制备符合要求的优质 DLC 膜。

## REFERENCES

- [1] Angus J C, Hayman C C. Low-pressure, metastable growth of diamond and 'diamondlike' phases[J]. Science, 1988, 241: 913 - 921.
- [2] 唐元洪, 张 勇. 类金刚石碳纳米线的制备及生长机理[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14: 1461 - 1464.  
TANG Yuan-hong, ZHANG Yong. Synthesis and growth mechanism of diamond-like carbon nanowires [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14: 1461 - 1464.
- [3] Schwan S, Ulrich S, Jung K, et al. Deposition of  $t\alpha$ -C:H films by r. f. plasma discharges[J]. Diamond and Related Materials, 1995, 4: 304 - 308.
- [4] Yan P X, Song Q M, et al. Study on the deposition of diamond like carbon films in a low pressure cathode arc plasma[J]. Materials Chem & Phys, 1999, 60: 44 - 48.
- [5] Yu G Q, Tay B K, Lau S P, et al. Effects of N ion energy on titanium nitride films deposited by ion assisted filtered cathodic vacuum arc[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 74: 264 - 270.
- [6] Bilek M M, Yin Y, McKenzie D R. Interactions of the directed plasma from a cathodic arc with electrodes and magnetic fields[J]. IEEE Trans Plasma Sci, 1996, 24: 1165 - 1173.
- [7] Schulke T, Anders A, Siemroth P. Particle filtering of high-current vacuum arc plasma[J]. IEEE Trans Plasma Sci, 1997, 25: 660 - 664.
- [8] Sheeja D, Tay B K, Lau S P, et al. Characterization of  $t\alpha$ -C films prepared by a two-step filtered vacuum arc deposition technique[J]. Surf Coat Technol, 2000, 127: 247 - 251.
- [9] Zhang Y J, Yan P X, Wu Z G, et al. Preparation and characterization of high-quality TiN films at low temperature by filtered cathode arc plasma[J]. J Vac Sci & Technol A, 2004, 22: 2461 - 2466.
- [10] 韩修训, 阎鹏勋, 阎逢元, 等. 类金刚石涂层在不同载荷和湿度下的摩擦特性[J]. 摩擦学学报, 2003, 23: 5 - 9.  
HAN Xiur-Xun, YAN Peng-xun, YAN Feng-yuan, et al. Friction behavior of diamond-like coating sliding against steel at various loads and relative humidity [J]. Tribology, 2003, 23: 5 - 9.
- [11] Boxman R L, Martin P J, Sanders D eds. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology[M]. New York: Noyes, 1996.
- [12] Tay B K, Shi X, Cheath L K, et al. Growth conditions and properties of tetrahedral amorphous carbon films[J]. Thin Solid Films, 1997, 308: 268 - 272.
- [13] Ohgoe Y, Kenji K. Hirakuri diamondlike carbon film deposition on a polycarbonate tube inner wall using a cylindrical electrode with radio frequency glow discharge plasma[J]. J Appl Phys, 2005, 97, 024906.
- [14] Riedo E, Comin F, Chevrier J. Composition and chemical bonding of pulsed laser deposited carbon nitride thin films[J]. J Appl Phys, 2000, 88: 4365 - 4370.
- [15] Ma Z Q, Kido Y. The atomic displacements on surface generated by low-energy projectile[J]. Thin Solid Films, 2000, 359: 288 - 292.

(编辑 杨 兵)