

激光沉积红外窗口高性能类金刚石膜技术

程 勇 王淑云 郭延龙 黄国俊 陆益敏 万 强 刘 旭

(武汉军械士官学校光电技术研究所, 湖北 武汉 430075)

摘要 类金刚石(DLC)膜具有宽光谱高透射率、高硬度、高热传导及高稳定性等优点,是红外窗口增透保护膜的优选,但现有方法制备的类金刚石膜难以满足高马赫数或海上盐雾等恶劣条件下的应用。激光法相比其他制备方法具有诸多优点,介绍了激光法制备 DLC 膜的原理及特点,并分析了实现工程应用的难题及关键技术。采用激光沉积法制备出综合性能优异的类金刚石膜,纳米硬度高达 44 GPa、内应力仅 0.8 GPa、临界刮擦载荷附着为 59.1 mN。正面镀 DLC 膜,背面镀普通增透膜的硫化锌、硅、锗等红外窗口的平均透射率达 82%~91%。实现了 $\phi 150$ mm 基片的激光法大尺寸均匀薄膜,膜厚不均匀性 $\leq \pm 2\%$ 。制备的 DLC 膜红外窗口通过军标环境适应性试验,并已实现工程化应用。

关键词 薄膜;类金刚石膜;激光沉积;氧气氛围;掺杂;离轴旋转平移

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.s103007

Pulsed Laser Deposition Technology for High Performance Diamond-Like Carbon Films on Infrared Window

Cheng Yong Wang Shuyun Guo Yanlong Huang Guojun Lu Yimin Wan Qiang Liu Xu
(Opto-Electronics Facility, Wuhan Ordnance Non-Commissioned Officers Academy, Wuhan, Hubei 430075, China)

Abstract Diamond-like carbon (DLC) film characteries high transmittance in wide spectrum, high hardness, good heat exchange and stability. It can be used as perfect anti-reflective and protective film for infrared windows. However, DLC films in existence can not be used under bad conditions, such as flying in high mach number or steering in ocean. Compared to other deposition methods, pulsed laser deposition (PLD) has many merits. Principle and characters of PLD to deposit DLC film were introduced. Problems and key technology for engineering application were also analyzed. DLC films were deposited by PLD. The nano-hardness was up to 44 GPa, inner-stress is only 0.8 GPa and adhesion of critical load is 59.1 mN. Average transmittance of ZnS, Si and Ge windows coated by DLC films and common anti-reflective films reached 82%~91%. Uniform DLC film was deposited on $\phi 150$ mm substrate and thickness asymmetry no larger than 2%. The windows coated by DLC films passed military standard tests and realized optical engineering application.

Key words thin films; diamond-like carbon film; laser deposition; oxygen ambient; element doping; off-axis revolved moving

OCIS codes 310.1210; 310.4925; 310.1860

1 引 言

红外窗口是红外系统发挥效能的关键元件之一。然而对于除金刚石以外的所有红外材料(如硅、锗、硫化锌),均在透射率、机械强度、化学稳定性、热导或其他性能之间存在着折衷选择。类金刚石膜(DLC膜)是一种主要由 sp^2 键和 sp^3 键构成的碳膜,具有红外宽光谱透明、高硬度、高热传导及高稳

定性等优点,可很好地弥补传统红外窗口的缺陷,显著改善其抗划伤、抗腐蚀等性能,是红外窗口增透保护膜的优选。

目前制备类金刚石膜的方法主要分为物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)^[1,2]。常用的 CVD 方法现在已发展得比较成熟,但是利用该法镀制 DLC 膜需在高温且含氢条件下进行。而物

收稿日期: 2012-02-21; 收到修改稿日期: 2012-03-15

基金项目: 国家 863 计划(2009AA7010106)资助课题。

作者简介: 程 勇(1961—),男,博士,教授,主要从事激光应用及装备保障技术等方面的研究。E-mail: gdyjs@263.net

理气相沉积法,如电子束蒸发、热蒸发、磁控溅射等,由于产生的离子能量不够高,难以制备高金刚石相含量的 DLC 膜,且内应力较大。现有方法制备的 DLC 膜虽然在静态条件下可以应用,但是在海上盐雾和高马赫数飞行环境下易腐蚀、易脱落。尤其是硫化锌作为当前高速飞行器最佳的长波红外窗口材料,由于其与 DLC 膜理化性能差异大,在硫化锌衬底上难以镀制高性能的 DLC 膜。

脉冲激光沉积(PLD)是一种制备薄膜的新技术,可用于制备 DLC 膜、高温超导膜、铁电薄膜等高质量薄膜,该方法最大的优点就是可以生长和靶材成分一致的薄膜。国内外众多研究者都开展了 PLD 法沉积 DLC 膜的研究,对 DLC 膜的光学或力学性能的某些技术指标进行了报道,但是对 DLC 膜综合性能指标的报道较少^[3~5]。本文介绍了 PLD 法制备 DLC 膜的原理及特点,并分析了实现工程应用的难题及关键技术。

2 激光制备 DLC 膜的原理及特点

脉冲激光沉积法可提供高达 100 eV 以上的碳离子能量,并具有等离子体离化程度高、无需引入氢、易掺杂和室温可沉积等优点,是制备恶劣环境下高稳定性的无氢 DLC 膜的极佳技术。

激光沉积 DLC 膜系统如图 1 所示。首先,激光束聚焦在石墨靶材表面,在足够高的能量密度和短的脉冲时间内,靶材吸收激光束能量,光斑处的温度迅速升高,石墨靶材中 sp^2 键的碳原子被激发成碳的正离子、电子和中性原子等从靶材表面逸出,这些物质继续和激光相互作用,温度进一步提高,形成区域化的高温高密度等离子体,并沿靶面法线方向以一定角度向外膨胀,形成等离子体羽辉。激光等离子体所产生的原子基团具有很高的动能,光子能量足以使 C 原子壳层中 2s 电子激发到 2p 轨道而形成 sp^3 键,这是类金刚石膜组分的先导物。

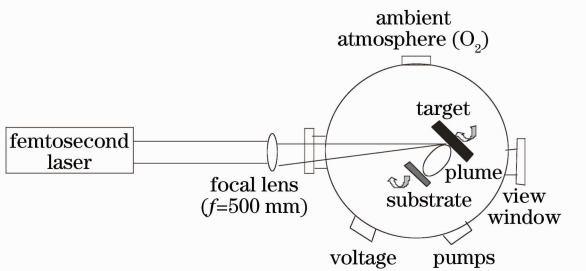


图 1 激光沉积 DLC 膜系统示意图

Fig. 1 Schematic PLD system for DLC film

激光法制备 DLC 膜常用的激光器主要有 ArF、KrF、XeCl、Ti:sapphire 等,其工作波长分别为 193 nm、248 nm、308 nm 及 800 nm,脉宽为 100 fs~20 ns,重复频率 1~1000 Hz,功率密度为 $10^7 \sim 10^{16}$ W/cm² 之间。早在 1985 年, Marguardt 等^[6]首次报道了应用 Nd:YAG(1.06 μm)激光器制备出 DLC 膜。从 2001 年开始本课题组开展了激光制备类金刚石膜光学工程化应用研究^[7~9]。

3 存在难题及关键技术

3.1 激光制备 DLC 膜存在的难题

虽然 PLD 法制备 DLC 膜具有诸多优势,但国内外脉冲激光沉积 DLC 膜一直停留在实验室研究阶段,未能实现工程应用,主要是存在着以下问题:

1) 脉冲激光法沉积的 DLC 膜硬度和透射率还不够高。其原因一是使用的激光器功率密度没有达到最佳值,同时光强呈高斯分布,导致碳离子动能分布不均匀,部分低于最佳值,生成的 sp^3 键含量不够高;二是在真空中沉积,缺乏化学反应对 DLC 膜的刻蚀过程。

2) DLC 膜的内应力大、附着力小,易破裂、脱落,难以满足海上盐雾、高马赫数等恶劣环境下硅、锆、硫化锌等红外窗口的使用要求。

3) PLD 法中激光烧蚀靶材产生的等离子体分布不均匀,难以制备大面积均匀的 DLC 膜。

3.2 激光制备 DLC 膜的关键技术

针对激光制备 DLC 膜过程中存在的问题,开展了大量的改进技术研究,主要包括以下关键技术:

3.2.1 优化工艺参数

在激光沉积法制备 DLC 膜的过程中,激光波长、脉宽、功率密度、激光光强分布等都对 DLC 膜的结构及性能有较大影响^[10~12]。激光波长越短、光子能量越大,照射靶材时激发出的碳离子能量越高。激光脉宽越窄,热效应越小,产生的大颗粒越少。功率密度并非越大越好,而是存在一个最佳值。均匀的激光光强分布有利于提高 DLC 膜 sp^3 键的含量及结构分布的均匀性。

本课题组分别采用 800 nm、120 fs 的 Ti:Sapphire 激光器和 248 nm、20 ns 的 KrF 准分子激光器沉积 DLC 膜,发现波长 248 nm 的激光更有利于金刚石相 sp^3 键的生长,而飞秒脉宽激光沉积的 DLC 膜表面致密度更高、大颗粒更少,功率密度最佳值分别约为 1.0×10^{14} W/cm² 和 1.0×10^{10} W/cm²。

3.2.2 氧气氛辅助沉积

为了提高激光制备 DLC 膜的硬度及透射率,可利用环境气氛的辅助化学反应,精确调控 sp^2 和 sp^3 键比例。常用的环境气氛有氢气、氧气、氮气、氩气、氦气等^[13,14]。

为避免膜中含氢,本课题组在氧气氛中制备了 DLC 膜。高速飞行的碳粒子可以碰撞氧分子产生氧原子,而氧原子与 DLC 膜中 sp^2 键碳原子的反应速度大大超过与 sp^3 键碳原子的反应速度, sp^2 键碳原子大量与氧反应生成 CO 或 CO_2 离开薄膜,因此可以相对提高膜中 sp^3 键的含量;但是,氧气压过大时,碳离子与氧分子碰撞太多,碳离子动能逐渐低于最佳值。在 $1 \times 10^{-4} \sim 10$ Pa 范围内调控氧气压,发现氧气压从 1×10^{-4} Pa 向 2 Pa 增加时, DLC 膜透射率随气压升高而增加,而当氧气压大于 2 Pa 时, DLC 膜透射率反而降低甚至不能成膜。采用 Nano Indenter XP 纳米压痕仪及 Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪分别测得 DLC 膜纳米硬度高达 44 GPa,正面镀 DLC 膜,反面镀普通增透膜的硫化锌、硅、锗等红外窗口的平均透射率为 82%~91%,透射率曲线如图 2 所示。

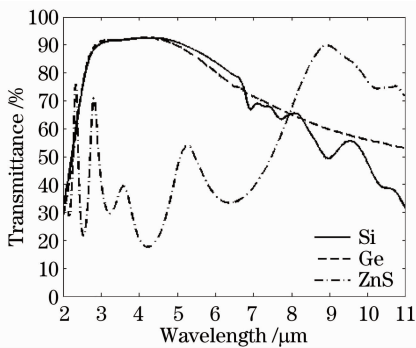


图 2 双面镀膜红外窗口透射率曲线

Fig. 2 Transmittance of infrared windows coated both sides

3.2.3 元素掺杂及过渡层

为了降低 DLC 膜的内应力,有报道尝试在 DLC 膜中掺入 Ti、W、Cu、Ag、Cr、N 等元素并均取得一定效果,但对于光学应用,可用来掺杂的元素就十分有限^[15,16]。硅、锗与碳同族,红外波段均透明,且掺杂后生成的碳化硅、碳化锗在红外波段也透明,因此适合于光学级 DLC 膜的掺杂。和其他掺杂元素相比,C-Si 键能略小于 C-C 键能,可减轻 DLC 膜原子网络畸变程度,使内应力得到释放,且因为键能改变小,硬度牺牲少,同时由于“相似相容”,掺硅也有利于提高 DLC 膜与硅、锗、硫化锌等红外窗口

的附着力。

制备出掺硅量原子百分比分别为 3.58%、6.91%和 10.98%的 DLC 膜,发现最佳掺硅量原子百分比是 6.91%。纯 DLC 膜掺 6.91%的硅后,内应力由 3.1 GPa 下降到 0.8 GPa,在 1 μ m 波长处消光系数由 0.237 下降到 0.027。针对硫化锌衬底难以镀制 DLC 膜难题,采用黏附层、负偏压调控、预镀混合层、混蒸、离子束辅助沉积、衬底表面特殊处理等多种抗失效手段,实现了膜层间内应力相互抵消,附着力大幅提高,使用纳米划痕仪测量得到临界载荷为 59.1 mN。镀 DLC 膜红外窗口通过了军标高低温、湿热、盐雾等环境适应性试验。

3.2.4 大面积均匀性控制

国内外常采用衬底二维平移装置和激光二维扫描装置来提高激光沉积 DLC 膜的大面积均匀性,但是都存在体积大、平移范围小、成本高的缺点,并存在靶材与衬底距离远导致离子动能损失多、激光光斑尺寸有变化导致离子动能不稳定等缺点。本课题组提出并设计了离轴旋转平移方法和装置,衬底台具备旋转和一维平移功能,靶材台具有自转和公转扫描功能,靶材台自转轴与衬底台自转轴的离轴量从 0~80 mm 可调,衬底台和靶材台旋转速度为 0~30 r/m,衬底台平移速度为 0~3 mm/s。靶材与衬底距离近使离子动能损失少、易密封、体积小。实现了 $\phi 150$ mm 基片的激光法大面积均匀镀膜,膜厚不均匀性在 $\pm 2\%$ 以内,使用离轴旋转平移法前后膜层均匀性对比如图 3 所示。

4 结 论

激光法制备 DLC 膜具有离子动能高、离化程度高、无氢等优点,是制备恶劣环境下高性能 DLC 增透保护膜的极佳选择。针对目前 DLC 膜工程应用面临的硬度低、透射率低、内应力大、附着力小及大面积均匀性差等难题,研究了激光工艺参数、环境气氛、元素掺杂及复合膜系等关键技术对 DLC 膜性能的影响。发现氧气氛、掺硅等技术有利于改善 DLC 膜性能,并采用黏附层、负偏压调控等技术,在硅、锗、硫化锌衬底上制备出 DLC 膜,纳米硬度达到 44 GPa,内应力仅 0.8 GPa,临界刮擦载荷附着力 59.1 mN;正面镀 DLC 膜,背面镀普通增透膜的硫化锌、硅、锗等红外窗口的平均透射率达 82%~91%。采用离轴旋转平移法实现了 $\phi 150$ mm 基片的激光法大尺寸均匀薄膜,并通过了军标环境适应性试验,系列产品满足特殊工程需求,实现了批量应用。

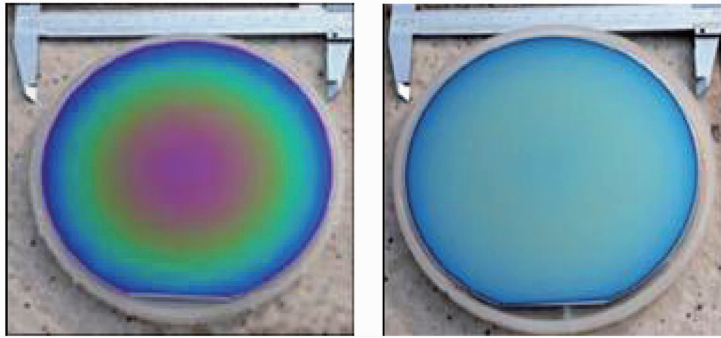


图 3 $\phi 150$ mm DLC 膜厚度均匀性对比

Fig. 3 Thickness uniformity comparison of $\phi 150$ mm DLC film

参 考 文 献

- 1 Yang Yuwei, Yang Jian, Gu Hongwei *et al.*. Properties, processing and application of diamond-like carbon film [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **27**(1): 119~126
杨玉卫, 杨 坚, 古宏伟 等. 类金刚石膜的性能、制备及其应用 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, **27**(1): 119~126
- 2 Zhang Biyun, Qu Yanqing, Xie Hongmei *et al.*. Review of preparation and application of diamond-like carbon films [J]. *Surface Technology*, 2007, **36**(3): 70~73
张碧云, 曲燕青, 谢红梅 等. 类金刚石膜的制备技术及应用领域概况 [J]. *表面技术*, 2007, **36**(3): 70~73
- 3 A. Sikora, F. Garrelie, C. Donnet *et al.*. Structure of diamondlike carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**: 1~10
- 4 V. I. Konov, T. V. Kononenko, E. N. Loubnin *et al.*. Pulsed laser deposition of hard coatings in atmospheric air [J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **79**: 931~936
- 5 Bai Ting, Liu Jingru, Ye Jingfeng *et al.*. Development of diamond like carbon film coated window with wide spectral transmission [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, **18**(10): 1629~1634
白 婷, 刘晶儒, 叶景峰 等. 宽波段的类金刚石薄膜光学窗口 [J]. *强激光与粒子束*, 2006, **18**(10): 1629~1634
- 6 C. L. Marquardt, D. J. Nagel. Deposition of amorphases carbon films from eass-produced plasmas [C]. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Pittsburgh, 1985, **38**: 325
- 7 Guo Yanlong, Wang Xiaobing, Wan Qiang *et al.*. The development of ultra-fast pulse laser deposition of diamond-like carbon films [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(7): 22~25
郭延龙, 王小兵, 万 强 等. 超快脉冲激光沉积类金刚石膜的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(7): 22~25
- 8 Wang Shuyun, Guo Yanlong, Wang Xiaobing *et al.*. Infrared

- anti-reflection DLC films by femtosecond pulsed laser deposition [C]. *SPIE*, **7282**: 7282OR
- 9 Cheng Yong, Guo Yanlong, Wang Shuyun. Optical application of diamond like carbon film deposited on Si substrate by pulsed laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, **39**(5): 875~878
程 勇, 郭延龙, 王淑云 等. 激光在硅基底沉积类金刚石膜的光学应用 [J]. *红外与激光工程*, 2010, **39**(5): 875~878
- 10 M. C. Polo. Growth of diamond by laser ablation of graphite [J]. *Diamond and Related Materials*, 1995, **5**(4): 780~783
- 11 A. S. Loir, F. Carrelie, C. Donnet *et al.*. Towards the deposition of tetrahedral diamond-like carbon films on hip joints by femtosecond pulsed laser ablation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, **188**: 728~734
- 12 Liu Jingru, Bai Ting, Yao Dongsheng *et al.*. Study on pulsed excimer laser deposited films [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **19**(5): 646~649
刘晶儒, 白 婷, 姚东升 等. 脉冲准分子激光沉积薄膜的实验研究 [J]. *强激光与粒子束*, 2002, **19**(5): 646~649
- 13 T. Yoshitake, T. Nishiyama, K. Nagayama. The role of hydrogen and oxygen gas in the growth of carbon thin films by pulsed laser deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**(3-6): 689~692
- 14 P. M. Ossi, C. E. Bottani, A. Miotello. Pulsed-laser deposition of carbon: from DLC to cluster-assembled films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **482**: 2~8
- 15 Q. Wei, J. Sankar, J. Narayan *et al.*. Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **146-147**: 250~257
- 16 H. Nakazawa, H. Sugita, Y. Enta *et al.*. Atomic hydrogen etching of silicon-incorporated diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Diamond & Related Materials*, 2009, **18**(5-8): 831~834

栏目编辑: 马 沂