

氩气对类金刚石薄膜性能的影响

杨永亮¹ 岳莉^{1*} 贾志君¹ 李娜¹ 唐昊龙²

¹凯里学院物理与电子工程学院, 贵州 凯里 556011; ²长春理工大学, 吉林 长春 120022

摘要 为了探究氩气流量对含氢类金刚石薄膜(α -C:H)性能的影响规律,采用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)技术,以正丁烷(C_4H_{10})为反应物,在硅基底上沉积含氢类金刚石薄膜,通过改变氩气的流量分析氩气含量对含氢类金刚石薄膜性能的影响。红外光谱、表面粗糙度、硬度及热稳定性的测试表明,随着氩气流量的增加,降低了氢在类金刚石薄膜中的相对含量,在一定程度上增加了薄膜表面粗糙度,表面粗糙度由 $R_a=3.732$ nm增加到 $R_a=8.628$ nm,降低了薄膜的硬度,薄膜的硬度由23 GPa降低到20 GPa,对类金刚石薄膜的热稳定性几乎无影响,但薄膜的应力从-1.8 GPa降低到-1.1 GPa。

关键词 薄膜;类金刚石;热稳定性;粗糙度

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.093101

Effect of Ar on the Properties of Diamond-Like Carbon Films

Yang Yongliang¹ Yue Li¹ Jia Zhijun¹ Li Na¹ Tang Haolong²

¹College of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China

²Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract In order to explore the effect of the flow rate of Ar on the properties of diamond-like carbon (DLC) films. The DLC (α -C:H) films are prepared on Si substrate by RF-PECVD technology with n-butane(C_4H_{10}) as the reactant, the effect of Ar on the properties of DLC films is studied by changing the flow rate of Ar. Determination of Fourier transform infrared spectroscopy, hardness, thermal stability and roughness of the surface demonstrates that the relative content of H in the DLC and the hardness of DLC films decrease with the increase of the flow rate of Ar, the hardness decreases from 23 GPa to 20 GPa, and the roughness of the surface increases from $R_a=3.732$ nm to $R_a=8.628$ nm, the flow rate of Ar almost has no effect on the thermal stability of DLC films, but the stress decreases from -1.8 GPa to -1.1 GPa.

Key words thin films; diamond-like carbon; thermal stability; roughness

OCIS codes 310.6870; 240.5770; 240.6490; 190.1450; 120.6660

1 引言

类金刚石(DLC)薄膜具有高硬度、高化学稳定性、高导热系数、低摩擦系数、较好的介电性能以及优异的光谱特性,在光学、电学、机械、医学等领域得到了广泛的应用^[1-5]。DLC薄膜根据薄膜结构中是否含有氢分为含氢DLC膜(α -C:H)和无氢DLC膜(α -C)两大类,利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术制备的DLC薄膜通常是含氢的薄膜^[6],该薄膜的性能受到基底温度、射频源功率以及辅助气体流量等因素的影响,而在利用PECVD技术制备DLC薄膜时多采用氩气(Ar)为辅助气体或运载气体,不同的氩气流量获得DLC薄膜的性能也不同。本文采用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)技术,研究反应气体中氩气含量对含氢DLC薄膜性能的影响。

收稿日期: 2014-03-18; 收到修改稿日期: 2014-04-22; 网络出版日期: 2014-07-23

基金项目: 凯里学院博士专项基金(BS201327)、科技联合基金(LKK[2013]02)、黔东南州科技计划(黔东南科合J字[2014]4003号)

作者简介: 杨永亮(1984—),男,博士,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: 310147155@qq.com

*通信联系人。E-mail: 1442219669@qq.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

2 实验及测试方法

实验是在英国生产的 RF-PECVD P600 型设备上进行的,如图 1 所示。该设备配备射频(RF)源、真空系统、气体控制系统以及尾气处理系统。其中 RF 源的频率为 13.56 MHz,气体控制系统配备 8 个流量控制器(MFC),可精确调节薄膜生长过程中反应气体的流量,可用于多种反应气体的混合。同时系统配有蝶形阀,可以通过蝶形阀的自动调节维持恒定的真空度。实验中一个流量控制器与正丁烷(C_4H_{10})相连,为 DLC 薄膜提供反应气体。另一个流量控制器与氩气相连。Si 基片在乙醇与丙酮的混合液中用超声波清洗 15 min,用氮气吹干后放入真空室。分别利用 LCR 测试仪(HIOKI 3522-50)、Varian660IR 型傅里叶变换红外光谱仪、SPM-9500J 型原子力显微镜及其显微硬度计模式以及 BGS-6341 型薄膜应力分布分析仪对薄膜的电阻、红外光谱、硬度、表面粗糙度以及应力进行测试。



图 1 射频等离子体增强化学气相沉积设备

Fig.1 Equipment of RF-PECVD

3 测试结果与分析

具体的工艺参数如表 1 所示,改变氩气的流量分别为 0、10、20、30 sccm(1 sccm 表示标准状态下 1 mL/min)。

表 1 工艺参数

Table 1 Process parameters

Temperature of bottom electrode / $^{\circ}C$	Flow rate of C_4H_{10} / (sccm)	RF power/W	Bias/V	Pressure/Pa	Distance between electrodes /mm
150	20	800	-700	2.66	100

3.1 氩气流量对含氢 DLC 薄膜中氢含量的影响

由图 2 可以看出,随着氩气流量从 0 sccm 增加到 30 sccm,在沉积时间一定、真空度一定的条件下,DLC 薄膜的沉积速率降低,原因是随着氩气流量的增加,降低了甲烷的相对含量,进而降低了沉积速率;还可以看出,氩气流量的不同会在一定程度上引起含氢 DLC 薄膜内部结构的改变,在波数为 $3050\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ (C—

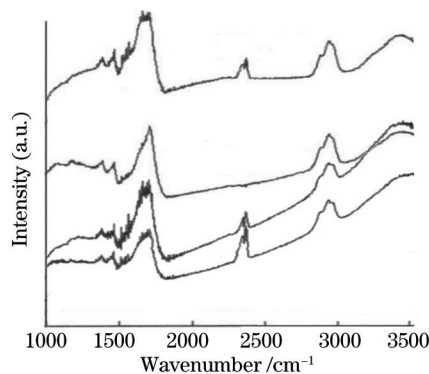


图 2 不同氩气流量下 DLC 薄膜的红外光谱 (由上至下氩气与正丁烷的流量比分别为 0:20, 10:20, 20:20, 30:20)

Fig.2 Infrared spectroscopy of DLC films with different flow rates of Ar (flow ratios of Ar and C_4H_{10} from top to bottom are 0:20, 10:20, 20:20 and 30:20)

H_n 振动吸收峰) 的区域内, 吸收峰的面积随着氩气流量的增加逐渐减小, 说明 DLC 薄膜中氢的相对含量降低。其原因是随着氩气流量的增加, 氩离子的含量增加, 氩离子在负偏压的作用下, 引起 Penning 放电, 加速了 C_4H_{10} 分子的分解^[7], 使结合进入 DLC 薄膜中的氢的含量降低, 进而降低了氢在 DLC 薄膜中的相对含量。另外, 随着氩气流量的增加, 荷能离子容易造成 C—H 键断裂, 活性氢原子之间会形成氢气, 从薄膜中释放出去, 导致薄膜内氢含量减小。

3.2 氩气含量对薄膜表面粗糙度的影响

由图 3 可知随着反应源气体中氩气流量的增加, 薄膜表面粗糙度由最初的 $R_a = 3.732 \text{ nm}$ 增加到 $R_a = 8.628 \text{ nm}$, 膜层表面的粗糙度明显增加。因为在 RF 源负偏压的加速作用下, 氩离子高速轰击可将与之接触的氢和碳解吸, 从而产生了大量的悬键, 这些悬键与反应基团接触时, 由于具有高的活性, 可获得较快的生长速度, 这有利于 sp^2 键的形成, 从而使形成了 sp^2 键的石墨团簇嵌于 sp^3 网络中, 增加了 DLC 薄膜的表面粗糙度。

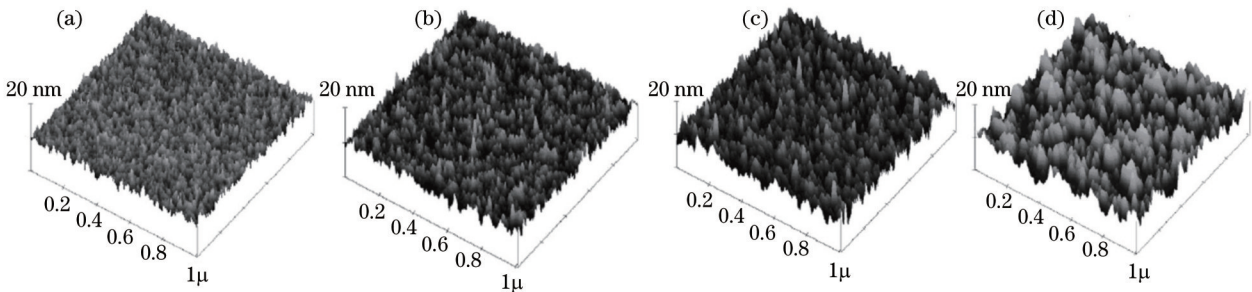


图 3 不同氩气流量下的薄膜表面粗糙度。氩气与甲烷的流量比分别为(a) 0:20; (b) 10:20; (c) 20:20; (d) 30:20

Fig.3 Roughness of DLC surface with different flow rates of Ar. The flow ratios of Ar and C_4H_{10} are (a) 0:20; (b) 10:20; (c) 20:20; (d) 30:20

3.3 氩气含量对薄膜硬度的影响

氩离子在负偏压的加速作用下, 高速轰击 DLC 薄膜表面, 溅射出薄膜表面的氢, 减少了 DLC 中 sp^3CH_3 的相对含量, 使 sp^3 键的比例降低, sp^2 键转变的比例增加^[8], 因此薄膜硬度开始降低, 同时随着氩气流量在一定范围内进一步增加, sp^2 键的含量会继续增加, 从而使薄膜的硬度继续降低。另外, 随着氩气流量的增加, 荷能离子可以使薄膜内部原子发生局域结构和应力弛豫, 促使部分 sp^3 键转变为 sp^2 杂化键, 导致 sp^3 键含量的降低, 进而降低了薄膜的硬度。

3.4 氩气含量对 DLC 薄膜热稳定性的影响

通常 sp^3 结构决定 DLC 膜层的光学和机械性能, 而 sp^2 结构则影响膜层的电学性能^[9], 因此可以通过测量薄膜的电阻来判断薄膜内部的结构变化。分别对 DLC 和氩气作用下制备的 DLC 薄膜升温后进行电阻测试, 以确定温度对膜层内的结构引起的改变和转变温度, 如图 5 所示, 红色为氩气流量为零时的曲线, 黑色为氩气流量为 30 sccm 时的曲线, 温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C} \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 电阻率变化不大, 而且无氩气作用下的 DLC 薄膜的

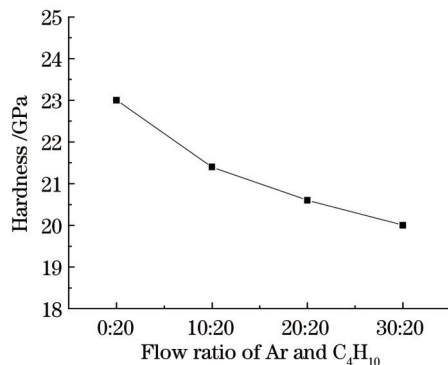


图 4 不同氩气流量对薄膜硬度的影响

Fig.4 Variation in hardness with different rates of Ar

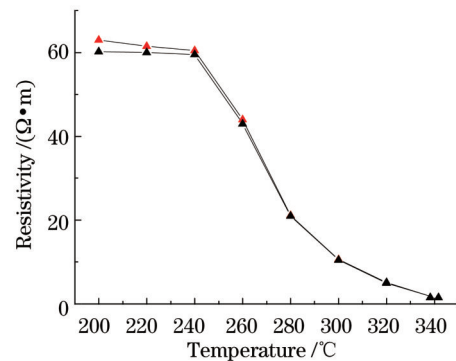


图 5 温度对 DLC 薄膜电阻的影响

Fig.5 Effect of temperature on flow the resistance of DLC film

电阻率大于有氩气作用时的电阻率,进一步说明随着氩气含量的增加,增加了 sp^2 键的含量。当温度高于 240 °C 时,膜层的电阻率迅速降低,而且有氩气和无氩气作用下的 DLC 薄膜的电阻率几乎没什么差别,说明当温度升高时 DLC 薄膜的导电能力增强,这说明膜层中 sp^2 结构不断增加,即温度升高使得膜层中的碳由 sp^3 键转变为 sp^2 键,通常,氢对稳定 sp^3 键结构和控制薄膜性能有关键的作用,温度较低时,只有少量的粒子边界弱吸附的、未成键的氢和弱键合的 C—H 键从薄膜中逸出,这并没有引起薄膜结构的显著变化,但随着温度的进一步提高,大量的氢以氢气和 C_xH_y 形式从薄膜中逸出,导致薄膜中氢的含量快速减少,C—H 键的含量随之减少,大量的 C—H 键断裂诱导了薄膜中 sp^3 键向 sp^2 键转变。同时随着石墨纳米晶的快速长大,薄膜结构逐渐由类金刚石特征转变为类石墨特征^[9],从而改变了膜层的结构和性能,尽管有氩气和无氩气作用下的 DLC 薄膜结构存在一定的差异,但当温度高于 240 °C 时,变化趋势相同,表明 DLC 薄膜的热稳定性几乎没有改变,即氩气流量的改变并没有改变 DLC 薄膜的热稳定性。

3.5 氩气含量对 DLC 薄膜应力的影响

反应源气体中氩气含量的变化也会对膜层应力产生影响,如图 6 所示,随着反应源气体中氩气含量的增加,膜层的应力变小,由没有氩气时的 -1.8 GPa 降低到 -1.1 GPa,氩气作为辅助气体,并不参与生长,但是却可增加反应基团及基底表面的活性,使得反应基团与表层碰撞加强,产生热峰效应,引起薄膜发生结构弛豫而趋向于 sp^2 键,使得应力得以释放。同时薄膜内部 sp^3 键较少且氢含量降低,也使得薄膜应力降低^[10]。

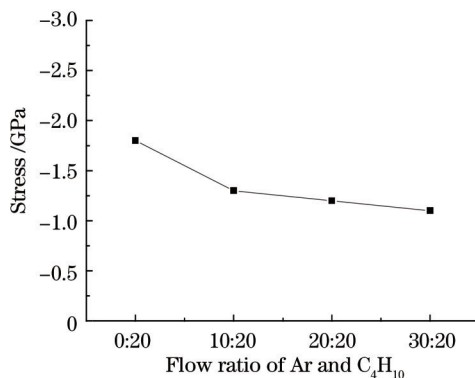


图 6 不同氩气流量对膜层应力的影响

Fig.6 Variation in stress with different rates of Ar

4 结 论

实验表明,在一定范围内增加氩气流量,即反应室中氩气的相对含量增加,可以在一定程度上降低含氢 DLC 薄膜中氢的含量,增加 DLC 薄膜的表面粗糙度,降低薄膜的硬度,对薄膜的热稳定性几乎不产生影响,但在一定程度上降低了薄膜的应力。因此可以通过控制氩气的流量来改善类金刚石薄膜的部分性能。

参 考 文 献

- 1 Cheng Yong, Wang Huisheng, Guo Yanlong. Anti-reflective and protective diamond-like carbon films on infrared windows deposited by femtosecond pulsed laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 40(12): 2406-2407.
程 勇, 王会升, 郭延龙. 飞秒激光沉积红外窗口类金刚石增透保护膜[J]. *红外与激光工程*, 2012, 40(12): 2406-2407.
- 2 Yu Tianyan, Zhu Furong, Liu Dingquan, *et al.*. Design and deposition of broadband IR antireflection coatings on ZnS lenses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, 25(2): 270-273.
于天燕, 朱福荣, 刘定权, 等. 硫化锌透镜中中波红外宽带增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2005, 25(2): 270-273
- 3 Luo Le, Zhang Junfang, Fang Xiaodong, *et al.*. Influence of the laser pulsed energy upon the diamond-like carbon film and its infrared property [J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(12): 3121-3123.
罗 乐, 张君芳, 方晓东, 等. 激光脉冲能量对类金刚石薄膜及其红外光学特性的影响 [J]. *中国激光*, 2010, 37(12): 3121-3123.
- 4 Li Xiaowei, Zhou Yi, Sun Lili, *et al.*. Determination of chemical bond of tetrahedral amorphous carbon film by ellipsometry approach [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(10): 1031005.
李晓伟, 周 毅, 孙丽丽, 等. 椭圆法表征四面体非晶碳薄膜的化学键结构[J]. *光学学报*, 2012, 32(10): 1031005.

- 5 Luo Le, Wang Yi, Chu Yaqiong, *et al.*. Influence of the nitrogen pressure on diamond-like carbon film deposited by pulsed laser and its infrared property [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(9): 0907001.
罗乐, 汪毅, 储雅琼, 等. 氮气压强对脉冲激光沉积类金刚石薄膜和红外光学特性的影响[J]. *中国激光*, 2011, 38(9): 0907001.
- 6 Chen Guanghua, Deng Jinxiang. *New Electronic Thin Films* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 147-152.
陈光华, 邓金祥. *新型电子薄膜材料*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 147-152.
- 7 Kobayashi K, Yamamoto K, Mutsukura N, *et al.*. Sputtering characteristics of diamond and hydrogenated amorphous carbon films by r. f. plasma [J]. *Thin Solid Films*, 1990, 185(1): 71-78.
- 8 Yang Li, Chen Qiang, Zhang Shouye. Microstructures and tribological properties of diamond like-carbon films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *Chinese J Vacuum Science and Technology*, 2008, 29(3): 293-295.
杨莉, 陈强, 张受业. PECVD法沉积类金刚石膜的结构及其摩擦学性能 [J]. *真空科学与技术学报*, 2008, 29(3): 293-295.
- 9 Xue Haipeng, Lu Wenzhuang, Sun Dafei, *et al.*. Raman spectroscopy of nanocrystalline chemical vapor deposition diamond [J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 40(7): 0707002.
薛海鹏, 卢文壮, 孙达飞, 等. 纳米化学气相沉积金刚石的拉曼光谱[J]. *中国激光*, 2014, 40(7): 0707002.
- 10 Xue Qunji, Wang Liping. *Diamond-Like Carbon Thin Film Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2012. 43-50.
薛群基, 王立平. *类金刚石碳基薄膜材料*[M]. 北京: 科学出版社, 2012. 43-50.