

Rf-PECVD 制备 Si 掺杂 DLC 薄膜性能的研究

杨永亮¹ 岳莉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 130022

摘要 为了改善类金刚石(DLC)薄膜的应力和热稳定性,采用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)技术,通过在原有设备上加入与流量控制器相连的双起泡器,并以氩气为运载气体,正丁烷为反应物,在硅基底上实现了以液态物质四甲基硅烷(TMS)为前驱物的 Si 掺杂类金刚石薄膜的沉积。硬度、应力、表面粗糙度及热稳定性的测试表明,随着运载气体流量的增加,薄膜的应力分布、表面粗糙度和热稳定性都有很大程度的改善,但也导致薄膜的硬度下降,当运载气体的流量为 30 mL/min(标准状态)时, Si 掺杂 DLC 薄膜的石墨化温度可以达到 600 °C 以上,薄膜的应力降低为 0.65 GPa,表面粗糙度降低到 0.566 nm,但硬度下降为 12.6 GPa。

关键词 薄膜;类金刚石;应力;热稳定性

中图分类号 O484 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP52.013101

Study on the Properties of DLC Films with Si Doping Prepared by Rf-PECVD

Yang Yongliang¹ Yue Li¹ Li Na¹ Tang Haolong²

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

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

Abstract In order to improve the stress and the thermal stability of diamond like carbon (DLC) film, by adding two bubblers connected to mass flow controller into the improvement of the radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) equipment, the DLC films with Si doping prepared by Rf-PECVD technology with CH₄ as the reactants, liquid tetra methyl silane (TMS) as the reaction precurs and Ar as the carrier gas. The measurements of the stress, the hardness, roughness and the thermal stability demonstrate that the stress, roughness and the thermal stability of the DLC films doped Si are improved at a certain degree with the increase of the flow rate of the carrier gas, but the hardness decreases obviously, as the flow rate of the carrier gas is equal to 30 mL/min (standard state), the stress decreases to 0.65 GPa and the temperature of graphitization increases to more than 600 °C, the roughness of the surface is decreased to 0.566 nm, but the hardness decreases to 12.6 GPa.

Key words thin films; diamond like carbon; stress; thermal stability

OCIS codes 240.0310; 220.1920; 310.4925; 190.1450

1 引言

类金刚石(DLC)薄膜具有高的硬度、高的化学稳定性、高的导热系数、低的摩擦系数、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^[1-3]。但在实际应用中也存在诸多问题:1)薄膜的内应力大,与基片的结合力较差,易产生薄膜开裂和剥落;2)较差的热稳定性。目前改善 DLC 薄膜特性的方法主要有:1)在薄膜与基片之间引入过渡层^[4];2)退火处理^[5];3)掺杂其他元素。近年来,尤其是掺杂其他元素的方法备受研究人员的关注。与其他制备技术相比,等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)具有沉积温度低、绕度性好以及在大面积衬底上沉积的膜层厚度均匀性好的特点,被广泛应用于

收稿日期: 2014-04-30; 收到修改稿日期: 2014-06-25; 网络出版日期: 2014-10-28

基金项目: 凯里学院博士专项基金(BS201327)、黔东南州科技计划(黔东南科合 J 字[2014]4003 号)、贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合 KY 字[2012]061 号)和贵州省科学技术基金博士基金(黔科合 J 字[2014]2148)

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

导师简介: 岳莉(1964—),女,教授,主要从事光学方面的研究。E-mail: 1442219669@qq.com

DLC薄膜的制备,因此本文采用射频等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)技术,在Si基片沉积掺杂Si的DLC薄膜,研究Si掺杂对DLC薄膜的热稳定性、应力分布、表面粗糙度及硬度的影响。

2 实验方法

实验是在英国生产的RF-PECVD P600型设备上进行的,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)。对于PECVD设备,反应物或反应前驱物通常都是气体,而对于硅掺杂而言,正常条件下应该选择气态前驱物硅烷,更容易实现掺杂反应,可是硅烷在常温下易燃、易爆,人为很难控制。所以选择液态的前驱物四甲基硅烷(TMS),但利用气体控制系统很难实现液态物质进入真空室参与反应。为了实现液态前驱物的掺杂,课题组设计并加工了两个起泡器(bubbler),bubbler的内部和外部配有温度控制系统,加入的两个bubbler与MFC相连,这样就可以利用运载气体将加热后的反应前驱物带入真空室内参与掺杂反应,图1(a)、(b)分别给出了bubbler的实物图及原理图。本实验以氩气(Ar)为运载气体、正丁烷(C_4H_{10})为反应气体、四甲基硅烷(TMS)为反应前驱物。Si基片在乙醇与丙酮的混合液中进行超声波清洗15 min,并用氮气吹干后放入真空室。

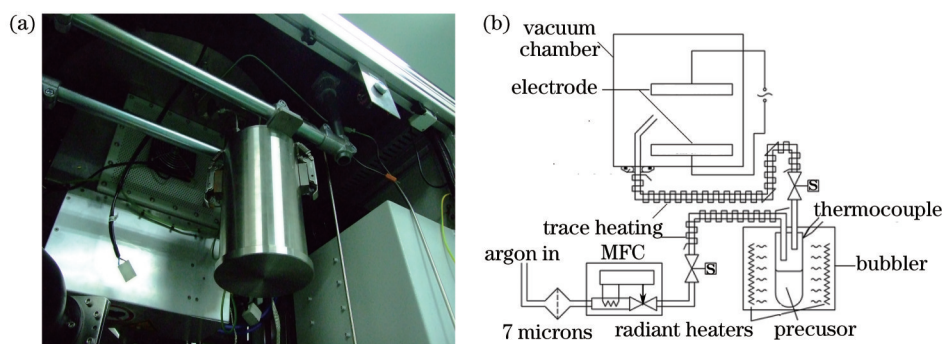


图1 起泡器的(a)实物图(b)原理图

Fig.1 (a) Real products and (b) schematic of bubbler

3 测试结果与分析

具体的工艺参数如表1所示,改变标准状态下运载气体的流量,运载气体的流量分别为5、10、15、20、25、30 mL/min。

表1 工艺参数

Table 1 Process parameters

Temperature of bottom electrode / $^{\circ}C$	Flow rate of C_4H_{10} / (mL/min)	RF power /W	Bias /V	Pressure /Pa	Distance of electrodes / mm	Temperature of bubbler / $^{\circ}C$
150	15	800	3.0×10^{-2}	1999.83	100	30

3.1 应力分布

应力的测试结果如图2所示,从图中可以看出,随着运载气体的流量的增加,膜层的应力在减小。这是因为随着运载气体流量的增加,参与反应的TMS的含量增加,使得膜层中Si的含量增加,掺杂的Si原子取代了C原子进入到DLC薄膜的晶格中,由于硅原子的半径较大而电负性较小,所以不易生成 sp^2 键,而是与C结合成 sp^3 键。因此在DLC中掺杂Si可以增加DLC薄膜中 sp^3 键的含量,从而提高DLC薄膜中 sp^3/sp^2 的比例。但C—Si(3.12 eV)键能小于C—C(3.61 eV)的键能,因此DLC薄膜掺Si后周围的碳键畸变得得到松弛,从而减小了DLC薄膜的内应力。另外,Si掺杂DLC薄膜中,由于Si以 sp^3 结构存在,因此当Si进入膜层,使膜层中的自由氢含量降低,从而降低了膜层的内应力^[6]。

3.2 热稳定性

实验对Si掺杂DLC薄膜的热稳定性的测试使用如下的方法,将制备的样品进行高温退火处理,将处理后的样品进行拉曼光谱测试,通过光谱曲线的变化,可获得膜层的热稳定性。图3中给出了运载气体流量为5 mL/min条件下,样品进行不同温度退火处理后的拉曼光谱,其余运载气体流量下的石墨化温度范围如表2所示。

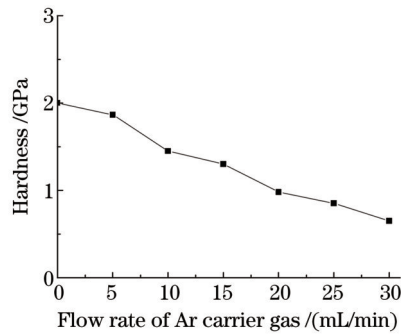


图2 运载气体流量与应力的关系

Fig.2 Relationship between stress and flow rate of Ar carrier gas

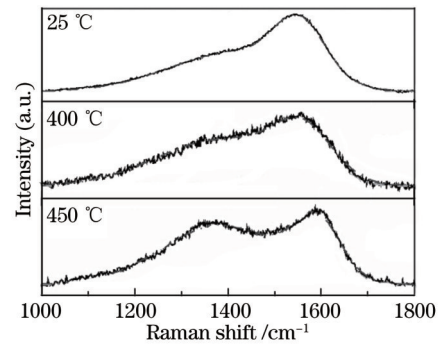


图3 不同温度下样品的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of both samples at different temperatures

表2 不同运载气体流量下的样品石墨化温度

Table 2 Temperature of graphitization with different flow rates of Ar carrier gas

Carrier gas /(mL/min)	Temperature of graphitization /°C
5	400~450
10	460~480
15	500~530
20	540~570
25	580~600
30	600~630

从图3可以看出,对于运载气体流量为5 mL/min条件下生成的DLC膜,当温度达到400~450 °C之间时,薄膜开始石墨化。温度进一步升高时,膜层石墨化加剧;其余石墨化温度范围如表2所示。对于运载气体流量为30 mL/min条件下生成的DLC薄膜,石墨化温度达到600 °C以上,表明随着膜层中掺杂Si的含量的增加,DLC薄膜石墨化温度提高,膜层的热稳定性提高。这是因为Si的存在增大了膜层内 sp^3 键的稳定性,提高了非晶碳基薄膜的无序状态,增加了亚稳态的势垒,因此需要更高的能量才能翻越势垒形成稳定态的石墨结构^[7],所以需要高的温度才能石墨化。另外膜层中的Si的含量越多,膜层中的自由氢的含量越低,因此,膜层中解析释放出氢更困难,使得石墨化需要的能量进一步提高。所以膜层中Si含量越高,薄膜的热稳定性越高。

3.3 硬度

硬度测试结果如图4所示,由图可知随着运载气体流量的增加,膜层的硬度降低。由图4可知,运载气体流量在0~5 mL/min时,膜层的硬度下降较慢,而在5~25 mL/min之间变化时,硬度的下降速度很快,在25~30 mL/min之间变化时硬度下降又变得较慢。由于硅原子与C结合成 sp^3 键,增加了DLC薄膜中 sp^3 键的含量,从而提高DLC薄膜中 sp^3/sp^2 的比例。但C—Si键能小于C—C的键能,所以薄膜的硬度降低。运载气体流量在0~5 mL/min时,掺杂的反应物较少,形成的C—Si的含量较少,因此膜层的硬度下降速度较慢,而在

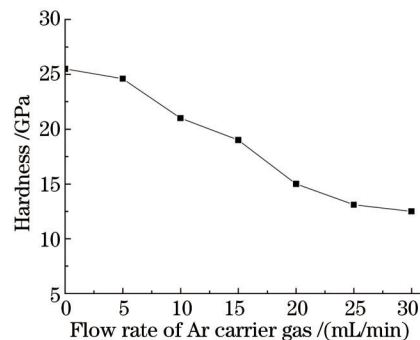


图4 运载气体流量与硬度的关系

Fig.4 Relationship between hardness and flow rate of Ar carrier gas

5~25 mL/min之间变化时,随着掺杂气体的增加,膜层中C—Si的含量很快地增加,所以硬度的下降速度很快,而在25~30 mL/min之间变化时,由于掺杂气体的含量较高,可能部分掺杂气体被真空泵带走,硬度下降速度又变得较慢。

3.4 表面粗糙度

为确定 Si 的掺杂量对于样品表面形貌的影响,对样品进行原子力显微镜(AFM)测试,由图 5 结果可知:随着膜层中 Si 含量的增加,膜层的表面粗糙度逐渐降低。这是由于 Si 的掺杂,导致 DLC 薄膜内的 sp^3 与 sp^2 键的比例产生了很大的变化, Si 的存在大大限制了 sp^2 键结构的形成,从而抑制了 sp^2 石墨团簇的快速生长,提高了膜层的表面光洁度。

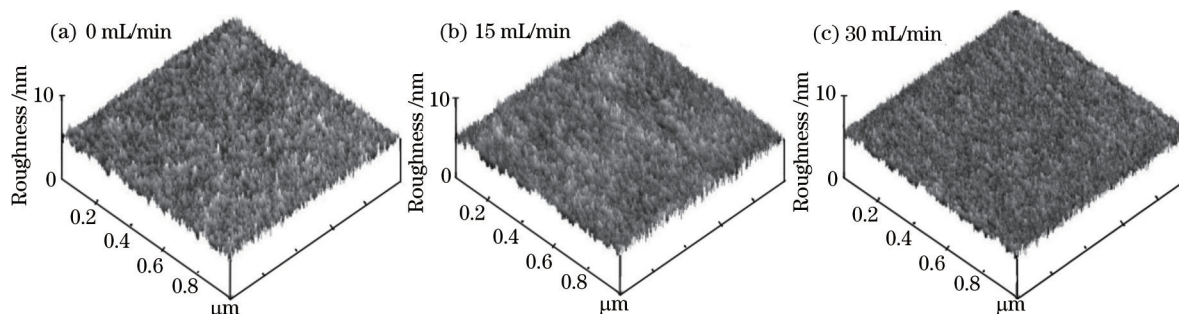


图5 不同运载气体流量下的DLC表面粗糙度

Fig.5 Roughness of DLC surface with different flow rates of Ar carrier gas

4 应用

DLC 薄膜常作为 ZnS 和 ZnSe 红外窗口的增透保护膜^[8], 钻头、砂轮模具的保护涂层, 塑料透镜等的硬化涂层, 但由于薄膜的应力大, 与基片的结合力较差, 易产生薄膜开裂和剥落, 同时高温易石墨化, 利用 Si 掺杂的方式对 DLC 的性能进行改进, 可以在很大程度上降低薄膜的应力, 增大薄膜与基底的附着力, 提高石墨化温度, 扩大其应用范围。

5 结论

通过研究发现, 利用 Rf-PECVD 制备 Si 掺杂 DLC 薄膜, 可以很大程度上改善 DLC 薄膜的内应力、薄膜的表面粗糙度和热稳定性, 但薄膜硬度降低得也非常明显。所以通过 Si 掺杂, 在保证薄膜的硬度不变的条件下, 很难使 DLC 薄膜应力和热稳定性大幅度改善, 能否通过多元掺杂的方式改善这一矛盾, 是下一步要研究的内容。

参考文献

- 1 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. 硫化锌透镜中长波红外宽带增透膜的研制[J]. *光学学报*, 2005, 25(2): 270-273.
- 2 Luo Le, Zhang Junfang, Fang Xiaodong. 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. 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.
- 3 Li Xiaowei, Zhou Yi, Sun Lili, *et al.*. Determination 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.
- 4 Wang Jing, Liu Guichang, Ji Dapeng, *et al.*. Diamond-like carbon (DLC) films deposited on copper substrate through preparation of intermediate layers[J]. *Journal of Physics*, 2006, 55(7): 3748-3754.
王静, 刘贵昌, 汲大鹏, 等. 铜上采用过渡层沉积类金刚石薄膜的研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(7): 3748-3754.
- 5 Xu Junqi, Li Chuanzhi, Yan Yixin, *et al.*. Effect of annealing on structure and properties of Ti-doped hydrogen-free DLC films[J]. *Vacuum*, 2009, 46(2): 30-32.

- 徐均琪, 李传志, 严一心, 等. 退火对无氢钛掺杂类金刚石膜结构及性能的影响[J]. 真空, 2009, 46(2): 30-32.
- 6 Xue Qunji, Wang Liping, Chen Xiaoming, *et al.*. Film Material of DLC[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- 薛群基, 王立平, 陈小明, 等. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- 7 S S Camargo Jr, R A Santosa, A L Baia Neto, *et al.*. Structural modifications and temperature stability of silicon incorporated diamond-like a-C:H films[J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1): 130-135.
- 8 Pan Yongqiang, Hang Lingxia, Liang Haifeng, *et al.*. Ultrabroad band and hard infrared Antireflection coatings on ZnSe for 2~16 μm [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(4): 1201-1202.
- 潘永强, 杭凌侠, 梁海峰, 等. 硒化锌基底 2~16 μm 超宽带硬质红外增透膜的研制[J]. 光学学报, 2010, 30(4): 1201-1202.