

类金刚石薄膜的制备、特性及应用

李忠奇 姜 杰 刘成赞 李正芬

(昆明物理研究所)

提 要

利用射频等离子分裂碳氢气体制备的类金刚石膜,具有硬度高、耐蚀和良好的透红外光等特性。本文研究了类金刚石膜的红外、机械、结构及电学特性,给出该膜应用于红外装置中镀膜元件的光谱性能。并结合文中所用的制备方法,讨论了类金刚石膜在低温低压下的形成机制。

关键词: 类金刚石薄膜。

一、引 言

金刚石是自然界中硬度最大的物质。当研究提高金属及光学零件表面的机械强度时,金刚石(或类金刚石)薄膜的研制和应用便引起人们的极大兴趣。七十年代末,先进国家的薄膜工作者便开始着手研究如何在低温低压下,研制高性能的金刚石(或类金刚石)薄膜。近十几年来,发展了多种制备方法,并发表了大量关于这种膜的物理和化学性质的报道。但应用于红外整机中的镀膜零件却较少报道。为此,本文研究了类金刚石膜的一些特性,给出Si和Ge基片上一面镀红外增透膜,另一面镀类金刚石的膜在 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 和 $8.0\sim 11.5\ \mu\text{m}$ 两波段内的光谱透射水平。并讨论了类金刚石膜在低温低压下的形成机理。

二、制 备 方 法

本文采用的制备方法为射频等离子分裂碳氢气体沉积类金刚石薄膜。当镀膜真空系统真空度达 5×10^{-5} Torr时,充高纯氩气,使压强降至 $1\sim 2\times 10^{-2}$ Torr,开启射频高压系统使其产生辉光放电对基片进行 Ar^+ 轰击。然后充入碳氢气体和氩气的混和气体,使系统内气压达预定值后,开射频高压调至辉光放电所需电压,在基片上方一定区域形成等离子体解离碳氢气体,在基片表面,类金刚石碳膜即开始生长。此时基片表面所沉积的类金刚石膜,其沉积参数可用单位面积功率(W/S)与混合气体压强 P 来描述。即: $W/S\cdot P(W\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{托}^{-1})$,这里 S 是电极面积; P 是碳氢气体与氩气的混合气体的压强, W 是射频功率。在固定的电极面积 S 和压强 P 下,就有一最佳功率值。因此不同的基片面积,就需要调整相应的工艺参数,才能获得较好的薄膜。

三、特性的测量

1. 光学特性

首先测量透射率 T , 反射率 R 和吸收率 A , 如图 1(Ge 片两面镀 $0.42 \mu\text{m}$ 厚类金刚石膜) 和图 2(Ge 片一面镀 $1.2 \mu\text{m}$ 厚的类金刚石膜) 可知, 在红外两大气窗口范围内的某些波段有少量吸收, 如在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段, 除 $3.42 \mu\text{m}$ 附近有较小的 O-H 振动吸收外, 其它波段吸收都很小。调整沉积参数, 使类金刚石膜和 Ge 基片有最好的匹配, 如图 3 所示, 在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段内, 其峰值透射率可达 97% ($4.2 \mu\text{m}$ 处), 接近 Ge 基片上镀 ZnS 水平, 说明类金刚石膜在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 内的吸收接近 ZnS; 但在 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 波段, 如图 4, Ge 基片两面镀类金刚石膜, 其峰值透射率只有 92% , 比 Ge 片上镀 ZnS 低 5% , 说明类金刚石膜在该波段内的吸收比 ZnS 大。以上结果与文献^[1]一致。类金刚石膜折射率在 $1.85 \sim 2.25$ 内可调, 且在 Al 反射镜上作保护膜, 用岛津 IR-450 分光光度计, 测量 $2.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 反射率, 和镀前比较, 平

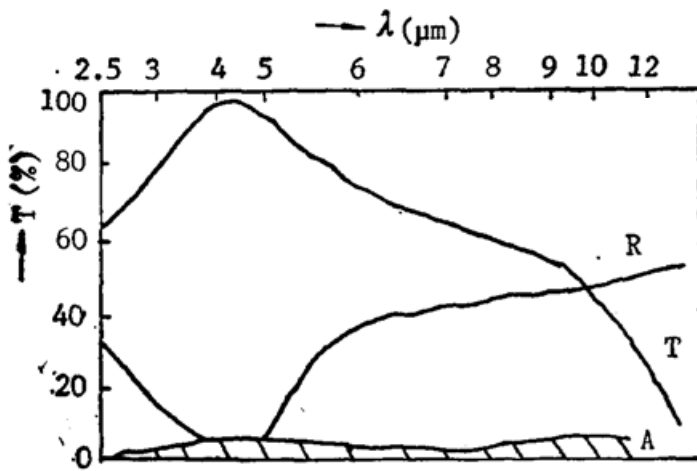


Fig. 1 Transmittance (T), reflectance (R) and absorbance (A) curves of Ge disk coated on both sides with $0.42 \mu\text{m}$ thick DLC film

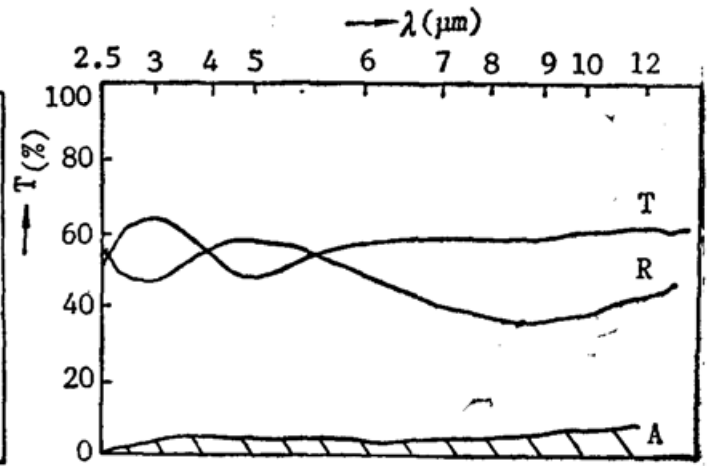


Fig. 2 Transmittance (T), reflectance (R) and absorbance (A) curves of $1.2 \mu\text{m}$ thick DLC film on Ge disk

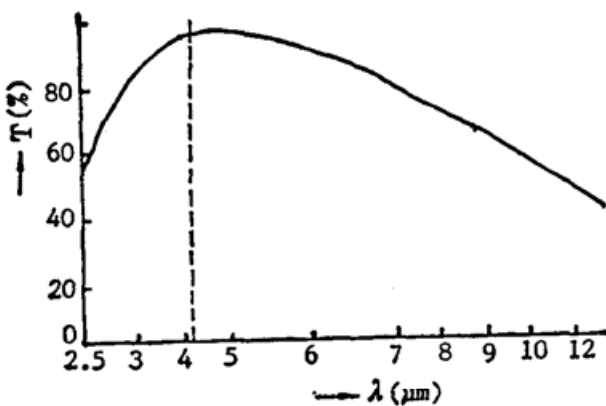


Fig. 3 Transmittance curves of 1.2 mm thick Ge disk coated on both sides with DLC film ($T_{\text{peak}} = 97\%$, at $4.2 \mu\text{m}$)

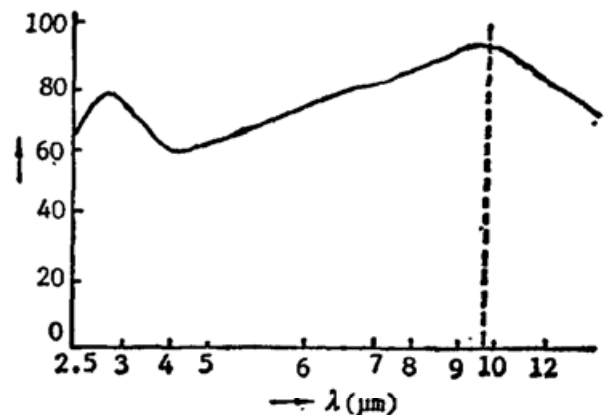


Fig. 4 Transmittance curves of 1.2 mm thick Ge disk coated on both sides with DLC film ($T_{\text{peak}} = 92\%$, at $9.8 \mu\text{m}$)

均反射率下降在 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 不超过 1.0%, 在 $14\sim 50\ \mu\text{m}$ 内不超过 0.5%, 说明类金刚石膜透红外可达 $50\ \mu\text{m}$, 比 ZnS 长得多, 是一种应用于远红外波段的良好薄膜材料。

2. 机械特性

沉积出的类金刚石膜, 用任何尖锐金属制品刻划均无痕迹。根据光学应用要求, 主要检验表面耐摩擦能力, 按超硬膜要求, 该膜能在水沙混合液中, 负载 200 g, 经受 60000 转以上来回摩擦。抛光实验结果, 钻石膏和常用抛光粉均不能磨掉 Ge 基片上的类金刚石薄膜, 只能用金刚砂才能磨去。这说明, 该膜的硬度仅次于金刚石, 比一般光学材料都大。

3. 电学特性

主要测量类金刚石膜的电阻率, 样品用 K_2O 玻璃作衬底, 采用方块电阻陪片法作对比样品, 测其电阻, 再根据膜厚算出电阻率。表 1 给出电阻率与气压和射频功率的关系。

Table 1 The resistivities related to the pressure and RF-power

pressure (torr)	RF-power (watts)	resistivities ($\Omega\ \text{cm}$)
10^{-2}	0-70	10^6
	100-200	$10^5\text{-}10^6$
10^{-3}	20-90	$10^6\text{-}10^7$
	100-180	10^5

表中获得 K_2O 玻璃上的电阻率为 $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$, 按 S. Berg 等人^[2]用 X-射线衍射谱进行的分析, 电阻率为 $10^6\sim 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的类金刚石膜的光谱类似于金刚石的光谱。故称这类膜为类金刚石膜。

4. 结构分析

用 X 射线衍射谱分析, 铜靶测得 $2\theta = 56.2^\circ$ 的峰, 相应的面间距 $D = 1.6353$ 。如图 5,

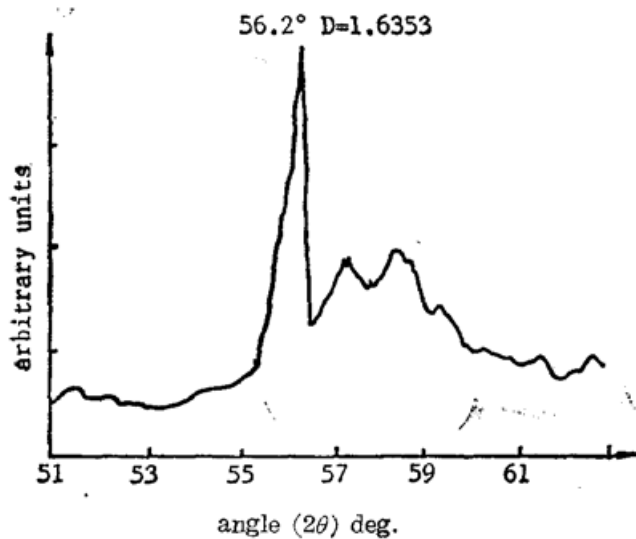


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of DLC film

与文献[3]结果相似, 既不是石墨结构的面间距, 也不是金刚石结构的面间距, 而是介于二者之间。

透射电镜的电子衍射表明: 膜内含有微晶金刚石; 喇曼光谱分析表明: 膜中无定形碳与金刚石共存^[4]。因此, 采用这类方法沉积的膜称为类金刚石膜。

5. 化学稳定性

Ge 基片两面镀类金刚石膜后, 测其光谱透射率, 然后依次浸入 5% NaCl, 5% HCl, 5% NaOH 溶液中各 24 小时。取出观察, 表面完好, 测量其光谱透射率不变。

从以上五个方面的测量分析结果, 可以得知, 我们所制薄膜是类金刚石膜, 有良好的透红外性, 好的耐蚀性及耐磨性能。

四、应 用

类金刚石膜在红外光学中的应用主要做 Ge(Si) 光学镜头(片)的增透膜和保护膜。两种产品的光谱性能为:

(1) Si 镜头(片)的产品: 按最佳工艺条件, 在 Si 片(ϕ 18 mm, 厚 1.2 mm) 一面镀类金刚石膜, 其透射曲线如图 6 曲线 *b* 所示; 另一面镀高效增透膜后, 实测透射曲线为图 6 曲线 *c*, 这是该产品的技术指标, 在 3~5 μm 波段平均透射率 $\geq 93\%$ 。已镀制直径 $\phi=110$ mm Si 透镜, 提供手持热像仪使用。

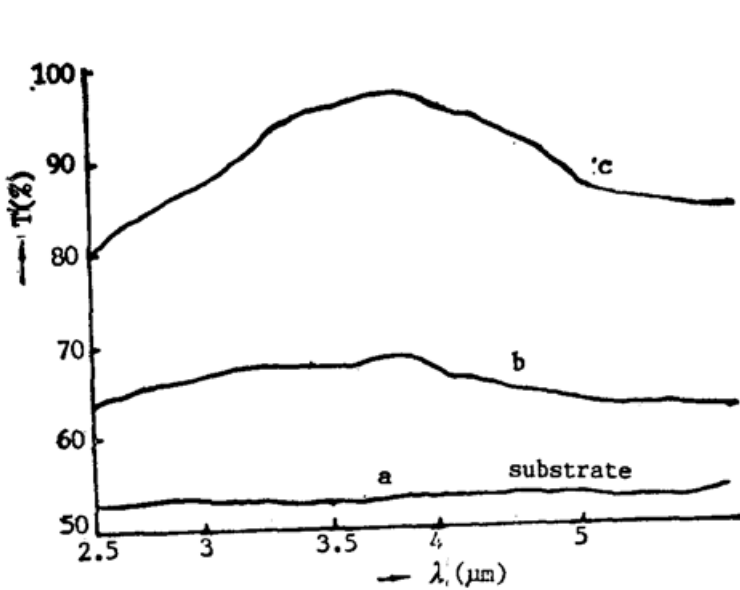


Fig. 6 Transmission of coated-Si substrate

- a: Si substrate
- b: Si|DLC film
- c: AR-coating |Si|DLC film

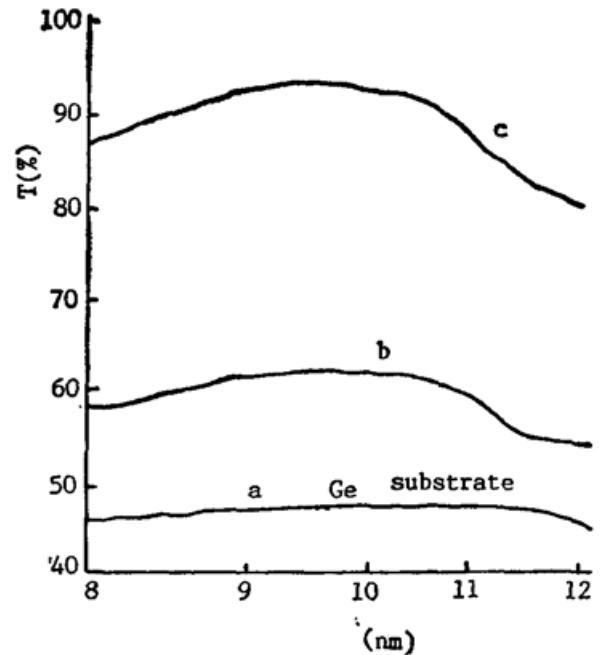


Fig. 7 Transmission of coated-Ge substrate

- a: Ge substrate
- b: Ge|DLC film
- c: AR-coating |Ge|DLC film

(2) Ge 镜头(片)的产品: 在 Ge 基片($\phi=18$ mm, 厚 1.2 mm) 一面镀类金刚石膜, 其透射曲线如图 7 曲线 *b*; 另一面镀高效增透膜后, 实测曲线为图 7 中的曲线 *c*, 即为该产品的技术指标, 在 8.0~11.5 μm 波段, 平均透射率 $\geq 90\%$ 。已提供红外警戒仪透镜和热释电探测器窗口镀膜, 还可用作 8.0~11.5 μm 红外仪器的透镜和挡风罩表面镀超硬增透膜。

类金刚石膜还可做为红外滤光片的保护膜, 能有效防止窄带滤光片特性退化^[5], 在其它方面也有应用价值, 如电子工业中做微型电阻, 航天工业中做干润滑膜等。

五、成膜机理的讨论

工业上, 人造金刚石是以石墨为原料在高温($>1600^{\circ}\text{C}$)和高压(>6.5 万大气压)条件下形成的。而在真空薄膜工艺中却是在低温($<100^{\circ}\text{C}$)低压($10^{-1}\sim 10^{-6}$ Torr)下制备金刚石(或类金刚石)薄膜, 其形成机理目前还处于探讨阶段。为此, 我们综合文献[6]报道的十几

种制备方法,提出低温、低压下形成类金刚石膜的过程可分为四个过程,即:

(1) 碳粒子产生过程: 真空条件下,可用 Ar^+ 轰击石墨或用激光蒸发粉末状石墨或金刚石,产生中性(即不带电荷)的游离碳粒子。

(2) 碳粒子离化(即碳离子产生)过程: 在电磁场作用下,用专门的离子束或用热阴极发射的电子束,撞击上述方法产生的碳粒子。或直接用射频等离子体使低压(10^{-2} Torr)下的碳氢气体辉光放电,使 $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂,分裂出碳离子。后者会使最后形成的膜内含有微量氢,影响膜的强度。

(3) 碳离子在电场中加速过程: 沉积过程中,基片置于水冷(或加热)的负偏压靶上,带正电的碳离子在电场作用下加速向负偏压靶上的基板运动。当碳离子能量接近基片的结合能(或键价能)时,碳离子便能很好附在基片表面,同时得到电子,在基片表面形成碳膜。

(4) 离子束撞击基片表面产生瞬时高压、高温过程: 当惰性离子(如 Ar^+)束撞击基片时,将使沉积其表面的碳膜产生瞬时高压(或高压脉冲),同时释放能量使碳膜局部产生瞬时高温(或热脉冲),当产生的瞬时高温、高压分别大于 100 kPa 和 3000 K 时^[1],此时在基片表面沉积的碳膜发生构型转化,形成金刚石(或类金刚石)薄膜。在此过程中,膜中的弱键化合物还会再溅射,且成膜粒子有高的迁移率。

上述讨论可知: 基片表面产生瞬时高温和瞬时高压是形成金刚石(或类金刚石)薄膜的重要条件。

光谱特性由金惠宗测定,电阻测量由林猷慎、张毓荣完成,结构分析由唐家钿等完成,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] K. Enke; *Appl. Opt.*, 1985, 24, No. 4 (Feb), 508.
- [2] S. Bery, L. P. Andersson; *Thin Solid Films*, 1979, 53, No. 1 (Mar), 117.
- [3] J. Fink *et al.*; *Solid State Commun.*, 1983, 47, No. 9 (Sep), 687.
- [4] 殷志强等;《清华大学学报(自然科学版)》,1989,29, No. 1 (Jan), 101.
- [5] 李忠奇等;《光学学报》,1987,7, No. 7 (Jul), 651.
- [6] T. J. Mororec; *Proc. SPIE*, 1982, 325, 117.

Preparation, properties and application of Diamond-Like Carbon Film

[LI ZHONGQI], JIANG JIE, LIU CHENZHAN AND LI ZHENFEN

(*Kunming Institute of Physics*)

(Received 4 October 1989; revised 18 June 1990)

Abstract

The Diamond-Like Carbon (DLC) film, prepared with hydrocarbon gases decomposed by RF-plasma has the properties of high hardness, chemical inertness and IR transparence etc. In this paper, we study the properties of infrared, mechanical, structure and electricity of the DLC film. The spectral properties of coated element which being used in the infrared devices are presented, and the forming mechanism of the DIC film in low temperture and pressure is discussed.

Key words: diamond-like thin film.