

## PLD 法制备半球面均匀 DLC 膜的装置、仿真与实验

程 勇, 陆益敏, 郭延龙, 黄国俊, 王淑云, 刘 旭, 曹海源, 初 华, 杨 雪

(武汉军械士官学校 光电技术研究所, 湖北 武汉 430075)

**摘 要:** 由于激光烧蚀靶材形成的等离子体羽辉呈高斯分布, 导致沉积的大面积薄膜尤其是球面衬底上的薄膜极不均匀, 严重限制了脉冲激光沉积法的应用。设计构建了旋转与变速摆动相结合的三维衬底机构, 实现对半球面不同区域的连续沉积, 保证了膜层的均匀性; 建立膜厚分布的数学模型, 模拟分析了运动参数对膜厚分布的影响; 首次利用脉冲激光沉积技术制备出口径 200 mm 大尺寸半球面衬底上的均匀类金刚石膜, 顶角  $80^\circ$  范围内膜厚不均匀性  $\leq \pm 5\%$ 。脉冲激光沉积法在大口径半球面衬底上制备均匀类金刚石膜在空间观测等领域均具有巨大的应用前景。

**关键词:** 均匀膜层; 脉冲激光沉积; 类金刚石膜; 大口径半球面衬底

**中图分类号:** TN249 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0621004

## Setup, simulation and experiment of uniform DLC film deposited by PLD on large hemispherical substrate

Cheng Yong, Lu Yimin, Guo Yanlong, Huang Guojun, Wang Shuyun, Liu Xu, Cao Haiyuan,  
Chu Hua, Yang Xue

(Opto-Electronics Institute, Wuhan Mechanical College, Wuhan 430075, China)

**Abstract:** Since plasma generated by laser ablating takes on the distribution of Gauss form, it's difficult to gain uniform films on the large substrate especially on the hemispherical substrate by the method of pulsed laser deposition technology, which badly limits the actual application of this technology. Setup that could rotate at constant velocity along with swinging at variable velocity was designed. The films could be deposited continuously on different area of hemispherical substrate by using of this setup, which made sure the uniformity of the film. And the math model for distribution of the thickness was founded. Uniform diamond-like carbon film on large hemispherical substrate with 200 mm diameter was deposited by the setup based on the model simulation. The thickness asymmetry of the film was less than  $\pm 5\%$  in the range of  $80^\circ$ . Large area homogeneous diamond-like carbon film prepared on hemispherical substrate by pulsed laser deposition method has great application foreground in some especial field like space detection, and this setup can extend to deposit other films.

**Key words:** uniform film; PLD; DLC film; hemispherical substrate with large caliber

收稿日期: 2015-10-24; 修订日期: 2015-11-27

作者简介: 程勇(1961-), 男, 教授, 博士, 主要从事全固态激光器与激光沉积功能薄膜等方面的研究。Email: gdyjs@263.net

通信作者: 陆益敏(1981-), 讲师, 博士, 主要从事光电技术应用、激光沉积功能薄膜方面的研究。Email: luyimin\_zy@163.com

## 0 引言

作为新型的功能薄膜制备技术,脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)是一种先进材料的先进制造技术,与传统方法相比,具有诸多优势<sup>[1]</sup>。但由于脉冲激光烧蚀靶材产生的等离子体羽辉具有很强的方向性,呈高斯分布,极不均匀,难以形成大面积均匀薄膜,球面衬底上镀膜更加困难。由于每个区域弯曲方向不同,稍偏离等离子体羽辉中心就接收不到性能良好的动能粒子,导致膜层性能较差,甚至无法成膜。

国际上, B. Lunn<sup>[2]</sup>、I. Nakamori<sup>[3]</sup>、美国的 Raython<sup>[4]</sup>公司、Norton 公司<sup>[5]</sup>等采用其他技术沉积出小面积曲面类金刚石膜(Diamond-like Carbon, DLC)或金刚石膜;某些研究可能涉及军事领域的应用,相关报道很少。在国内,相丙坤<sup>[6]</sup>、宋青竹<sup>[7]</sup>、于贺<sup>[8]</sup>、张以忱<sup>[9]</sup>等采用磁控溅射法在曲面衬底上制备 DLC 膜,不过,曲面衬底的口径和冠高都很小;付秀华等<sup>[10]</sup>采用 PECVD 法在直径 220 mm、高度 100 mm 的锗基底上制备出不均匀性 $\leq 3\%$ 的 DLC 膜。目前为止,还未见采用激光法制备半球面 DLC 膜的研究报道。

在半球面上,由于各区域法线方向的差别最大达到  $90^\circ$ ,以上所涉及的方法已经不能满足均匀镀膜的需求。针对大口径半球面均匀薄膜的需求,文中突破传统方法二维运动的局限,设计并构建了衬底台旋转与变速摆动相结合的三维运动机构,使衬底不仅可以自转,而且能够作变速摆动,实现对半球面不同区域的连续沉积;建立膜厚分布的数学模型,分析了运动参数对膜厚分布的影响;利用脉冲激光沉积技术制备出口径 200 mm 大尺寸半球面衬底上的均匀类金刚石膜,膜厚不均匀性 $\leq \pm 5\%$ 。

## 1 膜厚分布的数学模型及其仿真分析

### 1.1 装置与数学模型

半球面衬底沉积机构如图 1 所示。球面衬底台匀速自转的同时,在摆动轴的带动下在某一方向上作变速摆动,越靠近边缘,摆动角速率越慢,反之越快。

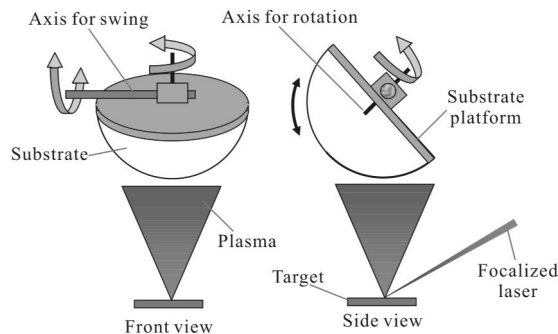


图 1 沉积机构示意图

Fig.1 Sketch map of setup

将衬底台自转轴处于铅垂方向时的状态定义为初始位置,如图 2 所示。激光烧蚀靶材产生等离子体,其中心处于衬底台初始位置;衬底台由于摆动偏离初始位置后,自转轴与初始位置形成的夹角  $\alpha$  定义为摆动角度,  $\alpha_m$  为摆动幅度。相对于匀速自转,衬底台摆动是变速的,摆动角速度  $\gamma$  与摆动角度  $\alpha$  呈反比例关系,可表示为:

$$\gamma = \frac{1}{\kappa(|\alpha| + \alpha_0)} \quad (1)$$

式中:  $\kappa$  为比例系数,决定变化快慢;  $\alpha_0$  为大于 0 的调和参数,保证该函数在  $0^\circ$  时不会趋于无穷大。

根据积分方法,  $t$  时刻时摆动位置  $\alpha$  为:

$$\alpha = \begin{cases} \sqrt{\frac{2t_p + \alpha_0^2}{\kappa} - \alpha_0} & 0 \leq t_p < \frac{1}{4}T \\ \sqrt{\frac{2(T-t_p) + \alpha_0^2}{\kappa} - \alpha_0} & \frac{1}{4}T \leq t_p < \frac{1}{2}T \\ -\sqrt{\frac{2t_p - T + \alpha_0^2}{\kappa} + \alpha_0} & \frac{1}{2}T \leq t_p < \frac{3}{4}T \\ -\sqrt{\frac{3T - 2t_p + \alpha_0^2}{\kappa} + \alpha_0} & \frac{3}{4}T \leq t_p < T \end{cases} \quad (2a)$$

$$t_p = t - \left\lfloor \frac{t}{T} \right\rfloor \cdot T \quad (2b)$$

$$T = 2\kappa(\alpha_m^2 + 2\alpha_0\alpha_m) \quad (2c)$$

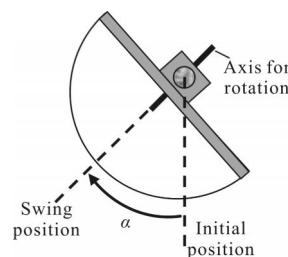


图 2 运动参数示意图

Fig.2 Sketch map of movement parameters

式中:  $T$  为衬底摆动周期; 符号  $[]$  表示取整。

球面衬底上某点  $B(R, \theta, \varphi)$  在运动  $t$  时刻时, 参数如图 3 所示。其中, 点  $O$  为球面衬底圆心,  $O'$  为激光烧蚀位置 (即等离子体中心),  $L$  为  $OO'$  距离,  $O'P$  为球面的切线,  $BC$  为球面上  $B$  点处的切线。

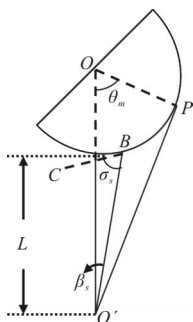


图 3 球面衬底台运动中的参数

Fig.3 Parameters in the setup

根据几何关系和坐标变换, 可推导出  $OB$  与  $O'B$  的夹角  $\theta_s$ 、 $OP$  与  $OO'$  的夹角  $\theta_m$ 、 $O'B$  与  $OO'$  的夹角  $\beta_s$  以及  $O'B$  与  $BC$  的夹角  $\sigma_s$ , 忽略推导过程如下所示:

$$\theta_s = \arccos \{ \sin \theta \cos(\varphi + \omega t) \sin \alpha + \cos \theta \cos \alpha \} \quad (3a)$$

$$\beta_s = \arccos \left( \frac{L + R - R \cos \theta_s}{\sqrt{(L + R)^2 + R^2 - 2R(L + R) \cos \theta_s}} \right) \quad (3b)$$

$$\sigma_s = \arcsin \left( \frac{(L + R) \cos \theta_s - R}{\sqrt{(L + R)^2 + R^2 - 2R(L + R) \cos \theta_s}} \right) \quad (3c)$$

式中:  $\omega$  为衬底的自转角速度。

球面衬底上某点  $B(r, \theta, \varphi)$  在运动  $t$  时刻时, 膜厚  $h_s(r, \theta, \varphi, t)$  的函数可构造为:

$$h_s(r, \theta, \varphi, t) = a \cos^n(\beta_s) \cdot \sin^m(\sigma_s) \quad (4)$$

式中:  $a$ 、 $n$  和  $m$  为与实验参数等有关的值, 拟合得出; 第一项  $a \cos^n \beta_s$  反映相同条件下的平面膜厚分布; 第二项  $\sin^m \sigma_s$  为构造函数, 反映球面衬底表面法向偏离等离子体正入射方向时的调整。

对于脉冲激光, 时间  $t$  应被离散化,  $T_s$  时刻后的膜层厚度分布可由对  $h_s(R, \theta, \varphi, t)$  求和而来, 即

$$H_s(R, \theta, \varphi) = \sum_{k=1}^{T_s f} h_s \left( R, \theta, \varphi, \frac{k-1}{f} \right) \quad (5)$$

式中:  $f$  为脉冲激光的重复频率。

为获得均匀薄膜, 有时需要在某个位置 (停止在某摆动角度  $\alpha_c$ ) 进行补偿, 可以表示为:

$$\theta_c = \arccos \{ \sin \theta \cos(\varphi + \omega t_m) \sin \alpha_c + \cos \theta \cos \alpha_c \} \quad (6a)$$

$$\beta_c = \arccos \left( \frac{L + R - R \cos \theta_c}{\sqrt{(L + R)^2 + R^2 - 2R(L + R) \cos \theta_c}} \right) \quad (6b)$$

$$\sigma_c = \arcsin \left( \frac{(L + R) \cos \theta_c - R}{\sqrt{(L + R)^2 + R^2 - 2R(L + R) \cos \theta_c}} \right) \quad (6c)$$

$$h_c(R, \theta, \varphi) = \cos^n \beta_c \cdot \cos^m(\sigma_c) \quad (6d)$$

$$H_c(R, \theta, \varphi) = \sum_{m=1}^{T_s f} h_c \left( R, \theta, \varphi, \frac{m-1}{f} \right) \quad (6e)$$

最终, 整个膜层的厚度  $H(R, \theta, \varphi)$  由这两项的厚度分布叠加即

$$H(R, \theta, \varphi) = H_s(R, \theta, \varphi) + H_c(R, \theta, \varphi) \quad (7)$$

一般情况下, 当沉积时间远大于自转周期和衬底摆动周期时, 膜厚将具有很好的对称性, 膜厚与方位角角度  $\varphi$  无关, 为简化计算, 理论仿真时取  $R = 100 \text{ mm}$ 、 $\varphi = 0$ 。

## 2.2 模拟仿真

首先, 拟合出无相对运动时 DLC 膜的厚度分布; 而后, 再以此为基础进行模拟仿真和优化。未进行相对运动时, 模拟直径 200 mm 的半球面, 测量顶角  $0^\circ$ 、 $10^\circ$ 、 $20^\circ$  和  $30^\circ$  位置的沉积速率 (即膜层厚度分布), 拟合出公式 (4) 中的参数  $m = 1.45$ 、 $a = 0.98$ 、 $n = 12.3$ , 如图 4 所示。

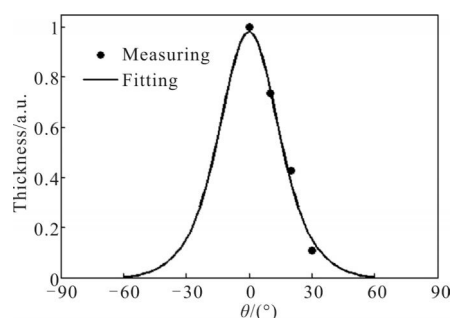
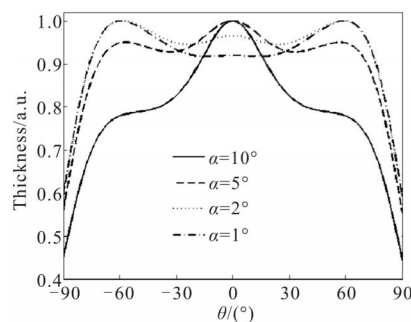


图 4 无相对运动时的膜厚分布

Fig.4 Distribution of thickness without movement

初始厚度分布参数  $a$ 、 $n$  与  $m$  代入数学模型, 当摆动幅度  $\alpha_m = 90^\circ$  时, 分别取比例系数  $\kappa = 0.1$ 、 $\kappa = 1$  和  $\kappa = 10$ , 不同调和参数  $\alpha_0$  条件下膜厚分布如图 5 所示。



(a)  $\kappa = 0.1$

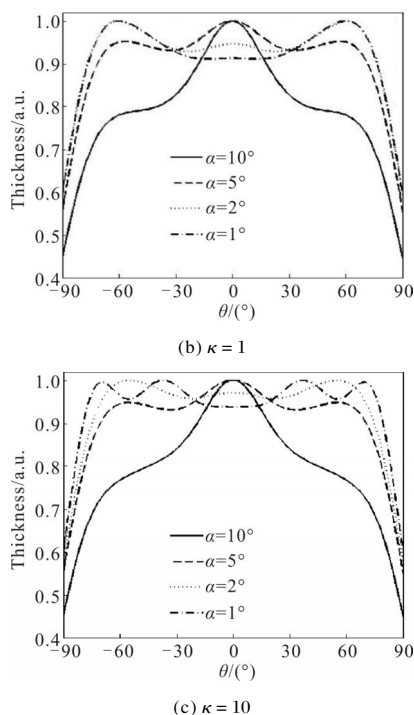


图 5 膜厚分布随运动参数的变化

Fig.5 Changes of distributions of thickness with along the movement parameters

由图 5 可见,总体上,比例系数  $\kappa$  对球面膜厚分布的影响小于调和参数  $\alpha_0$  对其影响。当比例系数  $\kappa$  一定时,调和参数  $\alpha_0$  的减小意味着球面的顶角  $\theta_0=0^\circ$  区域在等离子体中心位置的停留时间减少,也就降低了该区域的膜厚。当  $\alpha_0$  较大时,球面的顶角  $\theta_0=0^\circ$  区域的膜厚较大,球面膜层的厚度呈明显的中心厚、边缘薄的分布样式;当  $\alpha_0=2^\circ$  左右时,球面膜层厚度呈波浪式分布,理论上能够获得顶角  $\theta_0<75^\circ$  范围内不均匀性  $\leq \pm 5\%$  的膜厚分布;当  $\alpha_0$  更小时,边缘区域( $\theta_0>60^\circ$ )的膜厚未有明显改变,而顶角  $\theta_0=0^\circ$  区域的膜厚过低。

### 3 实验测试

从图 5 中可以明确地看出,如果球面的顶角  $<60^\circ$ ,那么只需调整运动参数、而无需进行补偿即可实现均匀薄膜的镀制。然而,对于半球面仍需进行补偿。

经优化,在表 1 的运动参数条件下,可得非均匀性  $\leq \pm 3\%$  的理论分布,如图 6 中理论曲线。

按优化参数进行激光沉积 DLC 膜实验,获得 200 mm 口径半球面玻璃样品,如图 7 所示。

采用四个平面硅样品(直径 25 mm)拼接模拟半

表 1 运动参数优化结果

Tab.1 Optimization of movement parameters

| Item  | $\kappa$ | $\alpha_0$ | $\theta_0$ | $\theta_m$ | $T_s$   | $\theta_c$ | $T_c$   |
|-------|----------|------------|------------|------------|---------|------------|---------|
| Value | 1        | $7^\circ$  | $0^\circ$  | $90^\circ$ | 740 min | $90^\circ$ | 260 min |

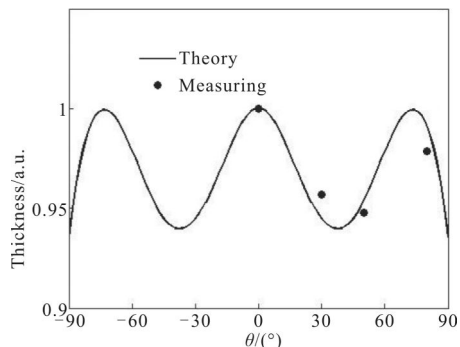


图 6 膜厚分布的理论曲线与实测点

Fig.6 Theory and test of thickness distributing



图 7 半球面玻璃样品

Fig.7 Hemispherical glass sample

球面,所处顶角分别为  $0^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $50^\circ$  和  $80^\circ$ ,半球模拟件如图 8 所示。

根据参考文献[11-12]的光学薄膜测量方法,对四个样品进行椭圆测试,并拟合厚度分别为 238.4 nm、228.4 nm、226.0 nm 和 233.2 nm,归一化后如图 6 中测试点所示。

对其中的样品 1 进行 XPS 测试,拟合结果较好,如图 9 所示。所镀膜层的 c1s 精细谱中主要由三个峰组成,其中 sp3 键含量约 69.4%,说明膜层为 DLC

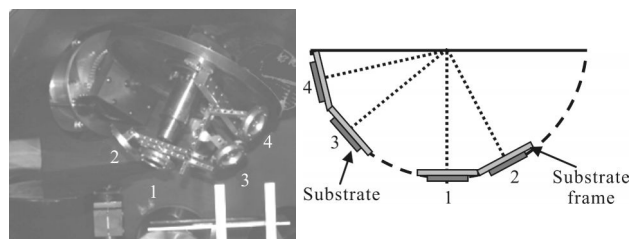


图 8 半球面模拟装置

Fig.8 Simulator frame for hemispherical substrate

膜,而非石墨膜;C-O 键的存在可能是由于样品接触空气而形成的(测试前利用高能 Ar<sup>+</sup>轰击样品可去除 C-O,但会使 DLC 膜石墨化)。

理论仿真结果表明,经三维变速运动机构的调整,半球面膜层最终呈多峰形式的分布;采用较少的离散点测试,不能确定球面膜层上厚膜极值的精确位置。不过,这样仍然能够考察膜层大致的均匀性,考虑到膜厚分布的连续性(无突变),从测试点判断,在顶角 80°范围内膜层不均匀性 ≤±5%。

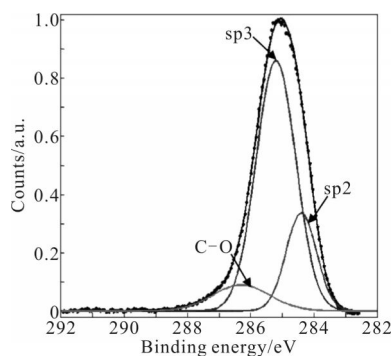


图 9 样品 1 的 XPS 测试

Fig.9 XPS test of the sample 1

## 4 结 论

设计构建了旋转与变速摆动相结合的三维衬底机构,并建立膜厚分布的数学模型,通过模拟分析膜厚分布的变化规律,确定了最佳的运动参数,最终利用脉冲激光沉积技术制备出口径 200 mm 大尺寸半球面衬底上的均匀类金刚石膜,顶角 80°范围内膜厚不均匀性 ≤±5%。脉冲激光沉积法在大口径半球面衬底上制备均匀类金刚石膜,硬度高、抗辐射能力强,在全方位观测、光电对抗、红外侦察等领域均具有巨大的应用前景。

## 参考文献:

[1] Tang C Y, Liu Y, Lu Z, et al. Diamond film technology and its application[J]. *Superhard Material Engineering*, 2007, 19(4): 33-37.

[2] Luann B, Wright D A, Zhang L Y. Growth of diamond films on spherical surfaces by hot filament CVD [J]. *Diamond and Related Materials*, 1993, 141(7): 129-132.

[3] Nakamori I, Takagi T, Takeno T, et al. Direct simulation of monte carlo analysis of nano-flonting effect on diamond-

coated surface[J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 148 (14): 2122-2126.

[4] Daniel Ham C. Status for infrared applications [C]//A Feldman. Proc 3rd Int Conf on Appl. of Diamond Films and Belated Materials. Boulder: NIST, 1995: 539.

[5] Grant Lu, KEVIN G J, Frederick B E, et al. Free standing white diamond for thermal and optical application [J]. *Diamond Films and Related Materials*, 1993, 136(2): 1064.

[6] Xiang Bingkun, Zuo Dunwen, Li Duosheng, et al. Study on uniform deposition of spherical diamond film on a large area substrate[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(1): 33-38. (in Chinese)

相炳坤, 左敦稳, 李多生, 等. 大面积球面金刚石膜的均匀沉积研究[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(1): 33-38.

[7] Song Qingzhu, Zhang Yichen, Sun Zulai, et al. Design method for the thickness uniformity of thin films deposited by magnetron sputtering process [J]. *Vacuum*, 2010, 47(6): 6-9. (in Chinese)

宋青竹, 张以忱, 孙足来, 等. 磁控溅射镀膜膜厚均匀性设计方法[J]. *真空*, 2010, 47(6): 6-9.

[8] Yu He, Wang Tao, Wu Zhiming, et al. Influence of rotation revolution on time evolution of growth uniformity of magnetron sputtered films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(2): 149-143. (in Chinese)

于贺, 王涛, 吴志明, 等. 公-自转磁控溅射镀膜系统薄膜沉积均匀性的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(2): 149-143.

[9] Zhang Yichen, Gao Shitie, Chen Wang. On the film thickness uniformity circular via magnetron sputtering with small plane target[J]. *Vacuum*, 2010, 47(2): 21-26. (in Chinese)

张以忱, 高士铁, 陈旺. 小圆平面靶磁控溅射镀膜均匀性研究[J]. *真空*, 2010, 47(2): 21-26.

[10] Fu Xiuhua, Yang Yongliang, Liu Guojun, et al. Research of uniformity of diamond-like carbon on extensive head covering [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(1): 181-184. (in Chinese)

付秀华, 杨永亮, 刘国军, 等. 大面积头罩上类金刚石薄膜均匀性研究[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(1): 181-184.

[11] Li Kaipeng, Wang Duoshu, Li Chen, et al. Study on optical thin film parameters measurement method [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(3): 1048-1052. (in Chinese)

李凯朋, 王多书, 李晨, 等. 光学薄膜参数测量方法研究 [J]. *红外与激光工程*, 2015, 44(3): 1048-1052.

[12] Li Kaipeng, Wang Duoshu, Wang Jizhou, et al. Research of optical film parameters measuring methods [J]. *Vacuum & Cryogenics*, 2013, 19(4): 224-227. (in Chinese)

李凯朋, 王多书, 王济州, 等. 膜层的光学薄膜参数测量方法研究[J]. *真空与低温*, 2013, 19(4): 224-227.