

衬底偏压对四面体非晶碳膜结构和性能的影响*

朱嘉琦 孟松鹤 韩杰才 檀满林

(哈尔滨工业大学)

摘要 采用过滤阴极真空电弧技术并施加一定的衬底负偏压,在 P(100) 单晶硅片上制备出四面体非晶碳薄膜. 利用可见光 Raman 光谱研究薄膜的结构,通过 BWF 函数描述的单斜劳伦兹曲线拟合数据并获得表征曲线非对称性的耦合系数,从而反映了薄膜中 sp^3 杂化的含量. 分别用原子力显微镜和纳米压入仪研究薄膜的表面形态和力学性能. 结果表明:当衬底偏压为 -80 V 时,薄膜中 sp^3 杂化的含量最多,均方根表面粗糙度值最低 ($R_q=0.23\text{ nm}$),硬度、杨氏模量和临界刮擦载荷也最大,分别为 51.49 GPa 、 512.39 GPa 和 11.72 mN . 随着衬底偏压的升高或降低, sp^3 键的含量减少,其它性能指标也分别降低.

关键词 无机非金属材料,四面体非晶碳,过滤阴极真空电弧,衬底偏压,Raman 光谱,机械性能

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2004)01-0076-06

Structure and properties of ta-C films deposited by filtered cathodic vacuum arc technology as a function of substrate bias

ZHU Jiaqi** MENG Songhe HAN Jiecai TAN Manlin

(Center of Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

* Supported by the National Tenth-Five Pre-Research Plan No.41312040401 and the New Materials Field of National High Technology Research and Development Program of China No.2002AA305507. Manuscript received March 10, 2003; in revised form October 8, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0451)86417970,

E-mail: zjqhit@yahoo.com.cn

ABSTRACT Tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films have been deposited on P-type $\langle 100 \rangle$ polished c-silicon wafer with different substrate negative bias by filtered cathodic vacuum arc technology. The microstructure of ta-C films was measured by visible Raman spectroscopy and the spectra were fitted with a single skewed Lorentzian peak described by BWF function. The coupling coefficient characterizes the asymmetric degree of the spectra and is correlated with the sp^3 content. The surface morphology and mechanical properties were researched respectively by AFM and Nano-Indenter. When the substrate bias is -80 V , the sp^3 content is the most, the root mean square surface roughness is least ($R_q=0.23\text{ nm}$) and hardness (51.49 GPa), Young's modulus (512.39 GPa), and critical scratching load (11.72 mN) are the highest. As the substrate bias increases or decreases, the sp^3 content and other properties lower correspondingly.

* 国家“十五”预研计划 41312040401 和国家八六三计划新材料领域 2002AA305507 资助项目。

2003 年 3 月 10 日收到初稿; 2003 年 10 月 8 日收到修改稿。

本文联系人: 朱嘉琦, 哈尔滨市 150001, 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, tetrahedral amorphous carbon (ta-C), filtered cathodic vacuum arc (FCVA), substrate bias, Raman spectra, mechanical properties

四面体非晶碳 (ta-C, tetrahedral amorphous carbon) 是 sp^3 杂化比例超过 50%, 甚至 80% 以上的无氢类金刚石碳 (DLC, diamondlike carbon)^[1~3]. 四面体非晶碳含有较高比例的四配位 σ 键, 使其具有许多可以与金刚石媲美的性能, 如高硬度、高热导率和电阻率、宽波段的红外透过性、优良的化学惰性和电子掺杂性等. 因此有的学者将其称之为非晶金刚石 (α -D, amorphous diamond)^[4,5]. 四面体非晶碳薄膜一般由激光、电弧或气体放电等能量形式激发碳源 (高纯石墨靶或含碳气体, 如 CO、CO₂ 等) 产生碳的等离子体, 然后经过必要的过滤或质量筛选形成纯碳离子束, 再通过静电调速使碳离子获得适当的入射能量, 最后与衬底表面相互作用后沉积而成^[4~10]. 薄膜的性能和结构与通过衬底偏压进行控制的碳离子入射能量密切相关^[6~8]. 另外, 即使采用相同沉积方法的不同试验系统, 其最佳沉积工艺也往往存在较大差异^[6,7]. 因此, 研究衬底偏压对四面体非晶碳薄膜结构和性能的影响具有十分重要的意义. 本文采用过滤阴极真空电弧技术制备四面体非晶碳薄膜, 在保持其它工艺条件不变的情况下, 研究衬底偏压对薄膜结构和性能的影响.

1 实验方法

使用 CS-2121 过滤阴极真空电弧沉积系统制备试样^[11]. 沉积时, 通过机械引弧机构定时敲击直径为 70 mm 的高纯 (99.999%) 石墨靶, 在阴极 (高纯石墨碳靶) 和接地阳极之间引燃真空电弧, 产生碳的等离子体, 再利用离面双弯管道滤掉宏观颗粒和中性粒子, 将纯 C⁺ 离子沉积在固定于旋转卡盘的衬底上. 为了确保电弧的持续稳定燃烧, 定期切削阴极外缘, 保持靶面平整. 在过滤管道出口安置电磁线圈和驱动电路, 用于聚焦离子束, 并控制离子束在不同位置的停留时间, 确保在直径为 250 mm 的沉积区域内膜厚均匀.

衬底是 P(100) 单晶硅抛光片, 厚度为 0.75 mm. 试验前, 先用丙酮超声清洗衬底 15 min, 再用 Kaufman 离子枪刻蚀 5 min. 刻蚀的工作气体为氩气, 氩气流量为 8 mL/min, 调整离子束电源电压 (BPU) 750 V, 电流 100 mA, 加速器电源电压 (APU) 350 V. 沉积前系统的本底真空度为 0.4 mPa, 沉积时阴极放气将使真空度下降至 8.0 mPa. 沉积时电弧电流为 60 A, 过滤管道磁场强度为 40 mT, 对试样施加 0 到 -200 V 的直流脉冲负偏压, 制备一组膜厚均为 100 nm 的试样. 在直径 250 mm 范围内, 沉积速率为 0.7 nm/s. 为了保证沉积和惰性气体刻蚀的均匀性, 衬底卡盘以 33 r/min 的速度旋转.

用 Renishaw RM1000 共聚焦 Ar⁺ 激光 (波长 514 nm) Raman 光谱测试四面体非晶碳薄膜的结构. 在不损坏薄膜结构的前提下, 保持激光输入功率为 25 mW, 测试步长为 1.4 cm^{-1} , 在 $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内采样 100 s. 硬度和杨氏模量由 MTS 公司的 XP 型纳米压入仪测定, 使用 Berkovich 三棱锥金刚石压头持续压入 150 nm, 载荷和位移的测试精度分别为 75 nN 和 0.1 nm. 试验在相对湿度为 30% 的室温条件进行, 在每个试样的不同区域测试 10 点, 取其平均值. 使用纳米划痕附件评价薄膜的抗划擦性能, 试验时压头棱锥面朝前并预压 1.5 mN, 设置最大压入载荷为 30 mN, 划擦 500 μm , 通过检测侧向摩擦力和摩擦系数的变化判定临界划擦载荷. 在每个试样的不同区域测试 5 条划痕, 取其平均值. 用 Dimension 3100 型原子力显微镜来测定薄膜的表面粗糙度, 取样面积为 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, 在每个试样的不同区域测试 5 点, 取其平均值.

2 结果与讨论

2.1 Raman 光谱分析

由图 1 可见, 所有薄膜的 Raman 光谱曲线均在 $1300\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 范围内有一个大致以 1580 cm^{-1} 为中心的非对称宽峰, 可近似看作 G 峰, 并与晶体石墨光学上的 E_{2g} 对称相关联^[12,13], 可以作为辨别类金刚石薄膜的 Raman “手印”^[13~15]. 另外, 在 $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 之间有一较小的由单晶硅衬底引起的二阶 Raman 谱峰^[16]. 四面体非晶碳薄膜中 sp^2 杂化比例很小, 致使能够反映碳环张合振动及石墨多晶性的 Raman D 峰^[1,12] 并不明显, 表现为在 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 区间内没有显著的峰肩. 因此按照双峰模型分析 ta-C 薄膜的 Raman 光谱就显得牵强而不准确^[17,18]. 为此, 本文利用 Breit-Wigner-Fano 函数描述的单斜 Lorentzian 曲线拟合 Raman 数据, 再用耦合系数 Q 表征薄膜中 sp^3 的含量^[16,19]. Breit-Wigner-Fano 函数中散射强度 $I(\omega)$ 为与 Raman 偏移频率相关的函数, I_0 为在 Raman 频率 ω_0 时最大峰值强度, Γ 为非对称宽峰的半高宽 (FWHM, full width at half maximum), $a + b\omega$ 为线性背景. Q 为 BWF 函数的耦合系数, 表征单斜劳伦兹线型的非对称程度, 当 Q^{-1} 趋近于零时, 将呈现对称的劳伦兹线型. Q 值可定量反映薄膜中 sp^3 键的含量, Q 越小 ($Q < 0$), sp^3 键的比例就越大. 当 $Q < -20$ 时, sp^3 键的含量将高于 80%^[16,19].

由图 2 可见, 不同衬底偏压条件下制备的薄膜, 其 Raman 光谱的耦合系数均小于 -20 , 文献^[16] 的电子能量损失谱 (EELS) 表明, 所有薄膜中 sp^3 键的含量均高于 80%. 当衬底偏压为 -80 V 时, 耦合系数最小, Raman 宽峰的对称性最好, 薄膜中 sp^3 键的含量也最多. 随着偏压增大或减小, 耦合系数相应增大, Raman 宽峰的倾斜程度增加, 薄膜中 sp^3 键的比例也相应减少.

2.2 薄膜的表面粗糙度

为了研究薄膜表面形态与衬底偏压之间的关系, 利用原子力显微镜在敲击模式下获取每个试样的表面三维形态图像, 然后用系统自带的数字图像处理软件包按照公式计算薄膜表面的均方根粗糙度 (R_q -Root Mean Square Surface Roughness), $R_q = \left[\frac{\sum |Z_i - Z_{ave}|^2}{N} \right]^{1/2}$, 其中 Z_{ave} 为给定区域 ($1 \times 1\ \mu\text{m}^2$) 微峰高度的平均值, Z_i 为当前微峰高度, N 为给定区域的微峰数量. 图 3 表明, 薄膜表面的 RMS 粗糙度值在 $0.20\sim 0.40\text{ nm}$ 之间, 且在衬底偏压为 -80 V 时有最小值.

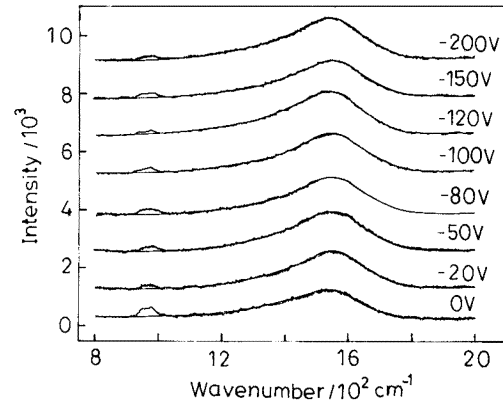


图 1 不同衬底偏压条件下薄膜的 Raman 光谱和 BWF 函数拟合曲线

Fig.1 Raman spectra and BWF fitted curves of the ta-C films deposited at different minus bias. The less the couple coefficient is, the more symmetrical the spectra are and the more the sp^3 content is. When the substrate bias is -80 V , the symmetrical degree is the highest and the sp^3 component is the most

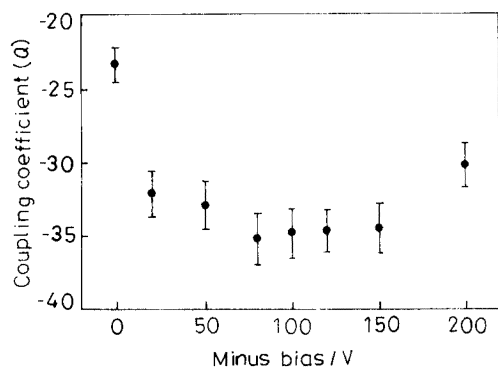


图 2 耦合系数与衬底偏压之间的关系

Fig.2 Coupling coefficient as a function of substrate negative bias

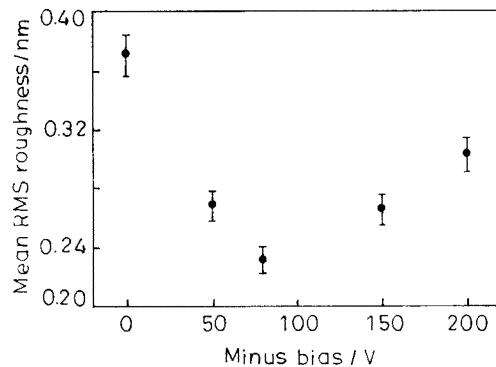


图 3 均方根表面粗糙度随衬底偏压之间的变化关系

Fig.3 RMS surface roughness as a function of substrate negative bias

随着衬底偏压升高或降低, RMS 粗糙度值分别增大. 结合 Raman 光谱的测量结果, 可以推断在低能沉积区薄膜中 sp^3 键含量越多其表面就越光滑, 变化趋势与文献 [20] 一致.

2.3 薄膜的力学性能

由图 4 可见, 无论薄膜的硬度、杨氏模量还是临界刮擦载荷, 均在衬底偏压为 -80 V 时表现出最高值, 随着偏压增大或降低而分别下降. 最高硬度达 51.49 GPa, 不加偏压时薄膜硬度最

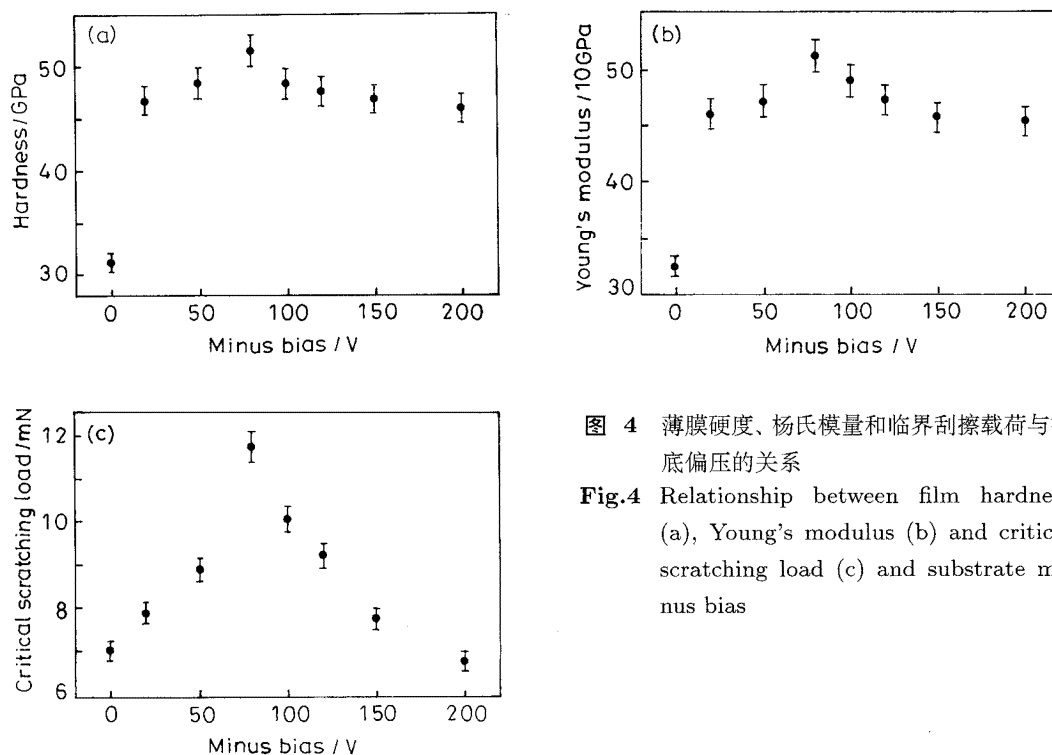


图 4 薄膜硬度、杨氏模量和临界刮擦载荷与衬底偏压的关系

Fig.4 Relationship between film hardness (a), Young's modulus (b) and critical scratching load (c) and substrate minus bias

低为 31.17 GPa. 硬度值略高于 M.Chhowalla 等人制备的四面体非晶碳膜^[21], 但低于 A.C.Ferrari 所说的 80 GPa^[22], 这可能是由于金刚石压头形状和衬底材料的影响. 杨氏模量的最高值大于 500 GPa, 最高临界刮擦载荷将近 12 mN, 远高于文献^[21]所说的 6 mN, 说明薄膜与衬底之间结合性能良好.

采用过滤阴极真空电弧技术制备四面体非晶碳薄膜, 其性能和结构随着衬底偏压表现出相似的变化规律. 当衬底偏压为 -80 V 时, Raman 光谱曲线的 BWF 函数耦合系数最小, 薄膜中 sp^2 键的含量最少, 薄膜表面的 RMS 粗糙度值最低, 其硬度、杨氏模量以及临界刮擦载荷最高. 随着衬底偏压升高或降低, 各项性能指标分别下降. 这一规律可以用 Lifshitz 的浅表层注入生长机制得到圆满的解释^[8]. 因为薄膜的结构 (sp^3/sp^2 比例、 sp^2 微簇分布等) 和性能 (表面形态、硬度、弹性模量等) 取决于薄膜的制备工艺 (入射离子能量、衬底温度、沉积速率等工艺参数), 在试样制备过程中衬底温度不超过 50 °C, 且沉积速率恒定 (0.7 nm/s), 因此薄膜的结构和性能主要决定于入射离子的能量. 采用过滤阴极真空电弧沉积薄膜, 入射离子的能量通过衬底偏压进行调节. 但是由于制备方法、沉积系统以及薄膜评价手段的差别, 不同研究小组获得最高 sp^3 含量薄膜所采用的衬底偏压不同. Fallon 等采用 -120 V^[7], Shi 等采用 -60 V^[6], Wei 等采用 -30~-50 V^[5], McKenzie 等采用 -80~-130 V^[23], Lifshitz 等采用 -100~-300 V^[8]. 本文获得硬度、弹性模量、临界刮擦载荷等性能指标最高的衬底偏压是 -80 V. 导致最佳衬底偏压差别较大的一个重要原因是薄膜的沉积速率. 单位面积衬底在单位时间内获得的能量与沉积速率控制的粒子流量有关.

3 结 论

为获得 sp^3 杂化比例最高的四面体非晶碳薄膜, 衬底偏压存在一个最佳值. 当衬底偏压为最佳值时, 均方根表面粗糙度值最小, 硬度、杨氏模量和临界刮擦载荷最高, 随着偏压增大或减小各项性能指标分别下降. 采用 BWF 函数描述的单斜劳伦兹曲线能够较好的拟合 Raman 光谱数据, 并能够利用耦合系数的变化规律确定富 sp^3 杂化最佳沉积工艺. 不同衬底偏压条件下, 当衬底偏压为最佳值时耦合系数最小, 薄膜中 sp^3 键的含量最多.

参 考 文 献

- 1 J.Robertson, *Materials Science and Engineering R*, **37**, 131(2002)
- 2 Q.Wei, J.Narayan, *International Materials Reviews*, **45**, 133(2000)
- 3 CHEN Zhiying(陈智颖), Ph.D. thesis(博士论文), Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Science(中国科学院上海冶金研究所)(1997)
- 4 R.Lossy, D.L.Pappas, R.A.Roy, J.J.Cuomo, V.M.Sura, *Appl.Phys.Lett.*, **61**, 171(1992)
- 5 Aixiang Wei, Dihu Chen, Shaoqi Peng, Ning Ke, S.P.Wong, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 983(1997)
- 6 Shi Xu, B.K. Tay, H.S. Tan, Li Zhong, Y.Q.Tu, S.R.P.Silva, W.I.Milne, *J.Appl.Phys.*, **79**, 7234(1996)
- 7 P.J.Fallon, V.S.Veerasingam, C.A.Davis, J.Robertson, G.A.J.Amaratunga, W.I.Milne, J.Koskinen, *Phys.Rev.B*, **48**, 4777(1993)
- 8 Y.Lifshitz, *Diamond Relat.Mater.*, **5**, 388(1996)
- 9 F.Davanco, T.J.Lee, D.R.Jander, H.Park, J.H.You, C.B.Collins, *J.Appl.Phys.*, **71**, 1446(1992)
- 10 B.Schultrich, H.J.Scheibe, D.Drescher, H.Ziegele, *Surf.Coat.Technol.*, **98**, 1097(1998)
- 11 HAN Jiecai(韩杰才), ZHU Jiaqi(朱嘉琦), Meng Songhe(孟松鹤), *Journal of Functional Materials and Devices(功能材料与器件学报)*, **9**(2), 118(2003)
- 12 A.C.Ferrari, *Diamond Relat. Mater.*, **11**, 1053(2002)

- 13 LIANG Feng(梁 风), YAN Xuejian(严学俭), Acta Physica Sinica(物理学报), **48**, 1095(1999)
- 14 M.A.Tamor, W.C.Vassell, J.Appl.Phys., **76**, 3823(1994)
- 15 J.Schwan, S.Vlrich, V.Batori, H.Ehrhardt, S.R.P.Silva, J.Appl.Phys., **80**, 440(1996)
- 16 S.Prawer, K.W.Nugent, Y.Lifshitz, G.D.Lempert, G.Grossman, J.Kulik, I.Avigal, R.Kalish, Diamond Relat.Mater., **5**, 433(1996)
- 17 B.K.Tay, X.Shi, H.S.Tan, H.S.Yang, Z.Sun, Surf.Coat.Technol., **105**, 155(1998)
- 18 ZHU Jijun(朱纪军), LU Zuhong(陆祖宏), ZHONG Xin(仲 昕), Journal of Applied Sciences(应用科学学报), **18**, 47(2000)
- 19 K.W.R.Gilkes, S.Prawer, K.W.Nugent, J.Robertson, H.S.Sands, Y.Lifshitz, X.Shi, J.Appl.Phys., **87**, 7283(2000)
- 20 Y.Lifshitz, G.D.Lempert, E.Grossman, I.Avigal, C.Uzen-Saguy, R.Kalish, J.Kulik, D.Marton, J.W.Rabalais, Diamond Relat. Mater., **4**, 318(1995)
- 21 M.Chhowalla, Y.Yin, G.A.J.Amaratunga, D.R.McKenzie, Th. Frauenheim, Appl.Phys.Lett., **69**, 2344(1996)
- 22 A.C.Ferrari, S.E.Rodil, J.Robertson, W.I.Milne, Diamond Relat.Mater., **11**, 994(2002)
- 23 D.R.McKenzie, D.Muller, B.A.Pailthorpe, Phys.Rev.Lett., **67**, 773(1991)

2004 国际稀土研究与应用研讨会将在包头举行

中国的稀土产量和年消费量已位居世界第一, 包头位于塞外草原、黄河之滨, 稀土的储量居世界首位. 近年来包头稀土高新区集中了几十家国内外知名的稀土高新技术企业, 2003 年投资增长率位居全国高新区的前列. 为了提高中国稀土材料的研究、应用和产业化水平, 与世界同行进行广泛深入的交流与合作, 促进技术与资本的结合和推动稀土产业的发展, 中国工程院化工、冶金与材料工程学部、中国材料研究学会、中国稀土学会、包头市人民政府和包头稀土高新区管委会等单位共同发起, 于 2004 年 8 月 8~12 日在包头举办“2004 国际稀土研究与应用研讨会”(ICRERA-2004). 会议主要内容有: 大会特邀报告、分会报告和论文张贴等学术交流活动; 举办投融资与产业发展两个专题论坛, 邀请产业界、学术界和投融资界的学术、经济专家和企业界参与; 举办展览和经贸洽谈, 稀土行业的企业和应用部门展示最新的稀土产品、设备、仪器和技术成果等; 组织参考察稀土高新区及稀土高新技术企业.

会议工作语言: 英文

会议论文摘要投稿的截止时间: 2004 年 6 月 30 日

有关会议的详情和最新消息, 请访问中国材料学会网站, 并下载参加 2004 国际稀土研究与应用研讨会报名的回执 <http://www.c-mrs.org.cn/>

有关事项请与会议秘书组联系:

中国材料研究学会学术部

北京海淀区紫竹院路 62 号 4102 室

邮 编: 100044

联系人: 张若岩

电 话: 010-68722031

传 真: 010-68722033

E-mail: cmrssec@public.bta.net.cn, cmrssec@sohu.net