

# 衬底负偏压对线性离子束 DLC 膜微结构和物性的影响\*

代伟 吴国松 孙丽丽 汪爱英

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201)

**摘要** 采用一种新型线性离子束 PVD 技术制备出大面积类金刚石薄膜 (DLC 膜), 研究了衬底负偏压对薄膜微结构和物性的影响. 结果表明: 制备出的类金刚石薄膜在 300 mm×100 mm 范围内纵向厚度均方差约 10–12 nm, 横向薄膜厚度均方差约 2–4 nm. 随着衬底偏压的提高, 薄膜中 sp<sup>3</sup> 键的含量先增加后减小, 在衬底偏压为 -100 V 时 sp<sup>3</sup> 键的含量最大; DLC 膜的残余应力、硬度和弹性模量与 sp<sup>3</sup> 键的含量呈近似线性的关系, 在衬底偏压为 -100 V 时其最大值分别为 3.1 GPa、26 GPa 和 230 GPa. DLC 薄膜的摩擦学性能与薄膜中 sp<sup>3</sup> 碳杂化键的含量密切相关, 但是受衬底偏压的影响不大, 其摩擦系数大多小于 0.25. 偏压对磨损的影响很大, 在偏压比较低 (0~200 V) 时, 薄膜的磨损率约为 10<sup>-8</sup> mm<sup>3</sup>/N·m, 偏压升高到 300 V 磨损率急剧提高到 10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/N·m.

**关键词** 无机非金属材料, 线性离子束, DLC 薄膜, 微结构, 力学性能, 摩擦性能

**分类号** O484

**文章编号** 1005-3093(2009)06-0598-06

## Effect of substrate bias on microstructure and properties of diamond-like carbon films by linear ion beam system

DAI Wei WU Guosong SUN Lili WANG Aiying\*\*

(Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

\* Supported by the Science and Technology Department of Zhejiang Province Foundation No.2008C21055 and Ningbo Municipal Foundation No.2008B10046.

Manuscript received April 30, 2009; in revised form September 16, 2009.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0574)86685170, E-mail:aywang@nimte.ac.cn

**ABSTRACT** A large area diamond-like carbon films were synthesized on P type Si(100) substrates, ranged in 300 mm×100 mm matrix, by an advanced linear ion beam system using the precursor gas of acetylene. Effect of substrate negative bias on the microstructure and properties of DLC films were investigated by Raman spectroscopy, stress tester and nano-indenter respectively. The tribological behavior of films was also investigated by a homemade ball-on-disk tribometer. With increasing the bias from 0 to 300 V, the G-peak position of the Raman spectra decreased firstly and then increased. A lowest value was acquired at the bias voltage of -100 V, which represented the highest sp<sup>3</sup> fraction in the DLC films. The highest residual stress, hardness and Young's modulus films of were also observed when the negative bias voltage was -100 V, respectively. The DLC films deposited with bias voltage 300 V showed the largest wear rate than the others.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, Linear ion beam, diamond-like carbon, microstructure, properties

类金刚石薄膜 (Diamond-Like Carbon, DLC) 是一种亚稳态无定形碳膜材料, 其结构主要由石墨的

sp<sup>2</sup> 碳原子键和金刚石 sp<sup>3</sup> 碳原子杂化键混合构成. 类金刚石薄膜具有诸多类似于金刚石的优异物化性能, 如高硬度 (在 20 GP~80 GP 之间)、低摩擦系数、良好耐蚀耐磨性, 宽透光范围、极佳生物亲和性等, 因此在力学、声学、光学和生物医学等领域有广阔的应用前景 [1]. 自 1982 年 Aisenberg 等采用低能碳离子束技术首次成功合成以来, 已取得了较多有意义的成

\* 浙江省科技攻关资助项目 2008C21055 和宁波市国际合作资助项目 2008B10046.

2009 年 4 月 30 日收到初稿; 2009 年 9 月 16 日收到修改稿.

本文联系人: 汪爱英, 研究员

果 [2-5].

目前已开发出多种 PVD/CVD 合成 DLC 薄膜的方法,如离子束、等离子体增强 CVD、脉冲激光沉积、磁控溅射、离子束辅助溅射、过滤阴极真空电弧法等 [1]. 其中,热丝型离子束技术是目前制备含氢类金刚石薄膜 ( $a\text{-C:H}$ ) 的最为典型技术之一. 但是在这类技术中,薄膜沉积用的碳离子  $\text{C}^m+$  或碳氢基团  $\text{C}_m\text{H}_n^+$  的获得主要由真空条件下的圆形阳极腔体和阴极热丝组成的加速区、及热丝发射的热电子与碳氢气体的碰撞作用强弱控制,且随着沉积时间的延长,钨丝表面的碳化现象会使气体离子化率降低、等离子体不稳定、薄膜质量变差,需要频繁更换热丝,使 DLC 薄膜制备的产业化受到一定的限制. 相比之下,线性离子束技术(也叫阳极层离子束)具有无热丝、高离子化率、高离子化能、长时间内等离子体运行稳定、利于大面积均匀生长、及不受先驱气体限制等优点,可望成为薄膜产业化低成本的最理想技术之一. 本文用新型线性离子束 PVD 技术制备大面积类金刚石薄膜,研究衬底负偏压对合成 DLC 膜的键结构、残余应力、硬度、摩擦系数等物性的影响,并对 DLC 膜微结构和物性之间的作用关系及其摩擦磨损机理进行初步的讨论.

## 1 实验方法

采用一新型线性离子束(The linear ion source, LIS)源(图 1)制备类金刚石薄膜,使用 P 型(100)单晶硅片作为沉积基体,其厚度为  $545\pm 5\ \mu\text{m}$ . 先用

丙酮将硅片在超声波中清洗 10 min,然后在酒精中清洗 5 min,最后烘干;将硅片装入真空腔体后,用 Ar 离子刻蚀 10 min. 沉积 DLC 膜时,向 LIS 通入  $\text{C}_2\text{H}_2$  作为先驱气体,流量控制在 40 SCCM,将腔体内的压力维持在 0.8 mTorr 左右. 将 LIS 功率保持在 260 W 左右,电流设置在 0.2 A. 衬底负偏压范围为 0-300 V(350 KHz, 占空比为 38.5%). 进行沉积实验时:先改变偏压,固定沉积时间为 20 min,根据膜的厚度计算出薄膜沉积的平均速率. 然后调整沉积时间,将薄膜厚度控制在 720-760 nm,以避免厚度对实验结果的影响.

用 KLA Tencor 生产的 Alpha-step IQ 表面轮廓仪测量薄膜的厚度. 用美国 MTS 公司的 G200 型号纳米压痕仪测量硬度和弹性模量,为减小衬底材料对测量值的影响,采用动态实时加载卸载模式,压痕的最大深度为 500 nm. 用 JNL 的残余应力仪测量沉积薄膜前后衬底的应变率,再由 Stoney 方程计算薄膜的残余应力. 用 Raman 光谱仪 ( $\text{Ar}^+$  激光波长为  $514\ \mu\text{m}$ ) 测量薄膜的 Raman 光谱,以表征其碳原子键结构,测量范围为  $800\text{-}1800\ \text{cm}^{-1}$ . 用 JNL 球盘(ball-on-disc)模式的摩擦磨损试验机测量薄膜的摩擦学性能,测试温度为  $20\text{-}26\ ^\circ\text{C}$ ,相对湿度为 35%-50%. 摩擦对偶是直径为 7 mm 的不锈钢球(SUJ-2, 60HRC),载荷为 3 N,线速度为 100 mm/s,摩擦行程距离为 300 m. 用 SEM、EDX 等观测磨损试验前后不锈钢球和 DLC 薄膜的磨屑、磨痕表面形貌和成分. 用 3D 激光扫描显微镜观测摩擦后薄膜的磨痕形

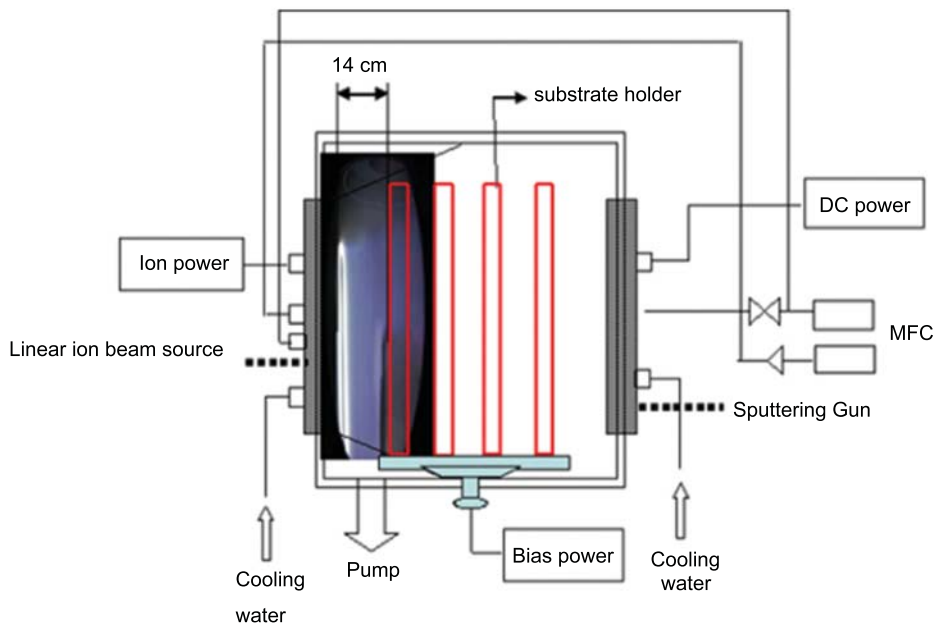


图 1 线性离子束制备 DLC 薄膜的设备结构示意图

Fig.1 Schematic of linear ion beam system for DLC film deposition

貌和深度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DLC 薄膜的生长速率和均匀性

为了测试线性离子束制备 DLC 膜的均匀性, 将硅片依图 2(a) 所示的阵列布置. 在固定偏压为  $-100\text{ V}$ 、LIS 功率为  $260\text{ W}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  的流量为  $40\text{ SCCM}$ 、沉积时间为  $20\text{ min}$  的条件下, 图 2(a) 中各硅片上的薄膜厚度如图 2(b) 所示. 可以看出, 在  $300\text{ mm}\times 100\text{ mm}$  的矩形范围内, 所有衬底上的薄膜厚度在  $720\text{--}750\text{ nm}$ . 纵向厚度均方差约  $10\text{--}12\text{ nm}$ , 均匀度 (均方差/平均值  $\times 100\%$ ) 为  $1.7\text{--}2\%$ ; 横向薄膜厚度均方差约  $2\text{--}4\text{ nm}$ , 均匀度为  $0.4\%\text{--}0.7\%$ . 这表明, 用线性离子束源可以在较大面积内制备出均匀的 DLC 膜.

图 3 表明, 偏压为  $0\text{ V}$  时 DLC 膜的沉积速率为  $37\text{ nm/min}$ ; 随着偏压的增大, 沉积速率逐渐增加. 当偏压提高到  $-300\text{ V}$  时, 沉积速率约为  $43\text{ nm/min}$ .

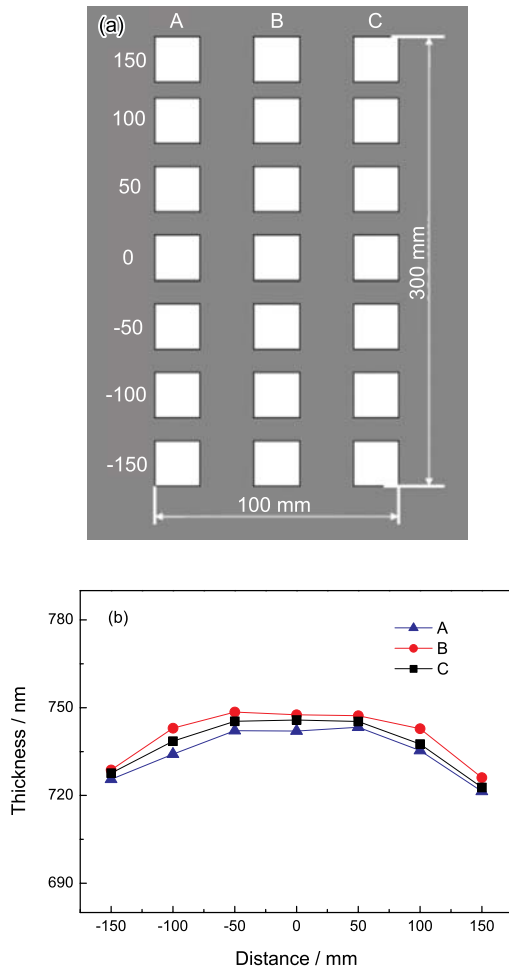


图 2 样品的分布示意图和不同位置上沉积薄膜的厚度

Fig.2 Distribution of the Si wafers on the substrate holder (a) and film thickness at different position (b)

其原因是, 一方面, 由于偏压对离子束的离化率的影响, 较大的偏压可增加离子的碰撞, 使碳氢气体的离化率增大, 提高沉积速率; 另一方面, 较大的偏压吸引更多离子轰击衬底, 也使薄膜的沉积速率提高.

### 2.2 DLC 薄膜的微结构

使用 Gaussian 将 DLC 膜的 Raman 光谱分解为两个典型的峰<sup>[6]</sup>: 以  $1350\text{ cm}^{-1}$  左右为中心的 D 峰和以  $1580\text{ cm}^{-1}$  左右为中心的 G 峰. D 峰对应于无序的细小的石墨  $\text{sp}^2$  结构, 源于六元碳环“呼吸”振动 (breathing vibration), 即  $\text{A}_{1g}$  模式; G 峰对应于膜内的层片  $\text{sp}^2$  团簇结构, 源于所有石墨结构中的 C—C 键的伸缩振动 (stretching vibration), 即  $\text{E}_{2g}$  模式. 根据拟合结果, 分别得到不同谱线中的 G 峰位置、D 峰与 G 峰的强度之比 ( $I_D/I_G$ )、G 峰半宽高 (GFWHM) 等数据, 以评测 DLC 膜中的 C 原子键结构、石墨团簇大小和非晶化程度. 对于含氢 DLC 膜, 其  $\text{sp}^3$  键含量增加, G 峰位将向低频漂移,  $I_D/I_G$  值变小, 反之亦然<sup>[7,8]</sup>.

在不同偏压 DLC 膜的 Raman 光谱图 (图 4(a)) 中, 所有的曲线均在  $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  范围有一个大致以  $1580\text{ cm}^{-1}$  为中心的非对称峰, 在  $1340\text{ cm}^{-1}$  处有一“肩峰”. 从 Gaussian 拟合后的 G 峰和 D 峰与 G 峰峰强比值  $I_D/I_G$  值 (图 4(b)) 可以看出, 当偏压由 0 增加到  $-100\text{ V}$  时, G 峰的位置向低位移动并在  $-100\text{ V}$  处达到最小值, 然后随着偏压的提高向高位移动; 薄膜中  $I_D/I_G$  比值随着偏压的变化与 G 峰的变化类似. 可见, 在线性离子束 DLC 薄膜生长过程中, 随着偏压的提高, 薄膜中的  $\text{sp}^3$  键含量先增加后减小, 在  $-100\text{ V}$  时  $\text{sp}^3$  含量最高, 进一步提高偏压使离子轰击能量趋高, 薄膜中高应变的  $\text{sp}^3$  键结构发生局域石墨化使薄膜中  $\text{sp}^3$  键含量降低,  $\text{sp}^2$  含量升高, G 峰位置移向高频.

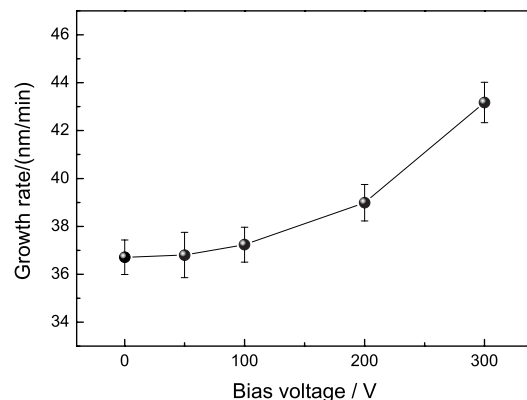


图 3 衬底偏压对 DLC 膜沉积速率的影响

Fig.3 The deposition rate of the DLC films as a function of the bias voltage

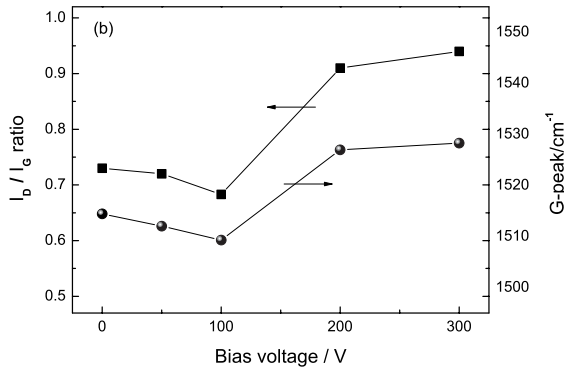
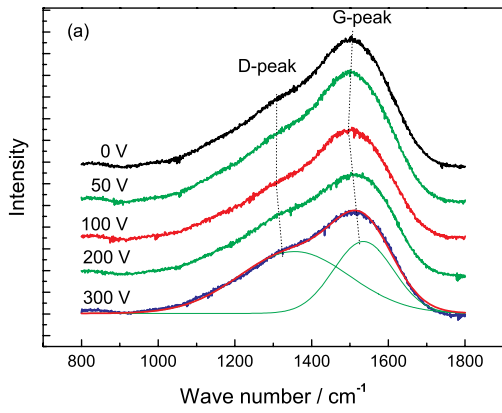


图 4 不同偏压 DLC 膜的 Raman 图谱及其 Gaussian 拟合

Fig.4 Representative Raman spectra of the deposited film as a function of bias voltage (a) and Gaussian fitting (b)

### 2.3 DLC 薄膜的力学性能

衬底偏压对 DLC 薄膜的残余压应力影响关系如图 5(a) 所示. 当偏压由 0 增加到 -100 V 时, 残余应力呈增加趋势, 由 2.7 GPa 增加到 3.1 GPa, 之后随偏压增加到 300 V 时而降低为 1.78 GPa 左右. 薄膜硬度和弹性模量的力学性能与偏压的关系, 与残余应力的类似 (图 5(b)). 在偏压为 -100 V 时, 硬度和弹性模量达到最大值, 分别为 26 GPa 和 230 GPa. 但值得特别注意的是, 当衬底负偏压在 0-200 V 范围内变化时, DLC 薄膜硬度都很高 ( $\sim 24 \pm 2$  GPa), 比用传统热丝型离子束技术和等离子体增强化学气相沉积技术 (PECVD) 制备的 DLC 薄膜硬度 ( $\sim 11-20$  GPa) 高得多. 根据 DLC 薄膜经典的“亚植入模型” (subplantation model)<sup>[1,9]</sup>, 当入射离子能量较低时, 碳离子难以穿透表层进入亚表面内层, 往往以较弱的  $sp^2$  键结构吸附结合在衬底表面上, 制备出的薄膜力学性能比较低. 当离子能量达到某一特定阈值 ( $\sim 100$  eV/atom) 时, 碳离子具有足够高能量穿透表层与相邻原子形成强的  $sp^3$  键结构, 薄膜具有高的硬度. 进一步提高离子能量, 过剩的离子能量会使局

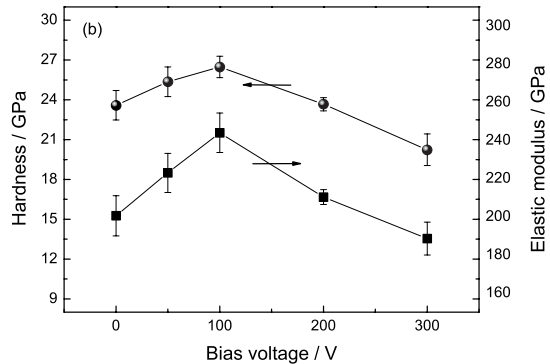
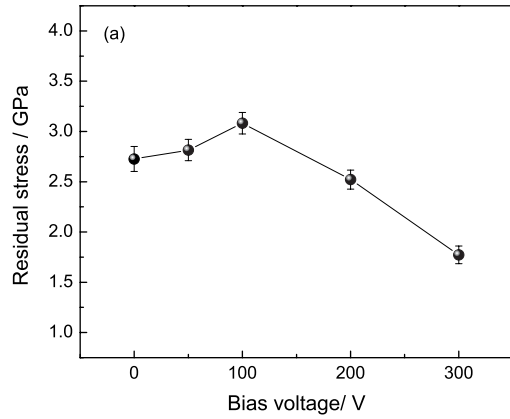


图 5 不同偏压 DLC 薄膜的残余压应力、硬度以及弹性模量的变化

Fig.5 Effect of substrate bias on residual stress (a), hardness and elastic modulus (b) of the deposited DLC films

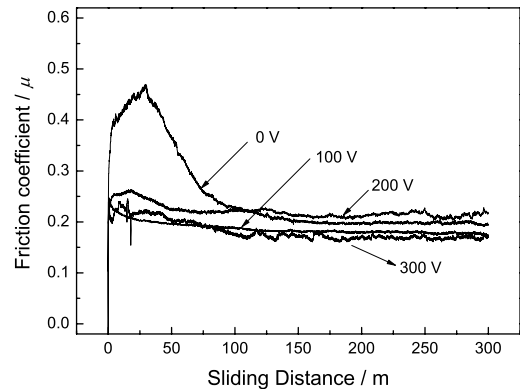


图 6 不同偏压 DLC 薄膜的摩擦系数动态曲线

Fig.6 Effect of substrate bias on Friction coefficient of DLC films

域畸变能高的亚稳态  $sp^3$  键结构向平衡态  $sp^2$  结构发生转变, 此种原子键结构弛豫进而导致薄膜中的应力松弛, 硬度降低.

### 2.4 DLC 薄膜的摩擦学性能

从图 6 可以看出, DLC 膜在此测试环境下的摩擦系数都很小, 小于 0.25. 但是在 0 偏压时制备的 DLC 膜经过一段滑行距离后才达到平稳 (约 80 m),

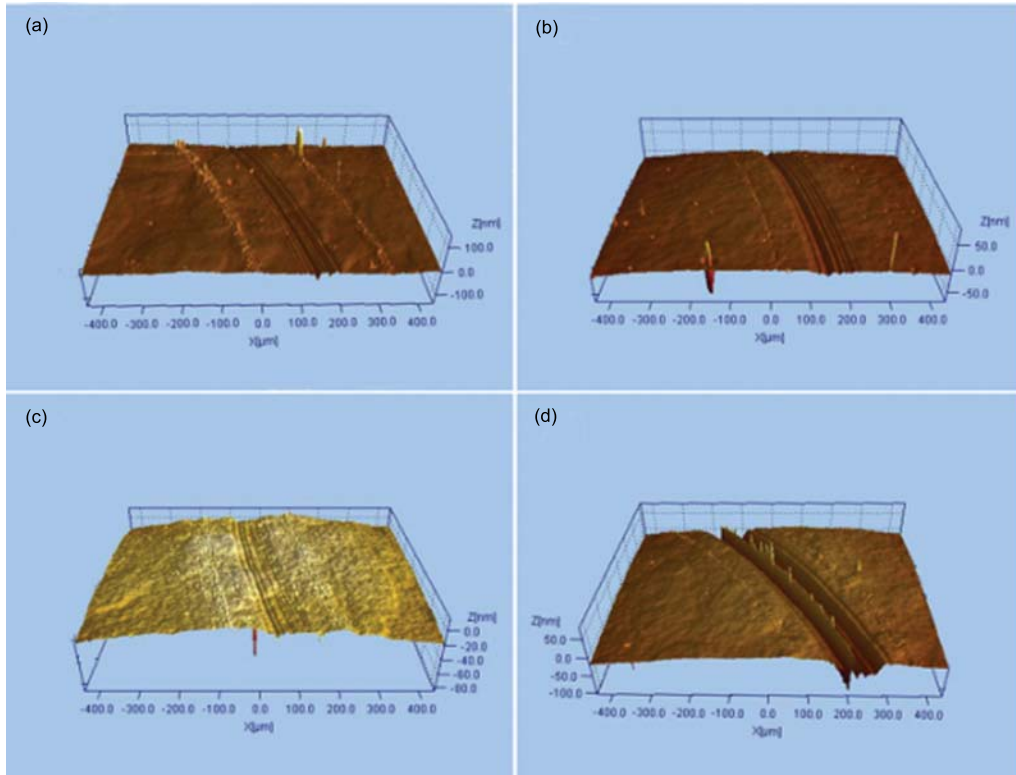


图7 不同偏压 DLC 薄膜的磨痕表面形貌图

Fig.7 Surface morphology of wear tracks for the DLC films deposited at various substrate bias

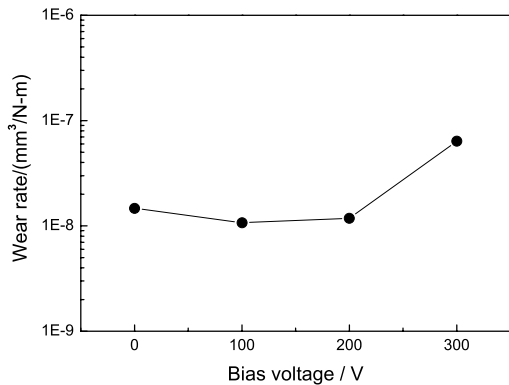


图8 不同偏压 DLC 薄膜的磨损率

Fig.8 Wear rate of the DLC films deposited at various substrate bias

可能与薄膜的粗糙度有关<sup>[10]</sup>。由此可见,衬底偏压对薄膜的摩擦系数影响不大。由图7可见,偏压为-300 V的DLC膜磨痕较宽,很深,磨损很大。其它偏压薄膜的磨痕很轻,磨损相对较小。对磨损区域积分,可计算出各偏压薄膜的磨损率(图8)。偏压为0、-100 V、-200 V的DLC膜的磨损率极小,约 $10^{-8}$  mm<sup>3</sup>/N·m。但是将偏压提高到300 V,使磨损率上升约一个数量级,达到大约 $10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/N·m。

图9表明,在偏压较小时,薄膜磨痕轨迹相似,磨痕边缘分布有大量小的颗粒状磨屑(见插图);增加偏压至300 V时,磨痕表面出现破裂,薄膜表面有明显的磨损痕迹。不同偏压DLC薄膜的磨屑中都含有Fe、O、C三种元素(图10, Si来自于Si基片),磨屑中

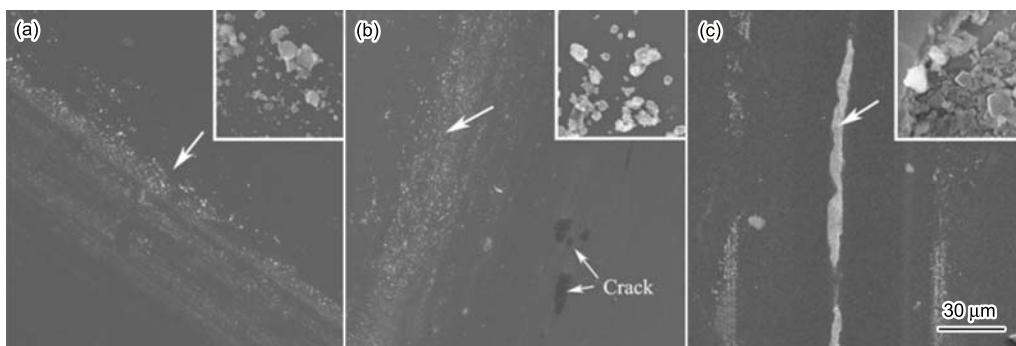


图9 不同偏压 DLC 薄膜的磨痕形貌 (a)0 V, (b)50 V, (c)300 V

Fig.9 Wear tracks of the DLC films deposited at various substrate biases (a) 0 V, (b) 50 V, (c) 300 V

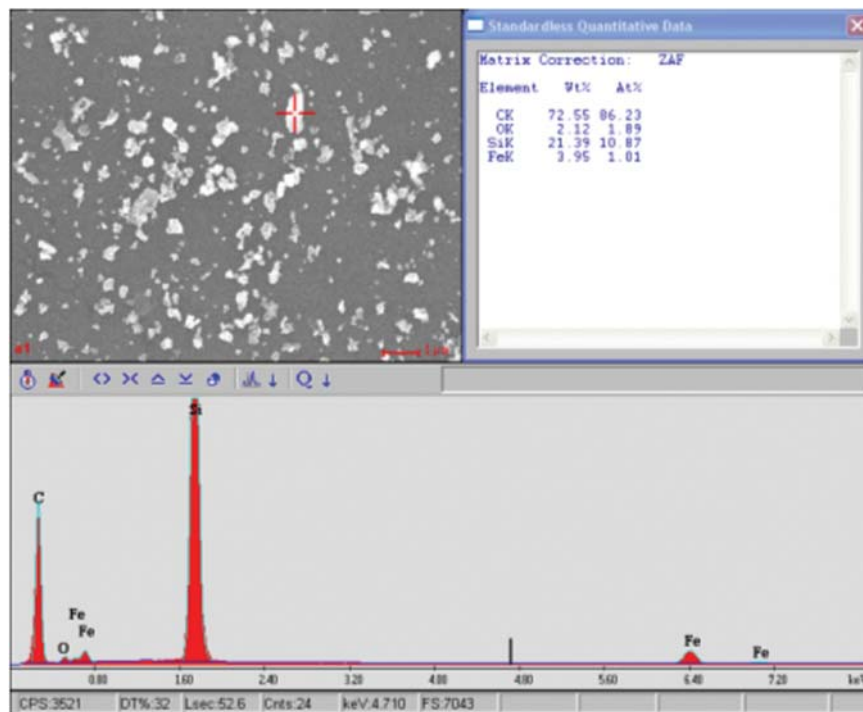


图 10 偏压为 50V 的 DLC 膜磨屑的成分分析

Fig.10 Typical composition analysis of the wear debris for the DLC film deposited with 50 V bias voltage

的 Fe 元素主要来自于摩擦对偶球 (SUJ-2)。这些结果表明, 在摩擦的过程中有氧化铁等摩擦产物生成。

DLC 膜的摩擦磨损行为主要与薄膜的力学性能有关。低负偏压 (0~−200 V) DLC 膜的硬度都很高, 约  $24 \pm 2$  GPa。在摩擦过程中, DLC 膜与摩擦配副之间形成摩擦转移膜。摩擦转移膜比 DLC 膜和不锈钢球 (SUJ-2, HRC 60) 都软。在摩擦降的过程中, 容易被剪切。这大大降低了薄膜的摩擦系数, 提高了薄膜的抗磨损性能<sup>[10]</sup>。但是当偏压为 −300 V 时, DLC 膜的硬度下降至 20 GPa 左右。在摩擦过程中, 在转移膜被破坏的同时薄膜表面也遭破坏 (图 9c), 使 DLC 膜的磨损加剧。

### 3 结 论

1. 随着偏压的提高, DLC 膜的  $sp^3$  杂化键含量逐渐增加, 在 100 V 达到最大值, 其后逐渐降低, 薄膜中  $sp^2$  键含量增加。

2. DLC 薄膜的残余应力、硬度、弹性模量等力学性能与薄膜中  $sp^3/sp^2$  键含量比例紧密相关。在偏压为 −100 V 时, 残余应力和硬度都分别达到 3.1 GPa 和 26 GPa 的最大值。

3. 负偏压为 0–300 V 条件下制备的 DLC 薄膜其摩擦系数都小于 0.25。偏压对 DLC 膜的抗磨损性能有很大的影响。低偏压 (0~−200 V) 薄膜有很好的抗磨损性能, 但偏压为 −300 V 的 DLC 膜其磨损率急剧上升。

### 参 考 文 献

- 1 J.Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials science and Engineering R*, **37**, 129(2002)
- 2 J.K.Luo, A.J.Flewitt, S.M.Spearing, N.A.Fleck, W.I.Milne, Normally closed microgrippers using a highly stressed diamond-like carbon and Ni bimorph structure, *Applied Physics Letters*, **85**, 5748(2004)
- 3 C.Casiraghi, J.Robertson, A.C.Ferrari, Diamond-like carbon for data and beer storage, *materials today*, **10**, 1(2007)
- 4 C.Donnet, A.Erdemir, *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*, published by Springer (2008) p.13
- 5 R.K.Roy, K.R.Lee, Biomedical Applications of Diamond-like Carbon Coatings: A Review, *J. Biomedical Materials Research B*, **83**, 72(2007)
- 6 A.C.Ferrari, S.E.Rodil, J.Robertson, W.I.Milne, Is stress necessary to stabilize  $sp^3$  bonding in diamond-like carbon, *Diamond and Related Materials*, **11**, 994(2002)
- 7 S.Xu, D.Flynn, B.K.Tay, S.Prawer, K.W.Nugent, S.R.P.Silva, Y.Lifshitz, W.I.Milne, Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high  $SP^3$  fraction deposited using a filtered cathodic arc, *Philos. Mag. B*, **76**, 351(1997)
- 8 C.Casiraghi, A.C.Ferrari, J.Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon, *Physical Review B*, **72**, 85(2005)
- 9 C.A.Davis, A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment, *Thin Solid Films*, **226**, 30(1993)
- 10 R.Huert, An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications, *Tribology International*, **37**, 991(2004)