

## 基台脉冲负偏压对沉积类金刚石薄膜结构和性能的影响

桑利军, 陈强\*

北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京大兴, 102600

**摘要:** 在不同的基台脉冲负偏压下, 利用微波-ECR 等离子体化学气相沉积技术在单晶硅表面制备了类金刚石薄膜, 利用傅立叶变换红外吸收光谱和原子力显微镜对薄膜的结构和形貌进行了表征, 最后对薄膜的摩擦系数进行了测试。结果表明: 制备的薄膜具有典型的含 H 类金刚石结构特征, 薄膜致密均匀, 表面粗糙度很小。随着负偏压的增大, 红外光谱中  $2800\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$  波段的 C-H 伸缩振动吸收峰的强度先升高后降低, 并在负偏压为 200V 时达到最大; 薄膜的摩擦系数而是先降低再升高, 在负偏压为 200V 时达到最小。

**关键词:** 类金刚石薄膜, ECR, 脉冲负偏压, 结构和性能

**中图分类号:** TB43      **文献标识码:** A

### Effect of Pulsed Bias on the Structure and Performance of Diamond-like

### Carbon Films in ECR plasma

Sang Lijun, Chen Qiang\*

Laboratory of Plasma Physical and Material, Beijing Institute of Graphic Communication.  
Beijing 102600, China

**Abstract:** Diamond-like carbon films (DLC) were deposited on single crystal silicon surface under different pulsed negative biases in microwave electron cyclotron resonance (ECR) plasma source. The chemical structure and morphology were characterized by Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) and atomic force microscopy (AFM). The friction coefficient of films was also carried out to examine the film property later. The results show that the smooth and compact films were typical hydrogenated diamond-like carbon with  $-\text{CH}_n$  stretching in  $2800\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ . It is noticed that with the increase of pulsed negative bias on the substrate the peak intensity of C-H stretching vibration in spectra between  $2800\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$  increased at the beginning and then decreased, which caused the friction coefficient of the film in reversal being smaller and then larger. In 200V pulsed bias it is noted that the maximum peak intensity of C-H vibration and the minimum friction coefficient were obtained.

**Key words:** Diamond-like carbon films, pulsed negative bias, structure and performance

## 1、引言

类金刚石 (Diamond-Like Carbon, 简称 DLC) 膜的结构及其复杂, 它是一种含有  $sp^2$  键和  $sp^3$  键的亚稳态非晶碳膜, 其实用性能和结构都和金刚石薄膜相似<sup>[1]</sup>, 如高硬度、低摩擦系数、高耐磨性以及良好的化学稳定性、导热性、电绝缘性、光透过性和生物相容性等, 作为新型功能薄膜材料, 在许多领域 (如机械耐磨涂层、光学窗口、微电子机械系统以及半导体材料等) 都有着巨大的应用前景<sup>[2]</sup>。

目前已经出现了相当多的制备类金刚石薄膜方法, 如物理气相沉积(PVD)<sup>[3]</sup>、化学气相沉积

(CVD)<sup>[4]</sup>和电化学沉积<sup>[5]</sup>等。在等离子体制备工艺中,由于不同的等离子体源、不同的制备方法、和不同的沉积工艺等,所制备的薄膜结构和性能也表现出很大的差异,其中以等离子体密度和等离子体能量对薄膜的结构和性能影响最大<sup>[6-8]</sup>。本文采用微波 ECR 等离子体源,通过在基片上加脉冲负偏压,形成双功率源等离子体增强化学气相沉积技术(ECR-RF-PECVD)<sup>[9]</sup>,改变加载在基片的射频电源功率,研究了不同的射频负偏压对类金刚石薄膜的结构和机械性能的影响。

## 2、实验

实验所采用的装置为微波 ECR 和脉冲电源的双功率源等离子体增强化学气相沉积设备。该设备中微波 ECR 装置由频率为 2.45GHz 的微波发生器、环形器、双向耦合器、三销钉调配器和波导管组成。由环形水冷磁场线圈包围的 ECR 谐振腔位于主真空室的上部,给线圈通入 150A 电流时,在谐振腔内就会产生  $8.75 \times 10^{-2} \text{T}$  的磁场强度,此时电子的回旋频率等于微波频率,发生电子回旋共振现象。当沉积气源从微波的入口处进入沉积室时,被强大的微波能量电离产生等离子体。等离子体中的活性粒子在基片射频负偏压的加速下到达基体表面,通过物理和化学吸附形成薄膜。利用此双功率源等离子体发生装置,既可以通过调节微波功率控制等离子体密度,又可以通过调节加载在基片上的脉冲负偏压控制等离子体能量。

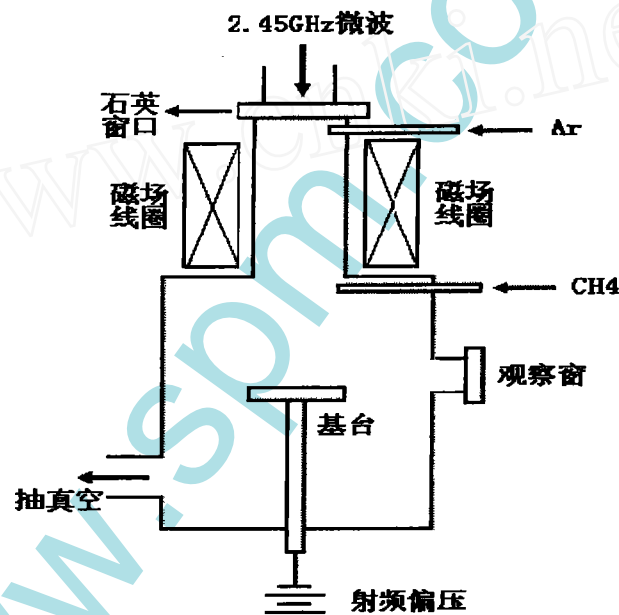


图 1 沉积类金刚石薄膜的设备简图

Fig 1 The schematic diagram of ECR-RF dual plasma source for Diamond-like carbon film deposition

试验沉积基片为单晶硅片,沉积前对硅片采用如下清洗工艺:丙酮清洗、乙醇清洗、去离子水超声清洗 10min,然后采用氩离子轰击清洗。氩离子轰击时微波功率为 650W。在沉积 DLC 薄膜时,碳气源为 CH<sub>4</sub>,流量为 25sccm,Ar 气为稀释气体,流量为 10sccm,沉积气压为 0.15Pa,微波功率 750W,基片负偏压为分别为 0V、100V、200V、300V、400V,沉积时间 30min,基片温度 200℃。

单晶硅片上沉积的薄膜的表面形貌采用原子力显微镜(AFM)(CSPM4000,纳米本原)检测;薄膜化学结构碳氢键的伸缩振动采用傅立叶红外光谱仪(FTIR-8400,日本岛津)来测量;薄膜的摩擦系数在 WTM-1E 可控气氛微型摩擦磨损仪上进行测量。

### 3. 实验结果及讨论

#### 3.1 红外光谱

红外光谱是研究类金刚石膜结构,特别是 C-H 基团的一种有效的手段。在类金刚石膜的红外谱中,人们最感兴趣的是  $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$  波数段的吸收峰所对应的不同 C-H 伸缩振动模式,它能够提供类金刚石膜中碳原子  $sp^2$  和  $sp^3$  组态的相对含量,以及结合在膜中的碳原子与氢原子键合所形成的 C—H 键的类型。一般认为,在红外光谱中,在  $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$  波数段出现的伸缩振动表明薄膜中存在  $sp^2$  结构的碳氢键;在  $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$  区出现的伸缩振动吸收峰表明薄膜中的碳原子主要以  $sp^3$  组态相互键合<sup>[10]</sup>,此区间峰越强,则膜中含氢量越高<sup>[11]</sup>, $sp^3$  碳含量越多<sup>[12]</sup>。

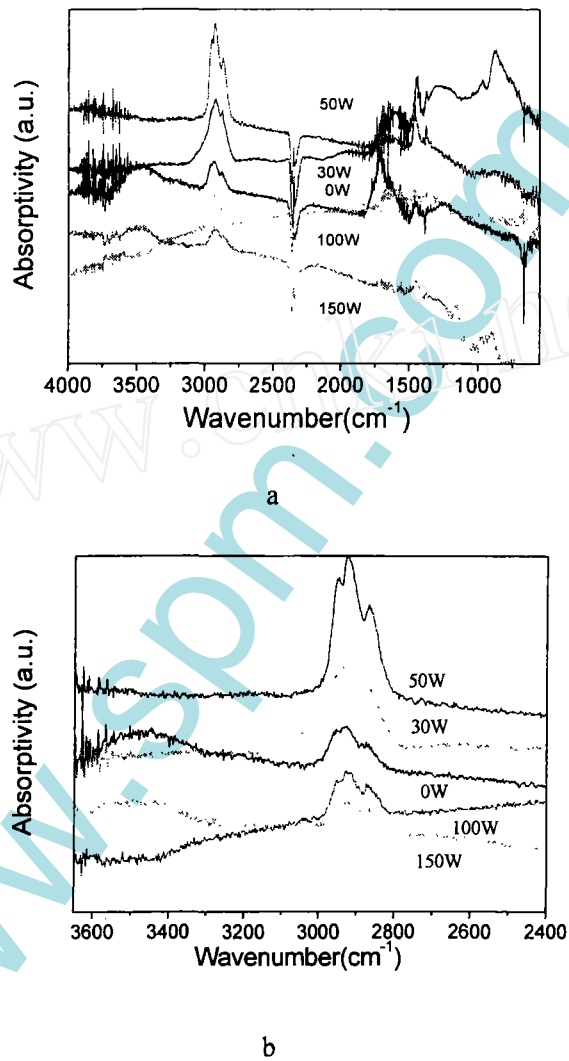


图2 不同脉冲负偏压下制备薄膜的红外吸收光谱图  
(a—全图; b— $2400\sim 4000\text{cm}^{-1}$  放大)

Fig 2 IR absorption spectra of the films deposited  
at different pulsed negative bias powers

图2(a)为在不同脉冲负偏压下制备的样品的红外吸收光谱。从图中可知,在  $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$  波数段,均出现了较强的吸收峰,这说明膜中的含氢量较高,而且 C-H 伸缩振动吸收峰低于  $3000\text{cm}^{-1}$ ,表明薄膜中与氢键合的碳原子都是饱和的。其中在  $2900\text{cm}^{-1}$  附近出现的 C-H 振动吸收峰,对应  $sp^3$  :  $\text{CH}_m$  ( $n, m=1-3$ ) 振动模式。为了便于研究不同脉冲负偏压对沉积的类金刚石薄膜结构的影响,将

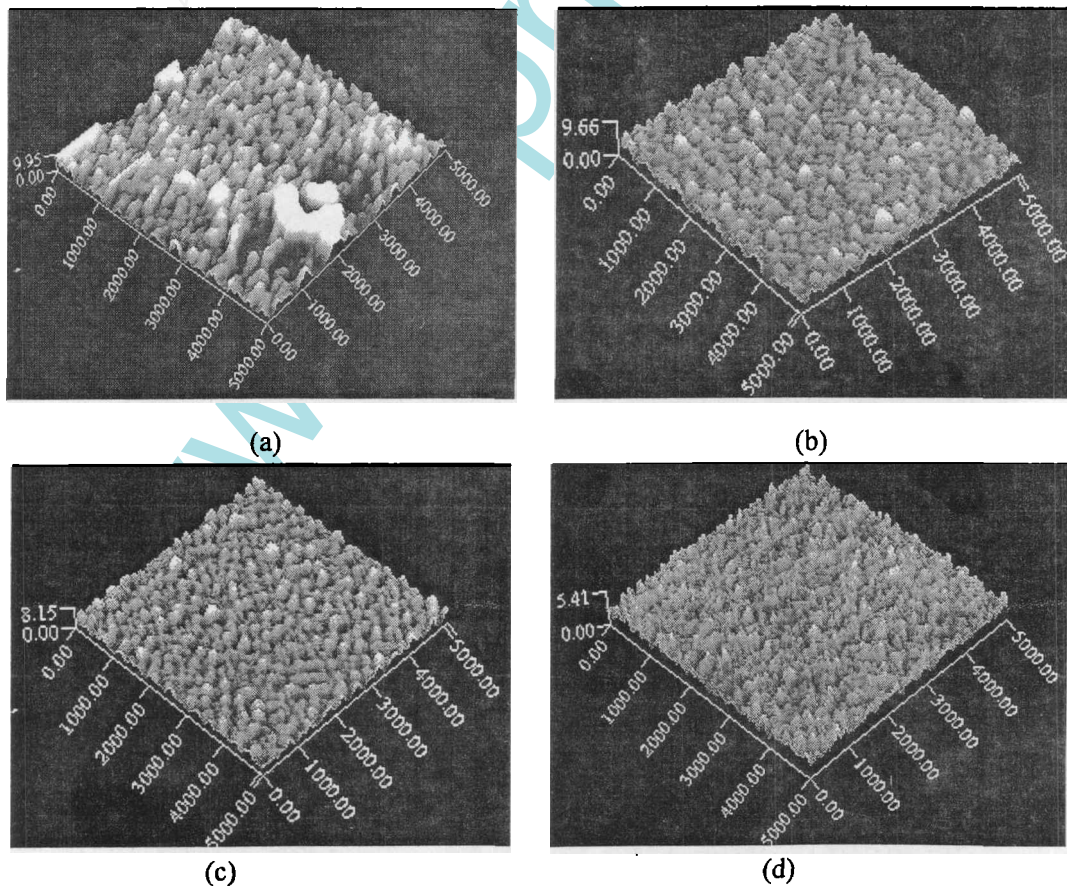


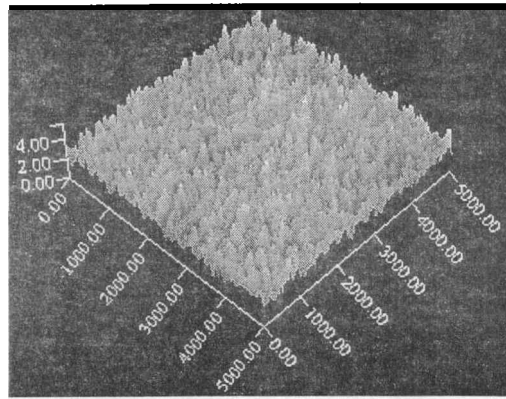
2800~3000 $\text{cm}^{-1}$ 波数段放大,如图2(b)所示。从图中可看出,随着脉冲负偏压的增大,类金刚石薄膜在2800~3000 $\text{cm}^{-1}$ 区的主峰的强度和面积均呈现出先增强再减弱的趋势,这说明薄膜的沉积速率在较低负偏压作用下,得到一定程度的增加,但在大功率作用下,刻蚀作用增加,沉积速率有所降低。对谱图分析薄膜中氢含量也随脉冲负偏压的增大而先增加后减少。分析原因为在微波功率和压强不变的情况下,适当增加脉冲负偏压将会使更多活性氢离子在加速的作用下到达基体表面参与成键,增加薄膜中的氢含量。当脉冲负偏压过大时,将会极大的增加等离子体能量,使得正离子向阴极的迁移率增大,轰击能量过高,使C-H键被打断,释放出大量的H原子,进而减少膜中的氢含量。同时比较各峰还可以看出,各主峰的半高宽也在随着脉冲负偏压的增大而先增加后减小,这说明薄膜的纯度受脉冲负偏压的影响。

### 3.2 AFM

图3是所制样品的AFM表面形貌图,扫描范围是 $5\times 5\mu\text{m}$ 。由图我们可以清楚地看到,所制得的类金刚石薄膜是由均匀分布于表面的球形纳米颗粒组成。不加负偏压时所制得的样品,其表面疏松粗糙,颗粒比较大,有些地方甚至出现了孔洞。而加了脉冲负偏压所制得的样品表面就变得光滑致密,随着脉冲负偏压功率的增加,薄膜表面变得越加的光滑致密。

上述现象可以从沉积机理上加以解释:在类金刚石薄膜生长过程中,一方面,等离子体中的正离子和中性基移向衬底表面,在表面吸附并发生反应;另一方面,来自等离子体中的活性氢和氦离子也会对膜有一定地刻蚀和溅射作用,膜的生长是增长和刻蚀相互竞争两方面共同作用的结果<sup>[13]</sup>。不加脉冲负偏压时,活性氢和氦离子的能量比较低,对膜的刻蚀和溅射作用比较小,因此膜的表面比较疏松粗糙。而基片加脉冲负偏压之后,离子的轰击能量增强,促进了成膜过程中表面原子的扩散和对表面疏松结构的刻蚀,使得到的膜表面光滑致密,颗粒性比较均匀。





(e)

图 3 不同脉冲负偏压下所制得薄膜的 AFM 形貌

(a) 0V; (b) 100V; (c) 200V; (d) 300V; (e) 400V

Fig 3 AFM images of the films at different pulsed negative bias powers

(a) 0V; (b) 100V; (c) 200V; (d) 300V; (e) 400V

### 3.3 摩擦性能

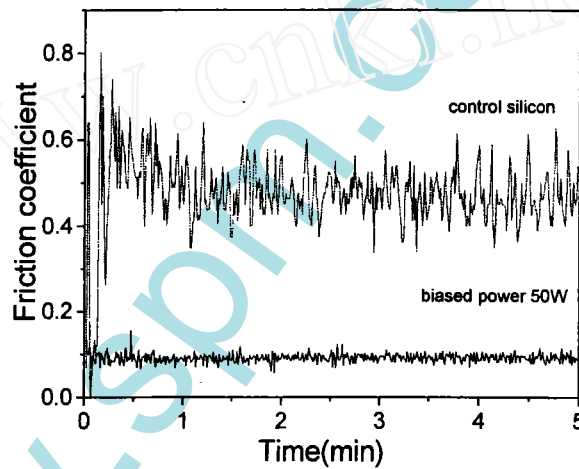


图 4 DLC 膜和空白单晶硅片的摩擦系数的对比

Fig 4 The friction coefficient of DLC films Versus blank silicon's

图 4 是在相同法向载荷 (100g) 和滑动速度的条件下, 基片偏压为 200V 时所制备的 DLC 薄膜和空白单晶硅片的摩擦系数测量曲线。从图中得到, 空白单晶硅片的平均摩擦系数为 0.48, 而当沉积 DLC 薄膜后, 其平均摩擦系数为 0.102, 表明 DLC 薄膜具有优良的润滑性能, 能够极大地增强材料的摩擦性能。

图 5 是在相同的测试条件下, 不同的脉冲负偏压对 DLC 薄膜摩擦系数的影响曲线。从图中可以看到, 所有沉积有 DLC 薄膜样品的摩擦系数均小于 0.2, 而增加脉冲负偏压所制备的样品的摩擦系数会进一步降低。在 200V 时, 出现最小值 0.102。这说明基片加负偏压, 增大了到达基底的离子能量, 形成更多的表面悬挂键, 有利于氢的结合, 形成饱和键, 薄膜表面光滑、结构致密和摩擦系数低<sup>[14]</sup>。对负偏压为 300V、400V 沉积得到的样品, 在摩擦测试中, 薄膜出现了裂痕和部分脱落。这主要是由于负偏压过大, 高能离子轰击基片不仅使刻蚀严重, 沉积速率降低, 成膜较薄, 而且能量过大, 造成薄膜的内应力较大, 导致开裂和脱落。

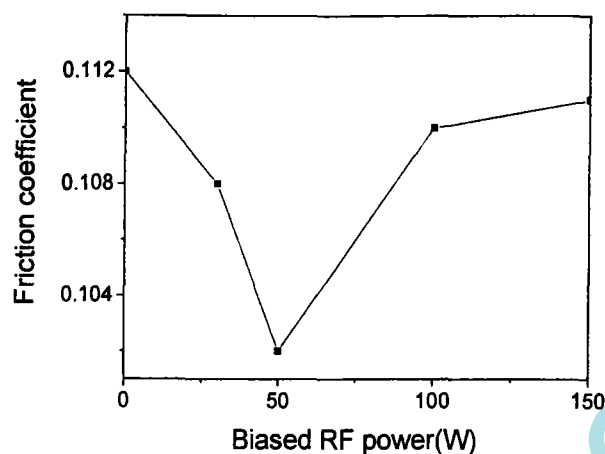


图 5 不同射频负偏压下所制备薄膜的摩擦系数

Fig 5 The friction coefficient of the films at different pulsed negative bias powers

#### 4、结论

在不同的基片脉冲负偏压下，利用 ECR-Pulsed Power 双源等离子体化学气相沉积类金刚石薄膜，所制备的薄膜具有典型的含 H 类金刚石薄膜的结构特征。实验得到脉冲负偏压对薄膜的结构和形貌有着显著的影响：无偏压时，沉积得到的薄膜表面疏松粗糙，而且呈现类聚物的特征；加了脉冲负偏压之后，沉积得到的薄膜表面比较光滑致密；随着脉冲负偏压的增加，红外光谱中  $2800\text{cm}^{-1}\sim 3000\text{cm}^{-1}$  波数段的 C-H 伸缩振动吸收峰的强度先升高后降低，并在负偏压为 200V 时达到最大；薄膜的摩擦系数而是先降低再升高，在负偏压为 200V 时达到最小。

#### 参考文献：

- [1] 王金刚, 马国佳, 邓新绿, 等. 微波 ECR 等离子体源离子注入法制备 DLC 薄膜 [J]. 真空科学与技术, 2003, 23(6): 429-431
- [2] Robertson J 2002 *Mater. Sci. Eng.* R37 129
- [3] Mei X X, Xu J, Ma T C 2002 *Acta Phys. Sin.* 51 1875 (in Chinese) [梅显秀、徐军、马腾才 2002 物理学报 51 1875]
- [4] Yang W B, Wang j L, Zhang GL *et al* 2003 *Chin. Phys.* 12 1257
- [5] Guo D, Cai k, Li L T *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* 50 2413 (in Chinese) [郭栋、蔡锴、李龙士等 2001 物理学报 50 2413]
- [6] Liang F, Yan XJ 1999 *Acta Phys. Sin.* 48 1095 (In Chinese) [梁风、严学谨 1999 物理学报 48 1095]
- [7] Li H X, Xu T, Chen J M *et al* 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 3183
- [8] Yang W B, Fan S H, Liu C Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* 52 140 (in Chinese) [杨武保、范松华、刘赤子等 2003 物理学报 52 140]
- [9] Racine B, Benlahsen M, Zellama K *et al* 2001 *Diamond Relat. Mater.* 10 200
- [10] Grill A, Patel V. Hard carbon coating with low optical absorption. *Appl Phys Lett*, 1992; 60:2089
- [11] Dischler B, Bubenzer A, Koidl P. Hard carbon coating with low optical absorption. *Appl Phys Lett*, 1983; 42 : 636
- [12] 汪浩. 电化学沉积法制备类金刚石薄膜相关问题的研究 [D]. 北京理工大学. 1997.
- [13] Cheng Y H, Wu Y P, Chen J G, *et al* On the deposition mechanism of  $\alpha$ -C: H films by plasma

- enhanced chemical vapor deposition [J]. *Surf Coat Technol*, 2000,135:27-33
- [14] 李红轩, 徐洮, 陈建敏等. 射频功率对类金刚石薄膜结构和性能的影响[J]. 物理学报. 2005. 54(4): 1885-1888.

www.cnki.net  
www.spm.com.cn