

星形微波等离子体化学气相沉积装置上 类金刚石薄膜的制备

熊礼威¹, 崔晓慧¹, 汪建华¹, 翁 俊¹, 龚国华¹, 张 林²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 广东生之源数码电子股份有限公司, 广东 佛山 528234)

摘 要:以甲烷、氢气和氧气为反应气体, 分别在镜面抛光的单晶硅片和石英玻璃基片上制备了类金刚石薄膜, 并用扫描电子显微镜、激光拉曼光谱和傅立叶红外透射光谱仪等测试方法对薄膜的表面形貌、质量和光学性能进行了表征; 通过对类金刚石(DLC)薄膜制备过程中碳源浓度、基片温度等参数的研究, 掌握了工艺参数对薄膜性能的影响规律, 并在此基础上成功地对薄膜的沉积工艺进行了优化. 结果表明, 当反应气体中的流量配比为甲烷: 氢气: 氧气=10: 100: 1, 腔体压力和基片温度分别为 0.5 kPa 和 400 ℃, 制备出的 DLC 薄膜表面光滑平整, 薄膜中的纳米金刚石特征峰明显, 在石英玻璃上沉积的 DLC 薄膜在 3 000~4 000 cm⁻¹ 波数区间透光率超过 80%, 达到了光学应用要求.

关键词:类金刚石薄膜; 石英玻璃; 红外透光率

中图分类号: TQ174.1+5

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.11.012

0 引 言

类金刚石(DLC)薄膜的许多性能的优异性可与金刚石比肩, 如硬度高、摩擦系数小、化学稳定性良好、电阻率较高、红外和微波频段的透过性优异、光学折射率也比较高等, 使之在机械、电子、光学、声学、计算机等很多领域的应用前景都很好^[1-4]. DLC 薄膜的制备方法主要分为电化学法^[5-6]、物理气相沉积(PVD)法^[7-9]和化学气相沉积(CVD)法^[10-12]三大类, 其中 CVD 法制备 DLC 薄膜具有沉积速率高、不需要高真空等优势. 但由于 CVD 方法所使用的设备相对较为复杂, 在批量化生产中的优势体现受到限制, 所以物理气相沉积法成为了目前工业化生产 DLC 薄膜使用得更多的方法. 因此, 如何获得大体积的等离子体来实现 DLC 薄膜的批量化 CVD 沉积也是当前 DLC 工业领域亟待解决的问题之一.

本文提出了一种新型的微波等离子体化学气相沉积装置, 该装置的特点是: 反应腔体大, 等离子体区域大, 无污染, 能一次沉积多片大面积 DLC 薄膜, 能较好地实现 DLC 薄膜的大批量生产. 在该装置上进行了类金刚石薄膜的沉积研究, 通过

对 DLC 薄膜生长工艺进行系统研究, 对类金刚石薄膜在该装置上的沉积工艺进行了优化, 并采用该优化后的工艺制备得到了表面光滑平整、质量符合光学应用要求的类金刚石薄膜.

1 实验方法

本文所用的新型微波等离子体 CVD 装置的主体部分由正五边形的铜质谐振腔、微波源和石英管反应腔组成, 10 个微波源在谐振腔的 5 个边上排列为两组(如图 1 所示). 其整体外观为正五边形, 因此又被称为星形 MPCVD 装置.

工作过程中微波由微波源输入铜质谐振腔, 激发石英管反应腔体内真空环境下的反应气体产生等离子体放电, 从而在基片上沉积类金刚石薄膜. 该装置谐振腔的尺寸和微波源的位置通过电磁场计算进行确定, 使得石英管反应腔处在较高的电磁场分布区域之内, 有利于微波能的充分利用. 石英管反应腔直径为 10 cm, 长度为 1 m, 在薄膜的制备过程中, 整个腔体内都发生等离子体放电, 得到均匀分布的等离子体放电区域, 因此能够实现类金刚石薄膜的一次多片沉积.

在反应过程中选择高纯度的氢气、氧气和甲

收稿日期: 2013-09-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 11175137); 湖北省教育厅科学技术研究项目(No. Q20121501); 武汉工程大学科学研究基金(No. 11111051)

作者简介: 熊礼威(1983-), 男, 湖北仙桃人, 博士, 硕士研究生导师. 研究方向: 低温等离子体技术及新型功能材料制备.

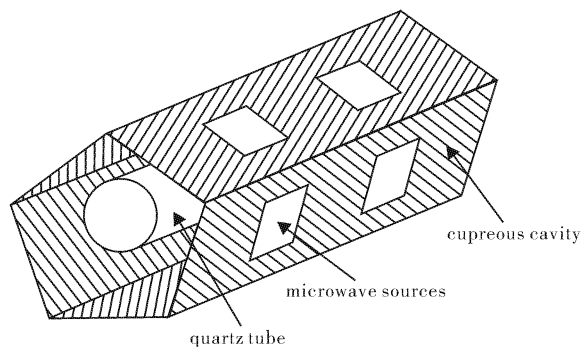


图 1 星形微波等离子体 CVD 装置主体部分结构图

Fig. 1 Solid figure of the Star-Shape MPECVD equipment

烷作为反应气体进行类金刚石薄膜的沉积实验,基片材料选用(100)取向的 p 型单晶硅片和经过镜面抛光的石英玻璃片,在薄膜沉积参数的研究过程中选用的硅片尺寸均为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,采用优化后的工艺沉积类金刚石薄膜的过程中选用硅片尺寸为直径 50 mm ,厚度 1 mm ;石英玻璃片的尺寸为 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$,厚度 2 mm .在进行类金刚石薄膜的沉积之前,对两种基片进行了不同的预处理.硅片的预处理工艺为:首先用 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏研磨基片的待沉积表面 5 min ,研磨后将基片放入丙酮溶液中进行超声处理 5 min ,然后用去离子水清洗后烘干.石英玻璃片则用含有纳米级金刚石粉的丙酮悬浊液进行超声研磨处理 10 min ,然后用去离子水清洗后烘干.预处理完成后,将基片放置在特殊的石英基片架上竖直放入石英管反应腔进行类金刚石薄膜的沉积.在本文的研究过程中,每个微波源的输出功率都控制在 100 W ,氢气和氧气的流量分别固定在 $100\text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $1\text{ cm}^3/\text{min}$,以保证在相同的功率条件下进行比较分析.

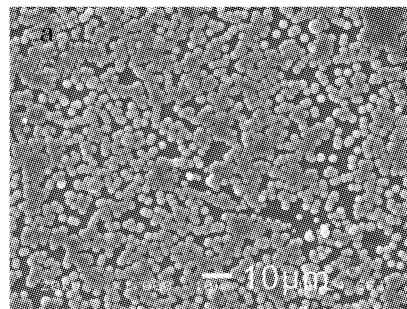
薄膜生长过程中基片的温度通过 UT323C 型红外测温仪进行测量;采用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜对薄膜的表面形貌和膜厚进行表征;Renishaw RM-1000 型激光拉曼光谱仪用于检测薄膜的质量;为了对最终沉积在石英表面的类金刚石薄膜的光学性能进行表征,选用 Impact420 型傅立叶红外透射光谱仪对沉积薄膜后的石英玻璃样品进行透光性能测试.选择的波数范围为 $4\text{ }000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,主要比较沉积薄膜前后石英玻璃样品的透光性能,从而得出该薄膜的透光性能.

2 结果与讨论

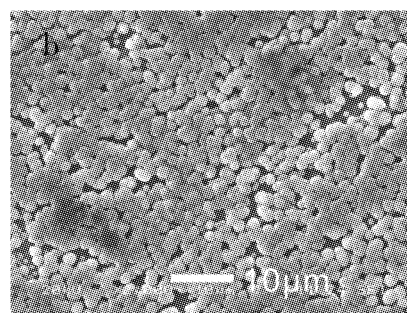
2.1 碳源浓度对 DLC 薄膜生长的影响

在不同的甲烷浓度下进行了 DLC 薄膜的沉积实验,实验过程中选用的基片温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$.图

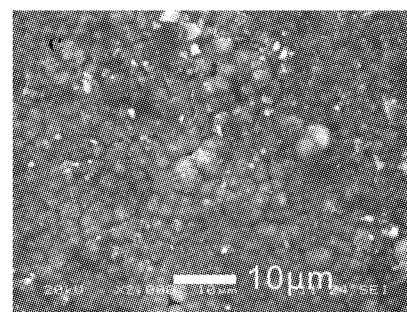
2 给出了甲烷流量分别为 5 、 10 和 $15\text{ cm}^3/\text{min}$ 时在硅片上沉积 1 h 得到的类金刚石薄膜的表面形貌,从图中可以看出,随着甲烷浓度的增加,相同条件下得到的类金刚石薄膜的致密度逐渐增加.当甲烷流量为 $15\text{ cm}^3/\text{min}$ 时,沉积 1 h 即得到连续的薄膜,膜厚约为 $1.8\text{ }\mu\text{m}$.但在该条件下得到



(a) $5\text{ cm}^3/\text{min}$



(b) $10\text{ cm}^3/\text{min}$



(c) $15\text{ cm}^3/\text{min}$

图 2 甲烷流量沉积的 DLC 膜的表面形貌

Fig. 2 SEM spectra of DLC films deposited by different methane flux

的薄膜的强度很低,这是因为类金刚石薄膜的生长过程主要是氢气和氧气对甲烷的离解过程,当等离子体中甲烷浓度过高时,氢气和氧气难以充分离解其中的甲烷,未被充分离解的甲烷以大分子的形式形成薄膜,这些大分子之间结合脆弱,其中的 sp^2 碳含量过高,影响薄膜的质量.从上述研究结果可以看出,甲烷流量在 $10\text{ cm}^3/\text{min}$ 时较易于更快地得到质量较好的 DLC 薄膜.

2.2 基片温度对 DLC 薄膜生长的影响

沉积过程中基片的温度主要受微波输出功率和反应气压的影响,在微波输出功率一定的情况

下,通过改变腔体中的反应气压,可以对基片的温度进行调节.本实验在甲烷流量为 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 的条件下,对基片温度为 500 、 450 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜的生长情况进行了研究,沉积时间为 1 h .

图 3 给出了基片温度为 500 、 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生长得到的类金刚石薄膜的表面形貌,其中基片温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜的形貌与图 2b 一致.从图中可以看出,基片温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,类金刚石薄膜的生长速度很快,在 1 h 的沉积时间内即可覆盖整个硅片表面,膜厚在 $1.6 \text{ }\mu\text{m}$ 左右,但该 DLC 薄膜表面较黑,其中的 sp^2 结构的碳含量很高,导致薄膜的强度等力学性能很差.在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 的基片温度下生长得到的 DLC 薄膜 sp^2 结构的碳含量也比较高,而在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的 DLC 薄膜为灰黑色,其中的 sp^2 碳含量明显低于前面两种温度下得到的 DLC 薄膜,并且在该温度下 DLC 薄膜的生长速度也较快,生长速率约为 $1.4 \text{ }\mu\text{m}/\text{h}$.

sp^2 碳含量过高的原因可以用原子氢择优腐蚀模型进行解释^[13]:温度相对过高时($500 \text{ }^\circ\text{C}$),氢气和氧气的离解能力增强,可以将反应气体中的甲烷离解为单质形式的碳,单质碳以石墨和金刚石的形式存在.如果温度高于 $750 \text{ }^\circ\text{C}$,等离子体中的原子氢对石墨的刻蚀速率远高于对金刚石的刻蚀速率,从而得到金刚石;而当温度低于 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时则刚好相反,最终得到的单质碳主要是石墨,因此在本实验条件下单质碳只能以 sp^2 结构的石墨形式存在,从而导致薄膜中石墨含量较高,影响薄膜的性能.而温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,原子氢和氧等离子体难以将甲烷完全离解为单质碳,被离解的甲烷以 sp^2 和 sp^3 结构的碳氢基团形式形成类金刚石薄膜.由此可见,当沉积温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜即能以较快的速率进行沉积,又能保证薄膜中 sp^2 碳的含量不会过高,此时反应腔体的压力为 0.5 kPa .

2.3 优化条件后 DLC 薄膜的沉积

在上述实验研究的基础上对类金刚石薄膜的沉积工艺进行了优化,优化后的沉积工艺见表 1.

在该优化条件下进行了 DLC 薄膜的沉积,图 4 为在圆硅片和石英玻璃片上沉积得到的 DLC 薄膜的 SEM 图片,从图中可以看出,在硅片上得到的 DLC 薄膜表面光滑平整,薄膜与硅片附着良好;在石英玻璃上沉积得到的 DLC 膜表面平整,在可见光区域基本透明,由于薄膜在石英玻璃上的沉积速率低于硅片,在 1.5 h 的沉积时间内石英玻璃表面还有极少数区域没有被薄膜覆盖,但通过延长沉积时间可以在石英玻璃表面得到连续完整的薄膜,通过测量薄膜的断面发现,硅片上沉积

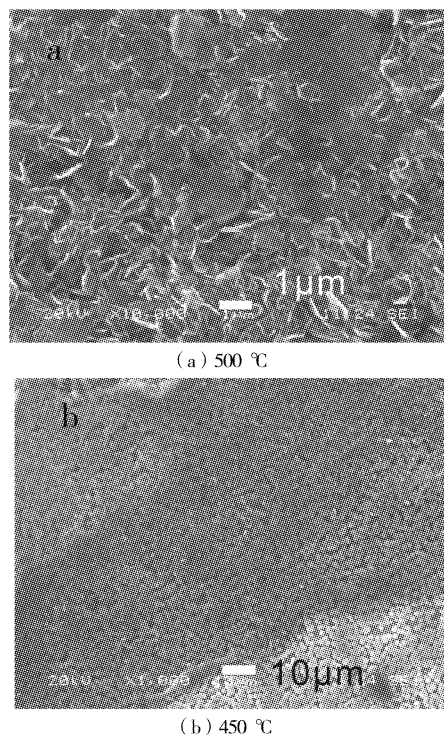


图 3 不同基片温度下沉积的 DLC 膜

Fig. 3 SEM spectra of DLC films deposited under different substrate temperature
的膜厚为 $2.0 \text{ }\mu\text{m}$,石英玻璃上的膜厚为 $1.8 \text{ }\mu\text{m}$.

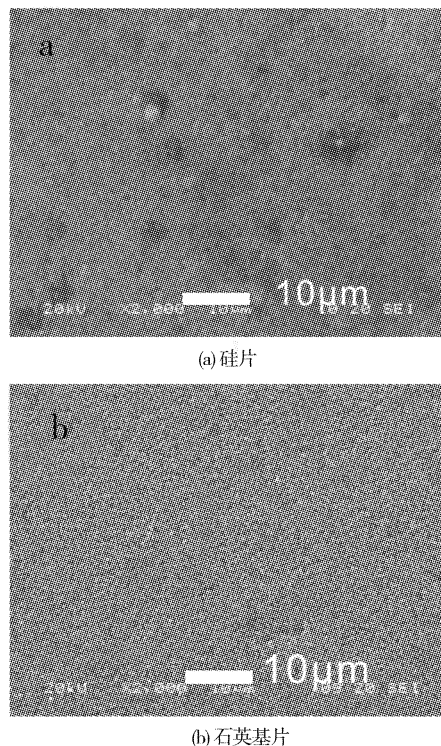


图 4 优化工艺后在硅片和石英基片上制备的 DLC 薄膜

Fig. 4 DLC films deposited on silicon and quartz substrate by the optimized technique

图 5 给出了上述两种 DLC 薄膜的激光 Raman 光谱图,在两张图中都有明显的类金刚石

表 1 优化后类金刚石薄膜的沉积工艺

Table 1 The optimized deposition parameters of DLC films

参数	数值	参数	数值	参数	数值
氢气流量	100 cm ³ /min	甲烷流量	10 cm ³ /min	反应气压	0.5 kPa
氧气流量	1 cm ³ /min	基片温度	400 ℃	沉积时间	1.5 h

的 D 峰(1 360 cm⁻¹)和 G 峰(1 550 cm⁻¹),证明得到的薄膜均为 DLC 薄膜.此外,两条拉曼曲线在 1 190 cm⁻¹处均有一明显的吸收峰,经查阅文献发现该峰为 sp² 碳和 sp³ 碳混合作用的结果^[14].需要指出的是,石英基片上得到的薄膜的 Raman 谱图中,480 cm⁻¹附近的峰为石英基底的特征吸收峰,不影响其他峰的判定.从两张图的比较还可以发现,在石英基片上得到的 DLC 薄膜的 D 峰相对强度更高,这说明在石英上得到的薄膜质量明显优于硅片上得到的薄膜,即该条件更适合 DLC 薄膜在石英基片上生长.

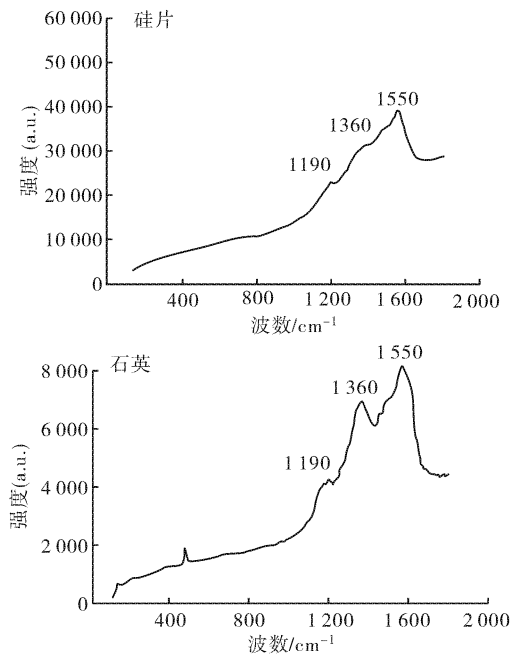


图 5 硅片和石英基片上制备的 DLC 薄膜的 Raman 光谱图

Fig. 5 Raman spectrogram of DLC films deposited on silicon and quartz substrates

采用傅立叶红外光谱仪对沉积类金刚石薄膜前后石英玻璃的透光性能进行了表征,图 6 为沉积薄膜前后石英玻璃在 4 000 cm⁻¹到 500 cm⁻¹波数范围内的透光性能比较.从图中可以看出,沉积 DLC 薄膜后石英玻璃整体的透光性能有所降低,但降低后其透光性能仍然较高,以 4 000 cm⁻¹处的透过性能为例,石英标准样的透过率为 92%,沉积 DLC 薄膜后透过率变为 84%左右,这样的透过性能仍然能够达到基本的光学应用要求.因此可以看出,采用该工艺在星形 MPECVD 装置上得到

的 DLC 薄膜光学性能良好,能够沉积在各种石英窗口表面作为该窗口的保护涂层.此外,由于该装置独特的等离子体放电腔体结构,能够一次性地在多片石英玻璃表面沉积 DLC 薄膜,可以实现类金刚石薄膜保护涂层的大批量生产.

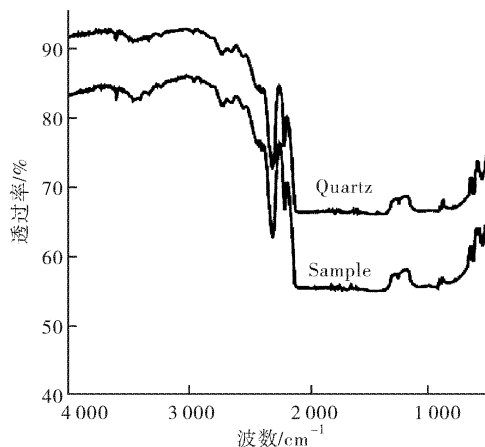


图 6 沉积 DLC 薄膜前后石英玻璃的光学透过性能

Fig. 6 Transparence of the Quartz/DLC and Quartz

3 结 语

本文提出了一种新型 MPECVD 装置,并在该装置上进行了类金刚石薄膜的沉积工艺研究,通过对碳源浓度、基片温度等影响因素的系统研究,对类金刚石薄膜的生长工艺进行了优化.研究表明,反应气体流量为 CH₄ : H₂ : O₂ = 10 : 100 : 1,基片温度为 400 ℃,反应腔体压力为 0.5 kPa 时,沉积类金刚石薄膜的条件比较适合.在该工艺条件下,成功地在硅片和石英玻璃片上制备了表面光滑平整、质量良好的类金刚石薄膜,此外,在石英玻璃片上生长的类金刚石薄膜的光学特性良好,达到了光学应用的要求,可以作为光学保护层沉积在各种石英玻璃表面.由此可知,在该星形 MPECVD 装置上可以制备出质量良好的类金刚石薄膜,鉴于该装置独特的大反应腔体和均匀的等离子体放电,可以在该装置上进行类金刚石薄膜的一次多片沉积,因此该装置在类金刚石薄膜的产业化方面具有很好的应用前景.

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅、武汉工程大学对本研究的支持和资助,同时也

对张宝林等老师在样品检测方面提供的帮助表示感谢。

参考文献:

- [1] Cruz R, Rao J, Rose T, et al. DLC-ceramic multi-layers for automotive applications[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006,15(11/12):2055-2060.
- [2] Sedláček M, Podgornik B, Vizintin J, et al. Tribological properties of DLC coatings and comparison with test results: Development of a database[J]. *Materials Characterization*, 2008,59(2):151-161.
- [3] Klaffke D, Santner E, Spaltmann D, et al. Influences on the tribological behaviour of slip-rolling DLC-coatings[J]. *Wear*, 2005,259(1-6):752-758.
- [4] 黄丽娜,江河清,张治军,等. 乙腈中电化学法制备类金刚石薄膜[J]. *化学研究*, 2004,15(3):9-11.
HUANG Li-na, JIANG He-qing, ZHANG Zhi-jun, et al. Preparation of diamond-like carbon films from acetonitrile with electrochemical method[J]. *Chemical Research*, 2004, 15(3):9-11. (in Chinese)
- [5] Pandey B, Pal P P, Bera S, et al. Effect of nickel incorporation on microstructural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon (DLC) thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261(15): 789-799.
- [6] Ikeyama M, Miyagawa S, Miyagawa Y, et al. DLC coatings on inner walls of PET bottles by a simplified PBII technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(19/20):8112-8115.
- [7] WANG Hong-mei, ZHANG Wei, YU He-long, et al. Tribological properties of DLC films prepared by magnetron sputtering[J]. *Physics Procedia*, 2011, 18: 274-278.
- [8] MA Guo-jia, LIN Guoqiang, SUN Gang, et al. Characteristics of DLC containing Ti and Zr films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Physics Procedia*, 2011,18:9-15.
- [9] Liechtenstein V Kh, Ivkova T M, Olshanski E D, et al. Preparation and investigation of ultra-thin diamond-like carbon (DLC) foils reinforced with colloid[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2006,561(1):120-123.
- [10] Takahiro Nakahigashi, Yoshikazu Tanaka, Koji Miyake, et al. Properties of flexible DLC film deposited by amplitude-modulated RF P-CVD[J]. *Tribology International*, 2004,37(11/12):907-912.
- [11] Mukhtar H Ahmed, John A Byrne, James McLaughlin. Evaluation of glycine adsorption on diamond like carbon (DLC) and fluorinated DLC deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD)[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012,209(25):8-14.
- [12] WANG Mei, ZHAO Ying, XU Ruizhen, et al. Direct formation of amine functionality on DLC films and surface cyto-compatibility[J]. *Diamond and Related Materials*, 2013,38:28-31.
- [13] Onoprienko A A, Yanchuk I B. Effects of Deposition Conditions on Carbon-Film Resistivity and Microstructure[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2005,44(9/10):499-504.
- [14] LI Xin, TANG Zhen-an, DENG Xin-lu, et al. Preparation and characterization of DLC films by twinned ECR microwave plasma enhanced CVD for microelectromechanical systems (MEMS) applications[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2004,19(2):44-47.

Diamond-like carbon films deposited on star-shape microwave plasma enhanced chemical vapor deposition equipment

XIONG Li-wei¹, CUI Xiao-hui¹, WANG Jian-hua¹, WENG Jun¹, GONG Guo-hua¹, ZHANG Lin²

(1. Hubei Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Guangdong Health Digital Electronics Co., Ltd., Foshan 528234 China)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on the star-shape microwave plasma enhanced chemical vapor deposition equipment. By using methane, hydrogen and oxygen as the reactive gases, DLC films were deposited on mirror-polished monocrystalline silicon and quartz glass substrates. Scanning electron microscope, raman spectroscopy and fourier transform infrared spectrometer were used to detect the surface morphology, quality and the optical properties of DLC films. The parameters during the deposition process such as the methane concentration and the substrate temperature were systematically studied. Results show that the smoother surface and the more obvious nanodiamond characteristic peak of DLC films are obtained when the flow rate ratio of the reactant gas is methane : hydrogen : oxygen = 10 : 100 : 1, and the chamber pressure and temperature of the substrate are respectively 0.5 kPa and 400 °C. Transmittance of DLC films in the wave range of 3 000 cm⁻¹ to 4 000 cm⁻¹ deposited on quartz glass is more than 80%, which is adaptive for the optic application.

Key words: diamond-like carbon film; quartz glass; infrared transmittance

本文编辑: 龚晓宁