

文章编号:1003-7837(2006)03-0188-04

# RF-PCVD 低温沉积无色透明类金刚石保护膜的工艺研究

朱霞高, 侯惠君, 林松盛, 袁镇海, 戴达煌

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

**摘要:**采用磁约束增强射频辉光放电等离子体辅助化学气相沉积法(RF-PCVD)低温沉积出无色透明的类金刚石保护膜(DLC),主要研究了炉压 $P_0$ 、射频功率 $P_1$ 、自生负偏压 $U_z$ 、磁感应强度 $B$ 、电极间距 $d$ 、反应气体、镀膜时间 $t$ 等工艺参数对成膜的影响。试验结果表明,外加磁场 $B$ 制约了带电粒子逸出电极空间,提高了反应气体的离化率及等离子体浓度和活性,并使非独立变量 $P_1$ 和 $U_z$ 成为独立变量,有利于工艺调节。当极间距大时,需适当提高 $P_1$ 、 $U_z$ 和C-H流量才可得到无色、较硬的DLC膜。在比功率密度大于 $0.009\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 、C-H浓度即体积分数 $0.9\%\sim 1.4\%$ 及膜厚小于 $90\text{ nm}$ 的条件下,可沉积出无色透明、硬度较高的DLC膜。

**关键词:**射频辉光放电等离子体辅助化学气相沉积;类金刚石膜;比功率密度;磁感应强度

**中图分类号:**O484.1

**文献标识码:**A

人工合成金刚石和类金刚石(DLC)薄膜是近20多年来材料科学研究的前沿和热点。类金刚石薄膜作为抗磨损保护膜具有广阔的应用领域。表业制造商很早就提出在手表玻璃面镀一层成本低的无色透明的保护膜以防划花的设想。以往研究的 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 无色透明膜,要么硬度不够高,要么沉积温度比较高,不是理想的无色透明保护膜系。1971年,C. Weissmantel等人用离子束沉积法(IBD)在室温下沉积出透明的硬度高于玻璃的DLC膜<sup>[1]</sup>。1991年,日本精工表业提出了采用DLC膜作为手表玻璃面透明保护膜的设想,但一直未见成功的报道。本文采用射频辉光放电等离子体辅助化学气相沉积(RF-PCVD)法在玻璃基片上低温沉积出无色透明的优质类金刚石(DLC)保护膜。

## 1 试验方法

采用自行研制的磁约束增强射频辉光放电等离子体辅助化学气相沉积设备进行无色透明类金刚石

膜的沉积工艺试验。极间距为 $50\text{ mm}$ 或 $100\text{ mm}$ ,电极为 $200\text{ mm}\times 280\text{ mm}$ ,采用 $13.56\text{ MHz}$ 射频电源供电,外加可调的直流磁场以提高等离子体活性,磁感应强度为 $0\sim 200\text{ Gs}$ 。试验本底真空度为 $1.5\text{ Pa}$ ,采用工业级丙烷-丁烷混合液化气作碳源(丙烷与丁烷的体积比为 $3:7$ ,用C-H表示),高纯氢( $99.999\%$ )作反应气体,高纯氩( $99.999\%$ )作辅助气体,沉积温度低于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。试样为医用载玻片、手表玻璃和手机视窗玻璃,将试样经严格清洁处理后装入真空室。

## 2 结果分析与讨论

在RF-PCVD工艺中影响成膜的参数很多,可变参数包括反应室工作压力(简称炉压) $P_0$ 、射频功率 $P_1$ 、自生负偏压 $U_z$ 、电极间距 $d$ 、电极面积 $S$ (本试验中 $S=560\text{ cm}^2$ )、阳极与阴极面积比、反应气体的种类、气体的总流量、反应气体的流量和比例、基片温度、镀膜时间 $t$ 及外加磁感应强度 $B$ 。为了解各参数对

收稿日期:2006-07-13

作者简介:朱霞高(1974-),女,山东日照人,工程师,硕士。

成膜的影响,确定最优工艺参数,进行了一系列试验.

2.1  $P_0, P_f$  及  $U_z$  与成膜的关系

当固定电极间距、电极面积、阳极与阴极面积比及反应气体的流量等参数,取  $B = 0$  时,对  $P_0, P_f, U_z$  与成膜的关系进行试验,试验结果列于表 1.

由表 1 可知:(1)炉压  $P_0$  和射频功率  $P_f$  均影响成膜质量. 现引入比功率密度  $\rho = P_f / (S \cdot P_0)$  来进一步说明成膜的能量条件. 1 号和 4 号试验的  $\rho$  水平相同,沉积的膜为有色膜;3 号和 5 号试验的  $\rho$  达

0.009 以上,沉积的膜为无色硬膜;2 号试验中  $\rho$  值太低,不成膜. 当比功率密度低时,电场供给反应气体粒子的平均能量不足以打开 C-H 键,或让 C 键合理重组时,不能成膜或者膜层有色. 而出现茶色膜的原因要从影响膜层结构的诸多因素分析,能量条件只是其一.(2)当  $P_0$  不变时, $U_z$  随着  $P_f$  升高而升高.  $P_f$  和  $U_z$  过低,不利于膜的致密化; $P_f$  和  $U_z$  过高,会损伤膜层,膜层硬度反而降低. 所以, $P_f$  和  $U_z$  只有在合适的范围内才能制得无色硬膜.

表 1  $P_0, P_f, U_z$  与成膜关系的试验结果

Table 1 Relations between  $P_0, P_f, U_z$  and film quality

序号	$P_0/\text{Pa}$	$P_f/\text{W}$	$U_z/\text{V}$	$\rho/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1})$	颜色	硬度(Hv)
1	25	70	85	0.005	浅茶色	965
2	50	70	25	0.0026	不成膜	725
3	25	140	175	0.0101	无色	906
4	50	140	55	0.005	浅茶色	910
5	50	250	93	0.009	无色	949
6	25	250	315	0.018	无色	842

2.2 磁感应强度  $B$  的影响

为提高等离子体的活性,在有限的电极面积内获得较高的等离子体浓度和能量,在反应室的上下端分别设置了两个电磁线圈,以产生可调直流磁场,来约束两平行板电极间横向逃逸的电子和带电粒子,让它们在电极间作螺旋运动. 真空室中心点附近的最大磁感应强度为 200Gs,在平行板电容耦合电场空间内部,磁感应强度  $B$  与电场(交变) $E$  平行,大多数电子和带电粒子的飞行方向与  $B$  平行,磁场对其运动不起作用,但磁场  $B$  对横向飞行的电子和带

电子的平均自由程  $\lambda_e = 4\sqrt{2}\lambda_g$ , 其中  $\lambda_g$  为气体自由程. 氢气的自由程:  $\lambda_{H_2} = 4.13 \times 10^{-5} T/P$ , 其中  $T$  为绝对温度(K),  $P$  为环境压力(Pa),  $\lambda$  为自由程(m).

在磁约束 RF-PCVD 中的等离子体属冷等离子体,低温沉积时气体温度设为 350K,取炉压为 20Pa,则有:

$$\lambda_{H_2(350K, 20Pa)} = 4.13 \times 10^{-5} \times 350/20 = 7.255 \times 10^{-4} \text{m}, \text{电子自由程 } \lambda_e = 4\sqrt{2} \cdot \lambda_{H_2} = 4.08 \text{mm}.$$

反应室内的气体是  $H_2, Ar$  与碳烷气的混合气体,其自由程会更短,由于电子的自由程也更短. 电子在一个半径 1cm 螺旋运行弧线中已发生多次碰撞,所以,利用磁场可以增大碰撞几率和约束电子向外逃逸,提高反应气体的离化率,最终提高等离子体的活性. 试验表明,磁场  $B$  的引入对主要工艺参数——非独立变量射频功率  $P_f$  和自生负偏压  $U_z$  产生影响,使之成为独立变量.

取  $P_0 = 20\text{Pa}, d = 50\text{mm}, U_z = 100\text{V}, Ar, H_2$  和 C-H 的流量分别为 111, 35, 7  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 测得  $P_f$  与  $B$  的关系如图 2 所示. 取  $P_0 = 20\text{Pa}, d = 50\text{mm}, P_f = 300\text{W}, Ar, H_2$  和 C-H 的流量分别为 91, 40, 11.5  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 测得  $U_z$  与  $B$  的关系如图 3 所示.

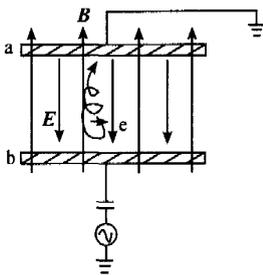


图 1 在电极间横向飞行电子的运动

Fig. 1 Movement of transverse flying electron between electrodes

电粒子有约束作用,如图 1 所示. 在电极空间内部,横向飞行的电子在磁场  $B$  的方向受洛伦兹力作用,电子沿磁场  $B$  作螺旋运动.

图2表明,当 $U_z=100V$ 时,随着 $B$ 增大, $P_f$ 缓慢上升.由此可见,维持自偏压 $U_z$ 不变,可以通过提高 $B$ 来输入更高的射频功率 $P_f$ ,以供给反应气体粒子足够的能量来打开C-H键或使C键重组而得到无色透明膜.图3表明,当 $P_f=300W$ 时, $U_z$ 随着 $B$ 增大而下降.由此可见,维持 $P_f$ 不变,可以通过提高 $B$ 来降低自偏压 $U_z$ ,以免 $U_z$ 过高,损伤膜层. $P_f$ 与 $U_z$ 原来是非独立变量, $U_z$ 随着 $P_f$ 升高而升高,但由于 $B$ 的作用,使 $P_f$ 和 $U_z$ 成为独立变量,有利于工艺调节.

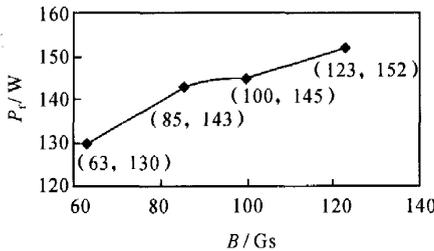


图2  $P_f$ 与 $B$ 关系曲线  
Fig. 2 Relation between  $P_f$  and  $B$

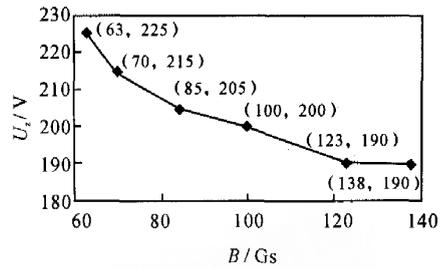


图3  $U_z$ 与 $B$ 关系曲线  
Fig. 3 Relation between  $U_z$  and  $B$

2.3 电极间距的影响

当 $P_0=20Pa$ ,  $B=100Gs$ ,  $t=30min$ ,  $d$ 分别为50, 100mm时,进行 $P_f, U_z, C-H$ 流量与成膜质量关系的试验,试验结果分别列于表2和表3.

由表2和表3可知:(1)当 $d=50mm$ 或 $d=100mm$ 时,合理调整 $P_f$ 和 $U_z$ 都可以得到无色的较硬的DLC膜;(2)极间距大时,需适当提高 $P_f, U_z$ 和 $C-H$ 流量,才可获得无色较硬的DLC膜;(3)极间距大时,最佳比功率密度值相对稍高一些.极间距增大时需要提高 $P_f$ 和 $U_z$ ,可能是因为两电极极间空间

表2  $P_f, U_z$ 和 $C-H$ 流量与成膜质量的关系( $d=50mm$ )  
Table 2 Relation between  $P_f, U_z, C-H$  and film quality at  $d=50mm$

序号	$P_f/W$	$U_z/V$	$\rho/(W \cdot cm^{-2} \cdot Pa^{-1})$	$C-H$ 流量/ $(cm^3 \cdot min^{-1})$	颜色	硬度(Hv)
7	250	150	0.0223	8	无色	930
8	200	130	0.0178	8	无色	935
9	150	110	0.0134	8	无色	901

表3  $P_f, U_z$ 和 $C-H$ 流量与成膜质量的关系( $d=100mm$ )  
Table 3 Relation between  $P_f, U_z, C-H$  and film quality at  $d=100mm$

序号	$P_f/W$	$U_z/V$	$\rho/(W \cdot cm^{-2} \cdot Pa^{-1})$	$C-H$ 流量/ $(cm^3 \cdot min^{-1})$	颜色	硬度(Hv)
10	300	175	0.0268	11	无色	935
11	250	160	0.0223	11	无色	945
12	200	145	0.0178	11	无色	901

增大,容纳的气体粒子数增多,需提供更多的能量才能使反应气体分解和离化.提高 $C-H$ 的流量,可能与气流模型有关.由于 $C-H$ 从上电极向下喷,两极间距增大会有更多的 $C-H$ 气到达下极板之前被真空泵抽走,因此,必须增加 $C-H$ 流量才能保证到达下极板的 $C-H$ 浓度.

2.4 反应气体比例的影响

用脱臭丙烷与丁烷的混合液化气作碳源,高纯

$H_2$ 作反应气体,高纯氩作辅助气体,对不同比例的 $Ar$ 和 $H_2$ 进行试验.大量试验数据表明:氢含量高时较易得到无色膜.在 $Ar$ 和 $H_2$ 流量比为(1~6):1时,可制备出硬度Hv 9~11的DLC膜.DLC膜的颜色和硬度对 $C-H$ 的浓度非常敏感,当在临界点 $C-H$ 浓度偏差0.1%时,沉积的DLC膜就会从无色转变成微茶色.沉积出无色透明DLC硬膜的合适 $C-H$ 浓度即体积分数为0.9%~1.4%.因此,为制备出

无色透明、硬度高的 DLC 膜,必须严格控制 C-H 流量。

### 2.5 镀膜时间对 DLC 膜颜色的影响

在  $P_0 = 20\text{Pa}$ ,  $B = 100\text{Gs}$ ,  $d = 50\text{mm}$ ,  $U_z = 100\text{V}$ ,  $P_f = 145\text{W}$ ,  $\rho = 0.013\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 及 Ar,

表 4 镀膜时间对成膜颜色影响的试验结果  
Table 4 Test results of effect of time on film color

序号	$t/\text{min}$	膜厚/nm	颜色	硬度(Hv)
13	30	60	无色	900
14	45	90	微茶色	960
15	50	100	浅茶色	965

$\text{H}_2$  和 C-H 的流量分别为  $111, 35, 8\text{cm}^3/\text{min}$  的条件下,进行镀膜时间对 DLC 膜颜色影响的试验,试验结果列于表 4。

由表 4 可知,随镀膜时间  $t$  延长,DLC 膜增厚,膜层从无色向微茶色再向浅茶色转变。这说明,可通过控制镀膜时间来控制膜层厚度,以获得无色透明膜。一般情况下,将膜厚控制在  $90\text{nm}$  以内,在可见光区波长范围内膜/基透光率大于  $90\%$ ,与未镀膜

试样相比,透光率的下降低于  $1\%$ 。

## 3 结 论

(1)外加磁场  $B$  制约了带电粒子从电极空间逃逸,提高了反应气体的离化率及等离子体浓度和活性,并使非独立变量  $P_f$  和  $U_z$  成为独立变量,有利于工艺调节。

(2)极间距大时,需适当提高  $P_f, U_z$  和 C-H 流量才可制得无色的较硬的 DLC 膜。

(3)在比功率密度大于  $0.009\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、C-H 浓度即体积分数  $0.9\% \sim 1.4\%$  及膜厚小于  $90\text{nm}$  的条件下,可沉积出无色透明、硬度较高的 DLC 膜。

### 参考文献:

- [1] WEISSMANTEL C, BEWILOGUA K, DIETRICH D, et al. Structure and properties of quasi-amorphous films prepared by ion beam techniques[J]. Thin Solid Films, 1980, 72(1):19-32.

## Study on the process parameters of colorless transparent diamond-like carbon (DLC) films deposited by RF-PCVD

ZHU Xia-gao, HOU Hui-jun, LIN Song-sheng, YUAN Zhen-hai, DAI Da-huang  
(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** In this paper, by introducing the external magnetic field to enhance the plasma density of the radio-frequency plasma chemical vapor deposition (RF-PCVD), colorless transparent hard Diamond-like Carbon films (DLC) were deposited on the glass substrate at low temperature ( $<150^\circ\text{C}$ ) successfully. We studied the relation of the film quality and the main process parameters of the RF-PCVD such as chamber pressure ( $P_0$ ), RF power ( $P_f$ ), self-bias ( $U_z$ ), magnetic field strength ( $B$ ), electrode distance ( $d$ ), reaction gases, deposition time ( $t$ ), etc. The results showed that the introduced magnetic field  $B$  restricted the charged particles from escaping from electrode space, so the ionization degree of the reaction gases, the plasma density and the plasma activity were increased. Nonindependent parameters  $P_f$  and  $U_z$  became independent at the function of magnetic field  $B$ , this was beneficial to the adjustment of deposition process parameters. In order to deposit colorless transparent hard DLC films,  $P_f, U_z$  and C-H must be increased if the electrode distance ( $d$ ) was added. Colorless transparent hard DLC films could be deposited if  $\rho$  was higher than  $0.009\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , the volume percent of the C-H was  $0.9\% \sim 1.4\%$  and the thickness of the DLC films was within  $90\text{nm}$ .

**Key words:** RF-PCVD; diamond-like carbon; specific power density; magnetic field