

文章编号:1673-9981(2019)02-0083-07

磁过滤电弧离子镀制备 DLC 薄膜 的表面形貌和成键状态^{*}

郭朝乾, 林松盛, 石倩, 韦春贝, 李洪, 汪唯, 代明江

广东省新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650



摘要:利用磁过滤电弧离子镀技术在单晶 Si 基体表面沉积了类金刚石薄膜, 研究了工作气压和偏压占空比对 DLC 薄膜表面形貌、沉积速率和成键情况的影响。通过扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌, 利用 Image pro-plus 图像处理软件统计薄膜表面大颗粒的面积和数量, 通过拉曼光谱仪测量类金刚石薄膜的成键状态, 结果表明, 随着工作气压从 0.1 Pa 升至 0.5 Pa, 薄膜表面大颗粒的总面积逐渐增加, 沉积速率下降, sp^3 键含量增加; 偏压占空比从 15% 提高至 75%, 表面大颗粒的总面积和数量均不断升高, 沉积速率下降, 薄膜中 sp^3 键含量先降后升; 占空比为 30% 时, 薄膜中 sp^3 键含量最低。

关键词:类金刚石薄膜; 磁过滤电弧离子镀; 大颗粒; 成键状态

中图分类号: TB43

文献标识码: A

类金刚石 (diamond-like carbon, DLC) 薄膜是一种既含有 sp^2 键又含有 sp^3 键的非晶碳膜, 通过改变薄膜内部碳元素的成键状态, 可实现对 DLC 薄膜的硬度、摩擦系数、磨损率、电阻率、导热率等性能的调控。该膜层具有广阔的应用前景^[1-2]。电弧离子镀技术是制备 DLC 薄膜的常用手段, 可以使薄膜具有很高的硬度^[3-5]。但镀膜过程中, 石墨靶表面产生的大颗粒沉积到薄膜表面, 会影响 DLC 薄膜的质量和性能^[3, 6-7]。如果在靶材和基体间增加一磁过滤弯管, 不带电或带负电的大颗粒沉积到弯管内壁上, 而带正电的碳离子在磁场的作用下通过弯管沉积到基体上, 从而起到改善薄膜质量的作用^[8-10]。本文利用磁过滤电弧离子镀技术制备 DLC 薄膜, 研究工作气压和基体偏压占空比对薄膜表面形貌、沉积速率和成键状态影响的规律, 为制备高质量的 DLC 薄膜提供参考。

1 试验部分

1.1 DLC 薄膜的制备

采用磁过滤电弧离子镀技术驱动石墨靶 (纯度 99.9%) 在 P(100) 型单晶硅基体表面沉积 DLC 薄膜。镀膜前, 将 Si 片放入丙酮和酒精中, 分别超声清洗 15 min。然后用普通氮气吹掉基体表面的酒精, 固定于真空室内。基体正对磁过滤弯管并围绕弯管中心轴旋转^[2]。真空室抽至 5×10^{-3} Pa, 通入氩气对 Si 片进行溅射清洗, 压强 2.0 Pa, 基体负偏压 1000 V, 占空比 30%, 频率 50 kHz, 溅射时间 10 min。沉积 DLC 薄膜时, 石墨靶电流 100 A, 基体负偏压 200 V, 频率 50 kHz, 镀膜时间 20 min, 试验中工作气压和占空比列于表 1。

收稿日期: 2019-03-25

^{*} 基金项目: 广东省自然科学基金 (2018A030313660); 广东省科技计划项目 (2017A070701027, 2014B070705007); 广东省科学院创新人才引进资助项目 (2018GDASCX-0948); 广东省科学院科技提升项目 (2017GDASCX-0111)

作者简介: 郭朝乾 (1990-), 男, 河北保定人, 工程师, 博士, 研究方向为表面工程。

表 1 磁过滤电弧离子镀制备 DLC 薄膜的气压和偏压占空比
Table 1 Work pressure and duty ratio of DLC films deposited by filtered arc ion plating

编号	气压/ Pa	占空比/%
1	0.1	30
2	0.3	
3	0.5	
4	0.1	15
5		30
6		45
7		60
8		75

1.2 测 试

通过扫描电子显微镜 (SEM, Inspect F50FEI, USA) 观察薄膜的表面和截面形貌, 利用 Image pro-plus(IPP) 软件统计薄膜表面大颗粒的占比 (大颗粒面积与图像面积的比) 和密度, 通过截面形貌获得薄膜的厚度. 利用拉曼光谱仪 (LabRAM HR 800, HORIBAJOBINYVON, France) 分析 DLC 薄膜的化学键状态, 激光器波长 532 nm, 进而比较薄膜中 sp³ 键的含量.

2 试验结果与讨论

2.1 工作气压对 DLC 薄膜形貌及成键状态的影响

不同工作气压下制备的 DLC 薄膜表面和截面形貌如图 1 所示. 从图 1(a~c) 薄膜表面可以观察到尺寸不一的大颗粒. 大颗粒的占比及密度随沉积气压变化的趋势如图 2 所示. 图 1 显示, 当沉积气压为 0.1 Pa 时, 薄膜表面大颗粒最少. 由图 1 和图 2 可知, 随沉积气压升高, 大颗粒占薄膜表面的总面积增加, 但颗粒密度 (数量) 先上升后下降. 说明沉积气压较高时, 大颗粒的尺寸较大. 由图 1 可知, 随着沉积气压从 0.1 Pa 升至 0.5 Pa, DLC 膜的厚度从 380 nm 降至 170 nm.

镀膜时, 石墨靶放电产生的离子、原子及大颗粒等经过弯曲的磁过滤弯管到达薄膜表面, 这些粒子在运动过程中存在大量的相互碰撞及与 Ar 原子或离子间的碰撞. 气压增加时, 碳的离子、原子及大颗粒被碰撞的几率增加, 平均自由程变短, 这些粒子到达薄膜表面的数量减少, 薄膜沉积速率降低, 厚度下降. 与大颗粒相比, 碳的离子或原子质量要小得多, 动能较低, 到达薄膜表面的难度增加, 数量更少. 因此, 随工作气压增加, 薄膜厚度下降, 表面大颗粒所

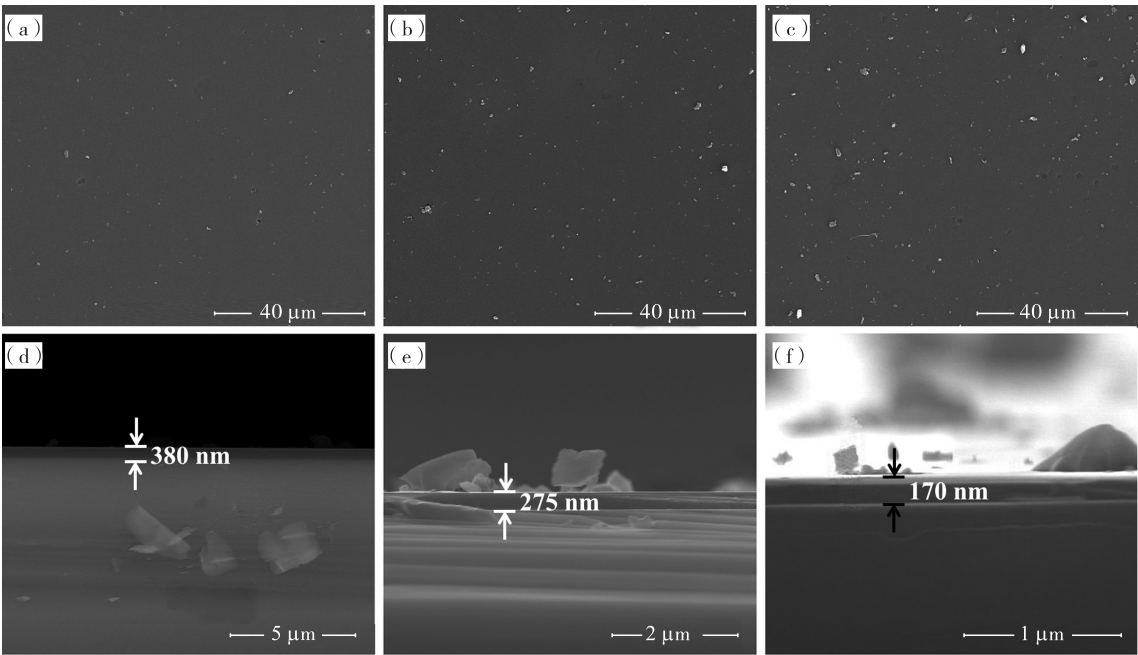


图 1 不同工作气压下 DLC 薄膜的表面(a~c)和截面形貌(d~f)

(a)(d)气压 0.1 Pa; (b)(e)气压 0.3 Pa; (c)(f)气压 0.5 Pa

万方数据

Surface and cross-sectional morphology of DLC films deposited under different work pressures

(a)(d) work pressure 0.1Pa; (b)(e) work pressure 0.3Pa; (c)(f) work pressure 0.5Pa

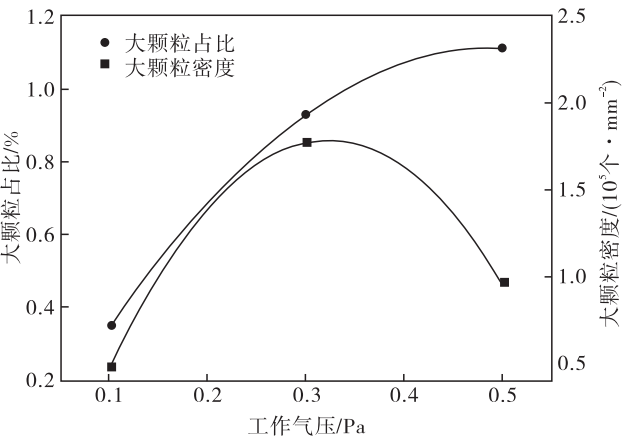


图 2 不同工作气压下 DLC 薄膜表面大颗粒的变化趋势
Fig. 2 The trend of large particles on the surface of DLC film deposited under different working pressures

占面积增加. 另一方面,带正电的碳离子在基体负偏压的作用下,以一定的动能沉积到薄膜表面;不

带电的碳原子或带负电的大颗粒在惯性作用下随机运动到薄膜表面. 沉积气压较低时,粒子间的碰撞几率较低. 在电场力的作用下,被基体负偏压吸引的正离子动能较大,对薄膜的轰击作用明显,将薄膜表面与薄膜结合较差的大颗粒清除,使薄膜表面大颗粒的总量下降.

不同沉积气压下制备的 DLC 薄膜的拉曼光谱分峰拟合后如图 3 所示. 由图 3 可知,在 1380 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 附近存在典型的 D 峰和 G 峰. G 峰是由碳环或碳链中 sp^2 原子对拉伸运动产生的;D 峰是由碳环中 sp^2 原子呼吸振动模式产生的,没有六角碳环也就没有 D 峰. 因此,可用拉曼谱中 D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G),来比较不同 DLC 薄膜中 sp^3 键的含量: I_D/I_G 值越小,说明 DLC 膜中 sp^2 键的含量越低, sp^3 键的含量越高^[11-12]. 此外,通过 G 峰的半高宽(FWHM_G)可以判断石墨无序的程度: FWHM_G 越大,薄膜无序程度增加^[13-14].

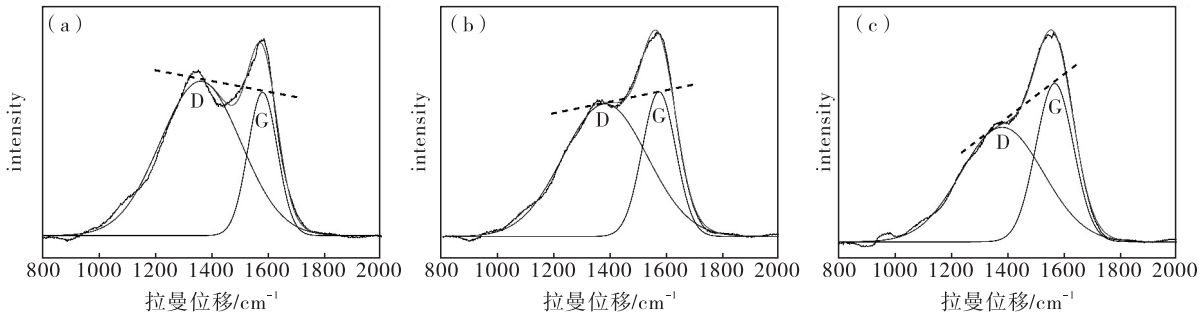


图 3 不同工作气压下 DLC 薄膜的 Raman 光谱
(a)气压 0.1 Pa;(b)气压 0.3 Pa;(c)气压 0.5 Pa
Fig. 3 Raman spectra of DLC films deposited under different working pressures
(a)work pressure 0.1 Pa;(b) work pressure 0.3 Pa;(c) work pressure 0.5 Pa

不同工作气压下 DLC 薄膜的 I_D/I_G 值和 G 峰半高宽如图 4 所示. 由图 4 可知,随着沉积气压增加,DLC 膜的 I_D/I_G 值逐渐下降,说明薄膜中 sp^3 键含量逐渐增加; FWHM_G 升高,说明 DLC 膜的无序度增加. 气压升高,碳离子向基体运动的过程中,与气体粒子的碰撞增加,到达薄膜表面的能量降低. 根据亚注入模型^[15-16],DLC 膜中 sp^3 键的含量与碳离子的能量有关:碳离子能量较低时,不能穿透薄膜表层原子而沉积在薄膜表面;当碳离子能量较高时,可穿透表层原子而进入薄膜的亚表层,引起局部原子密度、内应力升高,相邻原子间的化学键状态改变,产生更多的 sp^3 键. 但碳离子能量存在一阈值,超过这一阈值后,过高的能量产生“热峰效应”,对薄膜局

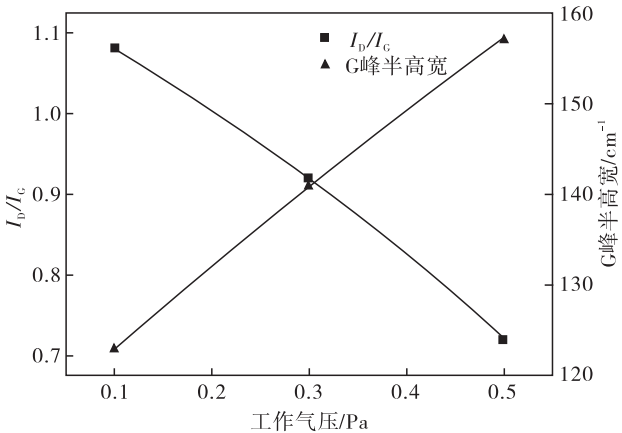


图 4 不同工作气压下 DLC 薄膜的 I_D/I_G 值和 G 峰半高宽
Fig. 4 I_D/I_G and G peak FWHM of DLC films deposited under different working pressures

部退火,会降低 DLC 膜中 sp^3 键的含量^[17]. 本试验中,在工作气压为 0.1~0.5 Pa,基体负偏压为 200 V 的沉积条件下,碳离子的能量可能处于较高的水平,超过了这一阈值. 因此,工作气压升高,碳离子能量下降时,DLC 膜中 sp^3 键含量升高.

2.2 偏压占空比对 DLC 薄膜形貌及成键状态的影响

图 5 为工作气压 0.1 Pa 时不同偏压占空比的 DLC 薄膜的表面形貌. 占空比对薄膜表面大颗粒的

占比及密度的影响,如图 6 所示. 由图 6 可知,随占空比增加,薄膜表面大颗粒的占比及密度均逐渐升高. 偏压占空比增加后,大颗粒被周围电子充电更加充分,所带负电荷增加,但在等离子体鞘层中运动时间延长,与正离子接触机会增多,表面的负电子减少,与基体间的电斥力下降^[18]. 因此,随占空比升高,到达薄膜表面的大颗粒数量增加.

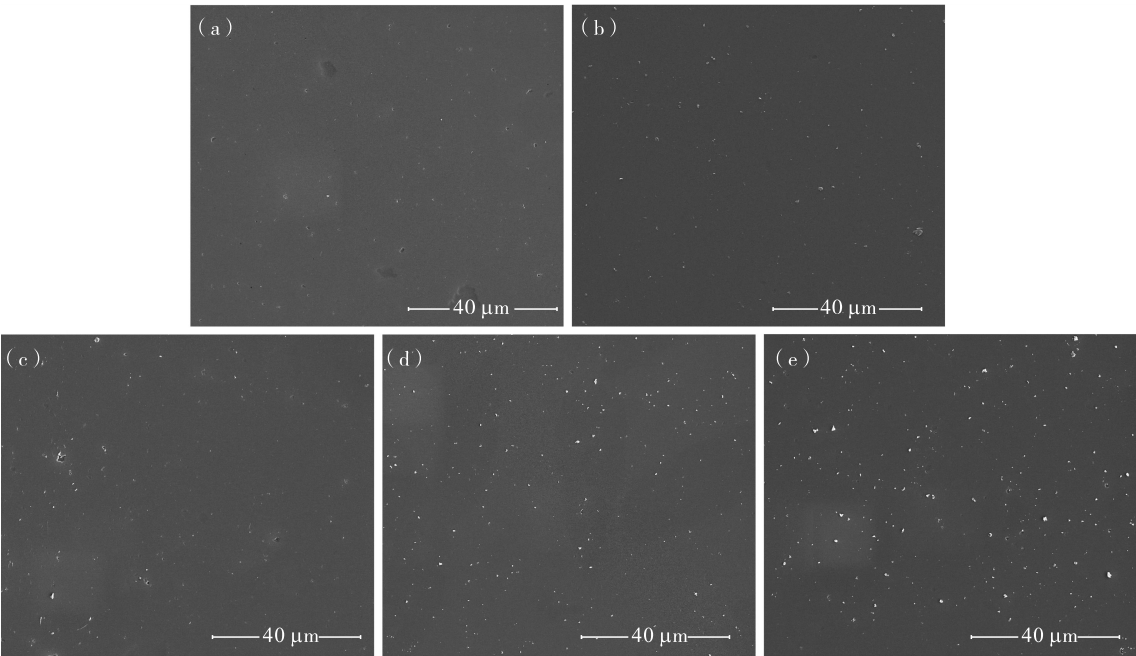


图 5 不同偏压占空比的 DLC 薄膜表面形貌
(a) 占空比 15%;(b) 占空比 30%;(c) 占空比 45%;(d) 占空比 60%;(e) 占空比 75%
Fig. 5 Surface morphology of DLC films deposited under different duty ratio of substrate's bias voltage
(a) duty ratio 15%; (b) duty ratio 30%; (c) duty ratio 45%; (d) duty ratio 60%; (e) duty ratio 75%

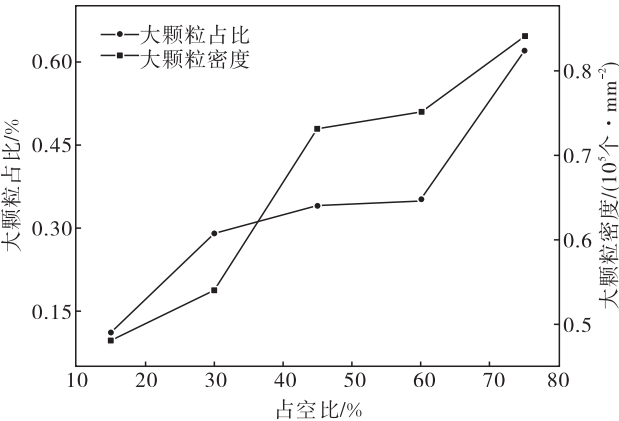


图 6 不同偏压占空比 DLC 薄膜表面大颗粒变化趋势
Fig. 6 The trend of large particle surface of DLC films deposited under different duty ratio of substrate's bias voltage
万方数据

基体偏压占空比从 15% 升高至 75% 时,DLC 薄膜的截面形貌如图 7 所示. 由图 7 可知,占空比增加,薄膜厚度下降(由 420 nm 降至 150 nm). 在薄膜沉积过程中,碳离子带正电,偏压占空比增加,虽然施加在基体上的负电压时间延长,可以吸引更多的碳离子向基体运动,但等离子体鞘层存在时间延长,碳离子与其中正离子作用时间增加,在电斥力的作用下,到达 DLC 薄膜表面的碳离子数量减少,薄膜生长速率下降. 相同沉积时间下,薄膜厚度降低.

图 8 为不同偏压占空比沉积的 DLC 薄膜的 Raman 光谱图. DLC 薄膜的 I_D/I_G 值和 G 峰半高宽 ($FWHM_G$) 如图 9 所示. 由图 9 可知,随占空比增加, I_D/I_G 值先增后降,G 峰半高宽先降后增,两者呈

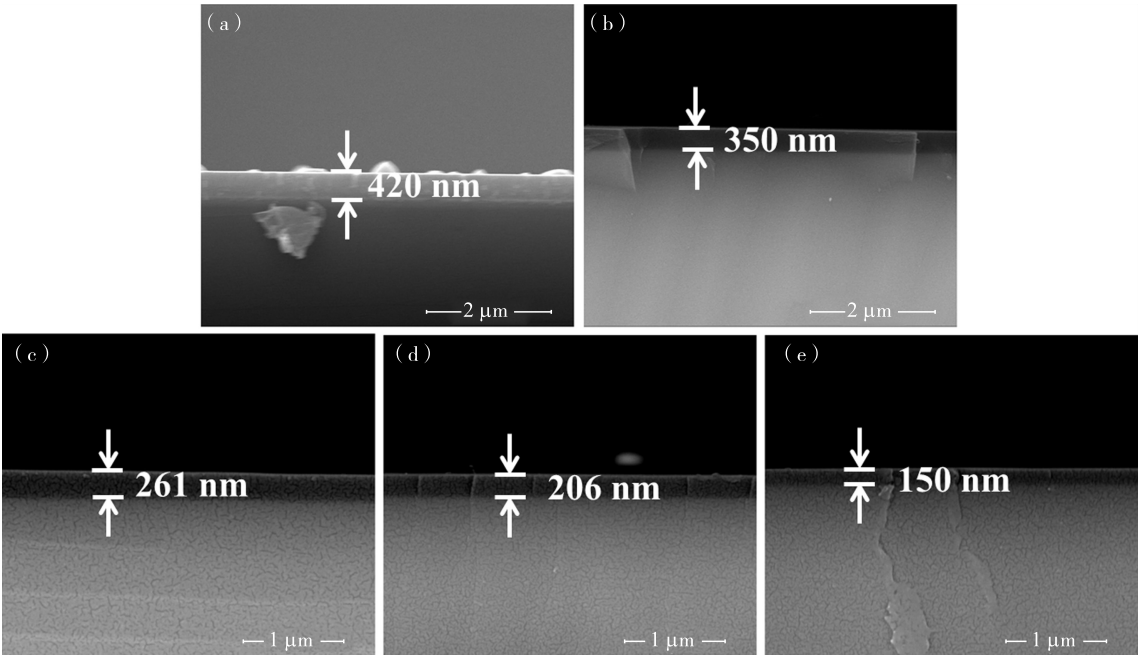


图 7 不同偏压占空比的 DLC 薄膜截面形貌

(a) 占空比 15%;(b) 占空比 30%;(c) 占空比 45%;(d) 占空比 60%;(e) 占空比 75%

ig. 7 Cross-sectional morphology of DLC films deposited under different duty ratio of substrate's bias voltage

(a) duty ratio 15%; (b) duty ratio 30%; (c) duty ratio 45%; (d) duty ratio 60%; (e) duty ratio 75%

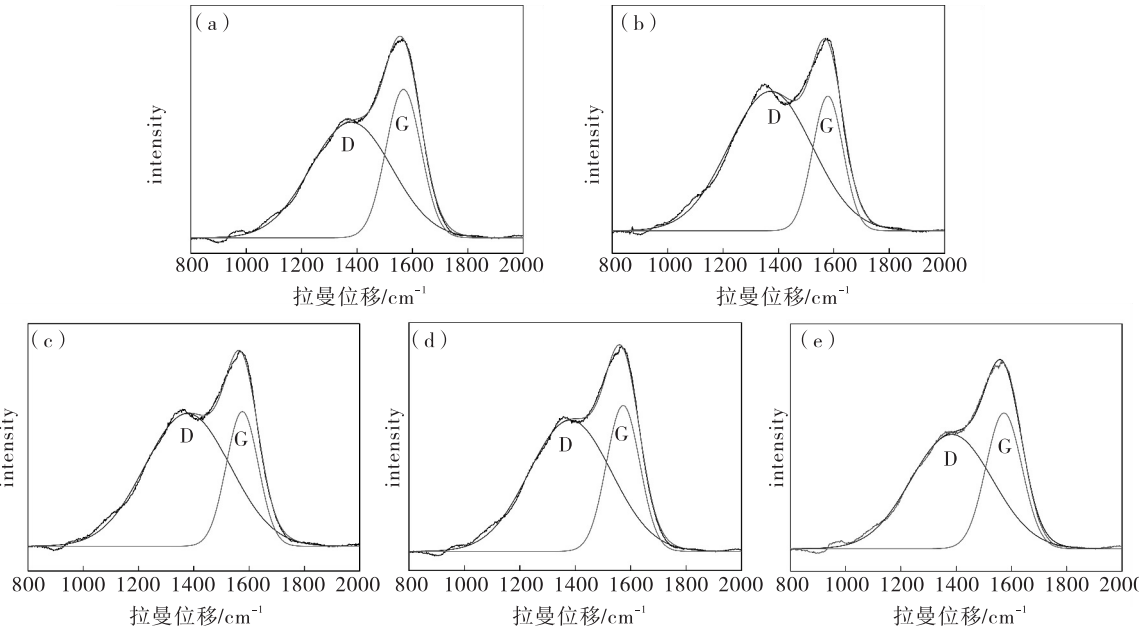


图 8 不同偏压占空比 DLC 薄膜的 Raman 光谱

(a)占空比 15%;(b) 占空比 30%;(c) 占空比 45%;(d) 占空比 60%;(e) 占空比 75%

Fig. 8 Raman spectra of DLC films deposited under different duty ratio of substrate's bias voltage

(a) duty ratio 15%; (b) duty ratio 30%; (c) duty ratio 45%; (d) duty ratio 60%; (e) duty ratio 75%

相反的变化趋势. 当占空比为 30% 时, DLC 的 I_D/I_G 值最高, 薄膜中 sp^3 键含量最低; $FWHM_G$ 值最小, 说明此时沉积的 DLC 膜无序度最低. 基体与碳离子的引力及等离子体鞘层与碳离子的斥力共同作用, 沉积到薄膜表面的碳离子能量不断变化, 使 DLC 薄膜的结构发生改变, I_D/I_G 值和 $FWHM_G$ 呈现出图 9 的变化趋势.

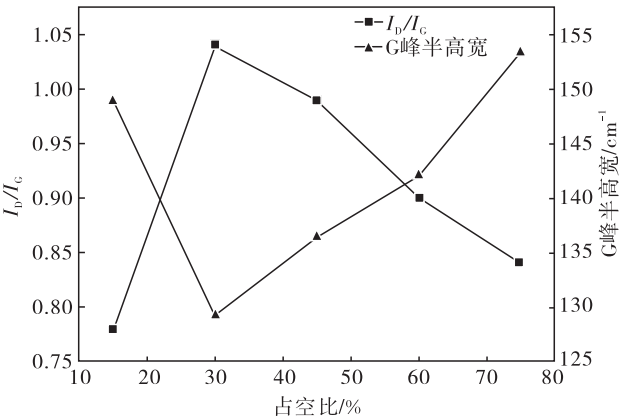


图 9 不同偏压占空比的 DLC 薄膜的 I_D/I_G 值和 G 峰半高宽
Fig. 9 I_D/I_G and G peak FWHM of DLC films deposited under different duty ratio of substrate's bias voltage

3 结 论

(1) 工作气压从 0.1 Pa 升至 0.5 Pa, DLC 薄膜表面大颗粒的总面积逐渐增加, 沉积速率下降, 薄膜中 sp^3 键含量增加.

(2) 基体偏压占空比从 15% 升至 75%, DLC 薄膜表面大颗粒的总面积和数量均增加, 沉积速率下降, 薄膜中 sp^3 键含量先降后升. 占空比为 30% 时, sp^3 键含量最低.

参考文献:

[1] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science & Engineering R-Reports, 2002, 37(4-6): 129-281.

[2] GUO C, PEI Z, FAN D, et al. Microstructure and tribomechanical properties of (Cr, N)-DLC/DLC multilayer films deposited by a combination of filtered and direct cathodic vacuum arcs [J]. Diamond and Related Materials, 2015, 60: 66-74.

[3] VETTER J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes

to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 213-40.

[4] ROBERTSON J. Requirements of ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology [J]. Tribology International, 2003, 36(4-6): 405-15.

[5] KIM J K, LEE K R, EUN K Y, et al. Effect of magnetic field structure near cathode on the arc spot stability of filtered vacuum arc source of graphite [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 124(2): 135-41.

[6] TAKI Y, KITAGAWA T, TAKAI O. Preparation of diamond-like carbon thin films by shielded arc ion plating [J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16(7): 553-6.

[7] TAKI Y, KITAGAWA T, TAKAI O. Shielded are ion plating and structural characterization of amorphous carbon nitride thin films [J]. Thin Solid Films, 1997, 304(1-2): 183-90.

[8] LEU M S, CHEN S Y, CHANG J J, et al. Diamond-like coatings prepared by the filtered cathodic arc technique for minting application [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178: 566-72.

[9] TAKIKAWA H, MIYAKAWA N, MINAMISAWA S, et al. Fabrication of diamond-like carbon film on rubber by T-shape filtered-arc-deposition under the influence of various ambient gases [J]. Thin Solid Films, 2004, 457(1): 143-50.

[10] GUO C, PEI Z, GONG J, et al. Effects of bilayer number and thickness ratio on structure and properties of (Cr, N)-DLC/DLC multilayer films [J]. Diamond and Related Materials, 2019, 92: 187-97.

[11] TUINSTRA F, KOENIG J L. Raman spectrum of graphite [J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126-30.

[12] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-107.

[13] TAY B K, SHI X, TAN H S, et al. Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 105(1-2): 155-8.

[14] CASIRAGHI C, FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons [J]. Physical Review B, 2005, 72(8): 085401(1-14).

[15] LIFSHITZ Y, LEMPET G D, GROSSMAN E. Substantiation of subplantation model for diamond-

like film growth by atomic-force microscopy [J]. Physical Review Letters,1994,72(17):2753-6.

[16] LIFSHITZ Y, KASI S R, RABALAIS J W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species-application to diamond [J]. Physical Review Letters,1989,62(11):1290-3.

[17] ROBERTSON J. Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon [J]. Diamond and Related Materials,1993,2(5-7):984-9.

[18] HUANG M, LIN G, ZHAO Y, et al. Macro-particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN [J]. Surface and Coatings Technology,2003,176(1):109-14.

[17] ROBERTSON J. Deposition mechanisms for promoting

Surface morphology and bonding states of DLC films prepared by magnetic filtered arc ion plating

GUO Chaoqian, LIN Songsheng, SHI Qian, WEI Chunbei, LI Hong, WANG Wei, DAI Mingjiang

Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract: Diamond-like carbon films were prepared on Si substrates by filtered arc ion plating under different working pressure and duty ratio of substrates' bias voltage. Scanning electron microscope was used to observe films' surface morphology. The area and quality of large particles on film surface were calculated by Image pro-plus software. Bonding states of diamond-like carbon films were investigated by Raman spectrometer. The results showed that total area of large particles and sp^3 contents in films went up with the increase of working pressure from 0.1 Pa to 0.5 Pa while the deposition rate declined. When duty ratio rose from 15% to 75%, total area and quantity of large particles increased gradually while deposition rate declined. Diamond-like carbon films deposited under duty ratio of 30% had the lowest sp^3 content.

Key words: diamond-like carbon film; filtered arc ion plating; large particles; bonding states

• 本刊开设特约文章专栏 •

为了尽快反映科技动态,宣传科研及学科带头人,本编辑部决定增设特约文章专栏。特约文章由国家重大科研项目和基金项目的负责人、学科带头人撰写,报道内容主要包括先进材料、功能材料、金属材料、复合材料、陶瓷材料等材料类的科研成果、理论探讨、专题性或综合性的动态评述等,论文篇幅 8000 字左右。特约文章优先发表,欢迎各位专家、学者踊跃投稿。

联系电话:020-61086285

投稿邮箱:gdys6108@163. net 或 clyjyy@gdinm. com