

射频功率对红外光学用类金刚石膜结构和性能的影响

杨玉卫¹, 张 华², 杨 坚², 古宏伟³

(1. 北京有色金属研究总院产业发展部, 北京 100088; 2. 北京有色金属研究总院能源材料与技术研究所, 北京 100088;
3. 中国科学院电工研究所, 北京 100190)

摘要: 利用射频等离子体增强化学气相沉积技术, 以 CH₄为气源, 在单晶锗基底上制备了具有红外增透效果的薄膜。Raman 光谱分析表明, D 峰和 G 峰分别位于 1200~1450 cm⁻¹ 和 1500~1700 cm⁻¹ 之间, 说明薄膜具有典型的类金刚石的特征峰, 可知镀制的薄膜是类金刚石膜。通过研究射频功率对类金刚石膜红外透过率以及硬度等性能的影响, 分析了类金刚石膜的红外透过率和纳米硬度随着薄膜中 sp³含量的增加而增大的原因, 从而找出一种利用 PECVD 方法制备 DLC 膜的最佳工艺参数。

关键词: 类金刚石膜; RF-PECVD; Raman 光谱; 红外透过率

中图分类号: O484, TN213

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2014)11-0880-05

Effect of RF Power on the Structure and Properties of Diamond-like Carbon Films for Infrared Optics

YANG Yu-wei¹, ZHANG Hua², YANG Jian², GU Hong-wei³

(1. Industrial Development Dept., General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. Superconductor Research Center, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China;

3. Institute of Electrical Engineering, China Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: The infrared antiflection film is produced on the germanium substrates with CH₄ as source gas by RF-PECVD process. The Raman spectrum results figure out that the coating has the characteristic peaks of DLC in which the D peaks between 1200 cm⁻¹ and 1450 cm⁻¹ while G peaks between 1500 cm⁻¹ and 1700 cm⁻¹, thus DLC films is successfully obtained. In order to obtain the better processing conditions, the effect of RF power to the infrared transmittance and hardness is researched. Meanwhile, the reason why the higher sp³ concentration, the higher infrared transmittance and the harder film is analyzed.

Key words: DLC films, RF-PECVD, Raman spectrum, infrared transmittance

0 引言

20世纪70年代初期, Sol Aisenberg 和 Ronald Chabot 第一次用离子束沉积法(Ion beam deposition, IBD)在室温下成功制备出一种绝缘的碳薄膜。由于该碳薄膜在组成、光学透过率、折射率、硬度、在化学腐蚀剂中的惰性以及抗摩擦性能与金刚石非常类似, 因此被命名为类金刚石膜^[1] (Diamond Like-Carbon, DLC)。自从20世纪80年代中期以后, 世界上许多国家尤其是美国等国家, 掀起了对类金刚石膜进行研究和应用的热潮^[2-4]。目前, 对类金刚石膜的研究和应用主要集中在红外光学、机械、声学、医学、电磁学和包装行业等方面^[5-7]。

由于金刚石中的碳原子以 sp³ 键相结合, 石墨

中的碳原子是以 sp² 键形式结合, 因此对于碳原子以 sp³、sp² 两种键合方式存在, 作为无定形碳含 sp³ 键的亚稳态结构的类金刚石膜来说, 其结构和性能介于金刚石和石墨之间^[8]。

随着红外技术的飞速发展, 在红外窗口材料上镀制 8~12 μm 波段高性能红外增透膜, 从而提高红外信号的透过率, 提高红外探测器的分析灵敏度, 实现红外探测和制导, 是目前受到普遍关注的领域^[9]。锗(Ge)是在 8~12 μm 范围内最常用的窗口和透镜材料, 但由于 Ge 材料质地较软, 容易被沙粒划伤和被海水侵蚀, 在使用过程中容易造成光学特性严重退化, 甚至会造成光学系统不能正常工作的情况发生。DLC 膜在 8~12 μm 范围内具有与 Ge 相匹配的折射率和很高的透过率, 对于非高

速飞行武器系统上的光电窗口能起到很好的保护作用,且因其具有高硬度,耐摩擦,高绝缘,耐酸碱的特点,是Ge透镜的理想增透材料和保护膜层,因此在Ge上镀制均匀,性能良好的DLC膜,对类金刚石膜生产具有重要的应用价值^[10]。

本文采用电容耦合的射频等离子体化学气相沉积(Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, RF-PECVD)技术在锗单晶基底上成功制备了DLC膜。利用Raman光谱仪、傅里叶红外光谱仪、纳米硬度仪和原子力显微镜等现代分析技术,研究了射频功率对DLC膜红外透过率以及硬度等性能的影响,从而找出一种利用PECVD方法制备DLC膜的最佳工艺参数,以确保获得稳定的类金刚石膜。

1 实验

1.1 实验设备及要求

本文采用的是电容耦合的RF-PECVD装置,该装置主要由反应系统、真空及气路系统、高频及电气控制系统组成。图1是电容耦合的RF-PECVD装置的典型结构。

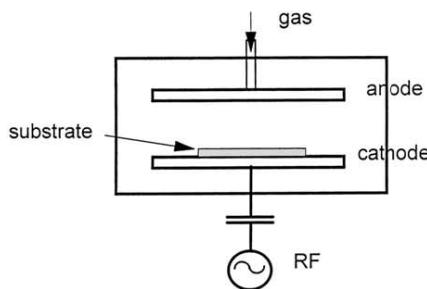


图1 PECVD 装置示意图

Fig.1 Diagram of PECVD Equipment

产品的工艺流程为:基体材料预处理→Ar离子清洗→薄膜沉积→降温取样。其中基体材料预处理的工艺为:蒸馏水清洗→乙醇清洗→丙酮清洗→干燥。

实验所用的基体材料为n型锗单晶($\phi 30\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)抛光片,工作功率为450 W,500 W,550 W和600 W。气体源是氩气和甲烷,其中甲烷的工作流量为30 sccm,气压为30 Pa,氩气的作用是清洁真空和基体。

1.2 样品的表征手段

样品制备完成以后,利用英国Renishaw公司的RM-1000型Raman光谱仪对薄膜结构进行分析,光谱的测试范围是1000~2000 cm⁻¹;利用美国Nicolet公司的Nicolet6700傅里叶红外光谱仪对薄膜的红

外透过率进行分析;利用澳大利亚Hysitron公司生产的型号为TriboIndenter的纳米硬度仪对所生成的薄膜进行纳米硬度的分析和测试;利用上海爱建纳米公司的AJII型原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 Raman光谱结果与分析

Raman光谱是研究DLC薄膜结构的一种简单有效的测试方法。典型DLC膜的Raman光谱在1550 cm⁻¹附近存在一个很强的宽峰(G峰),同时在1350 cm⁻¹附近存在一个弱肩峰(D峰)。通过研究发现^[11-14],对于DLC膜,可以利用Raman光谱中D峰和G峰的强度比I(D)/I(G)来研究薄膜中sp³的相对含量。利用Origin软件可以将Raman光谱高斯拟合分解为两个峰即D峰和G峰。I(D)和I(G)可由光谱分峰后对D峰和G峰进行面积积分运算而得。I(D)/I(G)变化与类金刚石薄膜的结构性能有直接的关系,I(D)/I(G)值越小,表明薄膜中的sp³键成分越多,而且这只是针对于非四面体非晶碳(amorphous carbon)而言;对于四面体非晶碳(tetrahedral amorphous carbon)而言,变化趋势是相反的即I(D)/I(G)值越大,薄膜中的sp³键成分越多。

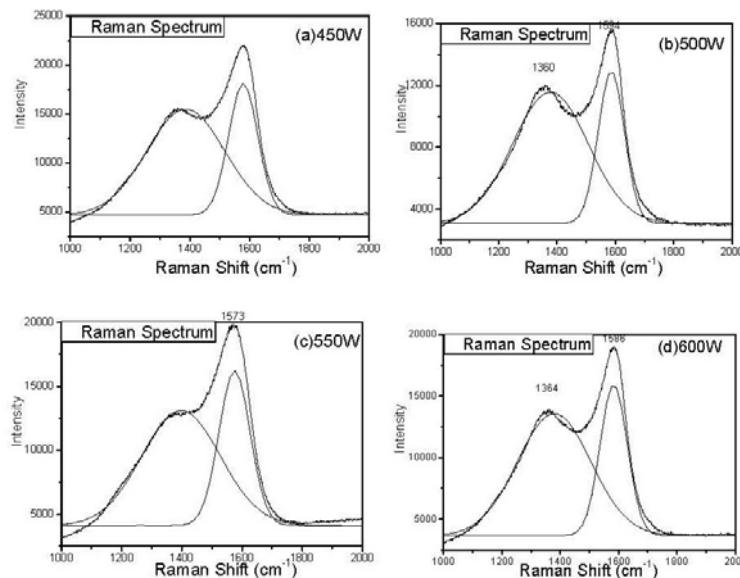
通过对样品进行Raman光谱的分析,可以发现图2中D峰和G峰分别位于1200~1450 cm⁻¹和1500~1700 cm⁻¹之间,说明薄膜具有典型的类金刚石的特征峰^[11],由此可知得到的薄膜是类金刚石膜。D峰的出现表明薄膜中存在sp²键,符合Robertson的模型,说明在薄膜中sp²束是镶嵌在sp³基体中组成的。G峰的存在是无定形碳所共有的特征,如有明显D峰的出现,则表明膜中存在六角碳环。Shimada等人指出,Raman光谱难以识别类金刚石体积百分比在20%以下的材料^[15],表明本实验制备的类金刚石薄膜中,类金刚石的体积百分比在20%以上。

经过高斯分解以后的D峰面积积分I(D)、G峰面积积分I(G)以及I(D)/I(G)见表1,图2所示。结果表明,I(D)/I(G)_{450W}=1.86,I(D)/I(G)_{500W}=1.99,I(D)/I(G)_{550W}=2.08,I(D)/I(G)_{600W}=2.27。对4个功率条件下样品的I(D)/I(G)积分,计算可以得出如图3的曲线,可以看出I(D)/I(G)是随着功率的增大而增大的。由于I(D)/I(G)越大,说明样品中sp³键成分的含量越少,以上结果表明在450 W时sp³键成分的含量是最多的,600 W时的样品中含有的sp³的含量是最少的。

表1 不同功率条件下样品的测试结果

Table 1 The test results under different power

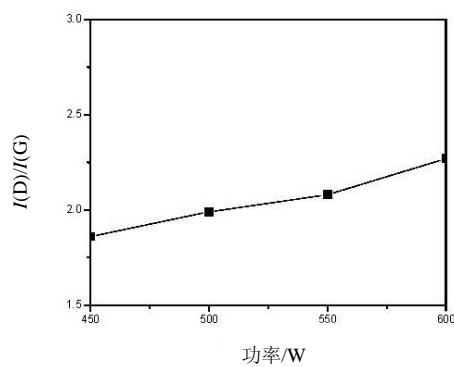
积分面积与比值	450 W	500 W	550 W	600 W
$I(D) (\times 10^6)$	4.11	2.84	2.82	3.02
$I(G) (\times 10^6)$	2.21	1.42	1.36	1.33
$I(D)/I(G)$	1.86	1.99	2.08	2.27



(a) 450 W; (b) 500 W; (c) 550 W; (d) 600 W

图2 样品的 Raman 图谱及其分析结果

Fig.2 The Raman spectrum and analysis results for the samples

图3 $I(D)/I(G)$ 变化趋势图Fig.3 The variation tendency diagram of $I(D)/I(G)$

利用此方法制备的类金刚石膜，当气压等其他条件不变的情况下，随着功率的增加，负偏压会增大，这将会导致 CH_4 分子离化率增大，使 CH_4 分子中部分 H 原子离化后形成 H_2 ，以气体的形式被抽走，降低类金刚石膜中含 H 量^[16]。另外，类金刚石膜生长过程中不断受到高能粒子的轰击，负偏压的升高增大了轰击粒子的能量，促使部分亚稳 sp^3 键向 sp^2 键转变，同时类金刚石膜中存在的 H 有利于 sp^3 的稳定^[17]，H 含量的降低进一步减少 sp^3 的含量。

2.2 红外透过率结果与分析

未镀膜的锗单晶材料的红外透过率为 42%，镀制 DLC 膜以后的样品红外透过率曲线如图 4 所示，由透

过率曲线可以看出，4 个样品的峰值峰位在 $10 \mu\text{m}$ ，从 450~600 W，透过率分别为 62%，61%，59.5%，58%，具有明显的红外增透效果，在 450 W 时的样品透过率达到最大 62%，此时的 sp^3 含量也是最高。透过率变化趋势如图 5 所示，对比图 3 可以发现，两者有相同的变化趋势，说明当薄膜中含有的 sp^2 增加时，薄膜的透过率是减小的。因为 sp^2 键比例的增加会以 π - π 键的形式形成窄带隙。完全 sp^2 结构的零带隙石墨和完全 sp^3 结构的 5.5 eV 宽带隙的金刚石进行一个类似比较的话， sp^2 含量增多，不可避免会使薄膜的光学带隙变小，进而会导致吸收系数的变大，进而会导致样品的透过率下降。

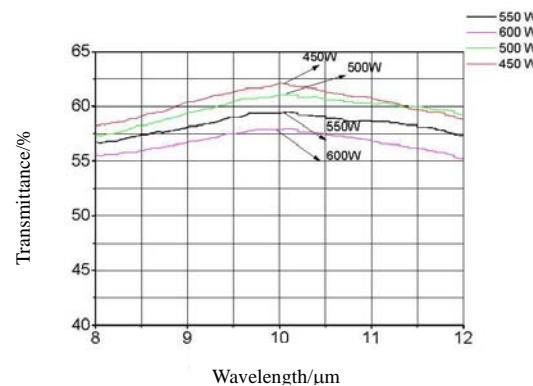


图4 红外透过率

Fig.4 Infrared transmittance

2.3 纳米硬度结果与分析

硬度测试是利用澳大利亚 Hysitron 公司的纳米硬度仪测试的, 测试是在 $2500 \mu\text{N}$ 力的条件下进行的。450 W 的样品的压入的最大深度为 115 nm 左右, 500 W 的样品的压入深度在 130 nm 左右, 550 W 的样品的压入深度为 135 nm, 600 W 的样品的压入深度为 140 nm 左右。每个样品的测试点为 6 个点, 取平均值得出 450 W 时样品的纳米硬度为 11.37 GPa, 500 W 样品的纳米硬度为 10.20 GPa, 550 W 样品的纳米硬度为 9.36 GPa, 600 W 样品的纳米硬度为 9.02

GPa, 如表 2 所示。硬度变化的规律如图 6 所示, 对比 Raman 光谱与透过率结果, 可以发现硬度的变化规律与薄膜中 sp^3 的含量的变化规律是一致的, 当薄膜中的 sp^3 键含量比较多时, 薄膜的硬度就比较大, 反之亦然。

2.4 表面形貌结果与分析

为了观察样品的表面形貌, 我们利用原子力显微镜对样品进行了观察, 具体的表面粗糙度数值比较见表 3。形貌图如图 7 所示。

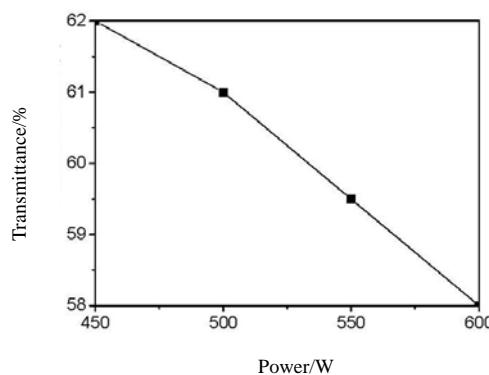


图 5 透过率变化趋势图

Fig.5 The variation tendency diagram of transmittance

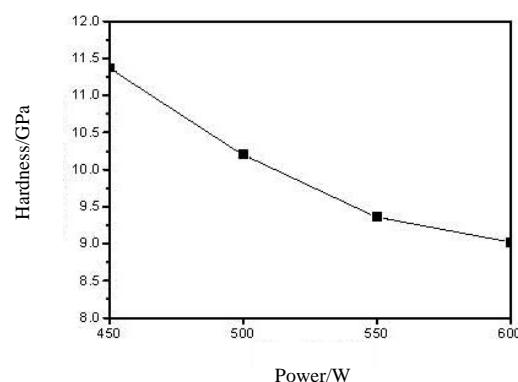


图 6 纳米硬度变化趋势图

Fig.6 The variation tendency diagram of Nanohardness

表 2 不同功率条件下样品的纳米硬度

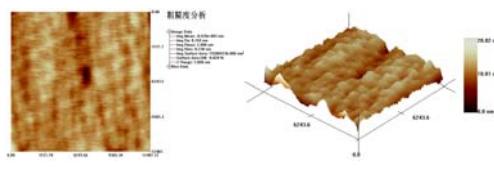
Table 2 The nanohardness under different power

功率/W	450	500	550	600
纳米硬度/GPa	11.37	10.20	9.36	9.02

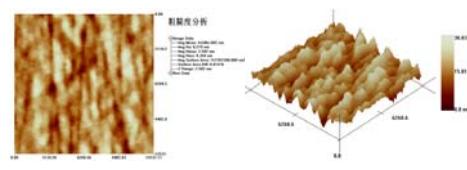
表 3 不同功率条件下的表面粗糙度

Table 3 The surface roughness under different power

功率	扫描面积	R _a /nm	R _{max} /nm
450 W	12.5 μm × 12.5 μm	0.169	2.808
500 W	12.5 μm × 12.5 μm	0.279	2.502
550 W	12.5 μm × 12.5 μm	0.280	3.418
600 W	12.5 μm × 12.5 μm	0.330	4.883



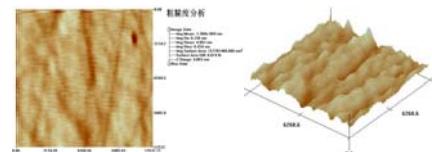
(a) 450 W



(b) 500 W



(c) 550 W



(d) 600 W

图 7 不同功率下的表面形貌

Fig.7 The surface morphology under different power

结果表明，在不同功率作用下，所制得的样品表面都是比较光滑致密，表面粗糙度 R_a 和 R_{max} 分别只有 0.3 nm 左右和 4.9 nm 以内，而且，随着功率的增大，薄膜表面粗糙度逐渐增大。这可能是由于随着功率的增加，增大了沉积表面的离子流密度，薄膜的沉积速率增加，由此导致了表面粗糙度升高。从总体上讲，所制得的类金刚石薄膜都具有较小的表面粗糙度（小于 0.5 nm ），表面光滑平整。

3 结论

1) 采用等离子体辅助化学气相沉积的方法。以甲烷为气体源，在锗单晶基体上成功制备了具有红外增透效果的保护膜，Raman 光谱分析表明该薄膜具有典型的类金刚石特征。

2) 通过对制备过程中射频功率变化的研究发现，在 $450\sim600\text{ W}$ 测试功率范围内，功率为 450 W ，气压为 30 Pa ，流量为 30 sccm 时，得到了高质量的类金刚石膜，其中红外透过率、纳米硬度分别达到 62% ， 11.37 GPa ，此时的 sp^3 含量最高。结合 Raman 光谱，分析了类金刚石膜的红外透过率和纳米硬度随着薄膜中 sp^3 含量的增加而增大的原因。

3) 通过对不同功率下制备的类金刚石膜的表面形貌进行观察，薄膜具有较小的表面粗糙度，表面光滑平整。

参考文献：

- [1] Aisenberg S, Chabor R. Ion Beam Deposition of Thin Film of Diamond like Carbon[J]. *Applied Physics*, 1971, **42**(7): 2953-2958.
- [2] Voevodin A A, Bultman J, Zabinski J S. Investigation into three-dimensional laser processing of tribological coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **107**: 12-19.
- [3] Gee U M G, Wicks M J. Ball crater testing for the measurement of the unlubricated sliding wear of wear-resistant coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **133-134**: 376-382.
- [4] Karl-Heinz Dittrich, Daniel Oelsner. Production and characterization of dry lubricant coating for tools on the base of carbon[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2002, **20**: 121-127.
- [5] Gadow R, Scherer D. Composite coatings with dry lubrication ability on light metal substrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **151-152**: 471-477.
- [6] Enke K. Dry machining and increase of endurance of machine parts with improved doped DLC coatings on steel, ceramics and aluminium[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **116-119**: 488-491.
- [7] Vercammen K, Meneve J, Dekempeneer E, et al. Study of RF PACVD diamond-like carbon coatings for space mechanism applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **120-121**: 612-617.
- [8] 陈光华. 新型电子薄膜材料[M]. 1 版. 北京：化学工业出版社，2002.
- [9] 张华, 杨坚, 杨玉卫, 等. RF-PECVD 制备类金刚石膜的研究[J]. 真空, 2012, **49**(4): 44-46.
- [10] 余怀之. 红外光学材料[M]. 1 版. 北京：国防工业出版社, 2007.
- [11] Robertson J. Diamond like amorphous carbon[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2002, **37**: 129-281.
- [12] Ferrari A C. Determination of bonding in diamond like carbon by Raman spectroscopy[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**(3): 1053-1061.
- [13] Prawer S, Nugent K W, Lifshitz Y, et al. Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp^2 : sp^3 composition[J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, **5**(3): 433-38.
- [14] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disorder and amorphous carbon[J]. *Phys Rev B*, 2000, **61** (20): 14095-14107.
- [15] Yoshihito Shimada, Nobuki Mutsukura1, Yoshio Machi. Analysis of diamond phase in hydrogenated hard carbon film using radio frequency plasma etching[J]. *Appl. Phys.* 1992, **71**(8): 4019-4024.
- [16] 程宇航. 类金刚石薄膜及改性研究[D]. 武汉：华中理工大学, 1997.
- [17] Roberson J, O'Reilly E P. Electronic and atomic structure of amorphous carbon[J]. *Phys. Rev.*, 1987, **B35**: 2946.