

基体负偏压对四面体非晶碳膜结构和性能的影响*

蔡建, 杨巍, 代伟, 柯培玲, 汪爱英

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所 表面工程与再制造事业部, 浙江 宁波 315201)

摘要: 采用自主研制的 45° 单弯曲磁过滤阴极电弧沉积系统于 Si 基体表面制备了四面体非晶碳 (ta-C) 膜, 研究了基体负偏压对薄膜沉积速率、成分、力学性能及摩擦学性能的影响规律。结果表明, 随基体负偏压升高, ta-C 膜 sp^3 键含量呈先增后减的变化趋势, 在 -50 V 时达到最大值 (约 64%); 其硬度和弹性模量呈相似的变化规律, 在 -50 V 偏压下获得最大值 (48.22 GPa 和 388.52 GPa)。ta-C 薄膜的摩擦学性能与其 sp^3 碳杂化键的含量密切相关, 在 -50 V 偏压下制备的薄膜具有最小平均摩擦因数 (0.10)。可见, 采用单弯曲磁过滤阴极电弧沉积制备 ta-C 薄膜的力学和摩擦学特性主要受薄膜中 sp^3 键含量的制约。

关键词: 单弯曲阴极真空电弧; 偏压; 四面体非晶碳膜; sp^3

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)06-0062-06

Effect of Substrate Bias on Structure and Properties of Ta-C Films

CAI Jian, YANG Wei, DAI Wei, KE Pei-ling, WANG Ai-ying

(Division of Surface Engineering and Remanufacturing, Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, Zhejiang 315201)

Abstract: Tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films were prepared to study the deposition rate, composition, mechanical features and tribological properties as a function of substrate bias at a home-made 45° single bent filtered cathodic vacuum arc deposition system. The results show that the sp^3 content in the film first ascends and then descends with the increasing of the substrate bias. When the bias is -50 V, the content reaches the highest value of 64%, which leads to the observed maximum hardness and Young's modulus at 48.22 GPa and 388.52 GPa, respectively. Furthermore, the minimum average coefficient of friction at 0.1 is also acquired for the ta-C film deposited at -50 V. Therefore the sp^3 content dominates the mechanical and tribological properties of deposited films.

Key words: single bent FCVA; negative bias; ta-C; sp^3 bond

0 引言

四面体非晶碳膜 (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) 是一类不含氢、 sp^3 含量极高 (可高达 90%) 的类金刚石碳膜的总称^[1-3]。ta-C 薄膜具有高硬度和弹性模量、优异的耐磨性和抗蚀性、高热导率和电阻率以及良好的化学惰性等优异性质^[4-7], 在刀具、模具、航空航天、汽车自动化、生物医学等多个领域已获得研究及应用^[4, 8-9]。目前沉积 ta-C 薄膜的方法主要有 3 种, 分别为脉冲激光沉积 (Pulsed laser deposition, PLD)^[10-11]、质量选择离子束沉积 (Mass selective ion beam, MSIB)^[12] 和磁过滤阴极真空电

弧 (Filtering cathodic vacuum arc, FCVA)^[4, 13-15]。其中, 具有离化率高、沉积速率高、技术成熟等优点的 FCVA 沉积技术是目前制备高性能 ta-C 薄膜的主要制备方法之一。但是, 在传统 FCVA 沉积系统中, 因传统电弧弧斑的产生机制与其不规则运动等原因, 沉积过程中的弧斑寿命短, 导致薄膜中宏观大颗粒共沉积污染严重、残余应力高、膜基结合力差等, 使其应用受到极大限制^[16-17]。近几年, 作者所在课题组通过磁场的优化模拟计算和磁过滤弯管的结构优化设计, 自主设计研制了 45° 单弯曲 FCVA 沉积 ta-C 薄膜的新装置^[17], 初步实现了高硬度、良好耐磨性的 ta-C 薄膜高质量可控制备。

通常, 在 FCVA 制备 ta-C 薄膜过程中, 沉积离子能量大小对 ta-C 薄膜结构和性能具有重要

收稿日期: 2011-07-18; 修回日期: 2011-10-26

基金项目: *浙江省自然科学基金(Y4100312)

作者简介: 蔡建(1986—), 男(汉), 江西九江人, 硕士生。

影响^[15-17]。通过改变沉积能量,调控 ta-C 薄膜中 sp³ 键含量,可实现最高 sp³ 含量、硬度和弹性模量以及最低摩擦因数的 ta-C 薄膜可控制备。根据公式(1)可计算出离子到达基体所获得的能量。

$$E_i = e(V_p - V_b) + E_0 \quad (1)$$

式中, V_p 表示等离子体势, V_b 为基体负偏压, E_0 为等离子体本身能量, E_i 为离子到达基体所获得能量^[18]。由公式(1)可知,基体负偏压是改变沉积能量的有效途径之一,基体负偏压越小(绝对值越大),沉积能量越高。因此,为进一步深入研究基体负偏压对 FCVA 制备 ta-C 薄膜的影响,文中采用自主研制的 45°单弯曲 FCVA 沉积系统,在 P 型单晶 Si 基体上制备了 ta-C 薄膜,着重研究了基体负偏压对其结构和性能的影响规律,为可控制备高质量非晶碳膜提供实验支持。

1 试验方法

采用自主研制的 45°单弯曲 FCVA 沉积系统在 675 μm 的 P 型(100)单晶硅片表面制备 ta-C 薄膜,其原理结构如图 1 所示。

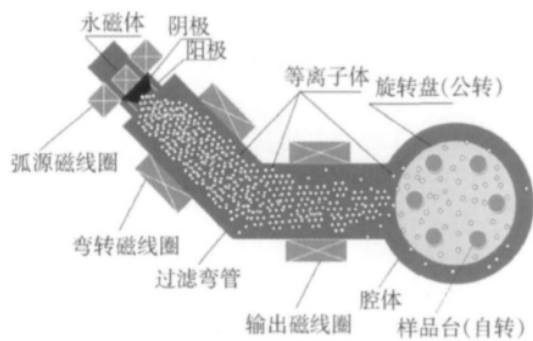


图 1 45°单弯曲磁过滤阴极电弧沉积系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of home-made 45° single bent filtered cathodic vacuum arc deposition system

沉积过程中通过引弧针与高纯(99.999%)石墨靶的瞬时小面积接触,在阴极(高纯石墨靶)和阳极之间引燃真空电弧,产生碳等离子体;利用磁线圈管道过滤靶表面产生的宏观大液滴颗粒和中性粒子,优化磁场条件下将碳离子基团约束并牵引出磁过滤弯管,最终使其在基体负偏压的作用下沉积到基体表面形成 ta-C 薄膜。

实验前硅片经丙酮、酒精超声清洗 15 min,去离子水清洗后烘干。在基体预刻蚀和沉积过程中,保持阴极弧靶电流为 50 A,弧源、弯转圈、输

出磁线圈的电流分别为 2.5 A、3.5 A 和 4.5 A;同时,为避免带正电荷的碳离子基团撞击到弯管壁上而损失,对磁过滤弯管施加了 10 V 的正偏压。薄膜刻蚀在 -400 V 下进行,刻蚀时间为 5 min,刻蚀厚度约为 12 nm。沉积时对基体施加不同的负偏压,分别为 0 V、-50 V、-80 V、-100 V 和 -200 V;其中 0 V 为绝对零伏(导线连通样品台和腔体)。为减小膜厚对薄膜结构和性能的影响,通过调整沉积时间使膜厚控制在 130±20 nm 之间。

薄膜厚度通过表面轮廓仪(Kla-Tencor Alpha-Step IQ)获得;借助 LABRAM-HR 型 Raman 谱仪和 AXIS ULTRADLD 型 X 射线光电子能谱分析仪分析 ta-C 薄膜成分;利用 NANO G200 型纳米压痕仪,在连续刚度模式下表征薄膜的硬度和弹性模量;采用 JLTB-02 型球盘式(Ball-on-Disk)摩擦磨损试验机测定 ta-C 薄膜的摩擦学性能,其中对摩擦副为 φ 6 mm GCr15 钢球,载荷为 6 N,滑动距离为 320 m。

2 结果与讨论

2.1 ta-C 薄膜的沉积速率

图 2 为 ta-C 薄膜沉积速率与基体偏压的关系曲线。由图可知,施加基体负偏压后的薄膜沉积速率较无偏压的沉积速率明显增加,持续增加偏压对沉积速率影响较小。其原因在于,从磁过滤线圈出来的碳粒子存在多个运动方向,偏压为 0 V 时,以单个碳粒子为研究对象,电场方向由碳正离子指向腔壁和样品台(样品台和腔壁均为零电势),使得碳粒子在运动过程中受到指向四周

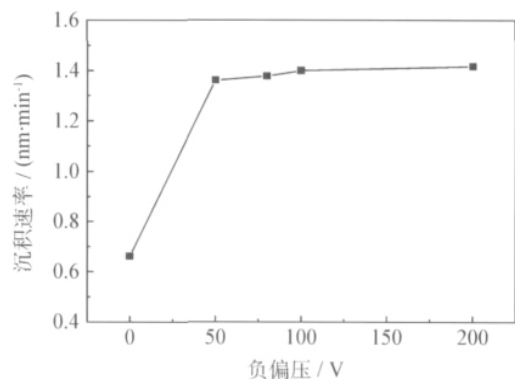


图 2 不同基体负偏压下的 ta-C 薄膜沉积速率曲线
Fig. 2 Deposition rate of deposited ta-C film as a function of substrate negative bias

的电场力作用,导致较多粒子因碰撞腔壁而难以在基体表面成膜;施加一定的基体负偏压后,电场方向由腔壁指向样品台,碳正粒子受到指向样品台的电场力作用,加速运动到样品台附近并在基体表面沉积成膜,甚至一些原本速度方向偏离于样品台的粒子在此电场力作用下也会沉积到样品台上,因而施加基体负偏压可以显著增加 ta-C 薄膜的沉积速率。

2.2 ta-C 薄膜的 sp^3 键态成分

拉曼光谱目前是进行碳结构表征的一种常用无损检测方法,可定性、半定量的表征出非晶碳膜中的 sp^3 、 sp^2 碳杂化键含量。其中,在紫外 Raman 光谱中,除了常用可见光 Raman 谱中能观察到的 G 峰(1580 cm^{-1} 左右,对应于薄膜中链状和环状 sp^2 成分的伸缩振动)和 D 峰(1380 cm^{-1} 左右,对应于薄膜中环状 sp^2 成分的呼吸振动)外,还可在 1100 cm^{-1} 附近观察到由于 C-C sp^3 振动态密度直接引起的典型特征峰 T 峰^[19-21]。因此,根据 T 峰可进一步判断出薄膜中的 sp^3 碳键结构情况(见图 3)。

图 3(a)是在不同基体负偏压下 ta-C 薄膜的 Raman 光谱曲线图。可见与传统含氢非晶碳膜的特征峰不同(除了 G 峰外,常有明显的 D 肩峰出现),所有 ta-C 薄膜在 G 峰附近 1100 cm^{-1} 处存在一典型 T 峰,表明薄膜中存在 sp^3 碳键态。以 -50 V 偏压下的 ta-C 薄膜为例,进一步对谱线进行 Gaussian 多峰拟合,如图 3(b)所示。据此可以得出 T 峰/G 峰的比值(I_t/I_g),从而获得 ta-C 薄膜中 sp^3 的含量变化趋势。 I_t/I_g 值越大,表明薄膜中 sp^3 含量更高。图 3(c)为薄膜中 I_t/I_g 随偏压的变化情况,结果表明,当基体负偏压由 0 V 增加到 -50 V 时, I_t/I_g 迅速增加至最大值,在 -50 V 偏压下制备的薄膜中 sp^3 含量最大;进一步增加基体负偏压至 -200 V , I_t/I_g 值均随之降低,薄膜中的 sp^3 含量减少。对于非晶碳膜,由于 I_t/I_g 数值和 sp^3 含量呈非线性关系^[21],故 I_t/I_g 数值只能用作 sp^3 含量变化趋势的判断。

为了进一步获得较准确的实验结果,利用 XPS 对所有碳膜样品进行成分表征。XPS 是通过确定光电子发射时芯态能级的结合能来辨识样品中元素构成。不同元素对应不同的芯态能量,而能量位移则反映了化学键态的变化。由于金刚石(对应于 sp^3 C 结构)和石墨(对应于 sp^2 C

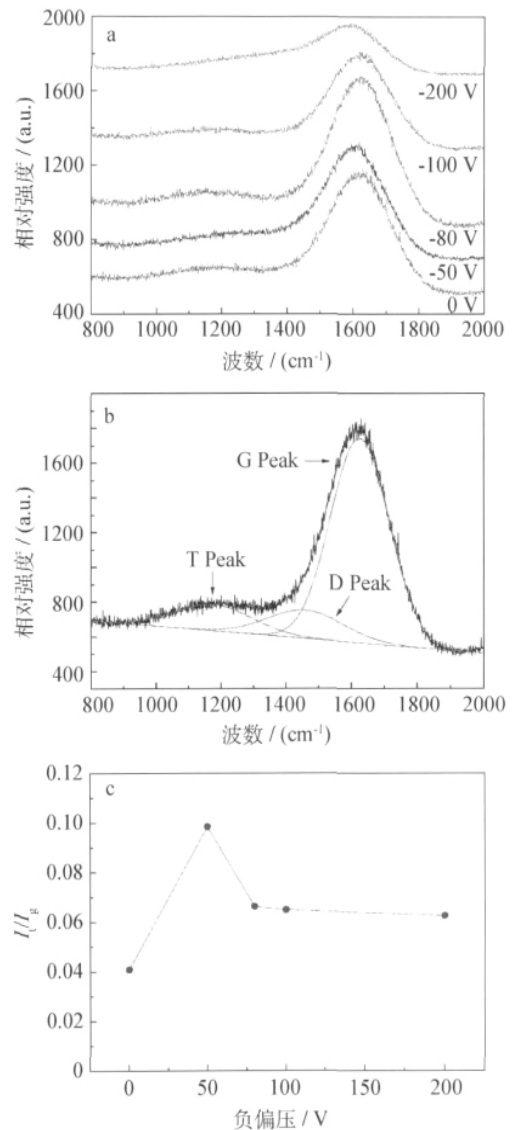


图 3 ta-C 薄膜的紫外 Raman 光谱图(a) 不同偏压下薄膜拉曼谱对比 (b) -50 V 下的紫外拉曼分峰图 (c) 不同偏压制备薄膜紫外拉曼 I_t/I_g 比

Fig. 3 Ultraviolet Raman Spectra of ta-C films (a) Curves as a function of substrate bias (b) The fitness curve of ta-C film spectroscopy deposited at -50 V bias (c) Intensity Ratio of T peak and G peak

结构)的芯态能级之间存在 0.8 eV 的微小差别,因而可以用来区分 sp^3 和 sp^2 C 结构。具体结果如图 4 所示。

图 4(a)给出了所有薄膜的 XPS C1s 芯态能级谱线,由图可知, -200 V 制备 ta-C 薄膜的 C1s 芯态能级明显偏移于低能级,说明 -200 V 薄膜中 sp^2 含量低于其它偏压条件下制备的薄膜。为了更清晰的获得薄膜中成分含量,将 C1s 谱进行分

峰拟合,如图 4(b)所示,并通过公式(2)获得薄膜中 sp^3 含量。

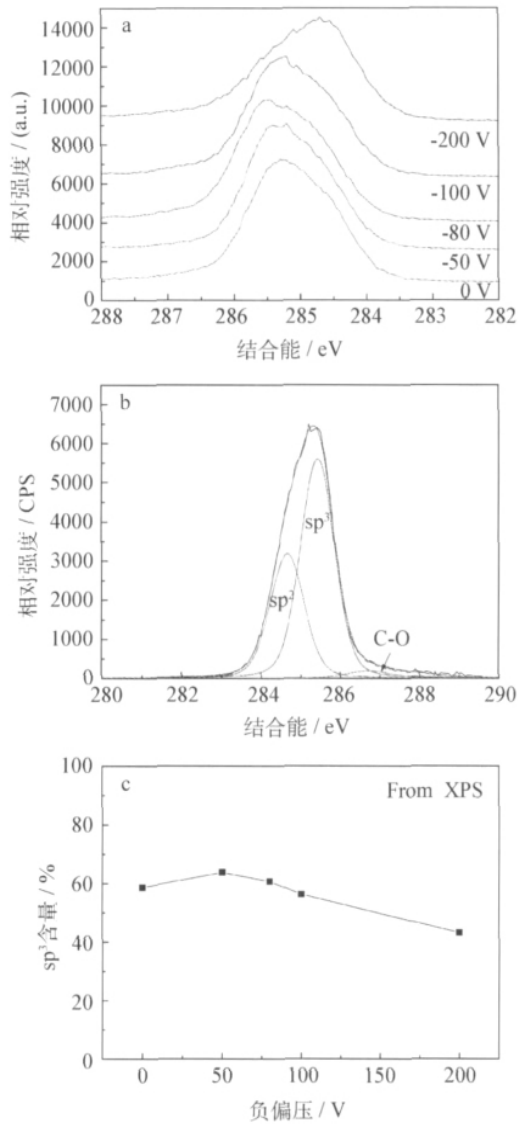


图 4 X 射线光电子能谱图 (a) 不同偏压下薄膜 XPS C1s 谱线图 (b) -50V 下 XPS 分峰图 (c) 薄膜中 sp^3 百分含量

Fig. 4 XPS Spectra (a) C1s Curves as a function of substrate negative bias (b) The fitness curve of ta-C deposited at -50 V bias (c) sp^3 content in ta-C film as a function of substrate negative bias

$$C_{sp^3} = \frac{I_{sp^3}}{(I_{sp^3} + I_{sp^2})} \quad (2)$$

其中 I_{sp^3} 和 I_{sp^2} 分别指通过分峰获得 ta-C 膜中 sp^3 峰和 sp^2 峰强度,如图 4(c)所示。可见,薄膜在 -50 V 处取得最大 sp^3 含量,约为 64%。与 I_t/I_g 数值趋势一致,随偏压进一步增大或减

小,薄膜中 sp^3 含量降低。

2.3 ta-C 薄膜的硬度和弹性模量

纳米压痕仪是表征薄膜硬度和弹性模量的有效手段^[22-24]。为减小基体对薄膜力学性能的影响,测试在连续刚度模型下进行。图 5 给出了制备 ta-C 薄膜的力学性能测试结果。

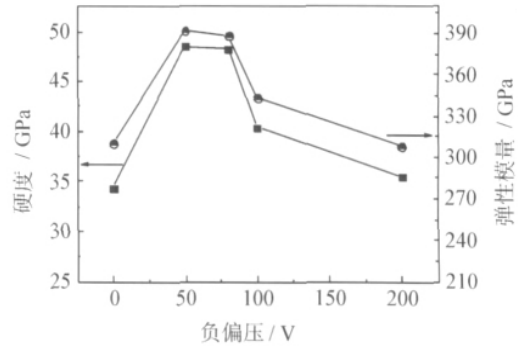


图 5 不同基体负偏压条件下 ta-C 薄膜的硬度和弹性模量

Fig. 5 Hardness and Young's modulus of ta-C films as a function of substrate bias

由图(5)可知,当基体负偏压由 0 V 增加到 -50 V,ta-C 薄膜的硬度和弹性模量显著增加;在 -50 V 偏压下,ta-C 薄膜的硬度和弹性模量达到最大值,分别为 48 GPa 和 388 GPa;当偏压从 -50 V 进一步增加到 -200 V,ta-C 薄膜的硬度和弹性模量逐渐降低,在 -200 V 处达到较小值,约为 35 GPa 和 300 GPa。根据 2.2 节中薄膜键态分析表明,薄膜在 -50 V 取得最大 sp^3 含量,而薄膜中 sp^3 含量越高,薄膜的金刚石性越强,硬度和弹性模量也越大,同本实验结果相符。

2.4 ta-C 薄膜的摩擦学性能分析

不同负偏压制备薄膜的摩擦曲线如图 6 所示。从图 6(a)可以看出,在摩擦的初始阶段,由于 ta-C 薄膜表面吸附杂质等影响,对摩擦副之间存在一个磨合期;随着时间延长,磨合期结束,摩擦曲线趋于平缓,达到稳定期。图 6(b)是不同基体负偏压下薄膜的平均摩擦因数。可见,当基体负偏压由 0 V 增加至 -50 V,平均摩擦因数由 0.15 减小至 0.10,进一步增加基体负偏压至 -200 V,薄膜的平均摩擦因数又呈增加趋势,达到 0.20 左右。与基体硅片的摩擦因数(在同等条件下为 0.67)相比,不同偏压下制备 ta-C 薄膜均大幅度改善了基体的耐磨性,这主要是因为同

单晶硅基体相比,ta-C膜和对摩擦副钢球摩擦之间在摩擦热作用下会形成类石墨的摩擦转移层^[25],此转移层能起到类似润滑剂的作用,导致摩擦因数极大降低。另外,随着基体偏压变化,薄膜平均摩擦因数出现了和 sp^3 含量类似的变化。这是因为薄膜中 sp^3 含量越高,薄膜的金刚石性越强,硬度越大,抵抗局部变形能力增强,耐磨性变好^[26]。因此,薄膜的摩擦学性能与薄膜中 sp^3 含量变化密切相关。

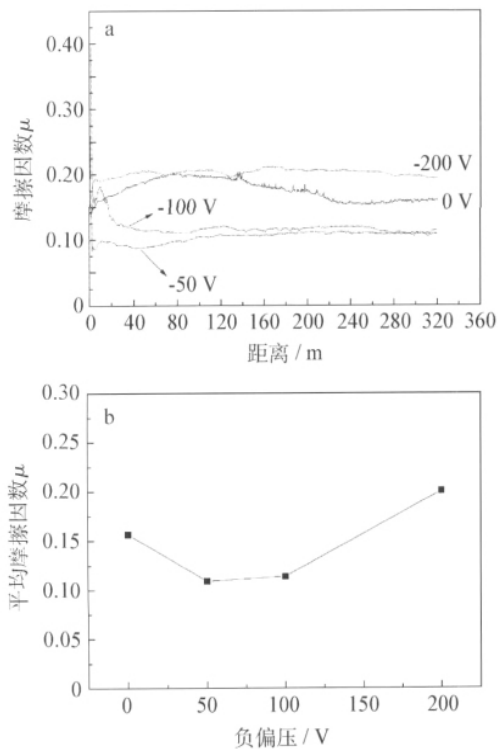


图6 不同偏压下的薄膜摩擦因数曲线 (a) 动态曲线 (b) 平均摩擦因数曲线

Fig. 6 Coefficient of friction curves as a function of substrate negative bias (a) Dynamic profile (b) Average coefficient of friction

考虑到 ta-C 薄膜的结构 (sp^2/sp^3 比例、 sp^2 团簇分布等) 和性能 (硬度、弹性模量和摩擦学性能) 取决于薄膜的制备工艺 (入射离子能量、磁过滤装置类型、衬底温度等)^[12], 在试样制备过程中采用 45° 单弯曲磁过滤装置, 基体温度低于 40°C , 因此薄膜的结构和性能主要决定于入射离子的能量。可见, 通过控制衬底偏压可调控入射离子的能量, 可实现对制备 ta-C 薄膜的性能调控。其中, 在 -50 V 基体负偏压条件下获得薄膜 sp^3 含量最高, 硬度、弹性模量、平均摩擦因数等性能

指标最优的 ta-C 薄膜制备。这一优化结果与其它研究小组获得最高的 sp^3 最优基体偏压值有不同, 如与 Zhu 等^[3], Tay 等^[18], McKenzie 等^[27] 研究结果存在较大差异, 这说明沉积系统、工艺参数以及薄膜表征手段的差别会导致实验结果的不同。

3 结论

利用自主研制开发的 45° 单弯曲 FCVA 沉积系统, 在 P 型单晶硅 (100) 表面沉积了 ta-C 薄膜, 着重研究了影响入射离子能量的基体负偏压对制备 ta-C 薄膜碳键结构和性能的影响规律。结果表明:

(1) 沉积过程中施加基体负偏压可以显著提高 ta-C 薄膜的沉积速率, 但达 -50 V 之后, 进一步增加偏压对薄膜沉积速率影响较小。

(2) 在偏压为 -50 V 时, 沉积的 ta-C 薄膜 C- sp^3 含量、硬度及弹性模量均取得最大值, 分别为 64% 、 48.22 GPa 和 388.52 GPa 。

(3) 在偏压为 -50 V 时, ta-C 薄膜具有最小的平均摩擦因数, 约为 0.10 , 表明薄膜力学和摩擦学特性与 sp^3 含量密切相关。

参考文献

- [1] Logothetidis S, Charitidis C, Patsalas P. Engineering properties of fully sp^3 - to sp^2 -bonded carbon films and their modifications after post-growth ion irradiation [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3-6): 1095-1099.
- [2] Donnet C, Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications [M]. France: Springer, 2008, 13-24.
- [3] 朱嘉琦, 孟松鹤, 韩杰才, 等. 衬底偏压对四面体非晶碳膜结构和性能的影响 [J]. *材料研究学报*, 2004, 18(1): 76-81.
- [4] Kang M, Tak H, Jeong Y, et al. Properties and tool performance of ta-C films deposited by double-bend filtered cathodic vacuum arc for micro drilling applications [J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(7/8/9): 886-889.
- [5] Maguire P, McLaughlin J, Okpalugo T, et al. Mechanical stability, corrosion performance and bioreponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(8): 1277-1288.

- [6] Teo K, Ferrari A, Fanchini G, et al. Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3/4/5/6): 1086-1090.
- [7] 柳清亮, 张伟, 汪勇. 非晶碳涂层的摩擦磨损性能研究 [J]. *中国表面工程*, 2008, 21(4): 33-36.
- [8] Roy K, Lee K. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2007, 83B(1): 72-84.
- [9] Moseler M, Gumbsch P, Casiraghi C, et al. The ultrasoothness of diamond-like carbon surfaces [J]. *Science*, 2005, 309(5740): 1545-1548.
- [10] Loir A, Garrelie F, Donnet C, et al. Mechanical and tribological characterization of tetrahedral diamond-like carbon deposited by femtosecond pulsed laser deposition on pre-treated orthopaedic biomaterials [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 247(1/2/3/4): 225-231.
- [11] Voevodin A, Donley M, Zabinski J. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings; a review [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 92(1/2): 42-45.
- [12] Lifshitz Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3/4/5): 388-400.
- [13] Wang Gui gen, Zhang Hua yu, Zhou Hong fei, et al. Effect of ECR-assisted microwave plasma nitriding treatment on the microstructure characteristics of FCVA deposited ultra-thin ta-C films for high-density magnetic storage applications [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(10): 3024-3031.
- [14] Chhowalla M, Amaratunga G. Strongly adhering and thick highly tetrahedral amorphous carbon(ta-C) thin films via surface modification by implantation [J]. *Journal of Materials Research (USA)*, 2001, 16(1): 5-8.
- [15] 祝土福, 沈丽如, 徐桂东, 等. 磁过滤直流真空阴极弧制备类金刚石膜的结构及其性能 [J]. *中国表面工程*, 2008, 21(9): 28-36.
- [16] Martin P, Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 394(1/2): 1-14.
- [17] 李洪波, 孙丽丽, 吴国松, 等. 新型双弯曲磁过滤阴极真空电弧沉积系统的磁场模拟计算 [J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(6): 614-620.
- [18] Tay B, Shi X, Cheah L, et al. Growth conditions and properties of tetrahedral amorphous carbon films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 308-309: 199-203.
- [19] Piscanec S, Mauri F, Ferrari A, et al. Ab initio resonant raman spectra of diamond-like carbons [J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(3/4/5/6/7): 1078-1083.
- [20] Ferrari A, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [21] Ferrari A, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(7): (075414-1)-(075414-13).
- [22] 赵飞, 李红轩, 吉利, 等. 掺硅类金刚石薄膜的制备与表征 [J]. *中国表面工程*, 2010, 23(4): 11-14.
- [23] 周滔, 聂璞林, 李铸国, 等. 反应磁控溅射法制备(Ti, Al)N 薄膜的力学性能 [J]. *中国表面工程*, 2010, 23(5): 35-39.
- [24] 赵栋才, 任妮, 马占吉, 等. 掺铜对 DLC 膜力学性能影响研究 [J]. *中国表面工程*, 2008, 21(5): 38-42.
- [25] Hauert R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications [J]. *Tribology International*, 2004, 37(11/12): 991-1003.
- [26] 冷永祥, 黄楠, 孙鸿, 等. 真空弧源沉积类金刚石薄膜及其性能研究 [J]. *功能材料*, 2003(2): 229-230.
- [27] McKenzie D, Muller D, Pailthorpe B. Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon [J]. *Physical review letters*, 1991, 67(6): 773-776.

作者地址: 宁波市镇海区庄市大道 519 号 315201
Tel: (0574) 8668 5809
E-mail: caijian864@163.com

2011(6)期部分彩图

见文中 P28~34

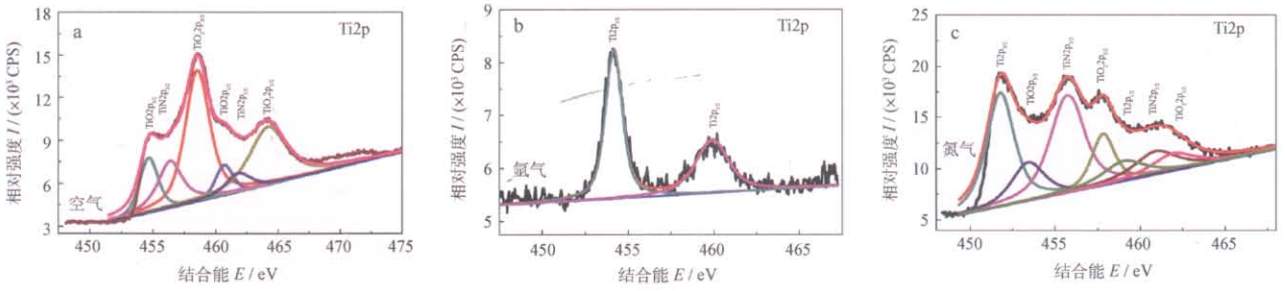


图2 3种气氛下电火花沉积层的Ti元素XPS图谱

见文中 P47~52

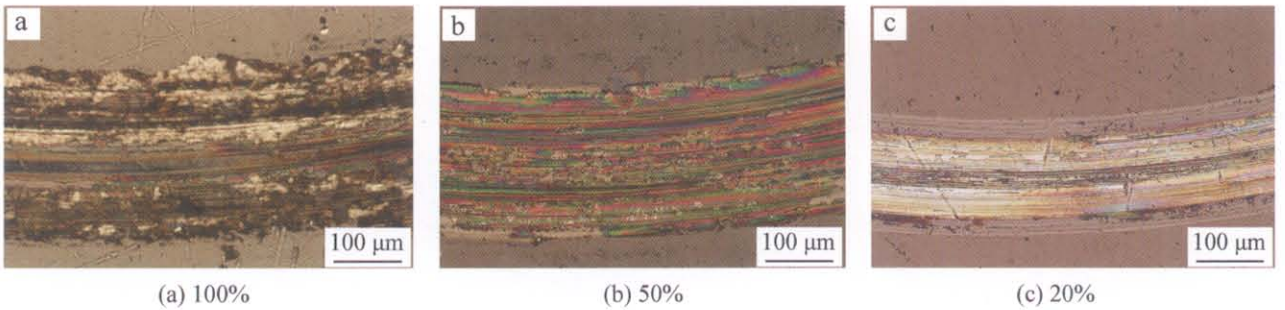


图6 不同占空比下的磨损表面形貌显微照片

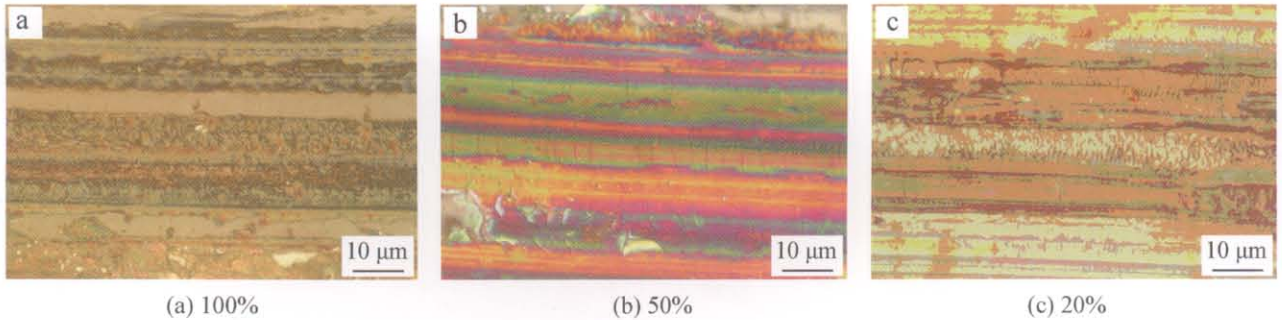


图7 不同占空比下的磨损表面形貌显微照片

见文中 P62~67

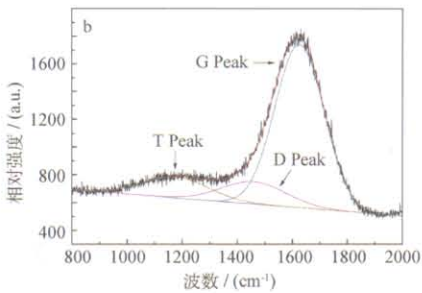


图3(b) ta-C薄膜在-50V下的紫外拉曼分峰图

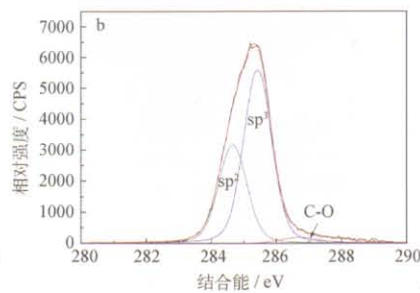


图4(b) -50V下XPS分峰图

见文中 P68~72

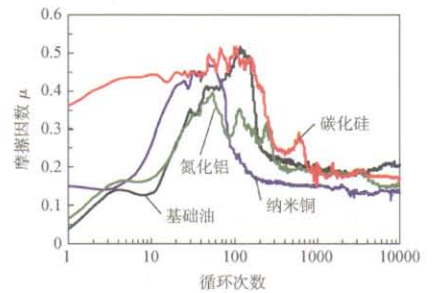


图2 基础油和3种纳米添加剂对摩擦因数的影响