

# 弧流对超薄四面体非晶碳膜的结构和性能的影响\*

许世鹏<sup>1,3</sup> 陈维铅<sup>1,3</sup> 李玉宏<sup>1,3</sup> 李晓伟<sup>2</sup>

1. 甘肃省太阳能发电系统工程重点实验室 酒泉职业技术学院 酒泉 735000
2. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201
3. 酒泉新能源研究院 酒泉 735000

**摘要** 使用45°双弯曲磁过滤阴极真空电弧系统(FCVA)制备超薄四面体非晶碳膜(ta-C),研究了弧流对薄膜结构和性能的影响。结果表明:当弧流由40 A增加到70 A时薄膜沉积速率提高,sp<sup>3</sup>的含量先增加后减小;当弧流为60 A时薄膜sp<sup>3</sup>的含量达到最大66%,密度也达到最大(3067 kg/m<sup>3</sup>)。残余压应力随着弧流的增加呈现先增加后减小的趋势,当弧流为40 A时薄膜的残余应力最小(4 GPa)。在碳膜沉积过程中碳源粒子有填充基体凹坑和减少基体缺陷的作用,使其表面非常光滑。超薄ta-C碳膜的表面粗糙度随着弧流的增加先降低后增加,当弧流为50 A时薄膜表面粗糙度最小(0.195 nm)。

**关键词** 无机非金属材料, ta-C, 磁过滤阴极真空电弧, 弧流, 结构

分类号 O484

文章编号 1005-3093(2016)11-0875-06

## Effect of Arc Current on Structure and Properties of Ultrathin Tetrahedral Amorphous Carbon Film

XU Shipeng<sup>1,3</sup> CHEN Weiqian<sup>1,3</sup> LI Yuhong<sup>1,3</sup> LI Xiaowei<sup>2\*\*</sup>

1. Jiuquan Vocational and Technical College, Gansu Key Laboratory of Solar Power Generation System Project, Jiuquan 735000, China
2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China
3. Jiuquan New Energy Research Institute, Jiuquan 735000, China

\*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51371187, Gansu Province Science and Technology Innovation Platform Program No. 1505JTCF039, Natural Science Foundation of Gansu No.1506RJYF319, and Jiuquan Vocational and Technical College Key Program No. xyky[2015]z-2.

Manuscript received February 26, 2016; in revised form June 16, 2016.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel:(0574)86685036, E-mail: lixw@nimte.ac.cn

**ABSTRACT** Ultrathin tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films were deposited by a home developed filtered cathodic vacuum arc technology. The effect of arc current on the structure and property of the prepared films was investigated. Results show that as the arc current increased from 40 A to 70 A, the deposition rate increased, the sp<sup>3</sup> fraction increased first and then decreased; when the arc current was 60 A the maximal density of 3.067 g/cm<sup>3</sup> and sp<sup>3</sup> fraction of 66% was obtained. The variation of residual compressive stress was similar to sp<sup>3</sup> fraction. The minimum residual stress was found about 4 GPa for the arc current 40 A. The surface roughness as a function of arc current decreased gradually first and then increased, and when the arc current was 50 A the minimum surface roughness was 0.195 nm. The deposit-

\* 国家自然科学基金项目 51371187, 甘肃省科技创新平台专项 1505JTCF039, 甘肃省青年自然科学基金项目 1506RJYF319 和酒泉职业技术学院重点项目 xyky[2015]z-2 资助。

2016年2月26日收到初稿;2016年6月16日收到修改稿。

本文联系人: 李晓伟

DOI: 10.11901/1005.3093.2016.104

ed ions could fill in the defects of substrate which leads to reducing the surface roughness of ultrathin ta-C films.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, ta-C, FCVA, arc current, structure

超薄四面体非晶碳膜(Tetrahedral amorphous carbon, 简称 ta-C)有高硬度、高弹性模量、低摩擦系数、宽透光范围、良好的化学惰性等优点,在微电子工业、半导体器件、高精度模具、数据存储、航空航天、汽车等领域有广阔的应用前景。近年来半导体行业、微电子机械系统(MEMS)、信息存储等领域元器件的微型化、功能化和集成化趋势,对超薄、低应力、超光滑的 ta-C 碳膜材料的研发提出了迫切的要求<sup>[1-3]</sup>。

目前制备 ta-C 碳膜的主要方法,有脉冲激光沉积、质量选择离子束沉积和磁过滤阴极真空电弧技术<sup>[4,5]</sup>。其中 FCVA 沉积技术有离化率高、沉积速率高、技术成熟等优点,是制备高性能 ta-C 碳膜的主要方法。C.Casiraghi 等<sup>[1]</sup>用异面 S 型弯曲的 FCVA 方法制备了厚度为 2 nm 的高质量超薄 ta-C 碳膜,美国 Veeco、韩国 KIST 等研究机构分别设计了 60°、90° 的单弯曲 FCVA 沉积装置,开展了用 FCVA 技术制备致密、超薄 ta-C 碳膜的工作<sup>[6]</sup>。但是,用“单弯曲”结构磁过滤器难以制备超光滑、超薄、高质量的 ta-C 碳膜<sup>[1]</sup>。S 形异面双曲磁过滤结构虽然大大减少了通过反弹穿过磁过滤器的碳微粒,提高了薄膜的表面光洁度,但是其结构复杂,碳等离子体传输损失严重,薄膜生长速率低。朱嘉琦等<sup>[7]</sup>研究了基体偏压对 ta-C 薄膜结构性能的影响,李晓伟等<sup>[8]</sup>研究了入射粒子能量对 DLC 薄膜结构的影响。但是由于 FCVA 沉积系统中电弧弧斑的产生机制与其不规则运动等原因,在沉积过程中弧斑的寿命短,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。而与石墨阴极弧靶刻蚀和等离子体密度紧密相关的弧流变化对薄膜(尤其是超薄 ta-C 碳膜)的影响,仍然不很清楚。鉴于此,本文使用具有大颗粒过滤、碳等离子体传输高效、大面积沉积容易等特点的 45 度双弯曲 FCVA 沉积技术制备超薄 ta-C 碳膜,研究弧流改变对薄膜表面形貌、密度等微观结构和残余应力等性能的影响,并建立薄膜微观结构与表面物性之间的构效关系。

## 1 实验方法

使用自主研发的 45° 双弯曲磁过滤阴极真空电弧(Filtered cathodic vacuum arc, FCVA)系统在厚度为(545±15) μm 和(290±15) μm 的 P 型单晶硅片制备超薄四面体非晶碳膜。沉积在较薄单晶硅片的样

品,用于测量薄膜的残余应力。靶材为纯度 99.999% 的石墨靶。沉积前将样品先后在乙醇和丙酮中超声清洗 15 min,烘干后装入 FCVA 真空镀膜机的平面基架上。抽真空至  $4.0 \times 10^{-3}$  Pa,基架在弯管出口处匀速转动,通入 20 sccm 氩气,施加基体负偏压(-350 V),打开弧源对样品进行刻蚀 10 min,刻蚀弧流为 55 A,弯管正偏压为 5 V,偏压反转时间为 1.1 μs。制备样品时将基体负偏压降低到 -80 V、-140 V(每 10 min 交替变换一次),弯管正偏压为 10 V,依次调节弧流为 40、50、60、70 A。为了减小膜厚对薄膜结构和性能的影响,调整沉积时间使所有样品膜厚为(34±3) nm。

用 M-2000DI 型可变入射角光谱型椭圆偏仪测量薄膜厚度<sup>[9]</sup>;用 X 射线衍射仪(XRR)进一步验证薄膜厚度,并测量薄膜密度;用 JLC-ST022 型残余应力仪测量薄膜残余应力;用扫描探针显微镜表征薄膜表面形貌和表面粗糙度;用 LABRAM-HR 型可见、紫外拉曼光谱(氩离子激光波长分别为 532 和 325 nm)以及 AXIS ULTRADLD 型 X 射线光电子能谱分析薄膜微观结构。

## 2 结果和讨论

### 2.1 膜厚与沉积速率

由图 1 所示可知,随着弧流由 40 A 增加到 70 A 沉积出的薄膜厚度均为(34±3) nm。沉积速率由 0.45 nm/min 提高到 0.75 nm/min,因为弧流的增加增大了等离子体密度,沉积粒子数量增加,使沉积速率提高<sup>[10]</sup>。

### 2.2 薄膜的结构

图 2a 给出了不同弧流下超薄 ta-C 碳膜的 XPS

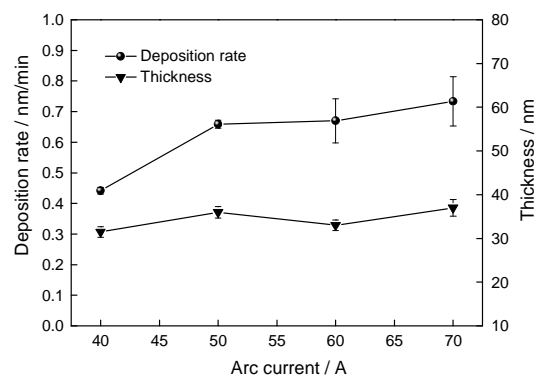


图 1 超薄 ta-C 碳膜的膜厚和沉积速率与弧流的关系  
Fig.1 Growth rate and film thickness of the ultrathin ta-C films as a function of the arc current

C1s 芯能级谱线。为了获得更明确的信息, 分峰拟合(插入图 2a 为弧流 50 A 时拟合图)后得到图 2d 曲线: 当沉积弧流由 40 A 增加到 60 A 时超薄 ta-C 碳膜的  $sp^3$  含量由 60.6% 增加到 66%, 当弧流增加为 70 A 时薄膜  $sp^3$  的含量出现小幅降低。XPS 谱表征的主要是薄膜表面浅层成分, 据此推断出本文制备的超薄 ta-C 膜  $sp^3$  的真实含量高于 60.6%。

图 2b 给出了不同弧流下超薄 ta-C 碳膜的可见拉曼图光谱, 可见在  $900-1000\text{ cm}^{-1}$  出现了硅的二阶衬底峰, 表明薄膜具有很好的透光性。在  $1100-1800\text{ cm}^{-1}$  有一个典型的非对称宽峰, 可分别分解为峰位位于  $1560\text{ cm}^{-1}$  和  $1360\text{ cm}^{-1}$  处的 G 峰和 D 峰, 这是非晶碳膜的特征。为了获得进一步信息, 对宽峰用 Gaussian 函数进行分峰处理, 得到 G 峰峰位随弧流的变化曲线(图 2d)。这个结果与 XPS 所测得的  $sp^3$  含量变化趋势完全一致, 当弧流为 60 A 时薄膜的  $sp^3$  含量达到最大。

前期的研究表明: 过高或过低的粒子入射能量都导致  $sp^3$  含量降低, 薄膜性能下降<sup>[8]</sup>。而改变弧流实际主要是改变入射粒子的能量和出射粒子量。根据亚植入模型<sup>[11]</sup>(Subplantation model), 当弧流较低时碳粒子能量较小, 无法穿透表层进入亚表

面内层, 碳粒子以较弱的  $sp^2$  键结构吸附结合在衬底表面上, 因此薄膜中  $sp^3$  含量相对较低。当沉积弧流达到 60 A 时碳粒子具有足够高的能量穿透表层与相邻原子形成强的  $sp^3$  键结构, 薄膜中  $sp^3$  含量较高。进一步增大弧流, 碳粒子携带的过剩能量使局域畸变能高的亚稳态的  $sp^3$  键向平衡态的  $sp^2$  键转变, 导致超薄 ta-C 碳膜中  $sp^3$  含量降低。

$sp^2$  杂化对应  $\pi$  键的带隙与可见拉曼 532 nm 激光能量相差不大, 而  $sp^3$  杂化的  $\sigma$  键的带隙与可见拉曼 532 nm  $\text{Ar}^+$  激光的能量相差很大, 使  $sp^2$  杂化  $\pi$  键的拉曼散射截面比  $sp^3$  杂化  $\sigma$  键的高 50-230 倍。但是当激光的能量逐渐与  $\sigma$  键的带隙接近时,  $\sigma$  键和  $\pi$  键的散射截面差值在逐渐缩小; 当差值缩小到某个值时将出现一个与  $\sigma$  键相关的新峰形<sup>[3]</sup>。以 325 nm 的  $\text{Hg}^+$  激光为例, 介于  $\sigma$  键带隙和  $\pi$  键带隙之间, 在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近出现一个完全由 C-C  $sp^3$  键( $\sigma$  键)振动<sup>[12]</sup>引起的新峰, 称为 T 峰。这可从图 2c 不同弧流下紫外(325 nm)拉曼谱中得到验证。在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近出现一个新峰, 说明薄膜中  $sp^3$  键的含量很高。但是与  $1560\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰相比此峰的峰强很弱, 因为  $\pi-\pi^*$  共振效应( $\pi-\pi^*$  transition resonance effect)引起  $sp^2$  C 伸缩振动(对应 G 峰)强度过度增强<sup>[13]</sup>。因

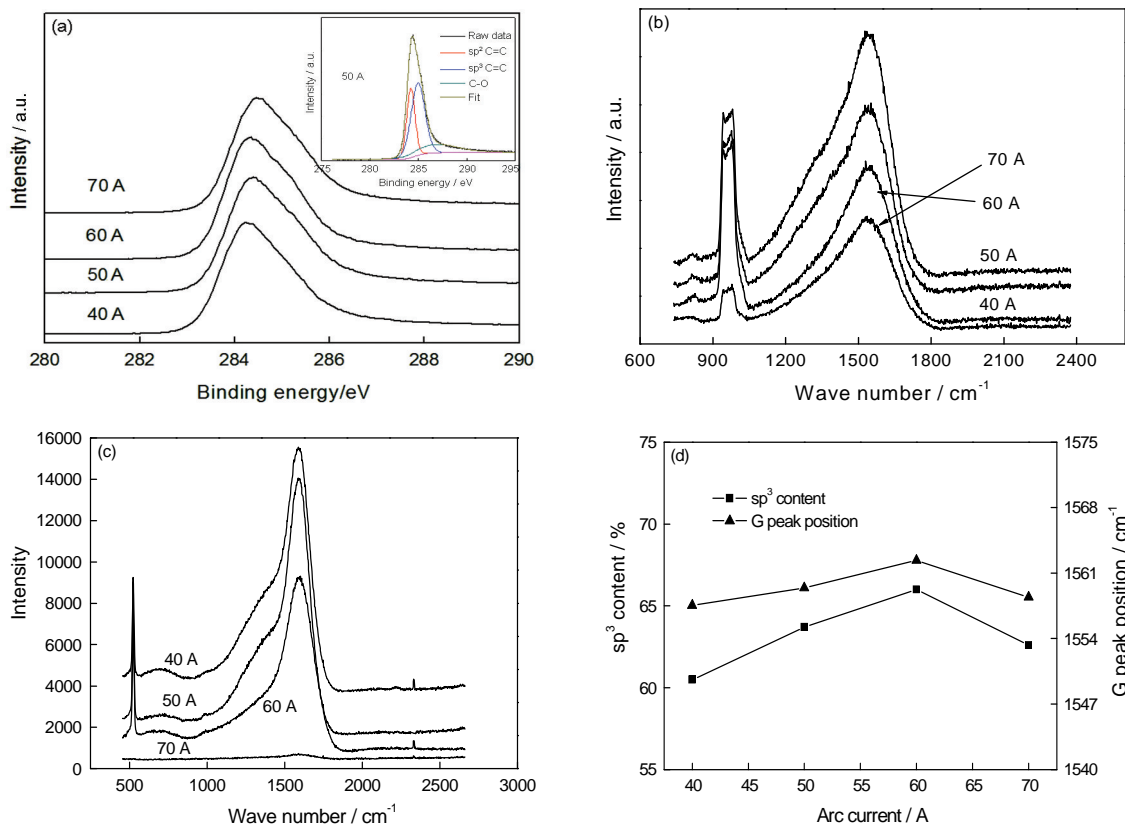


图 2 不同弧流薄膜的拉曼光谱和 XPS C1s 芯能级谱线

Fig.2 XPS C1s spectra (a), visible Raman spectra (532 nm) (b), UV-Raman spectra (325 nm) (c), G peak position and  $sp^3$  fraction of ultrathin ta-C films (d) of films for different arc current

此与G峰相比, T峰强度依然很弱。对紫外拉曼谱线进行 Gaussian 多峰拟合可得到T峰/G峰的强度比值( $I_T/I_G$ ), 从而得到超薄 ta-C 碳膜中的  $sp^3$  含量变化趋势。 $I_T/I_G$  值越大, 表明薄膜中  $sp^3$  越高。但是对于非晶碳膜, 由于  $I_T/I_G$  数值和  $sp^3$  含量关系呈非线性关系, 故  $I_T/I_G$  数值只能用作  $sp^3$  含量变化趋势的判断, 而不能得到  $sp^3$  含量的具体数值。

2.3 薄膜的密度变化

用 X 射线衍射仪测量薄膜的反射率曲线, 如图 3a 所示。可以看出, 超过临界角后各样品的反射强

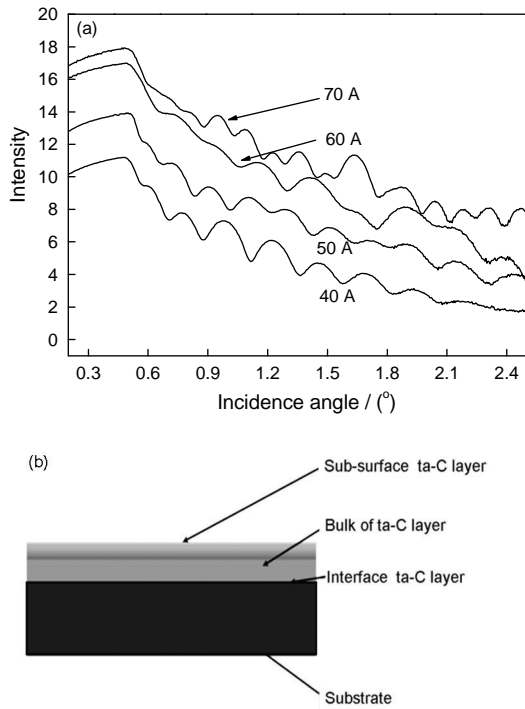


图3 弧流不同的超薄 ta-C 碳膜的反射率曲线和三层层状模型  
Fig.3 XRR curves (a) and Schematic of three layers fitting (b) for ultrathin ta-C films with different arc current

度都出现了明显的干涉震荡。但是当弧流为 70 A 时反射率曲线并没有表现出均匀的震荡而呈现出无规律性, 说明样品薄膜的均匀性不好, 无法拟合出相关结果。

高质量 ta-C 膜由表层到内部是一种典型“三明治”型结构: 表层富  $sp^2$  C 成分, 中间富  $sp^3$  C 结构, 薄膜和基体界面层是类石墨结构<sup>[4]</sup>。本文拟合薄膜密度时也认为, 超薄 ta-C 碳膜由表层、主体层与介质层三层组成, 因此建立了三层层状模型, 如图 3b 所示。表 1 给出了拟合结果。由表 1 可以看出, 随着超薄 ta-C 碳膜弧流的增加薄膜 bulk 层的密度逐渐增加。当弧流为 40 A 时薄膜密度最小, 为 2926  $kg/m^3$ , 当弧流为 60 A 时薄膜密度最大为 3067  $kg/m^3$ 。将薄膜密度变化与前面结构表征结合分析发现, 超薄 ta-C 碳膜密度变化与  $sp^3$  含量的变化趋势相同, 当弧流为 60 A 时薄膜密度与  $sp^3$  含量都最大。

2.4 薄膜的残余压应力

图 4 给出了薄膜残余压应力随弧流增加的变化

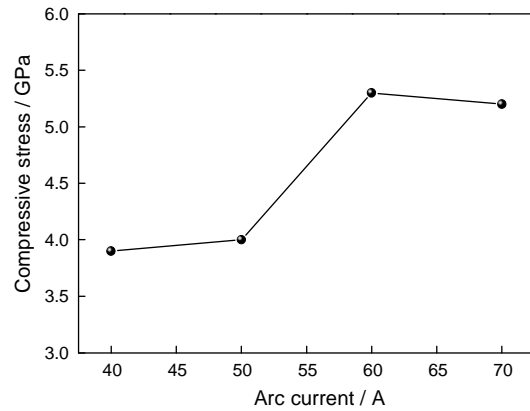


图4 弧流不同的超薄 ta-C 碳膜的残余压应力  
Fig.4 Compressive stress of ultrathin ta-C films as a function of arc current

表 1 弧流不同的超薄 ta-C 碳膜的密度、厚度以及粗糙度

Table 1 Films thickness, density and roughness for ultrathin ta-C films with different arc current

	Sample	Density / ( $kg/m^3$ )	Thickness / nm	Roughness / nm
40 A	Surf layer	1980	2.668	0.513
	Bulk layer	2926	23.855	0.454
	Interface layer	2466	5.783	1.702
50 A	Surf layer	2070	2.941	0.416
	Bulk layer	3021	35.964	0.599
	Interface layer	2686	2.400	0.904
60 A	Surf layer	2070	2.597	0.585
	Bulk layer	3067	29.290	0.656
	Interface layer	2641	3.453	2.396

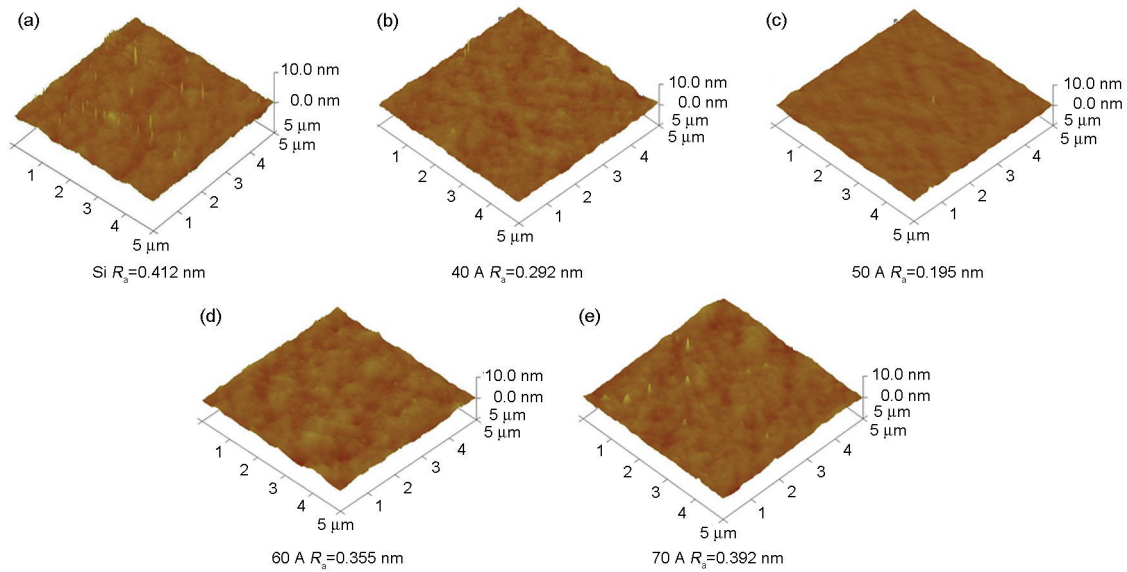


图5 弧流不同的超薄ta-C碳膜的表面形貌

Fig.5 SPM images of ultrathin ta-C films with the different arc current

趋势,可见残余压应力保持在4-5.2 GPa。随着弧流的增大,薄膜的残余压应力出现先增加后减小的变化。当弧流为60 A时薄膜表现出5.2 GPa的最大残余压应力,弧流为40 A时薄膜呈现出4 GPa的最小残余压应力。根据薄膜残余压应力与 $sp^3$ 含量的变化,可见两者保持了相同的变化趋势。残余压应力是超薄ta-C碳膜内在的性质,主要是 $sp^3$ 键导致的,高的应力意味着高的 $sp^3$ 含量。但是A.C. Ferrari认为,应力与杂化 $sp^3$ 键之间没有线性关系。应力的释放是 $sp^2$ 相的重新排列导致的<sup>[12]</sup>。在作者前期的工作中也发现,改变碳源入射角使残余应力降低,但是并没有损伤薄膜的优异性能,减少 $sp^3$ 的含量<sup>[3]</sup>。这薄膜,除了 $sp^3$ 键含量,一些其它的因素也应该用来解释残余应力的降低。

### 2.5 表面粗糙度

图5给出了由SPM所测得的表面形貌图。所测样品的面积为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ,沉积弧流的变化导致了薄膜表面粗糙度也发生明显的变化,但仍然都小于0.412 nm(纯硅片表面粗糙度)。其原因是,沉积碳粒子填充凹坑,降低了基底硅片缺陷的作用,所以薄膜表面非常光滑。当弧流为70 A时超薄ta-C碳膜表现出最大的表面粗糙度0.392 nm;弧流为50 A时呈现出0.195 nm的最小表面粗糙度。因为改变弧流导致入射粒子能量和出射粒子量改变,当弧流为50 A时具有较高的离子化和最适合薄膜沉积的入射能,经过磁过滤系统过滤后沉积粒子中的大颗粒物质较少,所以表面粗糙度最低。增加或者减小弧流,都导致薄膜粗糙度增加。

## 3 结 论

1. 使用45度双弯曲FCVA技术可制备超薄ta-C碳膜。随着沉积弧流的增加超薄ta-C碳膜的 $sp^3$ 含量先增加后减小;当弧流为60 A时 $sp^3$ 的含量达到最大值(66%)。

2. 沉积弧流由40 A增加到60 A薄膜的密度由2926增加到3067  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,致密性较高。薄膜的密度与 $sp^3$ 含量的变化趋势相同。随着弧流的增加超薄ta-C碳膜的残余压应力先增加后减小,弧流为40 A时薄膜残余压应力最小(4 GPa)。改变弧流可调节超薄ta-C碳膜的残余压应力,但是影响 $sp^3$ 的含量。

3. 随着弧流由40 A增加到70 A超薄ta-C碳膜的表面粗糙度先降低后增加,弧流为50 A时薄膜的表面粗糙度最小(0.195 nm)。

### 参 考 文 献

- 1 C. Casiraghi, J. Robertson, A. C. Ferrari, Diamond-like carbon for data and beer storage, *Materials Today*, **44**, 10(2007)
- 2 LI Xiaowei, ZHOU Yi, SUN Lili, WANG Aiyang, Determination of chemical bond of tetrahedral amorphous carbon films by ellipsometry approach, *Acta Optica Sinica*, **32**(10), 1003(2012)  
(李晓伟, 周毅, 孙丽丽, 汪爱英, 椭圆法表征四面体非晶碳薄膜的化学键结构, *光学学报*, **32**(10), 1003(2012))
- 3 S. P. Xu, X. W. Li, M. D. Huang, A. Y. Wang, Stress reduction dependent on incident angles of carbon ions in ultrathin tetrahedral amorphous carbon films, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 1419081(2014)
- 4 M. Kang, H. Tak, Y. Teong, Properties and tool performance of ta-C films deposited by double-bend filtered cathodic vacuum arc for micro drilling applications, *Diamond and Related Materials*, **19**, 886 (2010)
- 5 G. G. WANG, H. Y. Zhang, H. F. Zhou, Effect of ECR-assisted mi-

- crowave plasma nitriding treatment on the microstructure characteristics of FCVA deposited ultrathin ta-C films for high density magnetic storage applications, *Applied Surface Science*, **256**(10), 3024(2010)
- 6 E. Peiner, A. Tibrewala, R. Bandorf, H. Lüthje, L. Doering, Diamond-like carbon for MEMS, *J. Micromech. Microeng.*, **17**, S83(2007)
- 7 ZHU Jiaqi, MENG Songhe, HAN Jiecai, Structure and properties of ta-C films deposited by filtered cathodic vacuum arc technology as a function of substrate bias, *Chinese Journal of Materials Research*, **18**(1), 76(2004)  
(朱嘉琦, 孟松鹤, 韩杰才, 衬底偏压对四面体非晶碳膜结构和性能的影响, *材料研究学报*, **18**(1), 76 (2004))
- 8 ZHOU Yi, WU Guosong, DAI Wei, Accurate determination of optical constants and thickness of absorbing thin films by a combined ellipsometry and spectrophotometry approach, *Acta Phys. Sin.*, **59**(4), 2356(2010)  
(周毅, 吴国松, 代伟, 椭圆偏振与光度法联用精确测定吸收薄膜的光学常数与厚度, *物理学报*, **59**(4), 2356(2010))
- 9 G. A. Abbas, P. Papakonstantinou, J. A. McLaughlin, X-ray reflectivity, photoelectron and nanoindentation studies of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films synthesized by double bend cathodic arc, *Diamond and Related Materials*, **13**, 1486(2004)
- 10 LI Xiaowei, Study of Molecular Simulation and Dynamics Growth of Metal-incorporated Diamond-like Carbon Films, PhD dissertation, (Ningbo, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, 2012)  
(李晓伟, 金属掺杂类金刚石纳米复合膜的动力学生长及分子模拟研究, 博士学位论文 (宁波, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 2012))
- 11 J. Robertson, *Classification of Diamond-like Carbons in Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications* (Springer, Donnet C., Erdemir A., Editors, 2008)p. 13-24
- 12 S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, Abinitio resonant raman spectra of diamond-like carbons, *Diamond and Related Materials*, **14**(3-7), 1078(2005)
- 13 V. I Merkulov, J. S. Lannin, C. H. Munro, UV studies of tetrahedral bonding in diamond-like amorphous carbon, *Physical Review Letters*, **78**(25), 4869(1997)
- 14 J. P. Zhao, Z. Y. Chen, Sandwich atomic structure in tetrahedral amorphous carbon: Evidence of subplantation model for film growth from hyperthermal species, *Physical Review B*, **63**(11), 115318(2001)