

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.04.008

# PECVD 制备六方金刚石结构碳氢薄膜<sup>\*</sup>

曹忠跃<sup>1,2</sup>, 张 斌<sup>1</sup>, 魏 利<sup>1,2</sup>, 张俊彦<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学 化学与化工学院, 北京 100049)

**摘 要:** 利用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)在单晶硅(100)表面上制备了一层含有六方金刚石结构的碳氢薄膜。采用透射电子显微镜和拉曼光谱仪对薄膜结构进行表征;并用 Nano-indenter II 型纳米压痕仪和 CSM—摩擦磨损试验机对薄膜的力学性能和摩擦学性能进行了测试。结果表明:该碳氢薄膜含有六方金刚石结构,另外还含有少量的纳米弯曲石墨片段;与制备的类金刚石碳氢薄膜相比,该薄膜具有较好的力学性能,同时该薄膜在空气环境下表现出了较好的摩擦学性能。

**关键词:** 等离子增强化学气相沉积; 碳氢薄膜; 六方金刚石; 摩擦性能

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)04-0055-05

## Preparation of Hydrogenated Carbon Film with Hexagonal Diamond Structure by PECVD

CAO Zhong-yue<sup>1,2</sup>, ZHANG Bin<sup>1</sup>, WEI Li<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun-yan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract:** The hydrogenated carbon film with hexagonal diamond structure was deposited on n-type Si (100) substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The microstructure of the film was investigated by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Raman spectrum. The mechanical properties and tribological behaviors were tested by nano-indenter and CSM-tribometer. The experimental results show that the film has a hexagonal diamond structure, also contains a small amount of nano-graphite fragments; compared with the diamond-like carbon film, this film shows better mechanical properties and more excellent tribological properties in air.

**Key words:** plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD); carbon film; hexagonal diamond; tribology

## 0 引 言

近年来,碳基薄膜由于具有非常优异的物理化学性能,如高硬度、高介电常数、高击穿电压、低摩擦系数、宽带隙、化学惰性和良好的生物相容性等,在真空微电子学、摩擦学、光电子学、声学和医学等领域有着非常好的应用前景。同时,其制备方法具有简单快捷、沉积温度较低和易于工业化

推广等优点,已经引起了人们的广泛关注与研究<sup>[1-4]</sup>。但是随着研究的不断深入,人们发现碳基薄膜内应力较大、与基底的结合力差和强度不足等问题严重限制了其应用<sup>[5-6]</sup>。目前,人们通过磁控溅射、离子束沉积技术等设计了多层膜、梯度膜、复合膜、织构膜和掺杂膜等来提高薄膜与基底的结合力从而释放薄膜内应力,进而来改善薄膜的力学

收稿日期: 2013-04-03; 修回日期: 2013-06-26; 基金项目: \* 国家自然科学基金(51275508); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2013CB632300)

作者简介: 曹忠跃(1987—), 男(汉), 山东定陶人, 硕士生; 研究方向: 碳基薄膜的制备与性能

网络出版日期: 2013-07-01 13:21; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130701.1321.001.html>

引文格式: 曹忠跃, 张斌, 魏利, 等. PECVD 制备六方金刚石结构碳氢薄膜 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(4): 55-59.

性能与摩擦学性能并获得了较好的结果<sup>[7-12]</sup>。

然而,沉积气氛种类的限制和设备固有的缺点使等离子体增强气相沉积技术(PECVD)很难在梯度层的设计和掺杂等方面来改善薄膜性能。目前,人们正试图利用 PECVD 通过调节试验参数制备新结构的碳基薄膜来改善薄膜的性能,其中具有优异力学性能和摩擦学性能的双重纳米结构的非晶碳膜和类富勒烯碳基薄膜受到广泛关注<sup>[4, 13-14]</sup>。

文中利用 PECVD 技术制备出了一种新型的具有六方金刚石结构的碳氢薄膜,并对该薄膜的力学性能和摩擦学性能进行了初步的研究。为了更好地了解六方金刚石结构碳氢薄膜的结构和性能,文中同时考察了类金刚石碳氢薄膜的结构与性能。

## 1 试验部分

### 1.1 薄膜的制备

采用等离子体增强气相沉积技术在甲烷和氢气气氛中制备含氢碳膜。基底材料选用 n(100) 硅,并将所有硅基底在转入真空室之前分别在水乙醇和丙酮中各超声清洗两次。沉积薄膜前,真空腔内的本底真空抽至  $\leq 1.0 \times 10^{-3}$  Pa,并用氩气等离子体在 5 Pa 气压下刻蚀 30 min。

沉积六方金刚石结构碳氢薄膜时甲烷和氢气流量比 1:2,直流电流 0.08 A,沉积气压约 18 Pa,直流偏压 800 V,沉积时间 120 min。沉积类金刚石非晶碳膜时甲烷和氢气流量为 2:1,直流电流 0.07 A,沉积气压约 15 Pa,直流偏压 800 V,沉积时间 120 min;其中氩气、甲烷和氢气纯度均为 99.99%,硅基底为 n 型(100)单晶硅。

### 1.2 薄膜的表征与分析

采用 JSM-6701F 型场发射扫描电镜(SEM)测量薄膜的厚度。采用 FEI Tecnai-G2-F30 FE-TEM 和 T64000 型拉曼光谱仪表征薄膜的微观结构。其中,拉曼光谱仪的激发波长为 514.5 nm,光谱测量范围为 800~2 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

采用 MTS 公司制造的 Nano-indenter II 型纳米压痕仪测定薄膜的力学性能,压入深度控制在薄膜厚度的 1/10,约为 50 nm,其弹性回复通过公式(1)计算<sup>[15]</sup>。其中,  $R_{\text{rev}}$ ,  $d_{\text{max}}$  和  $d_{\text{res}}$  分别表示弹性回复、最大位移和残余位移。

$$R_{\text{rev}} = (d_{\text{max}} - d_{\text{res}}) / d_{\text{max}} \times 100\% \quad (1)$$

在 CSM 栓盘摩擦试验机上评价薄膜的摩擦学

行为。测试条件为:载荷 30 N,转速 900 r/s,室温,空气环境(湿度约为 30%),对偶球  $\Phi 5$  mm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

采用三维轮廓仪测试薄膜的磨痕形貌和磨损率,每次试验至少重复 3 次以保证其可靠性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构

薄膜厚度测试结果表明,所制备的六方金刚石碳氢薄膜和类金刚石薄膜厚度均在 500~600 nm 之间,沉积速率约为 270~290 nm/h。

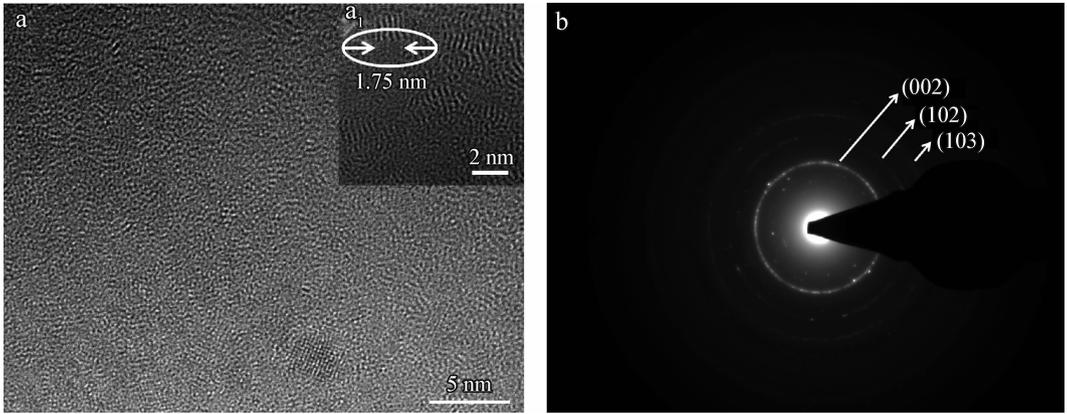
薄膜的微观结构是通过 HRTEM 测试获得的。图 1 和图 2 分别为六方金刚石结构碳氢薄膜和类金刚石碳氢薄膜的高分辨 HRTEM 图和相应区域的衍射图样。从透射电镜图可以看出,六方金刚石结构碳氢薄膜在微观结构上表现出了较好的有序性,是由一定结构的碳网格组成的,而类金刚石碳氢薄膜则呈现出了无序网格结构。从它们对应区域的电子衍射图样也可以看出,六方金刚石结构碳氢薄膜的衍射图样中有 3 个明显的衍射环,分别对应于 2.05 Å、1.48 Å 和 1.17 Å 的面间距。这与六方金刚石的(002)、(102)和(103)面的面间距非常吻合。类金刚石碳氢薄膜的衍射图样中则无衍射环。另外,在六方金刚石结构碳氢薄膜的透射电镜图中还发现了纳米级弯曲平行晶格,其间距约为 0.35 nm,与石墨的层间距相近,如图 1(a)所示。因此通过图 1 可知,该碳氢薄膜含有六方金刚石结构,另外还含有少量的纳米弯曲石墨片段镶嵌在其碳氢网格中。

碳氢薄膜是由  $\text{sp}^3$  和  $\text{sp}^2$  杂化碳和少量的氢组成的长程无序非晶薄膜,但是其短程有序性的结构较为复杂多样。拉曼光谱是分析碳氢薄膜结构的重要方法之一。图 3 为六方金刚石结构碳氢薄膜的拉曼光谱,该薄膜在 1 200~1 300  $\text{cm}^{-1}$  之间有一宽峰,说明该薄膜中原子间存在四配位的键。因此,简单地将其拉曼光谱拟合为 D 峰和 G 峰已不能很好地解释薄膜中发现的结构。

为了进一步了解该薄膜的结构信息,用 Gaussian 方法将其拉曼图谱拟合了 4 个峰,即 1 274  $\text{cm}^{-1}$ 、1 353  $\text{cm}^{-1}$ 、1 451  $\text{cm}^{-1}$  和 1 545  $\text{cm}^{-1}$ 。其中,1 353  $\text{cm}^{-1}$  和 1 545  $\text{cm}^{-1}$  分别对应于碳氢薄膜的 D 峰和 G 峰,即无序的微石墨结构(与石墨无序振动模式  $A_{1g}$  相联系的 D 线)和石墨结构中 C-C 键的伸缩振动(与结晶石墨的  $E_{2g}$  振动模式相联系的 G

线)。作为  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  附近峰的伴峰,  $1\ 480\ \text{cm}^{-1}$  附近的峰经常与其一起出现,然而这两个峰的归属同样存在较大的争议。Kohanoff 等人<sup>[16]</sup>从理论上计

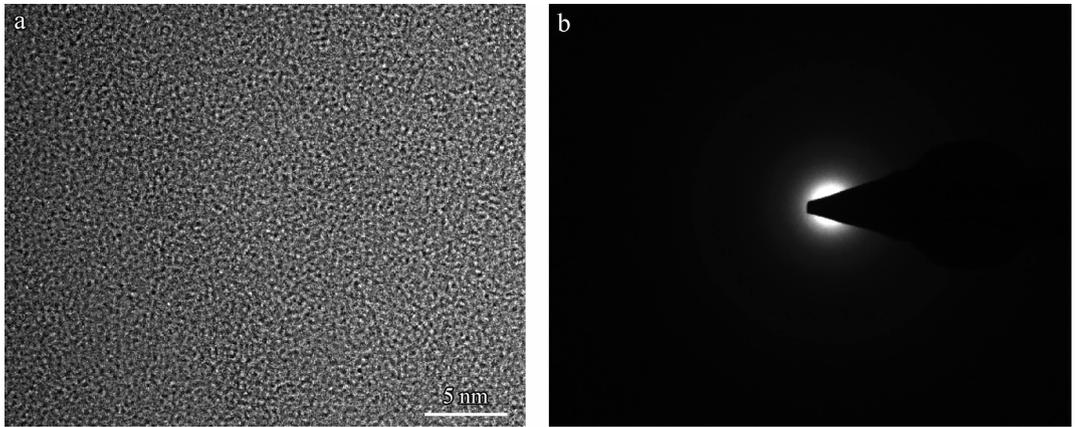
算证明了非晶碳氢薄膜拉曼光谱中在  $1\ 237\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 306\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收带为六角金刚石。这与该薄膜的电子衍射图样(如图 1(b))所获得的薄膜具有



(a) HRTEM image (a<sub>1</sub>) Magnification of HRTEM image (b) SAED

图 1 六方金刚石结构碳氢薄膜的 HRTEM 图和相应部分的电子衍射图样

Fig. 1 HRTEM image and SAED of the hydrogenated carbon film with hexagonal diamond structure



(a) HRTEM image (b) SAED

图 2 类金刚石碳氢薄膜的 HRTEM 图和相应区域的电子衍射图样

Fig. 2 HRTEM image and SAED of the diamond-like hydrogenated carbon film

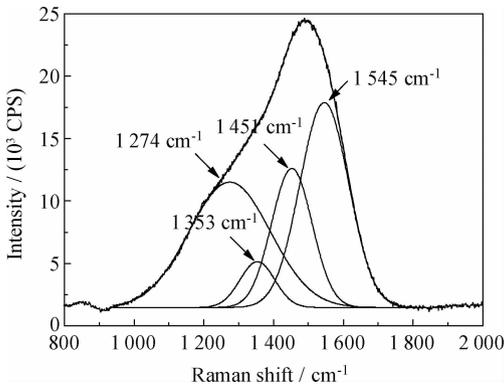


图 3 六方金刚石结构碳氢薄膜的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of the hydrogenated carbon film with hexagonal diamond structure

六方金刚石结构的数据相吻合,但是由于该薄膜的拉曼光谱是在可见光的激发下获得的,因此该薄膜在  $1\ 274\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收带不能作为六角金刚石结构存在的直接证据,只能说明薄膜中存在较多的四配位键。

### 2.2 薄膜的力学性能

为了获得薄膜在宏观方面的性能,作为分析薄膜材料力学性能的一种有效手段——纳米压入技术被用来衡量薄膜的力学性能。

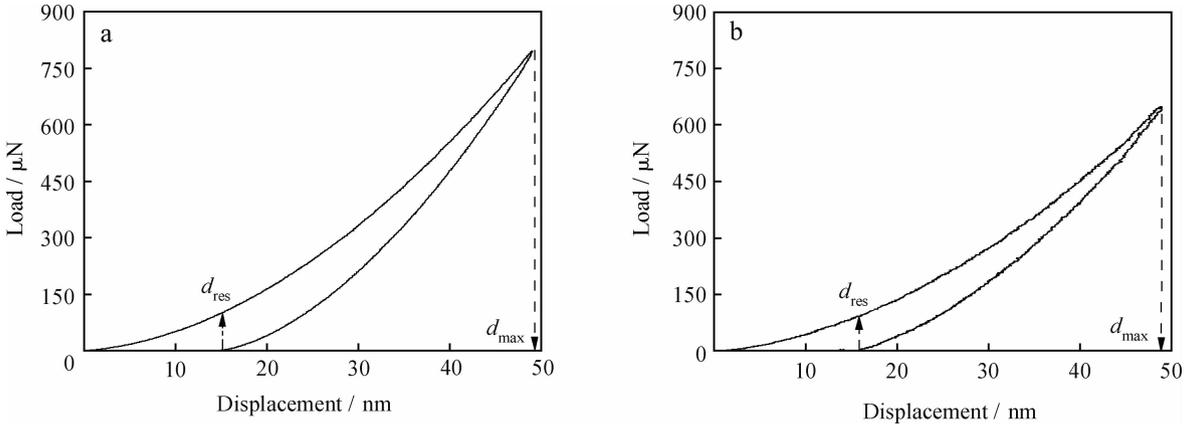
图 4 为六方金刚石结构碳氢薄膜和类金刚石非晶碳膜的纳米压入载荷位移曲线。从图中可以看出,六方金刚石结构碳氢薄膜的硬度和弹性模

量分别为 14.59 GPa 和 124.12 GPa, 并通过计算获得薄膜的弹性回复约为 70.02%; 而类金刚石非晶碳膜的硬度、弹性模量和弹性回复分别为 12.74 GPa、102.08 GPa 和 67.62%。这表明与制备的类金刚石碳氢薄膜相比, 六方金刚石结构碳氢薄膜能够抵抗更高的压应力和剪切应力, 作为防护涂层具有较好的应用前景。然而, 其硬度远远达不到六方金刚石或立方金刚石的硬度。这

可能是由于薄膜中含有少量的纳米石墨片段和氢导致的较多缺陷造成的。

### 2.3 薄膜的摩擦学性能

图 5 为薄膜在干摩擦环境下的摩擦因数曲线。由图 5(a) 中可知六方金刚石结构碳氢薄膜和类金刚石薄膜在 30 N 载荷下的摩擦因数相差无几, 均在 0.015 左右; 不同的是六方金刚石结构碳氢薄膜具有更短时间的跑合期(约为 30 s), 见图 5(b)。



(a) Hydrogenated carbon film with hexagonal diamond structure (b) Diamond-like hydrogenated carbon film

图 4 薄膜的纳米压入载荷-位移曲线

Fig. 4 Nanoindentation load-displacement curves of the films

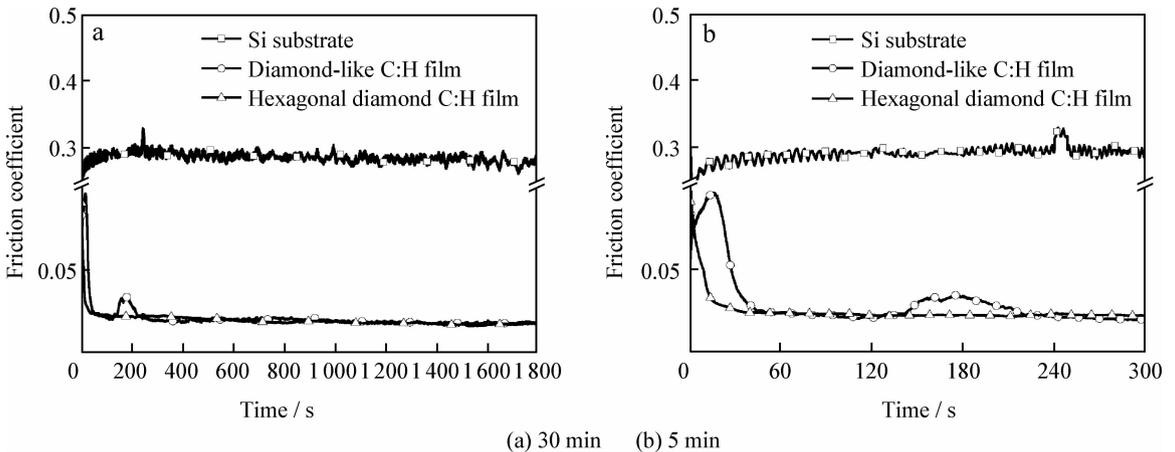
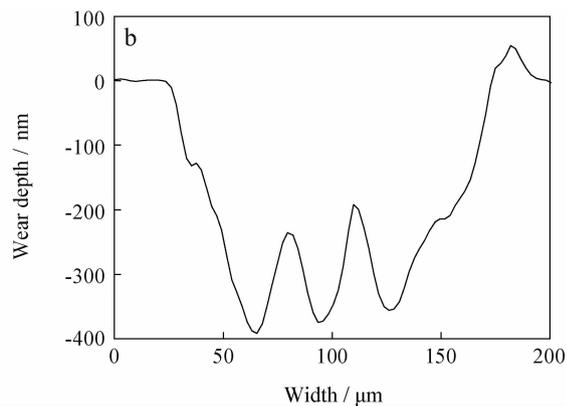
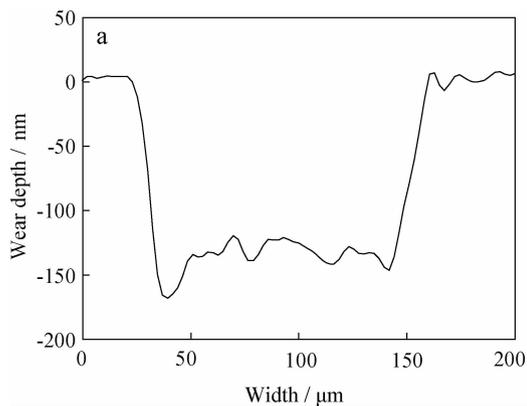


图 5 薄膜在 30 N 载荷条件下(大气环境下相对湿度约 30%)的摩擦因数曲线

Fig. 5 Friction coefficient curves of the films at a load of 30 N in air with 30% relative humidity

图 6 为薄膜表面形成的磨痕横截面的二维图像。从图 6(a) 可以看出六方金刚石结构碳氢薄膜与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对偶球在 30 N 载荷下对磨 30 min 后磨痕深度约为 150 nm, 远远小于类金刚石薄膜的磨痕深度(380 nm, 见图 6(b))。经计算六方金刚石结构碳氢薄膜磨损率为  $1.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$ , 小于类金刚石薄膜的 1/2, 说明六方金刚石结构碳

氢薄膜比类金刚石碳氢薄膜具有更好的耐磨性能。这些优异的摩擦学性能可能源于六方金刚石结构碳氢薄膜的微观结构(镶嵌于碳氢网格中的石墨片断和六方金刚石结构)和较好的力学性能。总之, 与制备的类金刚石碳氢薄膜相比, 六方金刚石结构碳氢薄膜表现出了更好的力学性能和摩擦性能, 使其可以在众多的领域得以更好的应用。



(a) Hydrogenated carbon film with hexagonal diamond structure (b) Diamond-like hydrogenated carbon film

图6 摩擦 30 min 后在薄膜表面形成的磨痕横截面的二维图像

Fig. 6 2D images of wear tracks formed on the film after tested for 30 min at the load of 30 N

### 3 结 论

(1) 通过 PECVD 技术制备出了含有少量纳米石墨片断的六方金刚石结构碳氢薄膜。

(2) 与 PECVD 制备的类金刚石碳氢薄膜相比,六方金刚石结构碳氢薄膜表现出了更高的硬度和弹性模量以及更好的弹性回复,同时在空气环境下也表现出了更好的摩擦学性能,尤其是磨损率非常低,小于类金刚石碳氢薄膜磨损率的 1/2。

### 参考文献

- [1] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects [J]. *Journal of Physics D—Applied Physics*, 2006, 39(18): R311–R327.
- [2] Grill A, Patel V, Jahnke C. Novel low k dielectrics based on diamondlike carbon materials [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(5): 1649–53.
- [3] Lifshitz Y. Diamond-like carbon—present status [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(8/9): 1659–76.
- [4] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Materials Science & Engineering R—Reports*, 2002, 37(4/5/6): 129–281.
- [5] Nir D. Intrinsic stress in diamond-like carbon-films and its dependence on deposition parameters [J]. *Thin Solid Films*, 1987, 146(1): 27–43.
- [6] Grill A, Patel V. Stresses in diamond-like carbon-films [J]. *Diamond and Related Materials*, 1993, 2(12): 1519–24.
- [7] Franceschini D F, Achete C A, Freire F L. Internal stress reduction by nitrogen incorporation in hard amorphous carbon thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 60(26): 3229–31.
- [8] Narayan R J, Scholvin D. Improved tribological properties of diamondlike carbon/metal nanocomposites [J]. *Continuous Nanophase and Nanostructured Materials*, 2004, 788: 315–320.

- [9] Rabbani F, Galindo R E, Arnoldbik W M, et al. Stress reduction in a-C : H coatings through the addition of nitrogen to the feed gas [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(9): 1645–57.
- [10] Pujada B R, Tichelaar F D, Janssen G C A M. Hardness of and stress in tungsten carbide-diamond like carbon multi-layer coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203(5/6/7): 562–565.
- [11] Singh V, Jiang J C, Meletis E I. Cr-diamond like carbon nanocomposite films: Synthesis, characterization and properties [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 489(1/2): 150–158.
- [12] Ziegele H, Scheibe H J, Schultrich B. DLC and metallic nanometer multilayers deposited by laser-arc [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1997, 97(1/2/3): 385–390.
- [13] Wang Z, Wang C B, Zhang B, et al. Ultralow friction behaviors of hydrogenated fullerene-like carbon films: effect of normal load and surface tribochemistry [J]. *Tribology Letters*, 2010, 41(3): 607–615.
- [14] Wang Q, Wang C, Wang Z, et al. Fullerene nanostructure induced excellent mechanical properties in hydrogenated amorphous carbon [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(14): 141902.
- [15] Wang C B, Yang S R, Wang Q. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(22): 225709.
- [16] Kohanoff J. Phonon spectra from short non-thermally equilibrated molecular dynamics simulations [J]. *Computational Materials Science*, 1994, 2(2): 221–232.

作者地址: 兰州市天水中路 18 号  
中国科学院兰州化学物理研究所  
Tel: (0931) 4968 191  
E-mail: s717097522@126.com

730000