

碳源入射角对超薄四面体非晶碳膜结构和性能的影响

党 坤², 王 华², 陈维铅^{1,2}, 李玉宏², 许世鹏^{1,2}

(1. 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州理工大学, 兰州 730050;

2. 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, 甘肃 酒泉 735000)

摘 要: 利用 45°双弯曲磁过滤阴极真空电弧技术制备超薄四面体非晶碳膜, 研究碳源入射角变化对超薄四面体非晶碳膜润湿性、表面能、粗糙度、表面形貌、摩擦系数和微观结构的影响以及它们之间的构效关系。结果表明: 碳源入射角从 0°增加到 60°, 薄膜与水的接触角由 77.6°小幅增加到了 82.4°, 与甘油的接触角由 64.7°小幅增加到 71.2°, 表现出亲水性。薄膜总的表面能由 33.9 mJ/m²降低到 28.0 mJ/m², 薄膜接触角的小幅增大归因于材料表面能的降低和表面粗糙度的增加。同时薄膜平均摩擦系数由 0.140 增加到 0.217。碳的近边结构吸收谱表明, 随着碳源入射角从 0°增加到 60°, 薄膜 sp^3 含量没有发生明显变化。

关键词: 四面体非晶碳膜; 碳源入射角; 微观结构; 润湿性; 表面形貌

中图分类号: O436 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1385-06

网络出版时间: 2022-04-06



Effect of Carbon Source Incident Angle on Structure and Properties of Ultrathin Tetrahedral Amorphous Carbon Films

DANG Kun², WANG Hua², CHEN Weiqian^{1,2}, LI Yuhong², XU Shipeng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology,

Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Solar Power System Engineering, Gansu Province, Jiuquan Vocational and

Technical College, Jiuquan 735000, Gansu, China)

Abstract: The tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films were fabricated by 45° double-bent filtered cathodic vacuum arc technique, and the wettability, surface energy, roughness, surface topography, friction coefficient and microstructure evolution of ultrathin ta-C film as functions of incident angles of carbon ions were investigated. The results reveal that as the incident angle of carbon ions increases from 0° to 60°, the water contact angle of films slightly increases from 77.6° to 82.4° and the glycerin contact angle of films slightly increases from 64.7° to 71.2°, indicating that all the films are hydrophilic. The total surface energy decreases from 33.9 mJ/m² to 28.0 mJ/m². The slight increase of observed contact angle is attributed to the decrease of surface energy and increase of surface roughness. Also, the average friction coefficient increases from 0.140 to 0.217. According to the near edge X-ray absorption fine structure data, little change for the hybridized sp^3 bond content in the deposited ta-C films appears, regardless of the change of incident angle in a range of 0°–60°.

Keywords: tetrahedral amorphous carbon films; incident angles of carbon ions; microstructure; wettability; surface topography

四面体非晶碳膜是一种不含氢且 sp^3 杂化碳含量较高(大于 50%, 摩尔分数)的类金刚石薄膜, 具有表面光滑、高硬度、低摩擦系数和良好的耐腐蚀

特性, 在磁存储、微电子器件、精密模具等方面作为保护涂层具有良好应用前景, 特别是良好的机械性能和摩擦特性受到学者的广泛关注。尤其是近年

收稿日期: 2021-05-21。 修订日期: 2021-08-11。

基金项目: 甘肃省高等学校科研项目(2020A-286); 酒泉市科技支撑计划项目。

第一作者: 党 坤(1987—), 男, 讲师。

通信作者: 许世鹏(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-05-21. Revised date: 2021-08-11.

First author: DANG Kun (1987—), male, Lecturer.

E-mail: dangkun2020@126.com

Correspondent author: XU Shipeng (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: shipeng4425660@126.com

来半导体行业、信息存储等领域微型化、功能化、集成化发展趋势,对超薄、超硬、超光滑、低应力高质量四面体非晶碳膜提出需求^[1-5]。然而,由于高能粒子的轰击,四面体非晶碳膜产生高的残余应力,成为阻碍其应用的重要因素。一些学者通过调整基体负偏压、掺杂金属元素、退火等手段来降低薄膜残余应力^[6-9],但是四面体非晶碳膜残余应力和薄膜硬度等性能都与 sp^3 含量有关系,在降低薄膜残余应力的同时,往往伴随着薄膜 sp^3 含量和力学性能的降低。课题组前期利用 45°双弯曲磁过滤阴极真空电弧技术,通过改变碳源入射角有效降低了薄膜残余应力,同时对薄膜 sp^3 含量和硬度没有产生明显的损伤^[10],为超薄、超硬、超光滑、低应力高质量四面体非晶碳膜制备提供了方法。但是,对由于通过改变碳源入射角制备的四面体非晶碳膜润湿性、表面能、摩擦特性、粗糙度等性能并不清楚,以及物性与微观结构之间的构效关系需要进一步深入研究,影响了薄膜的应用。

本工作采用 45°双弯曲磁过滤阴极真空电弧技术制备超薄四面体非晶碳膜,在前期工作的基础上,通过改变碳源入射角,调控薄膜性能,研究了碳源入射角的变化对超薄四面体非晶碳膜润湿性、表面能、摩擦特性、粗糙度等性能和微观结构的影响,建立了其构效关系,为超薄、超硬、超光滑、低应力高质量四面体非晶碳膜制备进一步奠定基础。

1 实验

1.1 样品制备

用 45°双弯曲磁过滤阴极真空电弧(FCVA)系统制备超薄四面体非晶碳膜。基体为苏州研材微纳科技有限公司提供的厚度 $(525\pm15)\mu\text{m}$ 的单面抛光的 P 型(100)单晶硅,用于测试薄膜的微观结构、表面形貌和润湿性等;靶材为德国 GFE 公司提供的纯度 99.999%(质量分数)的石墨靶。抽真空至 $4.0\times10^{-3}\text{Pa}$,基架在弯管出口处匀速转动,通入法尔特工业气体有限公司提供的氩气(20 mL/min),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 。然后降低基体负偏压到-80、-140 V(每 10 min 交替变换 1 次),弧流增加到 60 A,弯管正偏压为 10 V,薄膜沉积时间分别为 25.0、27.5、30.0、33.0、38.0 min,不同碳源入射角沉积薄膜示意图 1 所示,实验系统其它具体工作条件见文献[1],碳源入射角 θ 分别为 0°、15°、30°、45°、60°。

1.2 样品表征

为提高超薄碳膜膜厚测量的准确性,用美国 J.A.Woollam 公司生产的 M-2000DI 型可变入射角光谱型椭圆偏振仪、美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda950 型分光光度计和美国 KLA-Tencor 公司生产的 Alpha-Step IQ 型表面轮廓仪分别测量薄膜厚度^[11-13],椭圆偏测试波长范围为 190~1 700 nm,采用仪器自带的 WVASE32 软件进行数据分析,选用 55°、65°和 75°为入射角进行测试,分光光度计测试波长范围为 190~1 700 nm,扫描步长均为 1 nm。用美国 Veeco 公司生产的 Dimension3100V 型扫描探针显微镜在敲击模式下用曲率半径为 8 nm 的探针测量薄膜表面粗糙度。用美国 FEI 公司生产的 FEI Quanta FEG 250 型扫描电子显微镜表征薄膜表面微观形貌。在中科院高能物理研究所北京同步辐射装置实验中心 1W1B-XAFS 实验站测量碳的近边 X 射线结构吸收光谱,束流分辨率 0.1 eV,用以表征碳膜微观结构。用德国 Data physics 公司生产的 OCA20 接触角测量仪测试薄膜的接触角,每个样品均测试 5 次;同时用 Owens 二液法^[14],选择去离子水和甘油作为测试液体计算薄膜的表面能。采用球盘式摩擦磨损试验机对复合薄膜的摩擦学行为进行测试,测试环境温度为室温,湿度为 46%,对磨时磨球在样品平面上作圆周运动,对磨球采用 $\phi 6\text{ mm}$ 的 GCr-15 轴承钢球,滑动速率为 50 mm/s,划痕半径为 4 mm,载荷为 3 N。

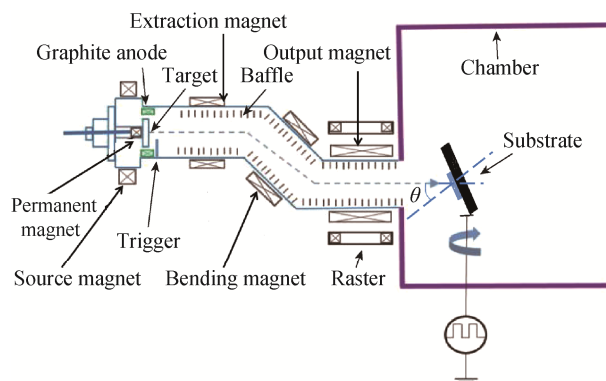


图1 不同碳源入射角下沉积超薄四面体非晶碳(ta-C)膜示意图
Fig. 1 Deposition diagram of ultrathin tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films with different incident angle of carbon ions

2 结果与讨论

2.1 膜厚与沉积速率

图2为不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜膜厚与沉积速率。由图 2 可见,沉积得到的薄膜厚度均为 $(45\pm3)\text{ nm}$,沉积速率由 1.80 nm/min 下降到 1.12 nm/min,这主要是由于随着碳源粒子入射角的增大,弹离基体

表面的粒子数增加, 导致薄膜沉积速率下降。

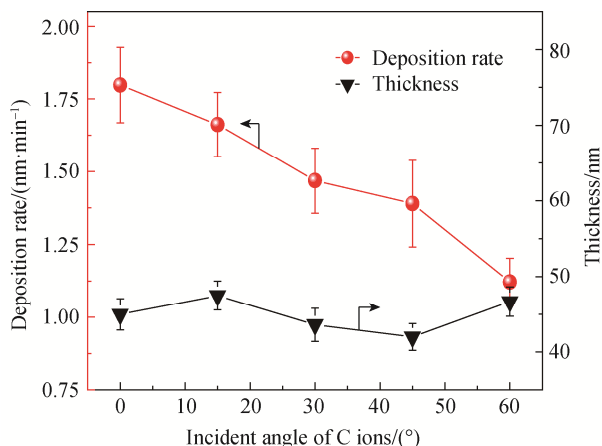


图 2 不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜膜厚与沉积速率

Fig. 2 Thickness and deposition rate of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions

2.2 润湿特性

图 3 为不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜水和甘油的接触角变化曲线。由图 3 可见, 随着碳源入射

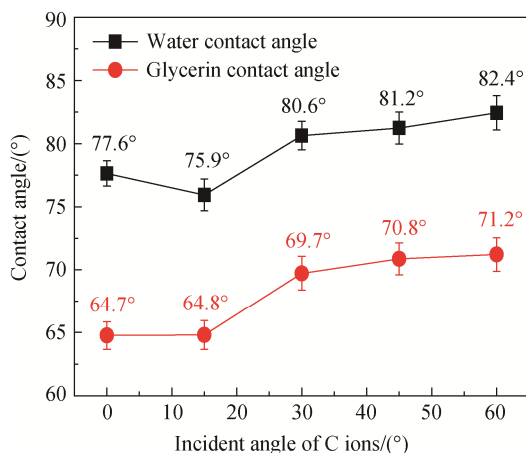
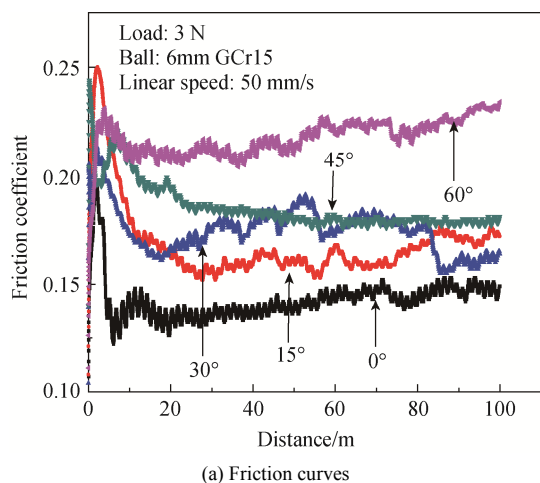


图 3 不同碳源入射角超薄 ta-C 碳膜水、甘油接触角

Fig. 3 Water and glycerin contact angle of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions



(a) Friction curves

角由 0°增加到 60°, 薄膜与水的接触角由 77.6°小幅增加到了 82.4°, 薄膜与甘油的接触角由 64.7°小幅增加到 71.2°, 都表现出了亲水性。

通过 Owens 二液法计算可得到各样品的表面能及表面能分量^[14], 图 4 为不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜的表面能变化曲线。由图 4 可见, 随着碳源入射角由 0°增加到 60°, 薄膜总的表面能由 33.9 mJ/m²降低到 28.0 mJ/m², 这主要是由于薄膜色散分量由 24.4 mJ/m²降低到 14.5 mJ/m²导致的, 但薄膜极性分量由 8.5 mJ/m²小幅增加到 13.4 mJ/m²。

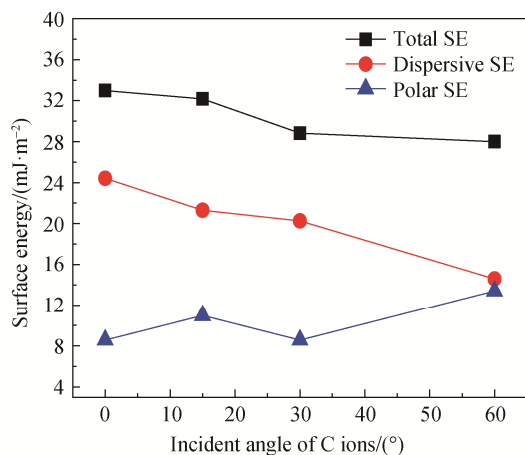
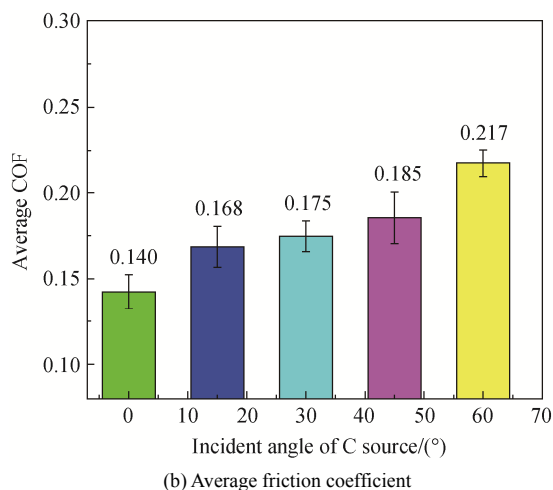


图 4 不同碳源入射角超薄 ta-C 碳膜表面能

Fig. 4 Surface energy (SE) of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions

2.3 摩擦特性

图 5 为不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜的摩擦曲线和平均摩擦系数。由图 5 可见, 经过短暂的磨合阶段, 摩擦系数有所降低, 但是由于线速率比较低(3 m/min), 又经过大约 10 m 的滑动距离, 摩擦系数达到稳定, 摩擦系数前期相对大的波动可归因



(b) Average friction coefficient

图 5 不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜的摩擦曲线和平均摩擦系数

Fig. 5 Friction curves and average coefficients of friction (COF) of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions

于转移层的局部破裂和颗粒在摩擦接触界面处的相互作用^[15–16]。随着碳源入射角由 0° 增加到 60° ，超薄 ta-C 碳膜的平均摩擦系数呈现增加的趋势，由 0.140 增加到 0.217，与薄膜甘油接触角变化趋势相同。

2.4 微观形貌与碳膜键态

固体表面微观几何结构对固体润湿性有一定影响^[17–19]，因此表征了薄膜表面微观形貌和粗糙度。图 6 为不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜表面粗糙度。由图 6 可见，随着碳源入射角的增加，薄膜的表面粗糙度出现了明显的增加，当入射角为 0° 时，表面粗糙度最小，达到 0.355 nm，说明当垂直入射时薄膜表面光滑；当入射角为 60° 时，表面粗糙度

最大，达到 1.9 nm。图 7 为碳源粒子以一定角度入射(掠入射)沉积薄膜的示意图。由图 7 可见，由于任何基底都不是绝对光滑的，都存在一定大小的凹坑和凸起，这些凹坑对掠入射的粒子有遮蔽效应，使得部分粒子弹离基体或者沉积在基体其它位置。当粒子掠入射时，刚开始生长与粒子垂直入射基本相同，但随着薄膜的生长，遮蔽效应的影响使得薄膜向着粒子入射的方向生长^[20–22]，最后在图 7 的 α 处出现凹陷，其它地方出现凸起现象，导致了不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜的表面粗糙度增加。表面凹凸不平，在凹陷的部分就会留有较多的空气，给凹陷处提供了保护，导致水不能进入凹陷处，促进了薄膜表面接触角的增加^[17–20]。

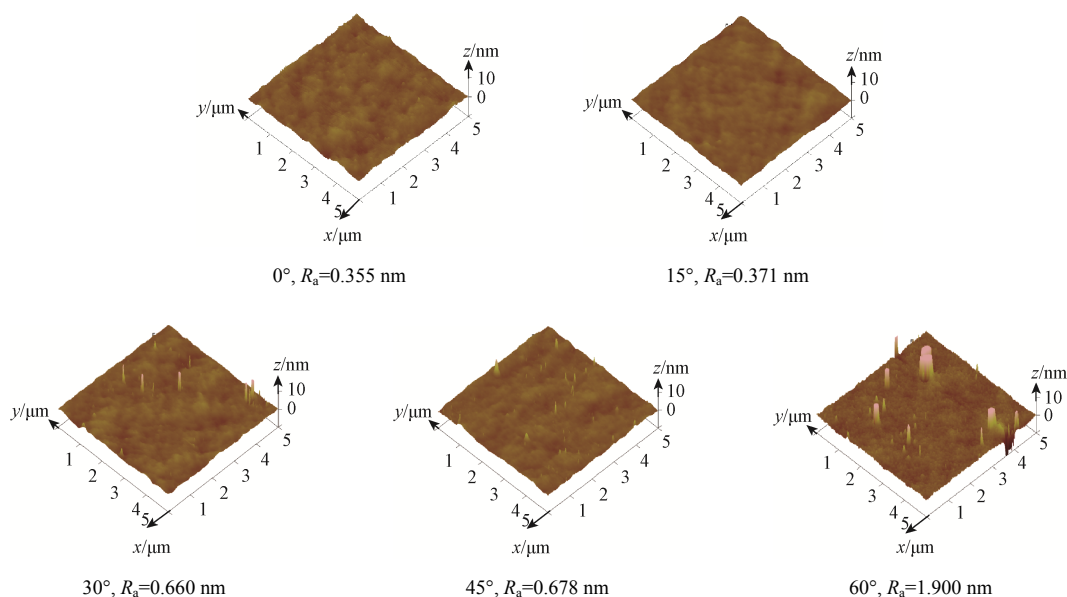


图 6 不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜表面粗糙度

Fig. 6 Surface roughness of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions

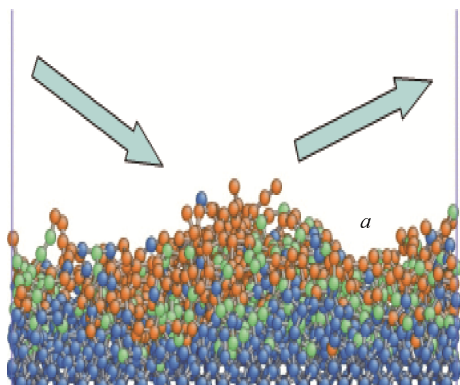


图 7 不同碳源入射下超薄 ta-C 碳膜沉积示意图

Fig. 7 Deposition schematic image of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions

图 8 为不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜表面微观形貌，由图 8 可见，当碳源入射角垂直入射时(0°)，

薄膜表面光滑均匀致密，但是随着入射角的增大，薄膜表面出现一些颗粒状物质，而且颗粒状物质不断增加，成为导致薄膜粗糙度增大的另一个原因。当碳源粒子以一定角度入射时，部分粒子会被“冻结”在表面，部分粒子会反弹回基底上方空间，部分粒子会被植入薄膜内部，部分粒子会在表面发生横向迁移，最后达到平衡，随着入射角的增加，粒子入射能量发生变化，粒子被“冻结”或发生横向迁移后处于薄膜表面的粒子逐渐增加^[22]。

利用近边结构吸收谱表征了超薄 ta-C 碳膜键态结构。图 9a 为不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜碳的近边结构吸收谱。在 285.5 eV 的边缘前共振是由于 C 1s 轨道从 sp^2 (C=C)位和 sp (C≡C)位跃迁到未被占据的 π^* 轨道。由于金刚石中没有 sp^2 (C=C)，

所以金刚石谱中没有该峰。因此, 该共振峰的强度变化可以反应 sp^2 键的含量变化。 $1s \rightarrow \pi^*(C=O)$ 和 $1s \rightarrow \sigma^*(C-H)$ 分别在 287.4 eV 和 289.3 eV 处。在

293 eV 到 310 eV 的带宽之间 sp^2 或/和 sp^3 是由重叠的 $C 1s \rightarrow \sigma^*$ 跃迁引起的, $\pi^*(C=C)$ 峰和 σ^* 峰的出现反应出典型的非晶碳膜特征^[23]。

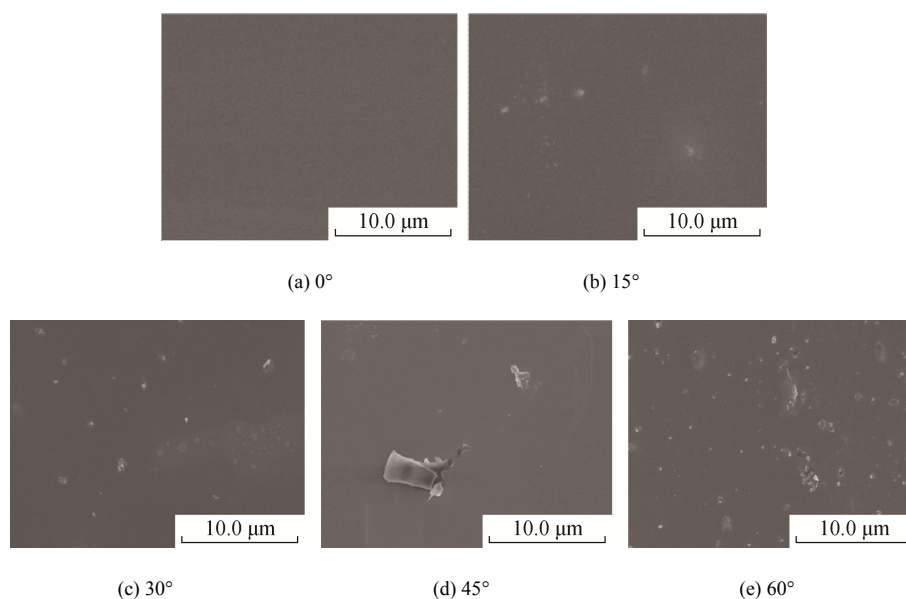


图 8 不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜的微观形貌

Fig. 8 Micromorphology of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions

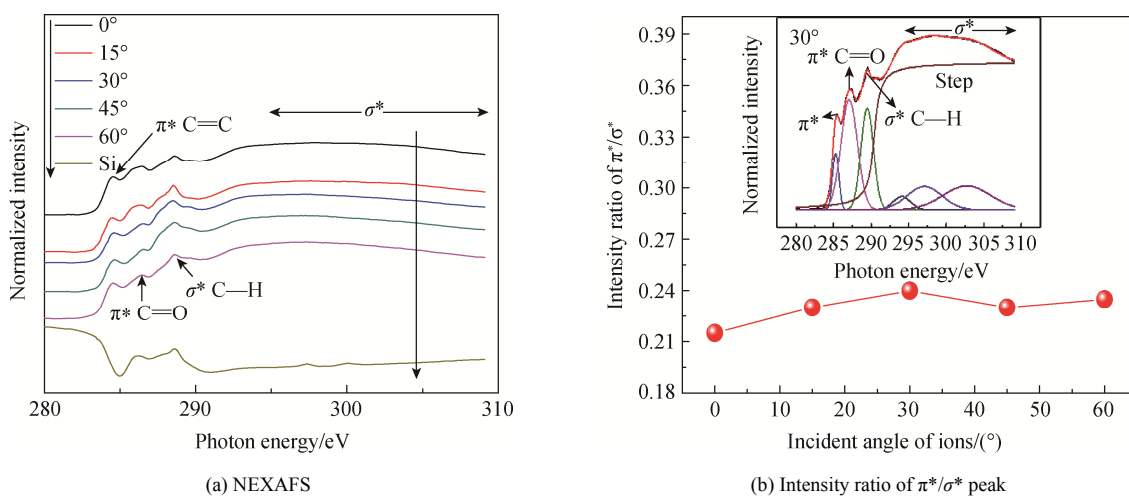


图 9 不同碳源入射角下超薄 ta-C 碳膜碳的近边结构吸收谱和 π^*/σ^* 峰强比率变化曲线

Fig. 9 Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra and intensity ratio of π^*/σ^* peak of ultrathin ta-C films with different incident angle of carbon ions

π^*/σ^* 比率增加, 意味着 sp^2/sp^3 增加, 薄膜石墨化程度增加^[23-24]。图 9b 为通过碳的近边结构吸收谱获得的 π^*/σ^* 比率变化曲线。由图 9b 可见, 随着超薄 ta-C 膜碳源入射角由 0° 增加到 60° , π^*/σ^* 比率保持在 0.21~0.24 之间, 没有发生明显的变化, 表明 sp^2/sp^3 比率变化不大, sp^3 杂化碳含量没有发生明显变化, 且 sp^3 杂化碳含量多于 sp^2 杂化碳, 为四面体结构非晶碳膜。实验结果表明碳源入射角的变化, 对薄膜 sp^3 含量的变化影响不大。

3 结论

利用 45° 双弯曲磁过滤阴极真空电弧技术制备超薄四面体非晶碳膜, 调控碳源入射角从 0° 增加到 60° , 薄膜沉积速率下降, 薄膜与水、甘油的接触角都表现出小幅增大的趋势, 但仍然都表现为亲水性。薄膜总的表面能由 33.9 mJ/m^2 降低到 28.0 mJ/m^2 , 这主要是由于薄膜色散分量降低所导致的。薄膜接触角的增大主要归因于材料表面能的降低, 表面粗

糙度的增加也促进接触角的增大。随着碳源入射角增加,薄膜平均摩擦系数增大。当碳源入射角为 0° 时,在较大区域内,薄膜表面没有出现或极少出现大颗粒或小液滴物质,表面均匀光滑。随着碳源入射角增加,薄膜 sp^3 含量没有发生明显变化,对接触角没有产生较大影响。

参考文献:

- [1] 许世鹏, 李晓伟, 陈仁德, 等. 膜厚对超薄四面体非晶碳膜应力和结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 71–76.
XU Shipeng, LI Xiaowei, CHEN Rende, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 71–76.
- [2] FERRARI A C. Diamond-like carbon for magnetic storage disks[J]. Surf Coat Technol, 2004, 180: 190–194.
- [3] LI D J, GURUZ M U, BHATIA C S, et al. Ultrathin CNx overcoats for 1 Tb/in.² hard disk drive system[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 1113–1117.
- [4] CHOLERIDIS A, SAO-JOAO S, BEN-MOHAMED J, et al. Experimental study of wear-induced delamination for DLC coated automotive components[J]. Surf Coat Technol, 2018, 352: 549–560.
- [5] DING J C, DAI W, ZHENG T F, et al. Microstructure and properties of Nb-doped diamond-like carbon films deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2018, 663: 159–167.
- [6] SHEEJA D, TAY B K, LAU S P, et al. Tribological properties and adhesive strength of DLC coatings prepared under different substrate bias voltages[J]. Wear, 2001, 249: 433–439.
- [7] BAN M, HASEGAWA T. Internal stress reduction by incorporation of silicon in diamond-like carbon films[J]. Surf Coat Technol, 2003, 162: 1–9.
- [8] WANG A Y, LEE K R, AHN J P, et al. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique[J]. Carbon, 2006, 44: 1826.
- [9] ZHANG W, TANAKA A, WAZUMI K, et al. The effect of annealing on mechanical and tribological properties of diamond-like carbon multilayer films[J]. Diamond Relat Mater, 2004, 13: 2166.
- [10] XU S P, LI X W, HUANG M D, et al. Stress reduction dependent on incident angles of carbon ions in ultrathin tetrahedral amorphous carbon films[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104: 141908.
- [11] 周毅, 吴国松, 代伟, 等. 椭圆与光度法联用精确测定吸收薄膜的光学常数与厚度[J]. 物理学报, 2010, 59(2): 356–361.
ZHOU Yi, WU Guosong, DAI Wei, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2010, 59(2): 356–361.
- [12] 李晓伟, 周毅, 孙丽丽, 等. 椭圆法表征四面体非晶碳薄膜的化学键结构[J]. 光学学报, 2012, 32(10): 1003–1005.
LI Xiaowei, ZHOU Yi, SUN Lili, et al. Acta Opt Sin (in Chinese), 2012, 32(10): 1003–1005.
- [13] 许世鹏, 王华, 陈维铅, 等. 超薄四面体非晶碳膜的结构和性能[J]. 材料研究学报, 2020, 34(5): 380–383.
XU Shipeng, WANG Hua, CHEN Weiqian, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2020, 34(5): 380–383.
- [14] OWENS K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 1741.
- [15] 王新宇, 张帅拓, 刘建, 等. 表面织构对管道内壁碳基涂层润湿性与摩擦学性能影响[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(1): 86–93.
WANG Xinyu, ZHANG Shuaituo, LIU Jian, et al. Tribology(in Chinese), 2021, 41(1): 86–93.
- [16] 蔡胜, 郭鹏, 左潇, 等. 载荷对 MoS_2/C 复合薄膜摩擦学行为的影响[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(1): 51–58.
CAI Sheng, GUO Peng, ZUO Xiao, et al. Tribology(in Chinese), 2018, 38(1): 51–58.
- [17] 孙丽丽, 郭鹏, 李晓伟, 等. 聚酯表面类金刚石薄膜的制备及疏水性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(3): 187–193.
SUN Lili, GUO Peng, LI Xiaowei, et al. Chin J Mater Res (in Chinese), 2017, 31(3): 187–193.
- [18] SUN L L, GUO P, KE P L, et al. Synergistic effect of Cu/Cr co-doping on the wettability and mechanical properties of diamond-like carbon films[J]. Diam Relat Mater, 2016, 68: 1–9.
- [19] DING J C, MEI H J, ZHENG J, et al. Microstructure and wettability of novel Al-containing diamond-like carbon films deposited by a hybrid sputtering system[J]. J Alloys Compd, 2021, 868: 159130.
- [20] CASIRAGHI C, FERRARI A C, OHR R, et al. Dynamic roughening of tetrahedral amorphous carbon[J]. Phys Rev Lett, 2003, 91: 226–231.
- [21] ZHONG M, ZHANG C H, LUO J B. Effect of substrate morphology on the roughness evolution of ultra thin DLC films[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254: 6742–6747.
- [22] MA T B, HU Y Z. Effect of impact angle and substrate roughness on growth of diamond-like carbon films[J]. J Appl Phys, 2007, 101: 014901.
- [23] BHATTACHARYYA S, LUBBE M, BRESSLER P R, et al. Structure of nitrogenated amorphous carbon films from NEXAFS[J]. Diam Relat Mater, 2002, 11: 8–14.
- [24] ROY S S, MCCANN R, PAKONSTANTINOU P, et al. Near edge X-ray absorption fine structure study of aligned bonded carbon structures in nitrogenated ta-C films[J]. J Appl Phys, 2006, 99: 043511.