

# 用离子技术合成类金刚石薄膜

郭 华 联

(四川大学原子核科学技术研究所)

用离子技术合成的类金刚石碳膜(i-C膜)具有一系列优良的性能:高的绝缘性,电阻率为 $10^7-10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ,电导率有负的温度系数( $10^{-2}-10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );高的介电强度,击穿电压约 $10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,介电常数为8—12;较高的硬度,显微硬度高于 $3000 \text{ kg/mm}^2$ ;较好的光学透射性,有大的光带隙(1—2.6eV),可以掺杂成n型或p型材料;对酸和有机溶液呈化学惰性;折射率为2—2.8,密度约为 $2 \text{ g/cm}^3$ 。

i-C膜已有一些初步的应用,但由于膜中的内应力较大,不能合成较厚的膜,影响大规模应用。国外在这方面的研究十分活跃,日本将它列为100项(其中材料占13项)开发中的核心技术之一。下面对类金刚石碳膜的合成方法、性能、形成机理和应用前景作一简单介绍。

## 一、类金刚石碳膜的合成方法

### 1. 离子活化法

#### (1) 离子镀

把碳氢化合物(如 $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ 等)气体通入真空室中,在阴极发射的电子和阳极施加的电压的作用下使气体离解,在底衬偏压的作用下,使碳离子沉积在底衬上,形成i-C膜。相应的离子能量约为100—250 eV,沉积率约 $600 \text{ \AA}/\text{min}$ 。这一过程叫做离子镀。

有人把磁场用在离子镀上,图1是所用装置简图。在真空室中通入 $\text{CH}_4$ ,气压为0.1 Torr。用硅、锗、玻璃和金属作底衬,底衬温度为200—400 $^\circ\text{C}$ ,底衬偏压为0—1 kV可调。灯丝电流为26 A,放电电流为0.1—0.5 A可调,磁场为0—500 G可调。

用红外吸收光谱和次级离子质量分析确定膜中含有 $\text{C}_x$ ,  $\text{CH}_x$ 组成的类金刚石微晶(约10 nm)。用X射线光电子谱测定i-C膜的结合能为287.16 eV(金刚石的结合能为287.28 eV)。由透射电子衍射测量到i-C膜的面间距和金刚石几乎完全一样<sup>[3,4]</sup>。

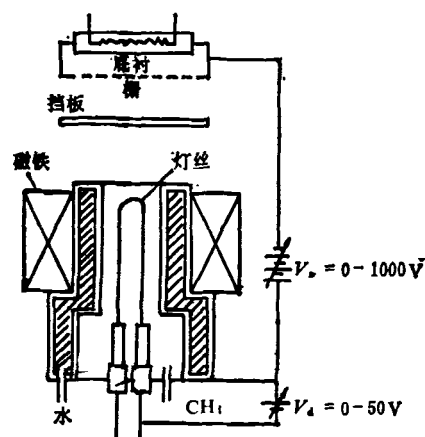


图1 加上磁场的离子镀装置

#### (2) 高频或磁控等离子体分解

在高频电场或直流磁场作用下,使碳氢化合物气体分子离解,在加偏压的底衬上生成i-C膜。用透射电镜对膜的结构进行研究,发现这些膜主要是无定形结构,但其中含有多晶和单晶金刚石结构微粒,并有几个不同的晶相,格点常数 $a_0$ 从 $3.96 \text{ \AA}$ 到 $4.28 \text{ \AA}$ 变化(立方金刚石 $a_0 = 3.57 \text{ \AA}$ )。测量到的i-C膜面间距值和金刚石很相近<sup>[5-7]</sup>。

### 2. 离子束沉积法

#### (1) 离子束溅射沉积

图2表示离子束溅射沉积装置。用Ar离子轰击石墨靶,溅射出来的碳离子沉积在底衬

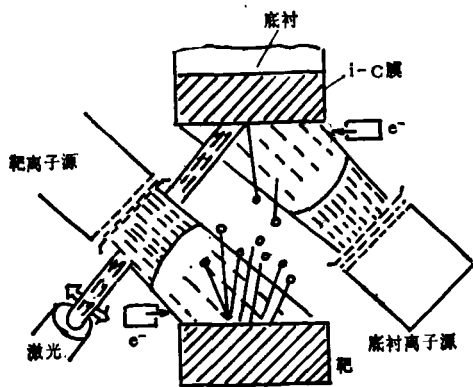


图2 离子束溅射沉积装置简图

上,生成 i-C 膜。可以有几种工作方式: (i) 单束溅射: 用一个 Ar 离子源轰击石墨靶。(ii) 双束溅射: 靶离子源为 4—10 keV, 10 mA 的 Ar 离子源, 底衬离子源是 0.6—1 keV, 3—5 mA 的 Ar 离子源。它们分别用来轰击靶和底衬(实验中用 90% CH<sub>4</sub> 和 10% Ar 来代替纯 Ar 时的效果更好一些), 沉积率约 1nm/min。电子枪用来使离子中性化, 激光束用来改善膜的结构和内应力。(iii) 用激光代替靶离子源, 加上底衬离子源进行双束溅射。从电子衍射图中发现膜中有约 10 nm 直径的金刚石微晶, 并有几种立方结构存在, 晶格常数  $a_0$  分别为 0.358, 0.383, 0.397, 0.530 nm<sup>[6,8,9]</sup>。

### (2) 离子束沉积法

1971 年, 美国 Aisenberg 首次用 40eV 碳离子直接打到底衬上生成 i-C 膜<sup>[10]</sup>。后来, 美国贝尔实验室的 Spencer<sup>[11]</sup> 英国 AERE 的 Freeman<sup>[12]</sup>, 苏联哈尔科夫技术物理研究所的 Аксенов<sup>[13]</sup> 等人都用离子束直接生成 i-C 膜。东德卡尔·马克思技术大学的 Weissmantel 还发展了一种共轴溅射碳离子源, 产生 80—240 mA 的离子流, 比双束溅射的沉积率高一个数量级<sup>[1]</sup>。由电子衍射观察到这些膜含有 50—100 Å 的单晶金刚石结构微粒。

## 二、类金刚石碳膜的性能

### 1. 机械性能

物理

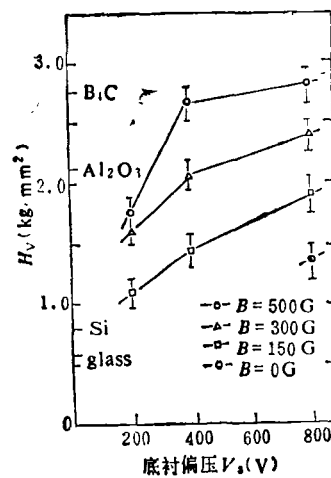


图3 i-C 膜硬度和底衬偏压的关系 (底衬温度 400°C)

有较高的硬度, 一般为 3000 kg/mm<sup>2</sup>, 最高达到 6000 kg/mm<sup>2</sup>, 这与膜的生成条件有关, 如图 3 所示。图 3 是用离子活化法生成的膜, 厚度为 2 μm, 底衬温度为 400°C, 对不同的轴向磁场值进行测量。从图 3 可看到膜的硬度随磁场很快增加, 随偏压缓慢增加, 硬度超过蓝宝石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 达到 B<sub>1</sub>C 的硬度, 约 3000 kg/mm<sup>2</sup><sup>[13]</sup>。膜有很好的化学惰性, 不溶于无机酸和有机溶剂。有良好的耐磨损和耐摩擦性能。约 2 μm 厚的 i-C 膜是钢铁的良好保护层。有人做过试验, 在同样条件下, 镀有 8.5 μm i-C 膜的硬质合金样品的磨损, 只为没镀样品的 15%<sup>[1]</sup>。

### 2. 光学性能

i-C 膜的折射率为 2—2.8, 红外透射性能较好, 光带隙为 1—2.6 eV。非晶硅 (a-Si:H) 膜的光带隙为 1.8 eV, 这表示有更多的光可以到达 i-C 膜的本征区, 可以提高光电转换效率, 适合于作太阳能电池材料<sup>[14]</sup>。

### 3. 电性能

膜具有很高的电阻率 (10<sup>7</sup>~10<sup>14</sup> Ω·cm), 这与生成条件有关。在低的底衬偏压和低的温度时, 生成膜的电阻率最高。电导率有负的温度系数 (10<sup>-2</sup>~10<sup>-4</sup> °C<sup>-1</sup>), 介电常数为 8—12, 击穿电压约为 10<sup>6</sup> V·cm<sup>-1</sup>。可以掺杂形成 P 型或 n 型材料<sup>[1,3,15]</sup>。

### 三、膜的形成机理

能量为  $10^2 \sim 10^3$  eV 的粒子, 入射到底衬或生长膜表面时, 在慢化过程中, 在一很小体积内, 把能量和动量传给邻近的原子, 使一些原子产生位移。这种强的局部激发事件称作“热钉”(thermal spike)。根据“热钉”理论, 低能离子入射到固体表面, 在时间  $t$  后, 在距离  $r$  范围内的温度  $T$  为

$$T = \frac{E}{8(\pi K t)^{3/2}} (C \rho)^{1/2} \exp\left(-\frac{C \rho r^2}{4 K t}\right),$$

$E$  是入射离子提供的能量,  $K$  是膜或底衬的导热率,  $C$  是定容比热,  $\rho$  是密度。对立方金刚石进行计算:  $E = 100$  eV, 半径为 0.75 nm 的区域内, 至少达到熔点温度  $T_0 = 3823$  K, 压力可以达到  $P = 1.3 \times 10^{10}$  Pa  $\approx 1.2 \times 10^5$  atm。在这个小体积内, 形成了高温高压合成金刚石微粒的条件。“热钉”的寿命约为  $10^{-12} \sim 10^{-11}$  s。由于“热钉”的迅速崩溃, 在小范围内造成一个极高的淬火率 (约  $10^{14}$  K/s), 再加上强的离子束混合过程, 促进了 i-C 膜的生长<sup>[6]</sup>。

### 四、应用前景

用 600 Å i-C 膜作太阳能电池抗反膜后, 使短路电流比原来增加 40%, 效率由 6.57% 提高到 8.77%<sup>[14]</sup>。用 4000 Å i-C 膜镀在工业缝纫机旋梭上 (7000~10000 转/min), 可以不用润滑油并减少磨损。用 400 Å i-C 膜镀在磁头上作保护层。用作大功率激光装置的保护膜<sup>[17]</sup>。

有人预测不久会实现用 i-C 膜制作的半导体器件。总之, 在机械、电子和光学部门, 都可能在实际的应用。

用离子技术合成新材料是一种很有前途的新方法。在 i-C 膜之后, 又合成了类似立方氮化硼的 i-BN 膜, 并准备对 AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, BC 等材料进行研究, 以深入了解这类亚稳态材料的形成机理, 改善制备方法, 提高膜的质量, 使其在科技和生产中能得到大规模的应用。

### 参 考 文 献

- [1] C. Weissmantel et al., *Thin Solid Films*, **96** (1982), 31.
- [2] C. Weissmantel et al., *ibid*, **72** (1980), 19.
- [3] 熊田 忠贞等, *真空*, **25**(1982), 228.
- [4] 长田 義仁, *化学と工業*, **36**(1983), 759.
- [5] D. S. Whitmell and R. Williamson, *Thin Solid Films*, **35** (1976), 255.
- [6] C. Weissmantel et al., Proc. Int. Conf. on Low Energy Ion Beam, in *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **54** (1980), 188.
- [7] C. Weissmantel et al., *Thin Solid Films*, **72** (1980), 19.
- [8] T. J. Moravec and T. W. Orent, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(1981), 226.
- [9] S. Fujimori et al., *Thin Solid Films*, **92** (1982), 71.
- [10] S. Aisenberg and R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 2953.
- [11] E. G. Spencer et al., *Appl. Phys. Lett.*, **29** (1976), 118.
- [12] J. H. Freeman et al., *Nature*, **275** (1978), 634.
- [13] И. И. Аксенов, *ЖТФ*, **50** (1981), 2000.
- [14] I. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982), 856.
- [15] B. Meyerson and F. W. Smith, *Solid. Stat. Comm.*, **41** (1982), 23.
- [16] T. J. Moravec, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20** (1982), 338.
- [17] J. Zelez, *RCA Review*, **43** (1982), 665.