

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 19820131152997

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

DLC 膜的多气源制备及应用

DLC film prepared with multiple gas sources and its applications

魏 晓 丽

指导教师姓名: 王辅明 副教授

专业名称: 电子与通信工程

论文提交日期: 2016年4月

论文答辩时间: 2016年5月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

类金刚石膜(Diamond-Like Carbon, DLC)是一种介于金刚石和石墨之间的非晶结构材料。类金刚石膜具有和金刚石类似的许多独特的优良性能,因此被广泛应用在机械、光学、电学以及生物等领域。

等离子体化学气相沉积 (PECVD) 法是生长含氢 DLC 膜的常见方法,通常把衬底放在 PECVD 腔体中的源电极上生长 DLC 薄膜,这样生长的 DLC 膜具有更高的硬度。本文采用浸入式 PECVD 方法生长 DLC 薄膜,把衬底浸入到等离子体中,使其面临的电场强度和离子团密度等生长参数有别于源电极式 PECVD 法,因而获得的 DLC 薄膜样品也具有不同结构和性质。本文分别采用甲烷和乙炔为源气体制备一系列 DLC 膜,并利用原子力显微镜、扫描电镜、纳米压痕仪、紫外-可见分光光度计、拉曼测试仪以及接触角测量仪等设备测试和表征所获样品,并分析源气体对 DLC 膜结构性质的影响。

研究结果显示,以乙炔为源气体沉积的 DLC 膜比以甲烷为源气体沉积的 DLC 膜具有更高的硬度和更快的沉积速率;在保持低内应力的优点的同时,解决了以甲烷为源气体制备的 DLC 膜硬度偏低的问题,为 DLC 膜在光学保护涂层方面的应用创造了条件。

本文采用浸入式 PECVD 法和乙炔源气体在光学树脂镜片上生长 DLC 膜,并对其表面机械性能和光谱调制能力进行测试,探索 DLC 膜在光学保护涂层方面的应用。此外本文还比较了采用浸入式 PECVD 方法和源电极式 PECVD 方法生长的 DLC 膜的疏水性能,得出浸入式 PECVD 方法制备的 DLC 膜的疏水性更强、表面能更低的结论。

关键词: 类金刚石; PECVD; 气源; 甲烷; 乙炔; 光学镀膜

Abstract

DLC film (Diamond-Like Carbon, DLC) is an amorphous carbon material with many similar properties as crystalline diamond, and is widely used in mechanical, optical, electrical and biological fields.

Plasma chemical vapor deposition (PECVD) method is a common method for the growth of hydrogenated DLC films, and the substrate is usually placed on the powered electrode of PECVD cavity to grow DLC film, the DLC film grown this way has higher hardness. In this paper, the immersive PECVD method is used to grow DLC films, which immerses the substrate into the plasma and create different electric field and ion density conditions from the powered electrode PECVD method. The DLC film sample thus obtained can have different structure and properties. In this paper, we used the methane and acetylene as source gases to prepare a series of DLC films, and use atomic force microscopy, scanning electron microscopy, nanoindentation, UV - visible spectrophotometer, Raman tester, the contact angle measuring instrument and other equipment to measure and characterize the obtain samples, and analyze the impact of source gas on the structure and properties of the DLC films.

The result shows that by using acetylene as the source gas to prepare DLC films gets higher hardness and faster deposition rate, while maintaining the advantages of low internal stress at the same time. Using acetylene as the source gas solves the low hardness problem of DLC films prepared with methane as source gas, and makes it possible to use DLC films as protective optical coatings.

In this study, the DLC film is grown on the optical resin lens by immersive PECVD method and acetylene source gas, and the surface mechanical properties and spectral modification applications are tested. The application of DLC film in the protective optical coating is explored. In addition, the hydrophobic properties of DLC films grown by immersive PECVD method and the powered electrode PECVD method are compared, and the results shows that the DLC film prepared by immersive PECVD method is more hydrophobic and has less surface energy.

Key words: DLC; PECVD; Source Gas; Methane; Acetylene; Optical Coating

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

第一章 绪论	1
1.1 类金刚石膜的结构与分类.....	1
1.2 类金刚石膜的制备方法.....	3
1.2.1 物理气相沉积 (PVD)	3
1.2.2 化学气相沉积 (CVD)	5
1.3 类金刚石膜的性能及应用.....	6
1.4 类金刚石膜在光学保护涂层领域的应用.....	10
1.5 本文的主要内容结构	10
参考文献:.....	12
第二章 PECVD 制备类金刚石膜	18
2.1 PECVD 方法介绍.....	18
2.2 浸入式 PECVD 生长方法.....	20
2.3 基片材料及处理.....	20
2.4 含氢 DLC 膜的制备	21
2.5 含氟 DLC 膜的制备	22
2.6 工艺条件及编号	22
2.7 本章小结.....	23
参考文献	25
第三章 含氢 DLC 薄膜的性能表征	27
3.1 表面形貌.....	27
3.2 硬度.....	28
3.3 紫外-可见光光谱 (UV-VIS)	30
3.4 拉曼光谱 (Raman)	32
3.5 DLC 薄膜的三元结构相图	33
3.6 本章小结.....	36
参考文献	37
第四章 气源对含氢 DLC 膜性能影响分析	39
4.1 气源对沉积速率的影响.....	39
4.2 气源对硬度的影响	41
4.3 在二元相图中的位置	42
4.4 本章小结.....	43
第五章 DLC 膜作为光学保护涂层	44
5.1 光学保护涂层.....	44
5.2 光学镜片上镀类金刚石膜.....	44
5.2.1 实验过程.....	46
5.2.2 性能分析.....	46
5.2.2.1 DLC 膜对光学镜片表面的改性.....	46

5.2.2.2 DLC 膜对光学镜片的光谱改性.....	47
5.3 本章小结.....	48
参考文献.....	49
第六章 DLC 膜的疏水性.....	50
6.1 疏水性介绍.....	50
6.2 接触角分析.....	51
6.3 本章小结.....	56
参考文献.....	57
第七章 工作总结及展望.....	60
硕士期间发表论文情况.....	62
致 谢.....	63

Content

Chapter 1 Introduction	1
1.1 The structure and classification of the DLC film	1
1.2 Preparation methods of DLC film	3
1.2.1 PVD.....	3
1.2.2 CVD.....	5
1.3 Properties and applications of DLC film	6
1.4 Application of DLC film in protective optical coating	10
1.5 The main content and structure of this paper	10
References	12
Chapter 2 Preparation of DLC films by PECVD	18
2.1 Introduction of PECVD	18
2.2 Immersive PECVD growth method	20
2.3 The substrate material and handling.....	20
2.4 Preparation of hydrogenated DLC film.....	21
2.5 Preparation of fluorine-doped DLC film	22
2.6 Process conditions and sample indices	22
2.7 Summary	23
References	25
Chapter 3 Characterization of hydrogenated DLC films	27
3.1 Surface topography	27
3.2 Hardness.....	28
3.3 UV-VIS absorption spectroscopy	30
3.4 Raman	32
3.5 Ternary phase diagram of DLC films	33
3.6 Summary	36
References	37
Chapter 4 Effect of source gas on hydrogenated DLC film	39
4.1 Effect of source gas on deposition rate.....	39
4.2 Effect of source gas on hardness	41
4.3 Position in the ternary phase diagram	42
4.4 Summary	43
Chapter 5 DLC film as protective optical coating	44
5.1 Introduction.....	44
5.2 DLC film deposited on optical lens	44
5.2.1 Experimental process	46
5.2.2 Performance analysis	46

5.2.2.1 Surface modification of DLC films for optical lens	46
5.2.2.2 Spectral modification of DLC films for optical lens	47
5.3 Summary	48
References	49
Chapter 6 Hydrophobicity of DLC film	50
6.1 Introduction of Hydrophobicity.....	50
6.2 Contact Angle Analysis	51
6.3 Summary	56
References	57
Chapter 7 Conclution and prospects of this research.....	60
Publication during master study	62
Acknowledgements	63

第一章 绪论

1.1 类金刚石膜的结构与分类

如今，新能源材料的发展成为每个国家发展的重点，也已经成为自然科学发展中的龙头产业，而薄膜材料在微电子学、光电子学、新型太阳能电池甚至生物工程等高新科技方面的运用范围也相当广。金刚石薄膜具有非常好的物理化学性能，如大的硬度，低的摩擦系数，耐磨损，高的热导率，极好的透光性，宽的光学带隙，高的电阻率，好的化学惰性，好的生物兼容性，无毒等等^[1-6]一系列良好性质，在自然界中属于最硬的材料，成为第三代半导体材料的代表之一。但是天然金刚石在自然界中数量稀少，价格昂贵，并且人工合成的金刚石需要在高温高压条件下才能稳定，因此想要获得大量金刚石材料成为很大难题。而性能与金刚石十分相似、人工合成条件相对简单的类金刚石膜成为国内外研究的热点。

类金刚石碳（Diamond-like carbon，简称为 DLC）材料是碳的一种非晶亚稳态结构，它的化学键主要是 sp^3 和 sp^2 ^[7]。碳在元素周期表中的原子序数是 6，电子壳层结构为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，其最外层有 4 个价电子。碳在自然界中有多种存在形式，如金刚石、石墨、富勒烯、非晶态碳等。碳之所以能形成多种形态主要是因为它能形成三种不同的成键组态，即 sp^1 ， sp^2 和 sp^3 态，在一个原子内的某个电子层里的 ns 轨道和 np 轨道进行杂化，分别形成了 sp^1 ， sp^2 和 sp^3 杂化，图 1.1 为 sp^1 ， sp^2 ， sp^3 杂化轨道的示意图：

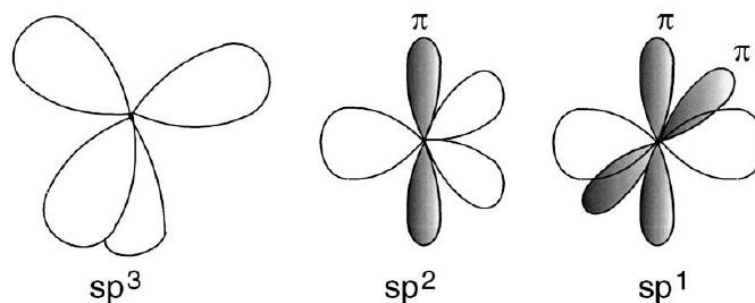


图 1.1 sp^1 , sp^2 , sp^3 杂化轨道的示意图

在下图中，图 1.2 为金刚石晶体的结构图，图 1.3 为石墨的结晶格架为六边形层状结构图，由金刚石的晶体结构可以看出，碳原子间形成的是正四面体结构，显然不容易变形，因此金刚石的硬度很大，熔点也很大，并且稳定性好。而由石墨的结构图可以看出碳原子组成是片状的，每一层的碳原子又形成正六边环形，结构相对稳定，因此其稳定性较好，熔点大，又因为每一层碳原子中空出来的 p 轨道重合，因此电子相对自由，也就容易导电以及传热。

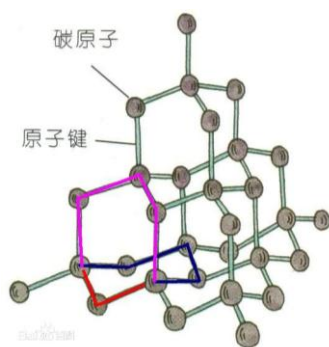


图 1.2 金刚石晶体结构图

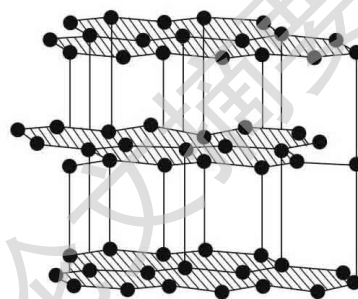


图 1.3 石墨结构图

类金刚石膜是人工合成的非晶亚稳态材料，含有 sp^3 、 sp^2 键混杂结构^[8]，因此类金刚石被当成是介于金刚石和石墨之间的一种材料，类金刚石中的碳原子是通过 sp^2 和 sp^3 杂化键结合，因此具有石墨的特性也具有金刚石的性质。在类金刚石薄膜制备的过程中，采用的制备技术和碳源材料不同将导致一些 DLC 薄膜中会含有一定量的 H 元素。因而 DLC 薄膜分为两大类：无氢 DLC 薄膜（简称 a-C films，非晶碳膜）和含氢 DLC 薄膜（简称 a-C:H films，含氢非晶碳膜）。这两大类薄膜中， sp^3 含量高于 80% 的 a-C 膜称为四面体非晶碳膜（也称为 ta-C 膜）， sp^3 含量高于 70% 的 a-C:H 膜又称为氢化四面体非晶碳膜（ta-C:H 膜）^[9]。DLC 膜的成分、微观结构、性能相差较大，情况较复杂，所以有人就其宏观性质而论，把硬度超过金刚石的 20% 的绝缘无定型碳膜称为类金刚石膜^[10]。

此前 Jacob 和 Moller 用由 sp^2 、 sp^3 和 H 组成的三元结构相图来表示 C、H 能够组成的薄膜^[11]，Weiler 等人在此基础上丰富了三元相图中非氢碳膜的数据^[12]，使三元相图更趋完整，到 2005 年时，如图 1.4 所示，C. Casiraghi 和 A. C. Ferrari 等人绘制出数据更丰富，材料区域范围分类更详细的非氢 DLC 膜的三元结构相

图^[9]。由图可知，不同 sp^2 、 sp^3 及 H 含量的相对比例可得出不同 DLC 膜类型，同样，DLC 膜的性质也不同。无氢 DLC 薄膜主要由 sp^2 和 sp^3 键构成， sp^3 键含量越高则薄膜性质更接近金刚石，具有较高的硬度，弹性模量和密度。

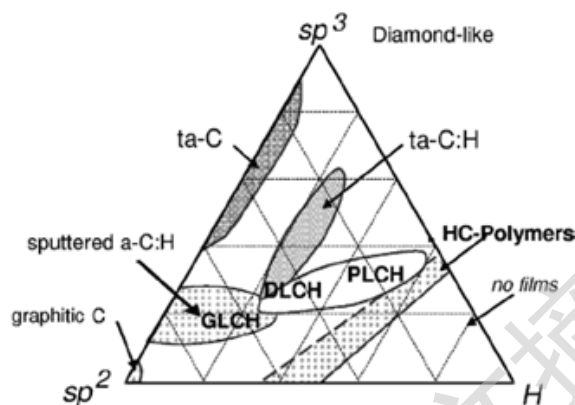


图 1.4 非氢 DLC 膜的三元结构相图

1.2 类金刚石膜的制备方法

1971 年，Aisenberg^[13]第一次利用离子束设备，在 Ar 等离子体中通过溅射碳电极合成了无氢的 DLC 薄膜，但合成的薄膜质量并不高。但在这之前，人们一直认为稳定的 DLC 薄膜必须是含氢的，并且之前还有人建立了 DLC 薄膜中 sp^3 含量和氢含量之间的关系。一直到 1989 年，人们利用脉冲激光熔融碳形成了高质量的 DLC，因此也证明了对于稳定的 DLC 薄膜来说，氢并不是必须的。无氢 DLC 的概念也随之出现^[14]。

类金刚石膜的制备方法可以大致分成物理气相沉积和化学气相沉积两种。如今还发展出了许多将化学气相沉积和物理气相沉积相结合的制备 DLC 膜的方法。常用的制备方法有离子束沉积、溅射以及等离子体化学气相沉积等，下面对两大类制备方法中的常见方法进行介绍。

1.2.1 物理气相沉积 (PVD)

(1) 离子束沉积 (Ion beam deposition, IBD)

IBD 是最早用来尝试制备 DLC 薄膜和金刚石薄膜的方法^[15]。离子束沉积薄

膜有两种情况。在 IBD 中，低能的离子束可直接沉积到基片上，因此沉积材料的能量可以得到控制。而在离子束溅射中，高能离子束轰击靶材，并将靶材溅射到相邻的基片上。离子束沉积的材料表面质量高，膜层致密光滑，光学失真低，均匀性好，离子束沉积法灵活性大，应用范围广，但是不太适合工业上的大规模生产。

(2) 溅射

溅射现象早在 19 世纪就被发现^[16]。溅射镀膜就是利用能量很高的荷能离子轰击靶材并沉积在基底表面形成一层薄膜。溅射是工业上沉积 DLC 薄膜最常用的方法^[17-19]，图 1.5 所示为目前较常用的溅射 DLC 的方法，有射频溅射和磁控溅射。

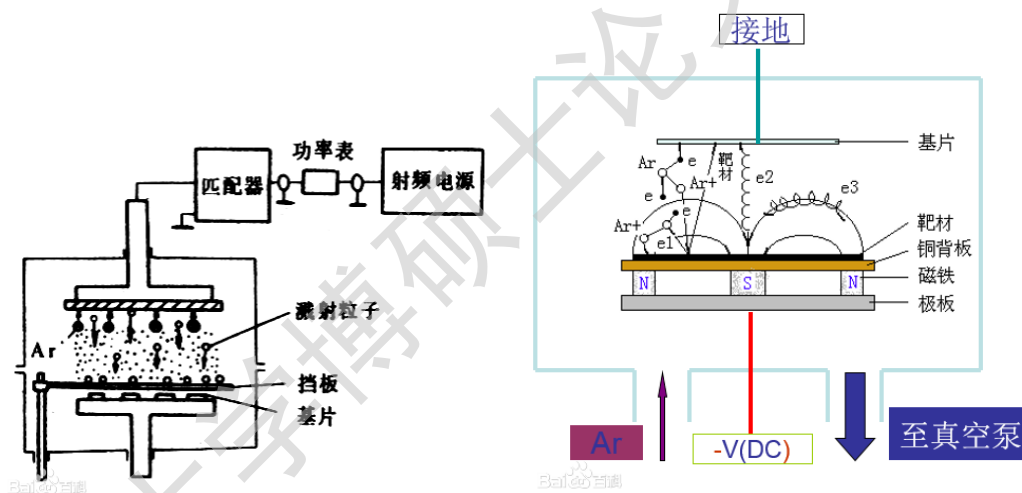


图 1.5 (a) 射频溅射图

图 1.5 (b) 磁控溅射图

射频溅射是通过添加射频，将等离子体激发出来，其中的正离子轰击所需的靶材并在基片上沉积形成薄膜。射频溅射可使用的靶材范围广，但是其溅射出来的粒子对膜层表面会造成损伤，并且成膜的速度较低，这些也都阻碍了其应用发展^[20]。而磁控溅射为在七十年代末开始发展的新型溅射技术，它是利用在靶材的负极部分加入磁场来增大其中等离子体的密度，因此同时也增大了溅射沉积的速率。磁控溅射设备简单、易于控制、镀膜面积大并且膜层附着力强。

1.2.2 化学气相沉积 (CVD)

一般情况下, 利用化学气相方法沉积 DLC 薄膜主要是指等离子体化学气相沉积, 它是在传统的 CVD 基础上借用射频、直流辉光放电或脉冲等离子体, 使原料气体变成等离子体, 以分子、原子、离子和原子团等形式进行化学反应, 最后在基片上制作薄膜^[21]。等离子体化学气相沉积可以在较低温度下制备无定形薄膜。等离子体化学气相沉积按激发方式分为射频、直流、微波等离子体气相沉积等几类^[22]。

(1) 射频等离子体化学气相沉积 (RF-PCVD)

实验室中沉积类金刚石薄膜最常用的方法就是射频等离子体化学气相沉积^[1, 23]。将含碳气体或者和其它气体混合通入腔体, 通过射频辉光放电分解气体, 再沉积到基体上形成 DLC 薄膜。这种工艺可以在低压条件下形成薄膜, 生成的薄膜均匀性好, 稳定性好, 可调性高。并且射频等离子体化学气相沉积温度低, 沉积速率高, 适用于在介质基底上沉积。

(2) 直流辉光放电等离子体化学气相沉积(DC-PCVD)

DC-PCVD 是通过直流辉光放电分解气体, 然后在负偏压的作用下沉积在基体上形成类金刚石膜。这种沉积方法的设备比较简单, 可以大面积沉积薄膜, 因此工业上的应用比较多。如果加一个正交的磁场还可以提高反应气体的离化率和沉积速率^[24]。

(3) 微波等离子体化学气相沉积 (MW-PCVD)

Klemberg^[25]发现微波方法能够有效产生活性基, 因此可以提高一个数量级的沉积速率。通过微波激发等离子体可以使基片不暴露在荷能粒子氛围中, 因此也保护了基体及薄膜不受辐射损伤, 并且避免了电极对生长膜的杂质污染^[16]。

(4) 微波电子回旋共振化学气相沉积 (ECR-PCVD)

微波电子回旋共振是一种新型的沉积类金刚石膜的方法。电子回旋共振是当输入的微波频率等于电子回旋频率时, 微波能量可以共振耦合, 将能量传递给电子, 获得能量的电子与气体撞击产生等离子体, 再在基片上形成类金刚石膜^[26,27]。这种沉积方法的等离子体密度高, 其等离子体环境比传统化学气相沉积方法有较大优势。

1.3 类金刚石膜的性能及应用

类金刚石膜(DLC)是一系列含有 sp^3 和 sp^2 键的非晶碳膜。它有着和金刚石非常接近的性质：高硬度、耐磨损、低摩擦因数、高电阻率、高透光率和高化学稳定性等，因此在光学、电学、机械和医学等各个领域都有重要的应用^[28]。此外，由于相对于金刚石膜，类金刚石膜的沉积方法简单、面积更大，沉积温度更低，这些工艺上的优势使得类金刚石膜的应用范围更广。

(1) 机械性能及应用

DLC 膜不仅硬度高、弹性模量大，而且耐磨性高、抗腐蚀且具有低摩擦系数，因此可以应用于摩擦学性能方面以及抗化学腐蚀等机械应用方面。DLC 膜的硬度受薄膜中 sp^3 键和 sp^2 键的相对含量及氢含量的影响， sp^3/sp^2 的比值越大，DLC 膜的硬度越高，因此，类金刚石膜具有可调节的硬度^[29]，提高 sp^3 键的比例可以增强薄膜的硬度。我们知道，DLC 膜的制备方法有很多，不同方法制备出来的 DLC 膜的硬度也是不一样的，DLC 膜的硬度大约在 70-110GPa。但是硬度大也会产生很大的内应力，而薄膜的内应力又决定了薄膜的稳定性和使用寿命，因此，内应力也会严重限制 DLC 膜的实际应用，如何减小 DLC 膜的内应力也成为一直以来 DLC 膜研究的重点，也有提出在 DLC 膜中掺金属以及 F、N 等非金属元素来降低 DLC 膜的内应力。

有文献指出，DLC 膜的低摩擦系数及超低磨损是由边界层的低剪切应力决定的^[30]，因此 DLC 膜具有优异的抗磨损性能。DLC 膜作为工具、量具表面的耐磨涂层时，可以增大其硬度，增加其使用寿命，可以不用改变量具尺寸或者划伤其表面，使得量具的使用寿命延长^[31-37]。比如多年前美国 Gillette 公司推出的镀类金刚石膜“MACH3 剃须刀片”^[38]就是利用了 DLC 膜的抗磨损和润滑的性能，使得剃须刀片更锋利，使用更舒适。此外，DLC 膜还可以作为磁盘、磁带以及磁头的保护层，降低磁盘等表面的磨损，抗划伤，并提高这些介质的使用寿命。DLC 膜在超高真空中表现出更好的耐磨性和抗磨损性，因此还可以作为固体润滑材料适用于不宜使用液体润滑材料的空间环境中。

(2) 生物医学性能与应用

DLC 膜具有良好的硬度、摩擦性能以及生物相容性^[39]，可被用作人工关节承受面的抗磨层^[40]。在生物相容性方面，沈风雷^[24]对 DLC 膜的溶血率的研究结

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.