

中国表面工程
China Surface Engineering
ISSN 1007-9289,CN 11-3905/TG

《中国表面工程》网络首发论文

题目: 同步脉冲偏压对 HiPIMS 制备 DLC 薄膜结构和性能的影响
作者: 李琪刚, 陈仁德, 李昊, 王振玉, 郭鹏, 崔丽, 王梁, 汪爱英
网络首发日期: 2024-12-19
引用格式: 李琪刚, 陈仁德, 李昊, 王振玉, 郭鹏, 崔丽, 王梁, 汪爱英. 同步脉冲偏压对 HiPIMS 制备 DLC 薄膜结构和性能的影响[J/OL]. 中国表面工程.
<https://link.cnki.net/urlid/11.3905.TG.20241219.1414.002>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20231126001

同步脉冲偏压对 HiPIMS 制备 DLC 薄膜 结构和性能的影响

李琪刚^{1,2} 陈仁德² 李昊² 王振玉² 郭鹏²
崔丽² 王梁¹ 汪爱英²

(1. 浙江工业大学机械工程学院 杭州 310023;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所海洋关键材料重点实验室 宁波 315201)

摘要：高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 技术在其放电过程中，由于阴极高负电压对离子的吸引，发生离子回吸现象，严重限制薄膜快速生长。为改善离子回吸问题，采用同步脉冲偏压方式，研究其对 HiPIMS 石墨靶沉积类金刚石 (DLC) 薄膜结构与性能的影响。通过调控同步脉冲偏压的幅值与滞后时间，采用脉冲偏压同步 HiPIMS 的技术制备 DLC 薄膜。采用示波器对 HiPIMS 电源放电波形进行实时监控，同时利用 Langmuir 探针系统研究沉积过程中的等离子体特征。通过 SEM、SPM、XPS 和 Raman 等测试薄膜的表面形貌和微观结构，并利用纳米压痕仪、残余应力仪以及划痕仪，对比研究制备的 DLC 薄膜力学性能、应力和膜基结合力。结果发现：当同步脉冲偏压由-100 V 增加至-900 V 时，DLC 薄膜的沉积速率和表面粗糙度均先增后减，在-500 V 时沉积速率最大为 352 nm/h，表面粗糙度最低达 0.61 ± 0.04 nm； sp^3 含量从 47% 降低至 34.8%，导致硬度从 48.6 GPa 下降至 35.1 GPa，残余压应力相应由-3.39 GPa 下降至-1.9 GPa。增加同步脉冲偏压滞后时间从 0~40 μ s，DLC 薄膜沉积速率单调增加，表面粗糙度变化不大， sp^3 含量从 38.3% 略微增加至 40.2%，但残余压应力和硬度增幅显著，分别由-1.92 GPa 增加至-3.05 GPa 和从 37.7 GPa 上升至 45.4 GPa。增加同步脉冲偏压幅值，能够提高沉积离子密度，减少靶表面的回吸和打弧，有利于表面光滑和高沉积速率，但偏压幅值过大会引起基体区的反溅射，降低薄膜表面质量和沉积速率，但因 sp^3 含量随偏压增加减小，残余应力和硬度也随之下降。延长同步脉冲偏压的滞后时间，可获得高离子密度同时提高薄膜沉积速率与 sp^3 含量，残余应力和硬度均相应上升。利用 HiPIMS 复合同步脉冲偏压大小和滞后时间调控，是实现高性能碳基薄膜设计制备的新思路。

关键词：磁控溅射；同步脉冲偏压；DLC 薄膜；微结构

中图分类号：TG156；TB114

Effect of Synchronous Pulsed-bias on Structure and Mechanical Properties of DLC Films by HiPIMS Technique

LI Qigang^{1,2} CHEN Rende² LI Hao² WANG Zhenyu² GUO Peng²
CUI Li² WANG Liang¹ WANG Aiying²

(1. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Chinese;
2. Key Laboratory of Advanced Marine Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

Abstract: During the discharge process of HiPIMS technology, due to the attraction of ions by the high negative voltage of the cathode, ion reabsorption occurs, which severely limits the rapid growth of thin films. To improve the ion reabsorption problem, a synchronous pulse bias

基金项目：国家重点研发计划 (2022YFB3706205)；国家自然科学基金 (52025014, U20A20296)；宁波市科技创新重大专项 (2022Z054, 2024Z134)。

Fund: National Key Research and Development Program of China (2022YFB3706205); National Science Foundation of China (52025014, U20A20296); Ningbo Science and Technology 2025 innovation Project (2022Z054, 2024Z134).

method was used to study its effect on the structure and properties of DLC films deposited on HiPIMS graphite targets. By adjusting the amplitude and hysteresis time of the synchronous pulse bias, DLC thin films were prepared using the pulsed-bias synchronous HiPIMS technique. Firstly, using the combined oscilloscope and Langmuir probe system, the discharge waveform and plasma characteristics during HiPIMS process were in-situ monitored. The surface morphology and microstructure of the DLC films were comprehensively measured by scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope and Raman spectroscopy (AFM). Meanwhile, the mechanical properties of the film were analyzed by nanoindenter, scratch tester as well as residual stress tester. The results showed that there was a strong dependence of structure and mechanical properties of DLC film upon the applied amplitude value and delay time of synchronous pulsed-bias during HiPIMS deposition procedure. In particular, as the amplitude of synchronous pulsed-bias increased from -100 V to -900 V, the deposition rate of DLC films firstly increased and then decreased, where the maximum deposition rate of 350 nm/h was obtained at bias of -500 V accompanying with the lowest surface roughness around 0.61 ± 0.04 nm. Meanwhile, the C-sp³ content decreased from 52.8% to 42.9%, leading to the decrease of compressive residual stress from -3.39 GPa to -1.9 GPa as well as the hardness downshift from 48.6 GPa to 35.1 GPa. In other way, increasing the delayed-time of synchronous pulsed-bias caused the monotonically increase of deposition rate for DLC growth, but without significant changes in surface roughness. Simultaneously, although the C-sp³ content showed the slight increase from 45.2% to 46.7%, the distinct increase was achieved in residual stress from -1.92 GPa to -3.05 GPa and in hardness from 37.7 GPa to 45.4 GPa. According to the analysis of plasma characteristics, at the same delay time (40 μ s), increasing the amplitude of synchronous pulsed-bias amplitude enhances the acceleration effect of the substrate front sheath potential on deposition ions. The substrate front sheath region can attract more ions from the spatial plasma to reach the growing surface area and participate in the film growth reaction. The decrease in peak current on the target surface also indicates that the diffusion of target surface ions into the plasma space is strengthened, which effectively reduces the target surface ion reabsorption rate, thereby suppressing the target surface arcing caused by ion reabsorption, and ultimately improving the surface quality and deposition rate of the thin film. However, excessive amplitude (above -500 V) can easily cause back sputtering in the substrate region, reduce the deposition rate of the film, and lower the surface quality of the film. In addition, increasing the amplitude of the synchronous pulsed-bias also corresponds to an increase in ion energy, enhanced high-energy particle bombardment, the following thermal peak effect promotes the transformation of sp³ hybridized bonds to sp² hybridized bonds, thereby releasing stress and reducing the hardness, elastic modulus and adhesion strength. Under the same amplitude (-500 V), increasing the delay time of synchronous pulsed-bias increases the number of incident ions, which is beneficial for improving the ion flux in the substrate region, resulting in an increase in the thickness of the film. At the same time, increasing the incident energy of ion bombardment also leads to an increase in the sp³ content and residual stress of the film. Based on the strong dependence of carbon atomic bond upon the mechanical properties, introducing synchronous pulsed-bias during HiPIMS process is considered as a new promising strategy to develop the amorphous carbon-based films with tailored high-performance. Based on the strong dependence of carbon atomic bond upon the mechanical properties, introducing synchronous pulsed-bias during HiPIMS process is considered as a new promising strategy to develop the amorphous carbon-based films with tailored high-performance.

Keywords: magnetron sputtering; synchronized pulsed-bias; diamond-like carbon film; microstructure

0 前言

类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 薄膜主要是由金刚石结构的 sp³-C 和石墨结构的 sp²-C 相互混杂的三维网络构成, 因具有高硬度、优异的减摩抗磨性能、高热导率、低介电常数、良好的光学透过性, 以及优异的化学惰性和生物相容性等, 在海洋、航空航天、机械、电子、光学、生物医学等领域应用广阔^[1-5]。

根据 DLC 薄膜的亚植入生长模型, 碳离子在注入亚表面并在其内部生长过程中, 沉积粒子能量直接影响薄膜中碳原子的键态结构^[6]和薄膜性能^[7]。

同时过高的沉积粒子能量, 将会导致薄膜存在高本征应力而发生剥落、厚膜制备难等问题。因此, 控制沉积过程中的粒子离化率和入射能量, 是调控 DLC 薄膜结构和性能的关键思路。然而碳的电离电位高 (~ 11.26 eV), 这导致其电离难且溅射产额低^[8-11]。另外, 受限传统磁控溅射等离子体密度低 (10^{15} m⁻³ 量级) 的瓶颈, 磁控溅射制备 DLC 时溅射粒子离化率低 (5%), 难以有效调控离子通量和能量, 并难以实现薄膜结构与性能优化。相比而言, 高功率脉冲磁控溅射 (High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 技术可通过施加低占空比的瞬时实现高功率脉冲, 大幅提高磁控溅射等离子体密度 (可达 10^{19} m⁻³ 量级)。而且通过调控脉

冲幅值、占空比、脉冲频率、偏压等参数，可进一步控制离子通量和能量，进而实现薄膜组分和微结构控制，制备出光滑致密薄膜，获得优异力学、光学和电学等特性^[12-16]。这些特性使 HiPIMS 技术制备 DLC 薄膜在组分、结构、性能调控及大面积制备方面，兼具重要科研价值和应用前景^[17-20]。

然而，HiPIMS 制备 DLC 薄膜时，碳离子在沉积过程中易受到阴极负高电压吸引，离子回吸率可高达 93%^[21]，大量碳离子吸回靶表面导致靶面电荷分布不均，引起打弧，严重影响薄膜表面质量。此外，这种回吸效应会极大减少基体区碳离子通量，显著降低沉积速率。因此，如何提高沉积过程中碳离子密度，同时降低靶材表面离子回吸率，是 HiPIMS 制备高质量 DLC 薄膜目前面临的主要挑战。

针对上述问题，GANESAN 等^[22]通过电弧混合 HiPIMS 的方式，即通过提高放电功率并设定适合的抑弧响应时间，以产生大小和数量可控的电弧，提高“溅射”速率和碳原子离化率；AIJAZ 等^[23]采用高电离能惰性气体（如 Ne、He），有效降低碳原子碰撞电离自由程并提高电离率；KOICHI 等^[24]采用短脉宽的方法规避离子回吸效应，也提高了碳原子传输效率。而 SANTIAGO 等^[25]则采用负脉冲后续正脉冲的方法，以迅速瓦解靶面区域内的等离子体鞘层，防止靶表面电荷积累，推动并加速碳离子向基底区域内运动。此外，在 HiPIMS 技术制备其他涂层研究中，GRECZYNSKI 等^[26]采用负脉冲偏压同步电源脉冲，以及调节电源脉冲金属离子富集部分脉冲，得到了更致密的合金薄膜。贵宾华等^[27]采用脉冲偏压同步 HiPIMS 的技术沉积 CrN 涂层，有效降低高密度 Ar^+ 对成膜表面的持续轰击作用，减少膜层内应力并实现了 CrN 涂层低温制备。综上，前期研究已表明，采用脉冲偏压同步 HiPIMS 技术工艺简单，且可以抑制离子回吸效应，这为高质量 DLC 制备提供了新途径，但同步脉冲偏压与等离子体放电特性及 DLC 结构性能相关性有待深入。

本文采用 HiPIMS 制备 DLC 薄膜，基于偏压放电波形与溅射阴极 HiPIMS 放电的碳离子富集同步的思路，重点研究了不同脉冲偏压放电参数下等离子体的放电特性，以及对 DLC 薄膜微结构和力学性能的影响规律。

1 试验准备

1.1 样品制备

DLC 薄膜制备采用自主研发的多靶磁控溅射系统，设备示意图如图 1 所示。该系统除了真空系统、冷却系统、气路系统外，还配备了高功率脉冲磁控溅射电源。溅射靶材选用尺寸为 $400\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 的石墨靶（纯度 99.999%）。基体采用了 Si 片及硬质合金 YG8。镀膜前，基体依次在丙酮及无水乙醇中分别超声清洗 20 min，以去除附着于基体表面的各类固体颗粒、防锈蚀油等。随后，将基体固定于工装夹具上置于真空腔体中。待腔体背底真空抽至 2.66 mPa，开启脉冲偏压进行基体的辉光刻蚀清洗，电压设定为 -800 V，频率为 50 kHz，占空比为 50%，氩气工作气压 1.066 Pa，清洗时间 30 min。随后沉积 DLC 薄膜，氩气工作气压 1.066 Pa，HiPIMS 电源电压、占空比和频率分别设定为 -900 V、1% 和 100 Hz。为比较入射粒子能量和密度的影响，试验中重点研究了偏压同步滞后时间和偏压大小的影响。首先，在基体偏压同步滞后时间 $\Delta t = 40\text{ }\mu\text{s}$ 时，幅值变化控制范围为 -100 ~ -900 V；此外，固定基体偏压幅值为 -500 V，将同步滞后时间 Δt 分别设定为 0、20 和 40 μs 。

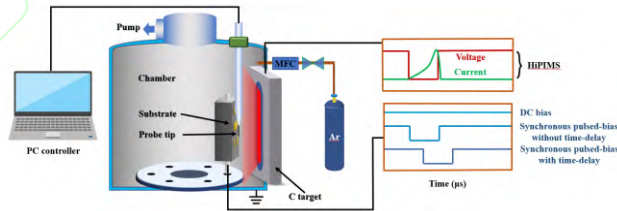


图 1 溅射镀膜设备

Fig. 1 Sputtering coating equipment

上述 DLC 薄膜的沉积时间均为 30 min；沉积过程中基体正对靶材，靶基距为 10 cm。DLC 薄膜详细制备参数及命名如表 1 所示。

表 1 薄膜制备参数

Table 1 Deposition parameters of films

Sample	Pulse width / μs	Frequency / Hz	Ar pressures / Pa	Bias voltage / V	
				Numerical value	Type
P40-100	100	100	1.066	-100 V	Synchronous pulsed-bias with time-delay 40 μs
P40-300				-300 V	
P40-500				-500 V	
P40-700				-700 V	
P40-900				-900 V	Synchronous pulsed-bias without time-delay
P0-500				-500 V	
P20-500				-500 V	Synchronous pulsed-bias with time-delay 20 μs

1.2 放电及等离子体特性测试

DLC 薄膜沉积过程中, 采用示波器 (RIGOL DS1104 z plus) 对 HiPIMS 电源放电波形进行实时监控。其中, 使用优利德高压差分探头 (UNI-T UTP32 50MHz) 测量靶电压, 采用电流探头 (PT-721) 测量靶电流, 利用普源示波器探头 (RIGOL RP1300H 1500V) 测量偏压。通过 Langmuir 单探针系统 (LP-500 ALP, Impedans Ltd), 研究沉积过程中的等离子体状态。该探针由直径为 0.5 mm 的 W 丝制成, 暴露在等离子体中的尖端长度为 10 mm, 其他部分封装在陶瓷管中。在探头上提供 -2 V 至 +2 V 范围内的可变电压, 以时间积分模式测量电流-电压 (I - V) 特性曲线。通过等离子体 I - V 特性曲线获得电子密度 (Electron density, n_e) 和等离子体电势 (Plasma potential, V_p), 可以反映入射离子能量。

1.3 形貌、结构及力学性能测试

薄膜厚度与表截面形貌通过 Verios G4 UC 热场发射扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM, verios G4 UC, US) 对硅片进行表征。薄膜表面粗糙度通过扫描探针显微镜 (Scanning probe microscope, SPM, Dimension 3100V, Veeco, US) 在硅片上进行表征, 测试在非接触模式下进行, 扫描速率为 0.996 Hz。利用 NanoScope Analysis 2.0 软件, 根据从扫描区域获得表面高度数据点计算 DLC 薄膜均方根粗糙度 (Root-mean-square roughness, R_q)。

DLC 薄膜的原子键态结构采用 532 nm 波长激光拉曼光谱仪 (Renishaw in Via Reflex, UK) 在硅片上进行表征, 测试范围 $800\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。用 X 射线

光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Axis ultra DLD, JP) 的单色 Al $K\alpha$ 辐射进一步分析硅片上的 DLC 薄膜化学组分和价态。

采用残余应力仪 (SuPro FST5000), 基于基片弯曲法, 测试硅片上薄膜残余应力。采用配备钝圆半径 20 nm 金刚石压头的纳米压痕仪 (Nano Indenter G200) 测量 YG8 上薄膜硬度和弹性模量。使用配备直径 0.2 mm 金刚石压头的划痕仪 (CSM Revetest) 测试薄膜与 YG8 基体的结合强度。

2 结果与讨论

2.1 等离子体放电特性

DLC 薄膜沉积过程中, HiPIMS 电源放电波如图 2 所示。由图 2a₁, 图 2a₂ 可知, 偏压参数变化对 HiPIMS 放电电压的影响较小。随着同步脉冲偏压幅值的增加和同步时间的滞后, 靶峰值电流均出现明显下降 (图 2b₁、2b₂), 这表明近靶面区离子更多向外扩散。但是, 尽管改变了同步脉冲偏压的幅值, 图 2c₁ 显示脉冲偏压同步 HiPIMS 放电的过程中, 偏压的波形并不是稳定的方波, 在 70~140 μs 内均发生明显波动 (或升或降)。这主要是因为放电周期内, 随着放电时间增加, 靶电流快速上升 (图 2b₁), 引起了基体区等离子体密度上升, 偏压电源中基于电压和电流的检测器检测高于用户设定阈值, 检测器响应最终导致输出电压发生波动。此外, 改变同步脉冲偏压的滞后时间, 偏压的波形并不稳定, 推测其也是受放电影响导致输出电压发生波动, 如图

2c₂ 所示。

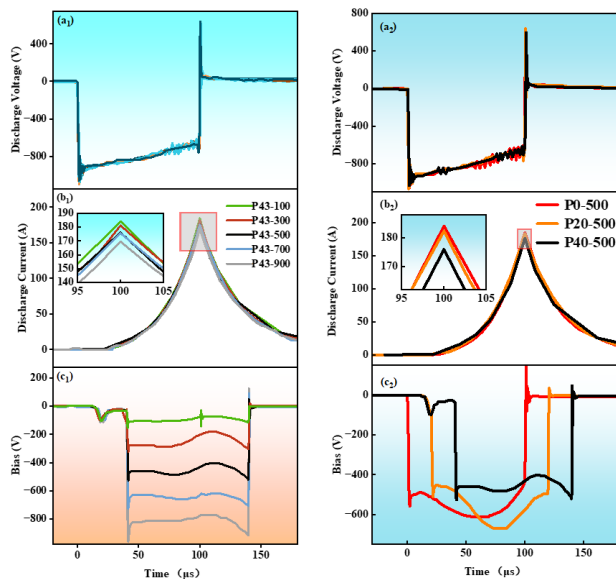


图 2 同步脉冲偏压下的放电波形图

Fig. 2 Discharge waveform diagram under synchronous pulsed-bias

如图 3a 所示，在偏压-500 V 条件下，滞后时间不同，等离子体的 I - V 特征曲线相似。但是随着同步脉冲偏压滞后，基体区电子密度和等离子体电势均显著上升（图 3b），表明随着同步脉冲偏压的滞后，更多碳离子受到偏压的吸引，基体前鞘层区可从空间等离子体中吸引更多碳离子到达基体表面，参与薄膜表面生长反应，直接影响薄膜结构及表面形貌，如图 4 所示。

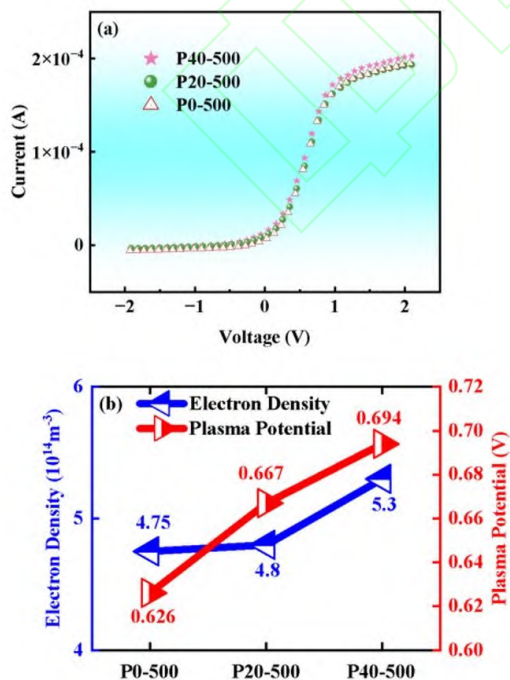


图 3 同步脉冲偏压下 HiPIMS 溅射碳靶时，基体区的 (a) 等离子体 I - V 特性曲线和 (b) 电子密度和等离子体电势

Fig. 3 (a) Plasma I - V characteristic curves and (b) corresponding plasma potential and electron density under different synchronous pulsed-bias

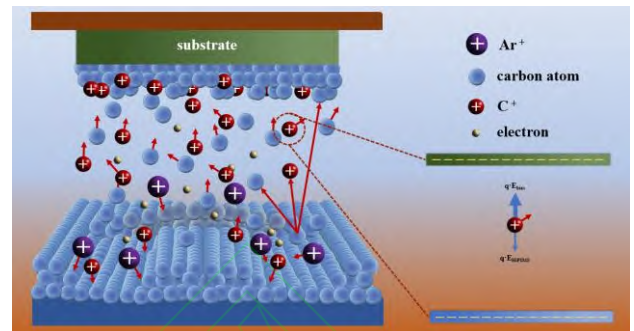


图 4 磁控溅射放电离子运动作用机制

Fig. 4 Ion motion mechanism in magnetron sputtering discharge

结合图 2b 中靶表面峰值电流随同步脉冲偏压滞后而下降的结果，即近靶区离子向外扩散更多，表明同步脉冲偏压的滞后有效减少了靶表面离子回吸，基体区碳离子密度上升，导致基体区等离子体电势上升。因此，基体区的离子密度与动能均随着滞后时间的增大而上升。

2.2 DLC 薄膜的形貌与结构

为了阐明同步脉冲偏压调控对 DLC 薄膜沉积速率的影响，对沉积态样品截面进行了 SEM 测试。如图 5a₁~5g₁ 所示，沉积态薄膜截面均无明显柱状结构，且结构致密。图 5a₁~5e₁ 中，在相同滞后时间（40 μs）条件下，随着同步脉冲偏压幅值从-100 增加到-500 V，薄膜厚度先增后减，在-500 V 薄膜厚度最大，为 176 nm。这主要是随着同步脉冲偏压幅值的增加，基体前鞘层区可从空间等离子体中吸引更多的碳离子到达基体成膜表面，参与 DLC 薄膜表面生长反应，有效减少了靶表面碳离子的回吸，从而增加 DLC 薄膜沉积速率。但是，在同步脉冲偏压作用下，基体前鞘层电势对沉积离子动能加速，基体区离子密度和动能均上升，会对成膜表面产生高能粒子轰击作用，进而实现表面疏松物质结构的反溅射。在偏压幅值超过-500 V 之后，因反溅射作用更强，导致薄膜沉积速率下降。而在相同的脉冲偏压幅值下（图 5c₁、5f₁、5g₁），增加同步脉冲偏压同步滞后时间，薄膜厚度逐渐增加，从 170 nm 增加至 176 nm，这主要源于入射碳离子数量的增加。

为表征 DLC 薄膜表面形貌演变，分别进行了

SEM (图 5a₂~5g₂) 和 AFM (图 5a₃~5g₃) 表征分析。如图 5a₂~5e₂, 在滞后时间 (40 μs) 条件下, 增加同步脉冲偏压幅值, 薄膜表面粗糙度先减后增, 在幅值为-300 V 和-500 V 时, 薄膜表面粗糙度较低, 均为 0.61 nm。随着同步脉冲偏压幅值增加, 基体区离子密度增加, 有效减少了靶表面离子回吸, 从而减少了碳离子在靶表面聚集而引起的电荷不均的现象, 有效抑制了靶面打弧, 从而降低了表面粗糙

度。然而当幅值进一步增加 (-500~-900 V), 由于反溅射作用增强, 导致薄膜表面光洁度下降。在-500 V 条件下, 同步脉冲偏压的滞后对于薄膜的表面粗糙度影响不大, 薄膜表面无明显颗粒结构 (图 5c₂、5f₂、5g₂)。这表明同步脉冲偏压的滞后虽然会引起基体区离子密度和动能的上升, 但不足以引起薄膜表面形貌发生较大的变化。

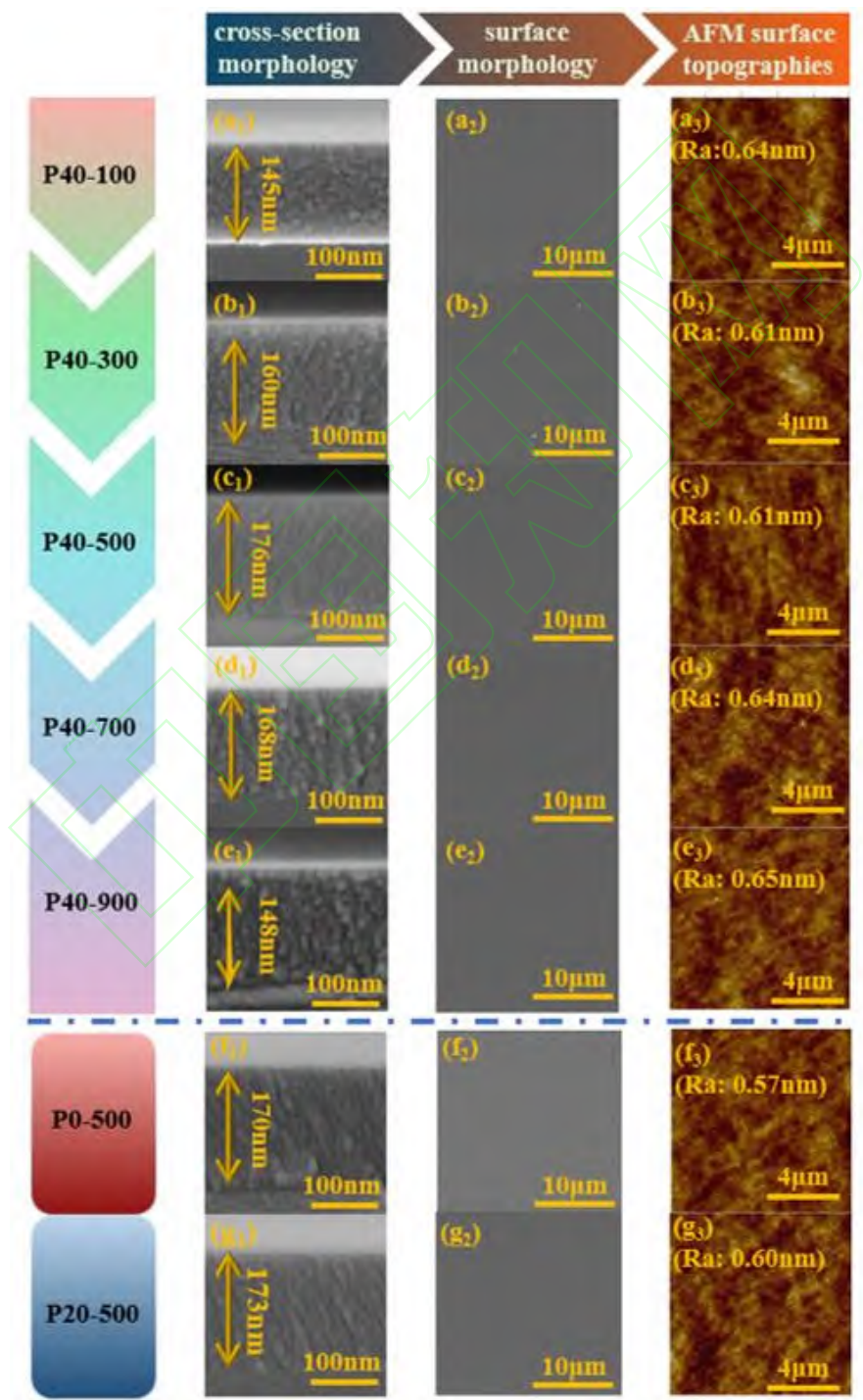


图 5 同步脉冲偏压下沉积 DLC 薄膜的 (a₁~g₁) 截面形貌、(a₂~g₂) 表面形貌、(a₃~g₃) AFM 图

Fig. 5 (a1-g1) Cross-section morphology, (a2-g2)SEM images of surface morphology and (a3-g3)AFM surface topographies of films deposited under different synchronous pulsed-bias

拉曼光谱是测定 DLC 薄膜碳键结构的无损表征方法。图 6 是测得的不同参数条件下的 DLC 薄膜拉曼光谱, 经过双高斯拟合之后, 在 1350 cm^{-1} (D 峰) 和 1560 cm^{-1} (G 峰) 处显示出典型 DLC 的两个特征峰。其中, D 峰对应于碳环结构中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子的呼吸振动吸收峰, 而 G 峰对应于 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子的伸缩振动吸收峰。通过拟合 D 峰和 G 峰的强度比值 I_D/I_G 、G 峰位置和 G 峰的半峰全宽 (G-FWHM), 可以分析 DLC 薄膜的键态结构信息, 如图 7 所示。图 7a 中, 相同滞后时间 ($40\text{ }\mu\text{s}$) 条件下, 随着同步脉冲偏压幅值增加, I_D/I_G 值从 0.96 增大至 1.8, 表明薄膜 sp^2 团簇尺寸增大; G-FWHM 从 215.11 cm^{-1} 减小至 191.98 cm^{-1} , 表明薄膜结构变的更为有序; 而 G 峰位置在 $1546\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 表明 $\text{sp}^2\text{-C}$ 含量稳定。根据等离子体特性分析, 增加同步脉冲偏压幅值, 到达成膜表面的碳离子以及 Ar^+ 密度与能量上升, 从而对薄膜生长表面的高能离子轰击作用加强, 引起了薄膜表面石墨化。相同幅值 (-500 V) 条件下, 图 7b 表明随着同步脉冲偏压滞后, I_D/I_G 值从 1.18 增大至 1.44, 表明薄膜 sp^2 团簇尺寸增大;

G 峰位置从 1541.26 cm^{-1} 上升至 1547.29 cm^{-1} , 表明薄膜 $\text{sp}^2\text{-C}$ 含量略微增加; G-FWHM 保持在 $198\pm 1\text{ cm}^{-1}$ 。其原因可归于增加同步脉冲偏压滞后时间, 入射离子密度和能量均增加, 促进了薄膜 $\text{sp}^3\text{-C}$ 生成。

图 8 为 XPS 精细谱, 图 9 所示为 DLC 薄膜的 XPS 测试结果。其中, 薄膜中的少量 O 原子可能来自沉积时真空腔室内本底真空低残留的氧气, 或薄膜暴露于空气时所吸附的氧。如图 8 所示, 薄膜的 C 原子存在三种杂化状态, 即分别位于 284.6 eV 的 $\text{sp}^2\text{-C}$ 、 285.4 eV 的 $\text{sp}^3\text{-C}$ 和 286.6 eV 的 C-O/C=O 。通过积分面积, 可推导出 DLC 薄膜 $\text{sp}^2\text{-C}$ 和 $\text{sp}^3\text{-C}$ 杂化键含量。如图 9a 所示, 相同滞后时间 ($40\text{ }\mu\text{s}$) 条件下, 增加同步脉冲偏压幅值, 入射离子的能量和密度均逐步升高, 离子轰击引起的热峰效应进一步加强, 薄膜发生结构弛豫并引起 $\text{sp}^3\text{-C}$ 向 $\text{sp}^2\text{-C}$ 转变, 导致 DLC 薄膜中 sp^3 含量从 47% 减小至 34.8%。此外, 如图 9b 所示, 在相同幅值 (-500 V) 条件下, 增大同步脉冲偏压滞后时间使得薄膜 sp^3 含量从 38.3% 略微增加至 40.2%。

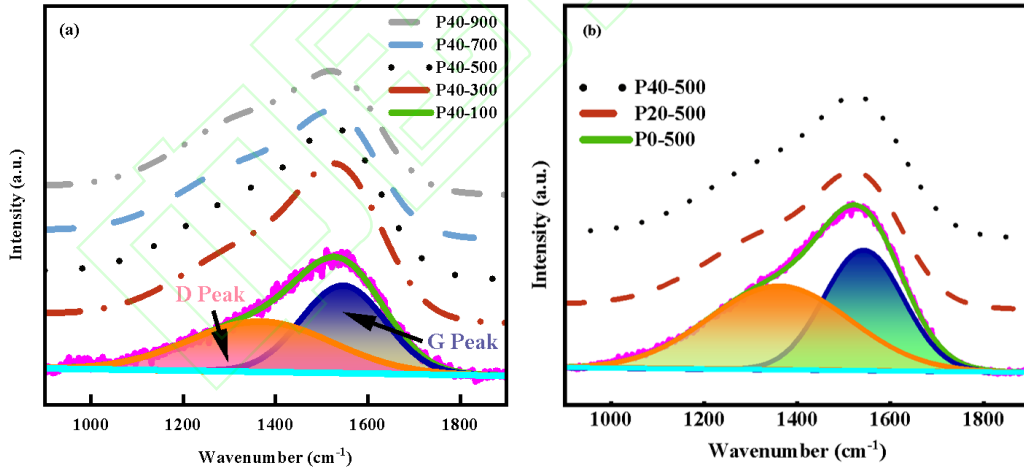


图 6 DLC 薄膜的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of the DLC films

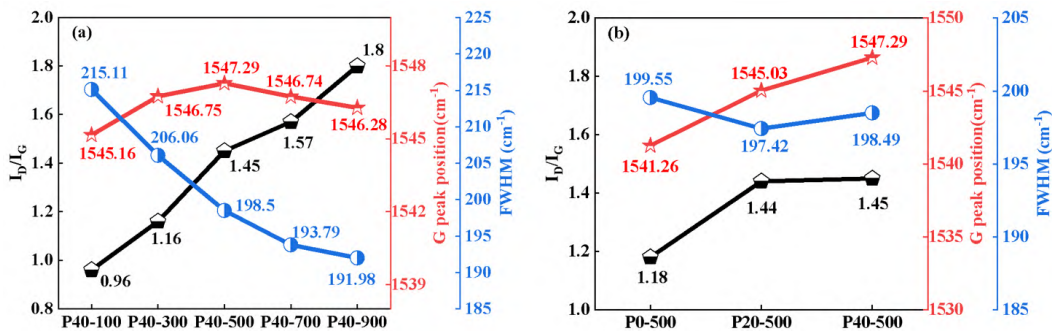


图7 DLC 薄膜的 I_D / I_G 值、G 峰位置、G-FWHM

Fig. 7 I_D / I_G ratio, G peak position and G FWHM of the DLC films

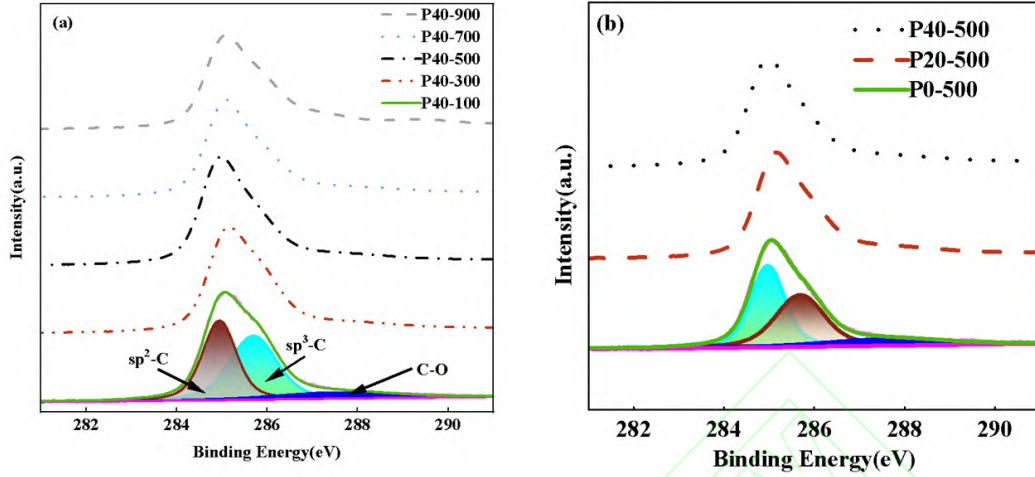


图8 DLC 薄膜的 XPS C 1s 精细谱

Fig. 8 XPS C 1s core level spectra of the DLC films

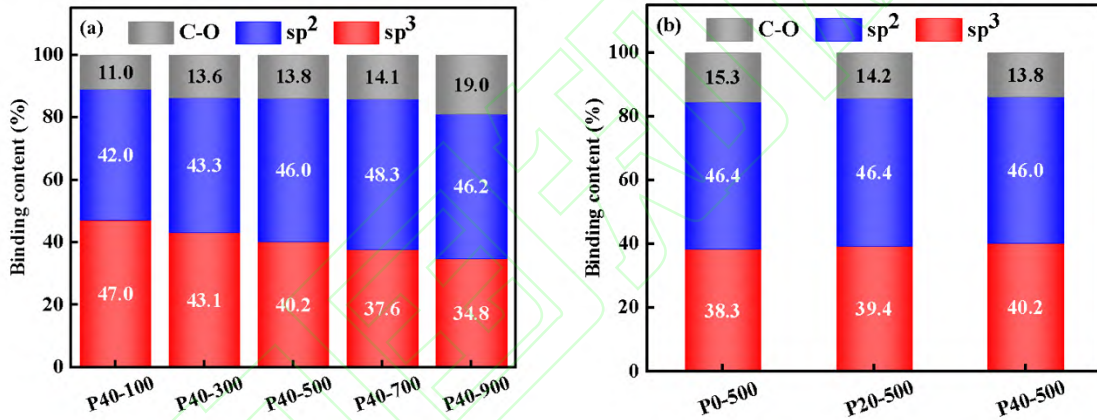


图9 DLC 薄膜的 (b₁-b₂) sp²、sp³ 和 C-O/C=O 含量

Fig. 9 corresponding sp², sp³, C-O/C=O of the DLC films

2.3 DLC 薄膜的力学性能

硬度能够反映薄膜在局部压力下抵抗宏观塑性变形能力。在 DLC 薄膜中, sp³-C 形成极强的 σ 键而 sp²-C 含有 π 键, sp³-C 的屈服过程主要取决于断裂较强的 σ 键, 而 sp²-C 的屈服过程是破坏 π 键, 在与 π 键的垂直方向发生形变。此外, 两相模型认为, 随 DLC 薄膜 sp³ 含量增加, σ 键数量增加, 屈服过程中断键所需能量增加, 屈服应力增加, 薄膜硬度也相应增加。

图 10 给出了 DLC 薄膜硬度和弹性模量变化。如图 10a 中, 滞后时间相同 (40 μ s) 时, 随着同步脉冲偏压幅值增加, 薄膜硬度和弹性模量均下降, 分别从 48.6 GPa 下降至 35.1 GPa, 以及从 883.8 GPa 下降至 642.9 GPa。这表明薄膜刚度和抵抗弹性变形

能力随着同步脉冲偏压幅值的增加而减弱。此外, 幅值相同 (-500 V), 图 10b 表明增加同步脉冲偏压滞后时间, 导致了薄膜硬度和弹性模量均上升, 分别从 37.7 GPa 上升至 45.4 GPa, 以及从 647.4 GPa 上升至 736.6 GPa。这表明薄膜刚度和抵抗弹性变形能力随着同步脉冲偏压的滞后而增强。在纳米压入分析薄膜力学性能时, 硬度 (H) 与弹性模量比 (E) 中, H/E 与 H^3/E^2 是两个经常提及的指标, 可用于评价薄膜长期耐久性、抗应变性和抗塑性变形性。 H/E 值高, 说明薄膜具有较好的弹性变形能力, H^3/E^2 值高, 说明薄膜具有较高的塑性变形能力和较好的耐磨性。如图 11a 所示, 相同滞后时间 (40 μ s) 时, 随着同步脉冲偏压幅值增大, H/E 和 H^3/E^2 均先增加后减小。在幅值为 -500 V 时具有最大 H/E

值 0.062; 在幅值为-300 V 时具有最大 H^3/E^2 值 0.18 GPa。显然, 过高的幅值并不利于 DLC 薄膜抗塑性变形能力。如图 11b 所示, 在相同幅值 (-500 V)

条件下, 随着同步脉冲偏压滞后, 薄膜 H/E 和 H^3/E^2 均增加, 表明 DLC 薄膜抗塑性变形能力提升。

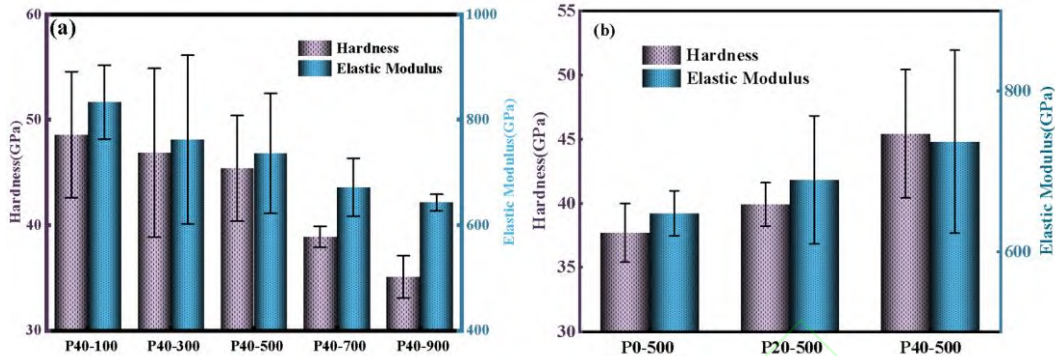


图 10 DLC 薄膜的硬度与弹性模量

Fig. 10 Hardness and elastic modulus of the DLC films

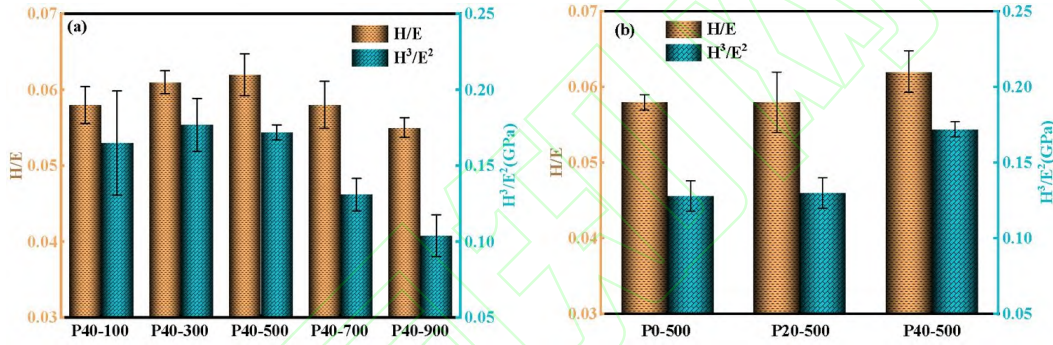


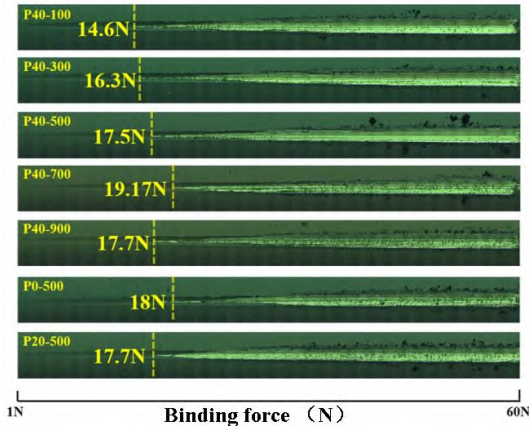
图 11 DLC 薄膜的 H/E 与 H^3/E^2

Fig. 11 H/E and H^3/E^2 of the DLC films

薄膜与基体间的高结合强度是保证薄膜长寿命稳定服役的重要前提。在划痕测试中, 以完全暴露出基体所对应的载荷定义为临界载荷 L_{C3} 。划痕测试结果如图 12 所示。滞后时间相同 (40 μ s), 随着同步脉冲偏压幅值增加, 薄膜 L_{C3} 从 14.63 N 增加至 19.17 N 后减小至 17.7 N, 在-700 V 时 L_{C3} 最高; 相同幅值 (-500 V) 条件下, 随着同步脉冲偏压滞后, 薄膜 L_{C3} 变化不大, 约为 18 ± 1 N。

图 12 不同偏压下 DLC 薄膜的划痕形貌

Fig. 12 Scratch morphologies of films under different synchronous pulsed-Bias



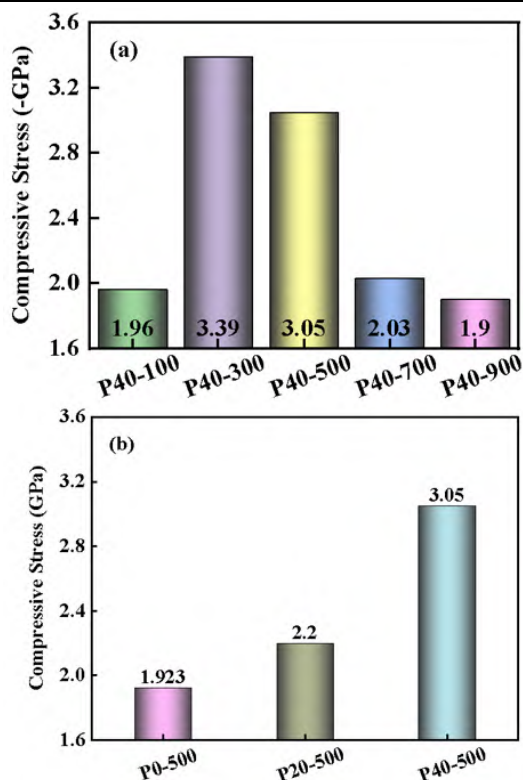


图 13 不同偏压下, DLC 薄膜的残余应力

Fig. 13 Residual stress of the films under different synchronous pulsed-bias

图 13 所示为 DLC 薄膜的残余应力变化规律。其中, P40-100 样品的残余应力低, 主要有两方面的原因: 一是由于压应力过高引起薄膜局部翘曲, 释放了残余应力; 二是由于薄膜的局部翘曲, 导致残余应力测试时引起测量误差。相同滞后时间 (40 μs), 随着同步脉冲偏压幅值增加, 薄膜残余应力相应降低, 由-3.39 GPa 逐渐降低至-1.9 GPa (图 13a)。通常, DLC 薄膜残余应力和 sp^3 含量相对应, sp^3 含量越高则残余应力越高。同步脉冲偏压幅值增大超过-100 V, 由于粒子轰击能量逐渐增强, 热致石墨化加剧, 促使 sp^3 杂化键向 sp^2 杂化键转变, 更容易释放应力。而随着同步脉冲偏压滞后, 薄膜残余应力由-1.92 GPa 增加至-3.05 GPa (图 13b)。其中, 在滞后 20 μs 后, 残余应力显著增加, 这与等离子体密度随滞后时间变化趋势相一致。分析其根本原因是由于同步脉冲偏压滞后, 离子持续轰击作用加强, 导致薄膜残余应力提高。

2.4 讨论

基于 DLC 薄膜亚植入生长模型及两相结构模型, 等离子体中碳离子能量直接影响薄膜碳原子键

态结构和性能。根据等离子体特性分析结果, 在相同滞后时间 (40 μs), 增大同步脉冲偏压幅值, 基体前鞘层电势对沉积离子加速作用增强, 基体前鞘层区可以从空间等离子体中吸引更多离子到达基体成膜表面, 参与薄膜表面生长反应。靶表面峰值电流降低, 也表明靶表面离子向等离子体空间扩散加强, 这有效减少了靶表面离子回吸率, 从而抑制因离子回吸引起的靶面打弧, 最终提高薄膜表面质量与沉积速率。但是幅值过高 (-500 V 以上) 容易引起基体区的反溅射, 降低薄膜沉积速率并降低薄膜表面质量。此外, 增加同步脉冲偏压幅值, 也对应离子能量上升, 高能粒子轰击作用增强, 引起热峰效应进一步加剧石墨化, 促使 sp^3 杂化键向 sp^2 杂化键转变, 进而释放应力, 降低薄膜硬度、弹性模量以及膜基结合力。在相同幅值 (-500 V) 条件下, 增加同步脉冲偏压滞后时间, 入射离子数量增加, 利于提升基体区离子通量, 导致薄膜厚度增加, 同时离子轰击入射能量增大, 也使得薄膜 sp^3 含量和残余应力上升。

3 结论

(1) 在 HiPIMS 沉积 DLC 薄膜中, 通过调控同步脉冲偏压幅值与滞后时间, 能够有效调控离子能量和通量, 抑制碳靶放电时碳离子回吸效应以及靶表面打弧, 利于高硬度高光洁度 DLC 薄膜制备。

(2) 随同步脉冲偏压幅值增加, DLC 薄膜沉积速率和表面粗糙度先增后减, 在-500 V 时分别为最大 352 nm / h 和最小 0.61 ± 0.04 nm, sp^3 含量从 47% 降低至 34.8%, 残余应力由-3.39 GPa 下降至-1.9 GPa, 硬度从 48.6 GPa 下降至 35.1 GPa。

(3) 增加同步脉冲偏压滞后时间, DLC 薄膜的沉积速率逐渐增加, 在 40 μs 时达到最大, 表面粗糙度变化不大, sp^3 含量从 38.3% 略微增加至 40.2%, 但残余应力由-1.92 GPa 显著增加至-3.05 GPa, 硬度也相应从 37.7 GPa 上升至 45.4 GPa。

参 考 文 献

- [1] SERRA R, FERREIRA F, CAVALEIRO A, et al. HiPIMS pulse shape influence on the deposition of diamond-like carbon films[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 432: e128059.

- [2] 李淑钰, 刘应瑞, 郭鹏, 等. 海洋环境下物理气相沉积 氮 / 碳基抗磨蚀涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 44-56.
LI Shuyu, LIU Yingrui, GUO Peng, et al. Research progress of nitrogen / carbon-based anti-tribocorrosion coatings by physical vapor deposition for marine applications[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 44-56. (in Chinese)
- [3] 石志锋, 郝丽静, 宁成云, 等. 类金刚石和硅氮类薄膜在人工关节表面的摩擦学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 553-560.
SHI Zhifeng, HAO Lijing, NING Chengyun, et al. Tribological property of diamond-like carbon and silicon-nitrogen bio-mechanical coatings on Co alloy[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(4): 553-560. (in Chinese)
- [4] CHEN L, GUO P, LI X, et al. Experimental and model studies about the lubrication of physisorbed isobutane molecules on hydrogenated diamond-like carbon films[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357: 759-767.
- [5] WEI J, GUO P, LIU L, et al. Corrosion resistance of amorphous carbon film in 3.5wt.% NaCl solution for marine application[J]. Electrochimica Acta, 2020, 346: e16286.
- [6] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
XUE Qunji, WANG Liping. Diamond like carbon based thin film materials[M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)
- [7] 左潇, 孙丽丽, 汪爱英, 等. 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 53-63.
ZUO Xiao, SUN Lili, WANG Aiyang, et al. Research progress on preparation of amorphous carbon thin films by high power impulse magnetron sputtering[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 53-63. (in Chinese)
- [8] BRENNING N, BUTLER A, HAJIHOSEINI H, et al. Optimization of HiPIMS discharges: the selection of pulse power, pulse length, gas pressure, and magnetic field strength[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2020, 38(3): e033008.
- [9] KUBART T, FERNANDES D F, NYBERG T. On the description of metal ion return in reactive high power impulse magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 418: e127234.
- [10] FEKETE M, KROKER M, SOUCEK P, et al. Modelling of dcMS and HiPIMS process with hydrocarbon gas admixture[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2022, 31(6): e065008.
- [11] GUDMUNDSSON J T, FISCHER J, HINRIKSSON B P, et al. Ionization region model of high power impulse magnetron sputtering of copper[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 442: e128189.
- [12] SHIBATA Y, KIMURA T, NAKAO S, et al. Preparation of silicon-doped diamond-like carbon films with electrical conductivity by reactive high-power impulse magnetron sputtering combined with a plasma-based ion implantation system[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 101: e107635.
- [13] TIRON V, URSU E L, CRISTEA D, et al. Overcoming the insulating materials limitation in HiPIMS: ion-assisted deposition of DLC coatings using bipolar HiPIMS[J]. Applied Surface Science, 2019, 494: 871-879.
- [14] IGA K, ODA A, KOUSAKA H, et al. Formation of diamond-like carbon film using high-power impulse magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2019, 672: 104-108.
- [15] DONG H, HE Z, ZHANG S, et al. Effect of temperature and bias voltage on electrical and electrochemical properties of diamond-like carbon films deposited with HiPIMS[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 987-993.
- [16] 张学谦, 黄美东, 柯培玲, 等. 基体偏压对高功率脉冲磁控溅射制备类石墨碳膜的影响研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(10): 969-974.
ZHANG Xueqian, HUANG Meidong, KE Peiling, et al. The effect of substrate bias on the preparation of graphitic carbon films by high-power pulsed magnetron sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(10): 969-974. (in Chinese)
- [17] SHIMIZU T, ZANASKA M, VILLOAN R P, et al. Experimental verification of deposition rate increase, with maintained high ionized flux fraction, by shortening the HiPIMS pulse[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2021, 30(4): e045006.
- [18] LI X, DAI W, WANG Q, et al. Diamond-like / graphite-like carbon composite films deposited by high-power impulse magnetron sputtering[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 106: e107818.

- [19]MUNZ W D, ZUFRASS T. Industrial scale deposition of well adherent superhard and low friction C-DLC coatings grown by HIPIMS and anode assisted unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 387: e125485.
- [20]HAJIHOSEINI H, CADA M, HUBICKA Z, et al. The effect of magnetic field strength and geometry on the deposition rate and ionized flux fraction in the HiPIMS discharge[J]. Plasma, 2019, 2(2): 201-221.
- [21]ELIASSON H, RUDOLPH M, BRENNING N, et al. Modeling of high power impulse magnetron sputtering discharges with graphite target[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2021, 30(11): e115017.
- [22]GANESAN R, MCCULLOCH D G, MARKS N A, et al. Synthesis of highly tetrahedral amorphous carbon by mixed-mode HiPIMS sputtering[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(44): e442001.
- [23]AIJAZ A, SARAKIONS K, LUNDIN D, et al. A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges[J]. Diamond and Related Materials, 2012, 23: 1-4.
- [24]KONISHI T, YUKIMURA K, TAKAKI K. Fabrication of diamond-like carbon films using short-pulse HiPIMS[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 239-245.
- [25]SANTIAGO J A, FERNANDEZMARTINEZ I, KOZAK T, et al. The influence of positive pulses on HiPIMS deposition of hard DLC coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 43-49.
- [26]GRECZYNSKI G, MRAZ S, HANS M, et al. Unprecedented Al supersaturation in single-phase rock salt structure VAlN films by Al⁺ subplantation[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(17): e171907.
- [27]贵宾华, 周晖, 张腾飞, 等. 同步脉冲偏压对 HiPIMS 技术低温沉积 CrN 涂层结构及性能影响[J]. 中国表面工程, 2022, 35(3): 226-234.
- GUI Binhua, ZHOU Hui, ZHANG Tengfei, et al. Effects of synchronized pulsed-bias on microstructure and properties of CrN coatings prepared by HiPIMS at low temperature[J]. China Surface Engineering, 2022, 35(3): 226-234. (in Chinese)
-
- 作者简介: 李琪刚, 男, 1999 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为 HiPIMS 制备 DLC 薄膜研究。
E-mail: liqigang@nimte.ac.cn
- 陈仁德(通信作者), 男, 1988 年出生, 硕士, 高级工程师。主要研究方向为等离子表面改性技术及先进 PVD 涂层装备。
E-mail: chenrd@nimte.ac.cn