

掺硅类金刚石薄膜的制备与表征*

赵 飞^{1,2}, 李红轩¹, 吉 利¹, 权伟龙^{1,2}, 周惠娣¹, 陈建敏¹

(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 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 利用射频等离子增强化学气相沉积(R.F. PECVD)与非平衡磁控溅射相结合的技术, 通过调节甲烷与氩气的比例, 在不锈钢基底上制备了一系列硅含量不同的掺硅类金刚石(Si-DLC)薄膜。通过 XPS 谱图获得了各 Si-DLC 薄膜的化学组成及 Si 元素的相对含量。采用非接触式三维轮廓仪测量了薄膜的表面形貌、粗糙度和厚度。采用纳米压痕技术获得了各薄膜的纳米硬度。在 UMT-2MT 摩擦试验机采用划痕法评价了各薄膜的结合强度, 并在 CSM 摩擦试验机上考察了各薄膜在空气及水环境下的摩擦学性能。结果表明, 各薄膜的纳米硬度和结合强度有相似的变化规律, 其最佳值均出现在 $\text{CH}_4/\text{Ar}=5/6$ 处; 而当 $\text{CH}_4/\text{Ar}=7/6$ 时, 薄膜在水环境下的摩擦学性能能得到显著提高, 摩擦因数仅为 0.012。
关键词: R.F. PECVD; 掺硅类金刚石薄膜; 水环境; 结合强度; 摩擦因数

中图分类号: TG174.4; TH117.1 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)04-0011-04

Preparation and Characterization of Si-doped Diamond-like Carbon Films

ZHAO Fei^{1,2}, LI Hong-xuan¹, JI Li¹, QUAN Wei-long^{1,2}, ZHOU Hui-di¹, CHEN Jian-min¹

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

Abstract: Si-doped diamond-like carbon (Si-DLC) films with different Si content were deposited on stainless steel substrates using a hybrid radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (R.F. PECVD) and non-balanced magnetron sputtering deposition technique, by adjusting the mass flow ratio of CH_4 to Ar in the source gases. Chemical composition as well as the relative atomic concentration of Si was obtained from XPS spectra. Surface topography, roughness and thickness of films were measured by employing a non-contact 3D surface profiler. Adhesion strength was evaluated on the UMT-2MT tribological tester and the tribological performances of the Si-DLC films in ambient air and water environments were investigated by using a CSM tribometer. The results revealed that both the nanohardness and the adhesion strength exhibited the optimum value at $\text{CH}_4/\text{Ar}=5/6$, while the best tribological performance in water environment, with friction coefficient 0.012, was achieved at $\text{CH}_4/\text{Ar}=7/6$.

Key words: R.F. PECVD; Si-doped DLC; water environment; adhesion strength; friction coefficient

0 引 言

类金刚石(diamond-like carbon, DLC)薄膜因具有硬度高、摩擦因数低、耐磨寿命长、耐腐蚀性强、透光率和生物相容性好等一系列优异的性能而被当作保护膜广泛应用于声学、光学、医学、电子器件及机械部件上。但同时, DLC薄膜又具有内应

力高、热稳定性差、摩擦学行为对环境的依赖性强等缺陷, 进一步应用受到了限制。为此, 研究人员采取了多种手段来克服这些局限性, 如掺杂其它元素、沉积过渡层、构筑梯度层, 基底表面图案化等^[1]。研究表明, 掺硅能在保留DLC薄膜高硬度、低摩擦因数等优点的基础上, 有效地降低内应力, 提高热稳定性以及减小对环境湿度的依赖性^[2], 大大提升了DLC膜的应用潜力。然而, 硅掺杂通常是通过在原料气中引入含硅气体^[2-5](如 SiH_4 或 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)的方式实现的。这种方法通常会将大量的氢引入到

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-06-02

基金项目: *国家自然科学基金(50705093及50575217); 国家自然科学基金委创新群体基金(50421502); 国家“973”计划(2007 CB607601)

作者简介: 赵飞(1982—), 男(汉), 山东淄博人, 博士生。

碳膜中,破坏其三维网络结构,进而降低其力学性能。所以,为了避免过量氢所产生的不利影响,作者通过溅射硅靶与射频等离子体增强化学气相沉积(R.F. PECVD)相结合的技术制备硅掺杂的DLC薄膜(Si-DLC),并初步考察了原料气的组成(即甲烷与氩气的比例, CH_4/Ar)对Si-DLC薄膜的组成结构及其力学和摩擦学性能的影响。

1 试验

选用30 mm×10 mm×1 mm镜面抛光不锈钢(1Cr18Mo8Ni5N)片作为基底,首先在丙酮、无水乙醇溶液中分别超声清洗10 min,然后对其表面进行氩等离子轰击清洗30 min。清洗时腔体内压强为1.8~2.0 Pa,脉冲偏压为-1kV。沉积硅过渡层时,氩气压降至0.35 Pa,脉冲偏压为-500V,溅射电流为12 A,时间15 min。制备掺硅类金刚石薄膜时,甲烷与氩气的总气压控制在0.6 Pa,硅靶溅射电流为6 A,通过调节甲烷与氩气的比例(3/6; 5/6; 7/6; 9/6),制备出一系列不同硅含量的DLC薄膜(分别对应于膜1、膜2、膜3、膜4),具体工艺参数见表1。

采用PHI-5702型 XPS能谱仪分析薄膜的化学组成与元素含量。采用非接触式三维轮廓仪(ADE Phaseshift)测量薄膜的表面形貌、粗糙度和厚度。采用MTS纳米压痕仪测量薄膜的纳米硬度。在UMT-2MT摩擦试验机采用划痕法测量各薄膜的结合强度,并在CSM摩擦试验机上考察了各薄膜在空气及(去离子)水环境下的摩擦学性能,所选的摩擦对偶为直径为6 mm的氮化硅球,载荷为2 N,振幅和频率分别为5 mm和8 Hz。

表 1 掺硅类金刚石薄膜的制备工艺参数
Table 1 Deposition parameters for Si-DLC films

气压 /Pa	CH_4/Ar	射频功率/W	溅射电流/A	脉冲偏压 /V	占空比 /%	沉积时间 /min
0.6	3/6;5/6 7/6;9/6	1500	6.0	-800	50	90

2 结果与讨论

图1所示为Si-DLC薄膜的XPS全谱图。由图中可以看出,薄膜主要有C、Si、O三种元素组成。各薄膜的厚度及硅含量示于图2。由图2可见,随着气源中甲烷含量的增加,薄膜厚度逐渐增加而硅含量却逐渐降低,当甲烷与氩气的质量流量比

增加至3/2(即图2中9/6)时,硅含量仅为2.3%。此时,硅靶已严重中毒,靶面上不仅出现了覆盖整个“溅射轨道”的连续附着层,而且出现大量火星,同时溅射电压也随之不断增加,这可能是由于硅靶表面附着碳层的不良导电性所致。

图3为各Si-DLC薄膜的表面形貌及粗糙度。随着甲烷含量增加,薄膜的粗糙度先减小后增大。从表面形貌可以看出,膜1表面存在较多毛刺,膜2、4表面(或内部)出现较多针孔,而膜3表面则几乎没有毛刺或针孔出现,表明膜层较致密。

图4所示为各Si-DLC薄膜的硬度及结合强度。与不掺硅的DLC薄膜(纳米硬度15.6 GPa,临界载荷1.7 N)相比,Si-DLC薄膜的硬度显著降低,仅为6.5~8.0 GPa,而膜-基结合强度则显著提高,临界载荷可达3.4 N左右。理论上讲,由于硅不会形成 π 键,所以掺硅可以增加碳膜中 $\text{sp}^3(\text{C})/\text{sp}^2(\text{C})$ 的比例,减小石墨“聚束”的尺寸,缓解键的扭曲变形,从

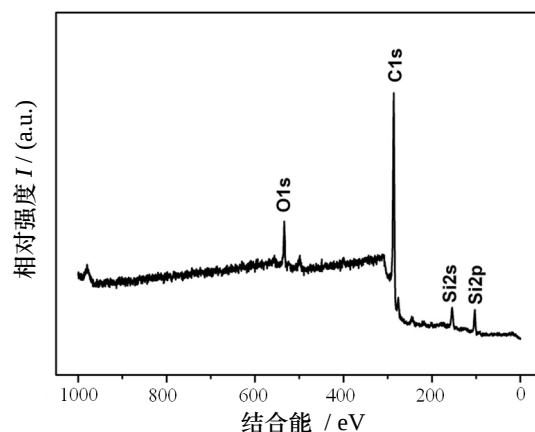


图 1 Si-DLC 薄膜的 XPS 全谱

Fig.1 Typical XPS survey scan spectrum of Si-DLC films

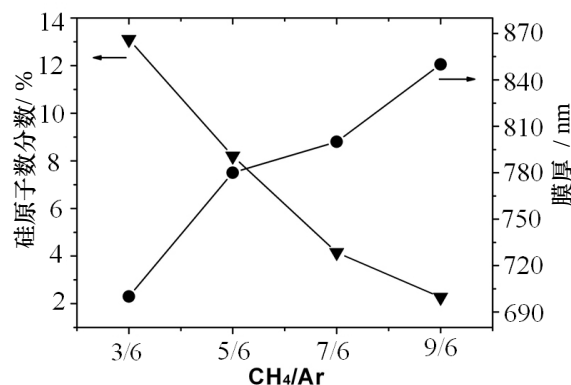


图 2 各 Si-DLC 薄膜的硅含量及厚度随 CH_4/Ar 的变化
Fig.2 Variation of Si content and film thickness as a function of the CH_4/Ar ratio

而有效地提高薄膜硬度,降低内应力^[6]。但试验结果表明,虽然掺硅降低了内应力,减小了DLC膜摩擦系数的环境依赖性,但薄膜硬度却未见提高,反而降低。可能是由于甲烷分解产生的高活性H自由基注入碳膜与C或Si结合成键,破坏了碳膜三维交叉网络的连续性^[6]。由图4可看出,薄膜的硬度与结合强度有着相似的变化规律,这应当是薄膜网络结构的连续性或其内聚强度在力学性能上的反映。另外,图4也表明并非硅含量越高,薄膜与不锈钢基底的结合强度越好,而是存在一个最佳值,在试验中此值的原子数分数约为8.2%(对应于CH₄/Ar=5/6)。

各Si-DLC薄膜在空气及水环境中的摩擦因数如图5。图5(a)中,膜1~3在空气中的摩擦因数相差不大,均在0.03~0.04,且摩擦曲线较平稳。而膜4的摩擦因数明显高于其它三种膜,大约为0.06,摩擦曲线波动较大(薄膜已部分磨穿)。图5(b)中,

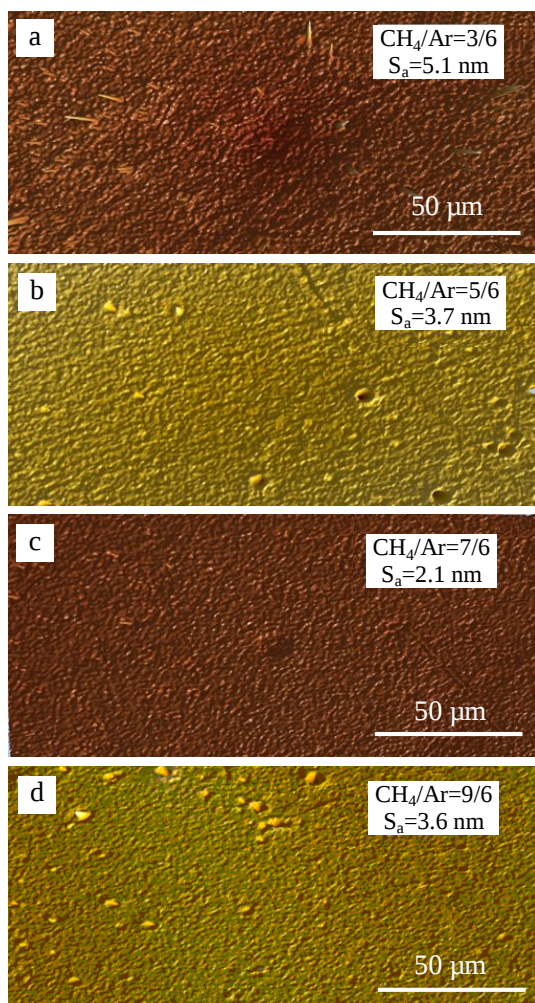


图3 各Si-DLC薄膜的表面形貌及粗糙度

Fig.3 Surface topography and roughness of Si-DLC films

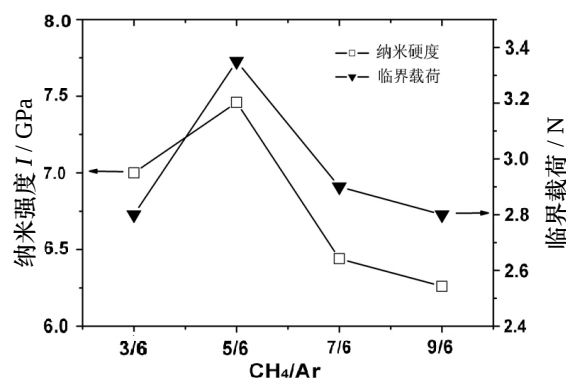


图4 各Si-DLC薄膜的硬度及临界载荷随CH₄/Ar的变化
Fig.4 Variation of nanohardness and critical load as a function of the CH₄/Ar ratio

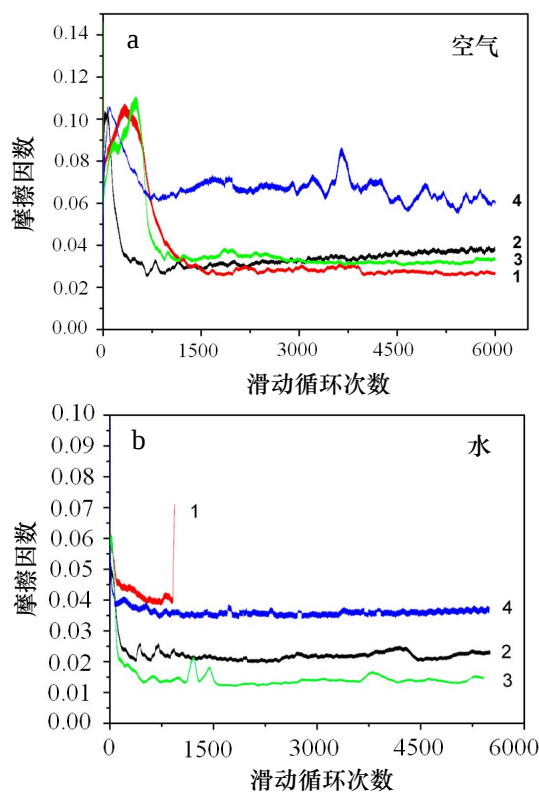


图5 各Si-DLC薄膜在不同环境下的摩擦因数

Fig.5 Friction coefficients of Si-DLC films in different environments

膜1在水中很快就被磨穿,且摩擦因数比在空气中还大。而膜2~4在水中的摩擦因数比在空气中有所降低,且摩擦曲线更平稳。其中膜3在水中的摩擦因数最低,为0.012左右,这显著提高了DLC膜在潮湿空气或水环境下的摩擦性能。以上结果表明,只有硅含量适当(4.1%)才能有效的降低DLC薄膜的环境依赖性,提高其在水环境中的摩擦学性能。硅含量太高会导致Si-DLC膜迅速磨穿、润滑失效,含量太

低又不足以有效地改善其在水中的摩擦学性能。

3 结 论

利用射频等离子增强化学气相沉积(R.F. PECVD)与非平衡磁控溅射相结合的技术,通过调节甲烷与氩气的比例,在不锈钢片上制备了一系列硅含量不同的 Si-DLC 薄膜,并对其组成和性能进行了表征,主要结果如下:

(1) 随着气源中甲烷含量的增加,薄膜厚度逐渐增加而硅含量逐渐降低。

(2) 当 CH_4/Ar 为 7/6 时,薄膜的粗糙度最小,膜层致密。

(3) 薄膜的硬度与结合强度有着相似的变化规律,最佳值出现在 $\text{CH}_4/\text{Ar}=5/6$ 处。

(4) 只有在适当 CH_4/Ar 比例下制备的 Si-DLC 薄膜(硅含量约为 4.1 %)才能有效地提高薄膜在水环境中的摩擦学性能。

参考文献:

- [1] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects [J]. J Phys. D: Appl. Phys., 2006(39): 311-327.
- [2] Zhang X, Weber W H, Vassell W C, et al. Optical study of silicon-containing amorphous hydrogenated carbon [J]. J Appl. Phys., 1998(83): 2820-2825.
- [3] Gilmore R, Hauert R. Comparative study of the tribological moisture sensitivity of Si-free and Si-containing diamond-like carbon films [J]. Surf Coat Technol, 2000(133-134): 437-442.
- [4] Ikeyama M, Nakao S, Miyagawa Y, et al. Effects of Si content in DLC films on their friction and wear properties [J]. Surf. Coat. Technol., 2005(191): 38-42.
- [5] Damasceno J C, Camargo Jr S S, Freire Jr F L, et al. Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates [J]. Surf. Coat. Technol., 2000(133-134): 247-252.
- [6] Wu W J, Pai T M, Hon M H. Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings [J]. Diamond Rel. Mater., 1998(7): 1478-1484.

作者地址: 兰州市天水中路 18 号

730000

中科院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968 284 E-mail: zhaofei0509@126.com

(上接第 10 页)

粗糙度降低。三者共同作用,改善了试样的初始磨损状态,抑制疲劳裂纹的萌生和扩展,提高了耐磨性。

参考文献:

- [1] 武兵书. 氮离子(N^+)注入提高高速钢抗冲击磨损性能的试验研究 [J]. 金属热处理, 1987(7): 24-29.
- [2] 王成焄. 人体生物摩擦学 [M]. 科学出版社, 2008, 528-558.
- [3] 王 艳, 石心余, 蔡立君, 等. 新型小载荷冲击磨损试验机的研制及其实验研究 [J]. 摩擦学学报, 2007(5): 487-491.
- [4] 王 艳, 周仲荣. TC4 合金冲击磨损性能与机理的研究 [J]. 润滑与密封, 2009(6): 1-4.
- [5] 余历军, 田林海, 张秀成, 等. 硬质薄膜力学性能测试技术的研究 [J]. 云南大学学报, 2005(3A): 388-392.
- [6] Lugscheider E, Knotek O, Wolff C, et al. Structure and properties of PVD-coatings by means of impact tester [J]. Surface and Coatings Technology, 1999(116-119): 141-146.
- [7] 米彦郁. 对硬质薄膜的硬度测试法和抗多次冲击性能的探讨 [D]. 西安交通大学硕士学位论文, 2003.
- [8] Matthew P S, Farris T N. Observation, analysis and prediction of fretting fatigue in 2024-T351 aluminum alloy [M]. Wear, 1998(221): 24-36.
- [9] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性 [M]. 北京:清华大学出版社, 1993: 92-172.
- [10] Li X M, Yang Y Y, Shao T M, et al. Impact wear performances of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings by plasma and HVOF spraying [J]. Wear, 1997(202): 208-214.
- [11] 张光胜, 章宗城. N^+ 注入提高 GCr 15 钢抗接触疲劳性能研究 [J]. 材料热处理学报, 2001(4): 60-64.

作者地址: 成都西南交通大学摩擦学研究所

610031

Tel: (028) 8760 0971 (周仲荣)

E-mail: zrzhou@home.swjtu.edu.cn