doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.03.006

基底温度对掺氟类金刚石碳膜摩擦学性能的影响*

崔锦峰1,杨 涛1.2,张 斌2,强 力1.2,郑 愉1.2,张俊彦2

(1. 兰州理工大学石油化工学院,兰州730050;2. 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)

摘 要:以 CF4, CH4和 H2作为前驱气体,改变基底温度,通过直流脉冲等离子气相沉积法(PECVD)制备 掺氟类金刚石碳膜,用傅里叶红外光谱仪分析薄膜的键合结构,用拉曼光谱仪分析薄膜中杂化碳的 sp²和 sp³的存在状态,用纳米压痕仪和 UMT-2MT 摩擦磨损实验机分别测量了薄膜的硬度、摩擦因数等机械性能。结果表明,F主要以 C-F3,C-Fx(x=1,2,3)基团的形式存在于薄膜中;基底温度从不加热到 500 ℃的范围,薄膜能够保持较低于 0.020 的摩擦因数;且基底温度为 400 ℃时薄膜具有 0.016 的最低摩擦因数,但当 基底温度超过 600 ℃时,会破坏薄膜的内部结构而使机械性能下降。

关键词:摩擦因数;氟掺杂;等离子增强气相沉积 (PECVD)

中图分类号: TG174.444, TG115.58 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2012)03-0033-04

Influence of Substrate Temperature on the Tribological Properties of Fluorinated Diamond-like Carbon Films

CUI Jin-feng¹, YANG Tao^{1,2}, ZHANG Bin², QIANG Li^{1,2}, ZHENG Yu¹, ZHANG Jun-yan² (1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Direct current plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) was employed to fabricate fluorine doped carbon films with CF₄, CH₄ and H₂ as precursor gases under different substrate temperatures. The bonding structures of the films were revealed by Fourier infrared spectrometer, the sp² and sp³ hybrid carbon status was probed by Raman spectrometer, and the film hardness and friction were investigated by the nanoindentation instrument and UMT-2MT reciprocating tribometer, respectively. The results show that F is mainly presented in the forms of C-F₃ and C-F_x(x=1,2,3) groups in the films. The film fabricated in the substrate temperature ranging from no heat to 500 °C showed relatively low friction coefficient about less than 0.020. The lowest friction coefficient of the film was observed about 0.016 at 400 °C, and the film structure would be destroyed and the mechanical properties worsened significantly while the substrate temperature exceeded 600 °C.

Key words: friction coefficient; fluorine doped; plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)

0 引 言

自 Aisenberg 和 Chabot^[1]通过离子束沉积 技术在室温条件下制备出性质类似于金刚石的 薄膜材料以来,类金刚石薄膜由于其高硬度、耐 磨损、低摩擦因数等优异的性能而受到广泛关 注。掺杂类金刚石薄膜作为其中一个重要领域, 以其掺杂不同的元素使之较传统类金刚石碳膜 性能更为多样^[24]。近年来,掺氟类金刚石薄膜 以其低表面能、生物相容性、优异的力学性能,受 到人们越来越广泛的关注。通过引入氟来替代

收稿日期: 2012-02-08; 修回日期: 2012-03-29; 基金项目:*国家自然科学基金(50823008,50975273);国家科技部项目(2010DFB34050) 作者简介:崔锦峰(1964-),男(汉),甘肃静宁人,副教授,本科;研究方向:化学工艺

网络出版日期: 2012-05-23 21:01; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120523.2101.007.html 引文格式: 崔锦峰,杨涛,张斌,等.基底温度对掺氟类金刚石碳膜摩擦学性能的影响 [J].中国表面工程,2012,25(3):33-36.

含氢类金刚石薄膜中的部分氢,来改善类金刚石 碳膜的性能。早在1994年,已经表明碳膜表面 的氟能够改善薄膜的摩擦学性能^[5]。Yu 等人^[6] 发现氟主要以 C-F 和 C-F2 存在于含氟非晶碳 膜中,Donnet 等人^[7]发现在较高偏压和较低气压 下,在掺氟类金刚石碳膜中部分的未成键氟能够 形成高交联态而具有抗压能力,从而赋予薄膜高 的耐磨损性。T. Hasebe 等人^[8] 将掺氟碳膜应 用于血管线上,结果显示润滑效果提高约30%。 此外,氟掺杂碳膜的一些性能可随着温度增加仍 然保持稳定,如硬度,介电性[9-10]。掺氟类金刚石 碳膜在玻璃表面的自清洁,在人造骨骼关节涂层 和剃须刀片等方面具有深远前景[11-12]。但多数 工作着重于掺氟类金刚石薄膜的耐磨损性和热 稳定性,而没两者联系起来考察对摩擦学性能的 影响。

文中通过试验设计,重点考察了沉积过程中 基底温度对掺氟碳膜摩擦学性能的影响。利用 等离子增强气相沉积法制备了一系列不同基底 温度下的掺氟类金刚石碳膜,并考察了薄膜的键 合结构和摩擦学性能,并对高基底温度下氟在摩 擦过程中的作用机理进行了初步讨论。

1 试验准备

1.1 薄膜制备

采用等离子增强气相沉积法(PECVD)在硅片 (N100)上沉积得到掺氟类金刚石薄膜。在放入真 空腔前所有的硅片依次用乙醇和丙酮超声清洗 10 min。以样片所在基底作为阴极并接入单极直流 脉冲电源,偏压为-1 000 V,占空比为 60%,频率 为 20 kHz。沉积前,在 4.8 Pa 下用 300 mL/min 氩气对基底进行等离子清洗 30 min,基底偏压控 制为-800 V^[13]。

薄膜均是以 H₂, CH₄ 和 CF₄ (1 L/min, 10 L/min, 20 L/min)作为前驱气体,在15 Pa 下 沉积 30 min,基底偏压-1000 V,占空比 60%。 依次设定基底温度为不加热,200、300、400、500、 600 ℃。在相同条件下沉积 10min 不含氟的含 氢类金刚石薄膜为预沉积层。

1.2 薄膜表征

在室温下,用傅里叶红外光谱仪对薄膜中 CF 基团的组成状态进行分析,分辨率1~ 2 cm⁻¹,扫描次数32次;室温下用拉曼光谱仪选 择 514.5 nm 的氩离子激光器作为激发光源,考 察了薄膜中的 sp² 杂化碳和 sp³ 杂化碳的状态。

用纳米压痕仪测薄膜的硬度和弹性模量,压 入深度控制在薄膜厚度的 1/10 以内,对于每个 样品选 5 个压入点以减小系统误差。采用 UMT -2MT 摩擦磨损实验机考察薄膜的摩擦学性质。 在相对湿度 15%~19%,温度 22~25 ℃的大气 环境下测试。采用往复方式测薄膜的摩擦因数, 振幅 5 mm。对偶球(ϕ 5 mm,Al₂O₃)测试前经 丙酮超声清洗,载荷 30 N,频率 15 Hz。用三维 轮廓仪测得磨损体积,并计算相应磨损率。

2 结果与结论

2.1 碳膜的结构表征

通过红外光谱得到氟掺杂类金刚石碳膜在不同基底温度下的键合结构(如图 1),610 cm⁻¹和 1 100 cm⁻¹分别是 CF₃和 CF_x(X=1,2,3)的伸缩振 动峰^[14];2 900 cm⁻¹是 CH₂的伸缩吸收峰,构成 碳膜的基本骨架^[15]。基底不加热和 200 ℃时, H 会以缔合态 - OH 的形式存在,当基底温度升 至 300 ℃和 400 ℃时,H 则会以游离态 - OH 的 形式存在,温度继续升高到 500 ℃和 600 ℃时, 3 000 cm⁻¹附近已无吸收峰存在,而 F 的相关吸 收峰却仍然存在。这可能是由于 C-F 的键能 (485 kJ/mol)大于 C-H 的键能(414 kJ/mol);另 一方面,F 原子具有很大的原子半径和自由体 积,在高温下能更稳定地与 C 原子键合。

判断非晶碳膜的化学键合和卷曲结构尺寸, 拉曼光谱是一种很常用的方法。非晶碳膜会在 拉曼光谱中出现 2 个特征峰:1 580 cm⁻¹ 处 G 峰 和1350 cm⁻¹ 处 D 峰^[16]。图 2 为不同基底加热 温度下的碳膜拉曼光谱。基底温度 400 ℃时,有 最为明显的 G 峰和 D 峰,即典型的非晶结构。 另在 2 800 cm⁻¹ 处的吸收峰随着温度的升高而 减弱,说明碳膜中 C-F_x(x=1,2,3)键在高温下 较易断裂。高斯拟合后的拉曼光谱如图 3。随基 底温度增到 400 ℃时,G 峰向高波数移动,且 G 峰的半峰宽减小,说明在此温度范围内升高基底 温度可促使碳膜的石墨化。当基底温度继续升 至 500,600 ℃时,G 峰转向低波数偏移,G 峰半 峰宽增加,可解释为随温度增加,薄膜中的金刚 石相增多,即加热能够改变碳膜中的 sp²键含量, 且在 400 ℃最高。





different preparation temperatures



图 2 含氟碳膜在不同基底温度下的拉曼光谱 Fig. 2 Raman spectrum of fluorinated carbon film under different preparation temperatures

2.2 摩擦学性能

纳米压痕法是通过测量加载过程中压针作 用力和位移以获取样品的硬度等性能。如图4, 碳膜的硬度和弹性模量随着基底温度升高而增 大,在400℃最高。这是由于制备过程中温度的 增高使得等离子气体分子的能量提高,同时也能 使基底表面的离子能量增大,增加离子在基底表 面的迁移,使得键合力弱的离子脱离,致使薄膜 表面离子发生重排而变的更为致密,起到边沉积 边退火的作用^[17],另一方面,当温度继续升高 (500,600℃),如前所述,薄膜中石墨相减少,sp² 键在高温度下断裂,构成碳膜的骨架受到破坏, 碳膜的力学性能下降。

类金刚薄膜的摩擦学性能是作为工程应用 的一个很重要方面,图 5 为在不加热和改变制备



图 3 掺氟碳膜在不同基底温度下的拉曼光谱分峰结果 Fig. 3 Raman parameters of fluorinated carbon film under different preparation temperatures



图 4 掺氟碳膜在不同基底温度下的硬度和弹性模量 Fig. 4 Hardness and elastic modulus of fluorinate doped carbon film under different preparation temperatures

过程中基底温度下的摩擦因数变化曲线。结果 表明,掺氟类金刚石薄膜的摩擦性能直至 500 ℃ 仍具有优良的稳定性,且摩擦因数低于 0.02。此 外,随着薄膜制备过程中温度的增加,掺氟类金 刚石薄膜的摩擦因数在基底温度为 400 ℃出现 了最低值(约 0.016),而在基底温度为 600 ℃摩 擦因数骤增,如前所述,400 ℃时薄膜的高石墨化 致使摩擦因数相对较低,而到 600 ℃时薄膜本身 内部价键受损而机械性能下降。薄膜的磨损率 可通过公式(1)计算得到:

$$k = \frac{V}{2 \cdot S \cdot n \cdot W} \tag{1}$$

其中, k 是磨损率, V 是磨损体积, W 为固定 载荷, S 为单程长度和 n 为 程数^[18]。相应的磨损 率变化如图 5。随着温度上升到 500 ℃, 掺氟类金 刚石薄膜的磨损率由 3.04×10⁻⁹ mm³/Nm 增大 到 3.44×10⁻⁹ mm³/Nm,即磨损率保持较低值, 此 外, 对于基底温度 400 ℃时, 其磨损率降至最低为 2.69×10⁻⁹ mm³/Nm, 然而, 在加热至 600 ℃时, 其磨损率增大到 14.83×10⁻⁹ mm³/Nm,薄膜的磨 损情况严重, 这与硬度、摩擦因数等结果一致, 600 ℃下薄膜的 sp² 键断裂,构成碳膜非晶网络 结构的骨架受损,致使机械性能下降。



图 5 掺氟碳膜在不同基底温度下的摩擦因数和磨损率 Fig. 5 Friction coefficient and wear ratio of fluorinate doped carbon film under different preparation temperatures

3 结 论

利用气相等离子沉积方法,以 CF4、CH4 和 H2 沉积掺杂类金刚石碳薄膜,可用于工件表面 的磨损保护。结果表明薄膜制备时基底温度可 影响其化学键合结构以及硬度,摩擦因数等性 能。且F主要以 CF3 和 CFx(X=1,2,3)的形式存 在于碳膜中,当基底温度从不加热升至 500 ℃,其 摩擦因数、磨损率等保持高稳定性,且在 400 ℃ 摩擦因数最低;但达到 600 ℃时,由于薄膜中的 sp²键结构破坏而使机械性能下降。即加热能够 改变碳膜中的 sp² 杂化碳含量,且在 400 ℃薄膜 的石墨化程度最高,具有优异摩擦学性能。

参考文献

- [1] Aisenberg S, Chabot R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon [J]. Journal of Applied physics, 1971, 42(7): 2953-2958.
- [2] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials

Science and Engineering: R, 2002, 37(4/5/6): 129-281.

- [3] Donnet C, Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications [M]. New York: Springer Verlag, 2008: 311-319.
- [4] 陈新春,彭志坚,付志强,等.梯度掺杂和纳米多层调制 类金刚石薄膜的摩擦学性能[J].中国表面工程,2010, 23(002):36-41.
- [5] Spear K E, Dismukes J P. Synthetic diamond: emerging CVD science and technology [M]. Wiley - Interscience, 1994: 91-103.
- [6] Yu G Q, Tay B K, Sun Z. Fluorinated amorphous diamond-like carbon films deposited by plasma - enhanced chemical vapor deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191(2/3): 236-241.
- [7] Donnet C, Fontaine J, Grill A, et al. Wear resistant fluorinated diamondlike carbon films [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94-95: 531-536.
- [8] Hasebe T, Matsuoka Y, Kodama H, et al. Lubrication performance of diamond-like carbon and fluorinated diamond-like carbon coatings for intravascular guidewires [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(1): 129-132.
- [9] 李幼真,刘雄飞,肖剑荣,等. a-C:F 薄膜的工艺及热稳 定性研究[J]. 真空电子技术,2004,(3):23-26.
- [10] Hakovirta M, Verda R, He X, et al. Heat resistance of fluorinated diamond-like carbon films [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(8): 1486-1490.
- [11] Liu Y H, Wang X K, Luo J B, et al. Fabrication and tribological properties of super - hydrophobic surfaces based on porous silicon [J]. Applied Surface Science, 2009, 255 (23): 9430-9438.
- [12] Sung J C, Kan M C, Sung M. Fluorinated DLC for tribological applications [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(2): 421-426.
- [13] 徐淑艳,马欣新,唐光泽,等. 靶功率和基体偏压对 BCN 薄 膜成分及结构的影响[J]. 中国表面工程,2009,22(4):26-30.
- [14] Chen G, Zhang J, Yang S. Fabrication of hydrophobic fluorinated amorphous carbon thin films by an electrochemical route [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(1): 7–11.
- [15] Mackie N M, Castner D G, Fisher E R. Characterization of pulsed-plasma-polymerized aromatic films [J]. Langmuir, 1998, 14(5): 1227-1235.
- [16] Tamor M, Vassell W. Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films [J]. Journal of Applied Physics, 1994, 76(6): 3823-3830.
- [17] 刘雄飞,肖剑荣,李幼真. CF4, CH4 制备氟化非晶碳薄 膜工艺研究 [J]. 真空,2004,41(1):22-25.
- [18] Vengudusamy B, Mufti R A, Lamb G D, et al. Friction properties of DLC/DLC contacts in base oil [J]. Tribology International, 2011, 44(7/8): 922-932.

730000

作者地址:甘肃省兰州市天水中路 18 号 中国科学院兰州化学物理研究所 Tel: (0931) 4968 295 (张俊彦) E-mail: zhangjunyan@licp. cas. cn