doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.06.008

含氢掺硅类金刚石薄膜的制备及性能表征*

胡 芳,代明江,林松盛,罗 顺,侯惠君,石 倩,韦春贝 (广州有色金属研究院新材料研究所,广州 510651)

摘 要:采用磁控溅射和离子源复合沉积技术,在Si片、模具钢和硬质合金上制备了均匀致密的含氢掺硅 类金刚石薄膜。先用正交法优化含氢类金刚石薄膜的制备工艺,然后通过控制中频碳化硅靶的功率密度向 含氢类金刚石膜层中成功掺入Si元素。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)、X射线衍 射仪(XRD)、硬度计、划痕仪和摩擦磨损试验机等手段测试和研究了膜层的形貌、成分、sp³和 sp²含量及其 性能。结果表明:优化后含氢类金刚石薄膜的制备工艺为:30 mL/min 甲烷流量,100 V偏压,0.8 A离子源电 流;所制备的含氢掺硅类金刚石薄膜是非晶结构,膜厚 2.20 μm,膜/基结合力为 30 N,膜层硬度达到 2039 HV。 含氢掺硅类金刚石薄膜的摩擦因数受环境湿度变化很小,可应用于精密传动部件提高其使用精度。

关键词: 磁控溅射; 离子源; 类金刚石薄膜; 非晶; 环境湿度 **中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)06-0047-06

Preparation and Characterization of Hydrogen Containing Si-doped DLC Film

HU Fang, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, LUO Shun, HOU Hui-jun, SHI Qian, WEI Chun-bei (Institute of Surface Engineering, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651)

Abstract: The hydrogen-containing doped silicon DLC film, which is uniform and dense, was prepared on a Si wafer, die steel and cemented carbide using the composite deposition technology of magnetron sputtering and ion source. The preparation process of the DLC film was optimized by orthogonal method, and then Si successfully incorporated into the hydrogenated DLC film was controlled by the power density of the silicon carbide target. The film morphology, composition, and sp³ and sp² content and their performance were tested and studied by scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), hardness tester, scratch tester, and friction and wear testing machine. The results show that the optimized preparation process of hydrogenated DLC film are methane flow of 30 mL/min, bias of 100 V and ion source current of 0.8 A. The hydrogen-containing doped silicon DLC film is amorphous structure, the adhesion strength is 30 N, and the hardness attains 2039 HV with the thickness of 2. 20 μ m. The friction coefficient of hydrogen-containing doped silicon DLC films slightly changes with the ambient humidity; therefore, the Si-DLC films can be applied to precision transmission components to improve their accuracy.

Key words: magnetron sputtering; ion source; diamond-like carbon films; amorphous; ambient humidity

0 引 言

类金刚石碳膜(Diamond-like carbon, DLC) 具有高硬度、较低的摩擦因数以及良好的耐磨性 而获得了广泛的应用。但是,限制 DLC 膜层应 用的两个主要问题是膜层的内应力较大,导致膜 层与基体之间的结合程度较差;另外,DLC 膜层 对环境湿度的变化非常敏感,有研究表明^[1],当 湿度很小时,湿度的变化对 DLC 摩擦因数影响 很大,而湿度较大时,其对摩擦因数的影响相对 较小。近几年来,国内外的科研工作者通过向 DLC 膜层中添加 Si 元素来降低膜层的内应力、

收稿日期:2012-09-17;修回日期:2012-11-16;基金项目:*广东省国际合作项目(2011B050400007)

作者简介:胡芳(1984-),女(汉),陕西汉中人,助理工程师,硕士;研究方向:材料表面处理

网络出版日期: 2012-11-28 16:10; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20121128.1610.005.html 引文格式: 胡芳,代明江,林松盛,等. 含氢掺硅类金刚石薄膜的制备及性能表征 [J]. 中国表面工程,2012,25(6):47-52.

提高热稳定性能,降低 DLC 薄膜对环境湿度变 化的敏感性^[2-3]。

目前,国内外研究大部分采用化学气相沉积 (CVD)来制备含氢的类金刚薄膜,大多采用含有 Si 元素的碳氢气体做气源^[4-6],硅的来源主要来 自硅烷(SiH₄)、四甲基硅烷(TMS)、四氯化硅 (SiCl₄)等。采用 CVD 方法沉积含氢的 Si-DLC 薄膜具有膜层沉积速率快的优点,但这种方法存 在一定的缺点,大多数含 Si 的碳氢气体均含有剧 毒,这样对人的身体健康将有着巨大的伤害。因 此本文采用直流磁控溅射石墨靶、中频磁控溅射 碳化硅靶以及离子源离化少量的甲烷气体的方 法制备含氢的掺硅类金刚石薄膜,并对其性能进 行表征,以期为掺硅类金刚石薄膜的大规模工业 化应用提供理论依据。

1 试验方法

1.1 样品的制备

试验在科研型多功能镀膜机-650上进行,设 备示意图见图1所示。设备左边为方形中频孪 生磁控溅射靶,右边和后边是两个直流磁控溅射 靶,分别安装石墨靶和金属钛靶,设备的前方是 一个矩形离子源,炉内采用加热棒进行加热,工 件架上施加偏压。



Fig. 1 Schematic diagram of equipment

试验用气体为 99.99%高纯 Ar 气、99.99% 的高纯 CH₄ 气体。基体选用单晶 Si 片、模具钢 (Cr12MoV)和硬质合金(YG6)。为了对比含氢 掺硅类金刚石薄膜和含氢类金刚石薄膜的性能, 先用正交法优化出含氢的类金刚石薄膜的制备 工艺,然后在优化含氢 DLC 薄膜的基础上,使用 中频磁控溅射碳化硅靶向含氢类金刚石薄膜掺 入 Si 元素,从而制备出含氢的掺硅类金刚石 薄膜。

由于试验采用离子源离化 CH4 气体和直流 磁控溅射石墨靶来制备含氢的 DLC 薄膜,所以 在设计正交试验时将 CH4 流量(A)和离子源电 流(C)作为两个正交因素,另外,偏压(B)对薄膜 的性能也有着重要影响,所以将其定为正交表的 另一个因素,正交表的各个因素水平见表1所示。 本底真空度为 5×10⁻³ Pa,通入 Ar 气至 0.3 Pa,在 800 V 负偏压下对基体进行 Ar 离子清洗 20 min 后,各炉基体试样均沉积厚度相同的 Ti/TiC 过 渡层,目的是为了研究 Si 对含氢类金刚石薄膜性 能的影响。

表 1	含氢类金	刚石薄膜制备	备工艺因素水平和	表
-----	------	--------	----------	---

Table 1 Factor and level of hydrogenated DLC films

	А	В	С
Level	$\mathrm{CH}_4~\mathrm{flow}/$	D: /¥7	Ion source
	$(mL \cdot min^{-1})$	Bias/ V	current/A
а	40	50	0.6
b	30	100	0.8
с	20	150	1.0
d	10	200	1.2

在优化含氢类金刚石薄膜的制备工艺基础 上,调节中频 SiC 靶的功率密度来获得一定 Si 含 量的含氢 Si-DLC 薄膜,SiC 靶的功率密度在 0~ 4.53 W/cm²。沉积温度为 150 ℃,时间 4 h。

1.2 性能测试

采用 MD-5 型努氏硬度计测量膜层复合硬度,载荷 25g,保载 15s;采用 HH-3000 薄膜结合强度划痕试验仪测试膜/基结合力;使用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)测量 Si 片上 膜层的厚度,并观察膜层的表面和截面形貌,采 用 JXA-8100 型电子探针测试 Si-DLC 膜层表面 各元素的含量,采用 PhilipsX PertPro 衍射仪分 析膜层的物相;使用 ESCALAB 250 型 X-射线光 电子能谱仪测量膜层中 sp³/sp² 的比例。采用 UMT-3 摩擦磨损试验机测量含氢 DLC 和含氢 Si-DLC 在不同环境湿度下的摩擦因数。测试温 度 22~24 °C,对偶为直径 **Φ** 4 mm 的 GCr15 钢 球,摩擦线速度 0.2 m/s,法向载荷 1.96 N,测试 时间为 30 min。为了研究不同环境湿度下膜层的 摩擦因数,采用加湿器调节装置控制测试环境的相 对湿度,分别为 50±2%和 85±2%,为保证试验的 准确性和可重复性,每个样品测量 3 次。

2 试验结果与分析

2.1 含氢类金刚石薄膜工艺优化

表 2 所列为沉积含氢 DLC 膜层制备工艺的 正交表和膜厚、结合力和的摩擦因数测试结果。

按照正交试验的综合平衡法分析,先对各指

表 2 含氢 DLC 薄膜工艺正交表及性能测试结果

Table 2 Orthogonal table and test results of Hydrogenated DLC films

No.	$CH_4 \text{ flow}/$ (mL • min ⁻¹)	Bias/ V	Ion source current /A	² Thickness /μm	Adhesion strength/ N	Friction coefficient
1	40	50	0.6	1.81	82	0.3112
2	40	100	0.8	1.75	70	0.3363
3	40	150	1	1.72	49	0.3168
4	40	200	1.2	1.42	42	0.3113
5	30	50	0.8	1.89	83	0.2814
6	30	100	1	1.88	66	0.2761
7	30	150	1.2	1.66	43	0.3049
8	30	200	0.6	1.42	49	0.2520
9	20	50	1	1.55	75	0.3212
10	20	100	1.2	1.47	76	0.2951
11	20	150	0.6	1.29	44	0.2241
12	20	200	0.8	0.98	30	0.2770
13	10	50	1.2	1.19	49	0.1848
14	10	100	0.6	1.25	47	0.1920
15	10	150	0.8	1.14	44	0.3116
16	10	200	1	1.09	37	0.3459

标分别进行直观分析,计算出各因素对 DLC 膜 层性能指标的均值(如表 3 所示),并做出各因素 与各指标的趋势图(如图 2 所示)。

表 3 正交试验结果分析

Table 3 Analysis of the orthogonal results

		А	В	С
Index	Average	$\mathrm{CH}_4~\mathrm{flow}/$	Diag/W	Ion source
		$(mL \cdot min^{-1})$	Dias/ v	$\operatorname{current}/\operatorname{A}$
	\mathbf{k}_1	1.68	1.61	1.44
Thickness	\mathbf{k}_2	1.71	1.59	1.44
$/\mu { m m}$	\mathbf{k}_3	1.32	1.45	1.56
	\mathbf{k}_4	1.17	1.23	1.44
Adhesion	\mathbf{k}_1	61	72	56
atnength	\mathbf{k}_2	60	65	57
strengtn /N	\mathbf{k}_3	56	45	57
/ 1N	\mathbf{k}_4	44	40	53
	\mathbf{k}_1	0.3189	0.2746	0.2448
Friction	\mathbf{k}_2	0.2786	0.2749	0.3016
coefficient	\mathbf{k}_3	0.2794	0.2893	0.3150
	\mathbf{k}_4	0.2586	0.2965	0.2740

从 CH4 流量对含氢 DLC 薄膜性能的影响趋势来看,随着 CH4 流量的减少,膜层的厚度减小,结合程度降低,摩擦因数减小,以膜/基结合力和摩擦因数为主要指标,认为 CH4 流量为 30 mL/min时,DLC 膜层的综合性能较好。

从偏压对含氢 DLC 薄膜性能的影响趋势来 看,随着偏压的升高,膜层的厚度不断减小,膜/ 基结合强度降低,相反,膜层的摩擦因数却不断 增加。因此,综合分析认为当偏压为 100 V 时, 膜层的综合性能优异。

从离子源电流对 DLC 膜层性能的影响趋势 看,随着离子源电流的增加,膜层厚度、膜/基结



图 2 正交表各因素与性能指标的趋势图 Fig. 2 Tendency chart of orthogonal factor and performance

合力和摩擦因数基本呈现先增加后减小的趋势, 综合分析认为当离子源电流为 0.8 A 时,膜层具 有良好的综合性能。

通过极差分析得到优化的含氢类金刚石薄膜 的制备工艺为 CH₄ 流量 30 mL/min,偏压 100 V, 离子源电流为 0.8 A。

2.2 含氢掺硅类金刚石薄膜的制备

在优化含氢 DLC 薄膜制备工艺的基础上, 通过调节中频磁控溅射靶的功率密度(0~ 4.53 W/cm²),制备出一定掺硅量的含氢类金刚 石薄膜。

图 3(a)为硅片上含氢 Si-DLC 膜层的表面 形貌(5000×),可见膜层表面均匀致密,无大的 液滴颗粒。对膜层表面的颗粒 A 点进行 EDS 能 谱成分分析,其谱图见图 3(b)所示,由图可知,该 液滴表面存在 C、Si、Ti、O 等 4 种元素,其原子数 分数分别为 75.13%,19.54%,3.85%,1.48%。 结果表明,此液滴的主要化学成分为 C 和 Si,因 此,此液滴可能是 SiC 颗粒,这可能由于中频磁 控溅射 SiC 靶所产生的。



图 3 含氢 Si-DLC 薄膜的表面形貌 (a)和颗粒 A 点的能 谱图(b)

Fig. 3 Surface morphology of the hydrogenated Si-DLC film and energy spectrum of particle A

图 4 所示为 Si 片上 Si-DLC 膜层的截面形 貌(10000×),由图可见,该膜层的厚度均匀一 致,约为 2.20 μm 厚,其中 Ti/TiC 过渡层清晰可 见,厚度约为 120 nm。



图 4 Si-DLC 薄膜的截面形貌 Fig. 4 Sectional morphologies of the Si-DLC film

从该膜层的表面形貌和截面形貌来看,采用 该磁控溅射和离子源辅助沉积技术保证了大面 积含氢 Si-DLC 膜层表面质量和厚度的均匀,这 有利于该技术的工业化推广和掺硅类金刚石薄 膜的工业化应用。

2.3 膜层成分分析

图 5 分别是优化的含氢 DLC 薄膜和含氢 Si-DLC



(a) Hydrogenated DLC film (b) Hydrogenated Si-DLC film

图 5 薄膜的 XPS 宽扫描图谱 Fig. 5 XPS wide scan pattern of the film 薄膜的 XPS 宽扫描图谱。

从图 5(a)(b)中可以看出,在位于 242.0 eV 和 319.3 eV 附近分别存在着 Ar2p 和 Ar2s 峰, 在 284.6eV 附近存在着一个 C1s 峰,在 399.1 eV 和 531.7 eV 附近分别存在 N1s、O1s 峰。这表明 含氢 DLC 薄膜样品中除了含有 C 元素,还含有 Ar、N、O 杂质元素,其中 Ar 主要来自于沉积薄 膜时的溅射气体,O 和 N 可能是表面吸附或来自 于沉积过程中真空室残存的气体。与含氢 DLC 图谱相比,含氢的 Si-DLC 图谱中,位于 100.9 eV 和 151.9 eV 附近分别存在 Si2p 和 Si2s 峰,这表明 在含氢 DLC 膜层中掺入了一定量的 Si 元素。根 据各元素对应的峰面积,采用灵敏度因子法可计 算各种元素的含量,结果见表 4。

表 4 含氢 DLC 薄膜和含氢 Si-DLC 薄膜元素含量(a/%) Table 4 Element content of hydrogen - containing DLC film and hydrogen-containing a Si-DLC film(a/%)

Element	С	Ο	Ν	Ar	Si
Hydrogenated	95 2	3 05	0.73	0.89	0
DLC filme	00.2	0.00	0.10	0.00	0
Hydrogenated	<u> </u>	1 78	1 47	1 00	2 89
Si-DLC film	00.0	4.70	1.47	1.09	5.02

可以看出,向含氢 DLC 薄膜中掺入原子数 分数 3.82%的 Si 元素后,O 元素的含量明显增 加,这是因为与 C(电负性 2.5)相比,O(电负性 3.5)和 Si(电负性 1.8)的电负性差异更大^[7],所以 O和 Si 之间具有更好的粘附性,因此向含氢的 DLC 薄膜中加入 Si 元素后 O 的含量也会增加。

为了获得薄膜中 sp² 和 sp³ 键的相对含量, 分别对含氢 DLC 薄膜和含氢 Si – DLC 薄膜的 C1s 谱进行解谱分析,结果如图 6 所示。DLC 薄 膜的 C1s 谱可以分解为 284.6、285.5 和 286.5 eV 3 个峰,分别为归属于 sp²C = C 键、sp³C - C 和 C-O键,而 Si – DLC 薄膜中 283.8 eV 则对应 sp³C - Si 键^[8-9]。

根据 XPS 光谱的定量原理,解谱分析后各种 键的相对含量见表 5 所示。

从表中可以看出,含氢 DLC 薄膜样品中 sp³ 键的含量为 41.4%,sp² 键的含量为 54.5%,而 含氢的 Si - DLC 薄膜中,sp³C - Si 的含量为 8.2%,sp³C-C 的含量为 14.5%,sp³ 键的的总含 量为 22.7%,而 sp² 键的含量为 69.5%,膜层中 sp³ 键减小,sp² 键增加。



 (a) Hydrogenated DLC film (b) Hydrogenated Si-DLC film 图 6 薄膜的 C1s 峰窄扫描图谱及分峰拟合图谱
 Fig. 6 The narrow scan spectra of C1s peak and fitting map

表 5 薄膜的各种化学键的相对含量(%)

Table 5 The relative content of film chemical bonds (%)

Bond structure	sp^3C – Si	$sp^2C = C$	$sp^{3}C$ -C	C-O	$\mathrm{sp}^3/\mathrm{sp}^2$
Hydrogenated DLC film	0	54.5	41.4	4.1	0.76
Hydrogenated Si-DLC film	8.2	69.5	14.5	7.8	0.33

2.4 膜层物相分析

为了减少获得含氢 Si-DLC 的信息,用小人 射角方法,CuKa 辐射(λCu=1.5406 A),扫描范 围:10°~90°;扫描速度:0.03°/s,如图 7 所示,该 膜层也没有明显的衍射峰,这表明制备的含氢 Si -DLC 薄膜属于非晶结构。

2.5 膜层的性能对比

含氢 DLC 和含氢 Si-DLC 薄膜的性能对比 见表 6 所示。由表可知,含氢 DLC 膜层的厚度为 1.79 μm,在 YG6 硬质合金基体上的硬度为 2 411 HV,膜/基结合力约为 55 N,在 50%和 85%





表 6 薄膜的性能对比表

Table 6 The comparison table of film performance

Samples	Thickness $/\mu m$	Hardness /HV	Adhesion strength/ N	Friction coefficient (50%)	Friction coefficient (85%)
Hydrogenated DLC film	1.79	2 411	55	0.255	0.119
Hydrogenated Si-DLC film	2.20	2 039	30	0.118	0.133

湿度下的平均摩擦因数分别为 0.255 和0.119, 这表明膜层的摩擦因数受湿度变化较大。而所 制备的含氢 Si-DLC 薄膜(Si 含量 3.82%)的厚 度为 2.20 μm,膜层的膜基硬度为 2039 HV,结 合力为 30 N,膜层在不同环境湿度下(相对湿度 50%和 85%)平均摩擦因数接近,分别为 0.118 和0.133。这表明膜层在不同湿度下的摩擦因数 波动较小。

经分析认为,试验中制备的含氢的 Si-DLC 膜时引入甲烷气体,CH4 中的氢含量促进形成聚 合物 sp³ 的 CH_n(n>1)结构,和更多氢结合的 C 原子改变 sp³ 键碳的结合约束产生应力松懈,导 致 DLC 膜硬度的减小^[4]。另一方面,经 XPS 分析 表明,和含氢 DLC 薄膜比较,含氢 Si-DLC 膜层中 sp³/sp² 发生变化,膜层中的 sp³ 含量减小,sp² 含 量增加,从而导致膜层的硬度减小;添加 Si 后也增 加了 Si-C和 Si-Si 键的数量,由于 Si-C 键的能量 (3.21 eV)略小于 C-C 键的能量(3.70 eV),因此, Si-DLC 的膜/基结合力减小。从表 5 中还可以 看出,含氢 DLC 的摩擦因数对环境湿度的变化 很敏感,而含氢 Si-DLC 膜层的摩擦因数受环境 湿度的变化却很小。因此,添加一定含量的硅元 素有利于改变含氢类金刚石薄膜的摩擦因数受 环境湿度变化大的缺点。将 Si-DLC 薄膜的这一 特性应用于手表内齿轮、仪器仪表齿轮等精密仪 器传动部件,可在一定程度上改善类金刚石薄膜 环境的依赖程度,从而提高手表和仪器等精密仪 器传动部件的使用精度。

3 结 论

(1)采用直流磁控溅射石墨靶、中频溅射碳 化硅和离子源离化甲烷的方法成功制备出含氢 的掺硅类金刚石薄膜。

(2)所制备的含氢 Si-DLC 薄膜是非晶结构,并且具有良好的综合性能。

(3)向含氢类金刚石薄膜中添加 3.82%的 Si 元素之后,膜层的摩擦因数受环境湿度的变化 很小。

参考文献

- [1] 曾志翔,李红轩,王立平,等.环境气氛对类金刚石薄膜 摩擦学行为的影响[J].材料科学与工程学报,2005,23
 (5):595-597.
- [2] 赵飞,李红轩,吉利,等. 掺硅类金刚石薄膜的制备与表征[J]. 中国表面工程,2010,23(4):11-14.
- [3] Nakazawa H, Sugita H, Enta Y, et al. Atomic hydrogen etching of silicon-incorporated diamond-like carbon films prepared by pulsed laser deposition [J]. Diamond & Related Materials, 2009, 18: 831-834.
- [4] 兰惠清,崔俊豪,加藤孝久.掺硅类金刚石膜的摩擦学性 能研究[J].真空科学与技术学报,2011,31(1):61-66.
- [5] Ban M, Hasegawa T. Internal stress reduction by incorporation of silicon in diamond-like carbon films [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 162: 1-5.
- [6] Damasceno J C, Camargo Jr S S, Emona M C. Optical and mechanical properties of DLC-Si coatings on polycarbonate [J]. Thin Solid Films, 2003, 433: 199-204.
- Zhang S, Du H J, Ong S E, et al. Bonging structure and haemocompatibility of silicon-incorporated amorphous carbon[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 203: 981 -985.
- [8] 颜建堂. 掺硅类金刚石薄膜的制备、结构及光学性能 [D]. 中南大学: 长沙, 2008.
- [9] 王立达.不锈钢表面掺硅类金刚石膜的制备、结构及性能 [D].大连理工大学:大连,2005.

510651

作者地址: 广州市天河区长兴路 363 号 广州有色金属研究院新材料研究所 Tel: (020) 6108 6657 E-mail: hufangleaf@163.com