

聚碳酸酯表面射频磁控溅射类金刚石 薄膜的摩擦学性能*

程春玉¹, 蔺 增¹, 王 凤², 巴德纯¹

(1. 东北大学 机械工程与自动化学院, 沈阳 110819; 2. 沈阳发动机设计研究所, 沈阳 110015)

摘 要: 采用射频磁控溅射方法在聚碳酸酯片(PC)上沉积了类金刚石薄膜。利用激光拉曼光谱和扫描电子显微镜对薄膜的形貌及结构进行分析;采用表面粗糙度仪和球—盘式摩擦磨损试验机对薄膜的摩擦学性能进行测试。结果表明:利用射频磁控溅射方法在聚碳酸酯片上沉积的薄膜具有类金刚石特征;射频功率和直流偏压对 sp^3 键含量有较大影响,并影响镀膜后聚碳酸酯材料的表面粗糙度。

关键词: 聚碳酸酯;类金刚石薄膜;射频磁控溅射;摩擦学性能

中图分类号: TG174.44; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)04-0050-05

Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films on Polycarbonate by Radio Frequency Magnetron Sputtering

CHENG Chun-yu¹, LIN Zeng¹, WANG Feng², BA De-chun¹

(1. School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819; 2. Shenyang Aeroengine Research Institute, Shenyang 110015)

Abstract: The diamond-like carbon(DLC)films were prepared on polycarbonate(PC)by radio frequency magnetron sputtering method. The microstructure and morphologies of diamond-like carbon films were investigated by means of laser Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The tribological properties of the DLC films were tested by surface roughness tester and pin-on-disc tester. The results show that the thin films have typical diamond-like carbon characteristics. The incident power and DC bias have great effect on the sp^3 content, which affects the surface roughness.

Key words: polycarbonate (PC); diamond-like carbon (DLC) films; radio frequency magnetron sputtering; tribological properties

0 引 言

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)材料因具有重量小、易成型、防紫外光等优良性能,成为 21 世纪眼镜、光盘和电子器件等诸多行业使用的佼佼者。但 PC 材料自身硬度和耐磨性较差,使其应用受到了极大限制。目前,对 PC 材料主要的研究方向之一是对其进行表面处理,在其表面镀抗磨加硬膜,增加其耐磨损能力。由于类金刚石

(Diamond-like carbon, DLC)薄膜在红外范围内透明,具备高硬度、耐磨损等性能^[1-3],因此非常适合用作光学塑料的保护膜^[4]。然而相对国外来说,国内对在高分子树脂材料上沉积类金刚石薄膜的研究不是很多,所做研究主要集中在 DLC 薄膜的表面形貌、磨损率、摩擦因数及硬度等方面^[5-6]。目前对树脂材料表面改性采用的镀膜方式多为等离子体增强化学气相沉积方法(Plasma

收稿日期: 2013-04-29; **修回日期:** 2013-07-01; **基金项目:** * 辽宁省自然科学基金(201202058);中央高校基本科研业务费专项资金(N110403002)

作者简介: 程春玉(1990—),女(汉),山东威海人,硕士生; **研究方向:** 真空表面工程

网络出版日期: 2013-07-02 14:06; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130702.1406.002.html>

引文格式: 程春玉,蔺增,王凤,等.聚碳酸酯表面射频磁控溅射类金刚石薄膜的摩擦学性能[J].中国表面工程,2013,26(4):50-54.

enhanced chemical vapor deposition, PECVD), 而这一方法却存在着一些问题,例如沉积速率较低,对 PC 材料的透光度影响较大,附着力较弱,等等^[5,7]。与 PECVD 方法相比,射频磁控溅射方法制备的薄膜致密度高,薄膜与基片的附着力更强,更适合工业化生产。

文中采用射频磁控溅射方法在 PC 材料上制备类金刚石薄膜,研究沉积工艺对薄膜结构及摩擦学性能的影响,通过改变沉积工艺提高镜片的耐磨性能。

1 试验部分

1.1 试样制备

镀膜试验装置为超高真空射频磁控与离子束联合溅射镀膜机(沈阳科学仪器有限公司)。基底材料为用于生产手机及一些数码产品的视窗镜片的 PC 材料(规格为 15 mm×15 mm×1 mm)。靶材选用纯度为 99.99% 的高纯石墨靶。

样品清洗过程:用纯丙酮清洗去除表面污染物,去离子水超声波清洗 20 min 后用吹风机吹干,避免留下水迹。处理完的基体立即放入真空室,避免在空气中再度污染。

当真空度达到本底真空时,充入氩气,待起辉后使其溅射一段时间靶材和基片,清洗表面的污染物及活化表面。调整基片和挡板位置,使靶材对准基片,开始溅射镀膜,具体工艺参数见表 1。

1.2 表征与分析

摩擦磨损试验在精密球—盘式摩擦磨损试验机上进行,圆盘为表面沉积有 DLC 膜的 PC 试样,其摩擦配副为 GCr15 钢球,Φ 6 mm。试验载荷为 0.2 N,线速度为 30 mm/s,摩擦时间 20 min。试验中可连续监测摩擦因数,试验数据采用 3 次以上试验的平均结果。

采用 Motic BA400 显微镜观察薄膜的划痕宽度和深度,通过分析磨损后的形貌,比较不同工艺参数制备的 DLC 薄膜的耐磨性能。

表 1 射频磁控溅射方法沉积 DLC 薄膜的工艺参数
Table 1 Parameters of DLC films deposited by radio frequency magnetron sputtering

No.	Base pressure/ (10 ⁻⁴ Pa)	Working pressure/ Pa	Ar flow/ (mL·min ⁻¹)	DC-bias voltage/V	RF power/ W	Time/ min	Interlayer
1				-15	80		
2				-15	100		
3				-15	120		
4	7.7	1.0	6.0	-30	100	10	
5				-45	100		
6				-15	120		SiO _x
7				-15	120		Si

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构和形貌

6 号试样上所制备的薄膜的拉曼光谱经过 Origin 软件扣除本底和高斯分解处理后的结果如图 1 所示。处理后的拉曼光谱具有典型的类金刚石特征峰,在 1 377.36 cm⁻¹ 处有一宽展的馒头峰,即 D 峰;在 1 596.38 cm⁻¹ 处有一个较强的峰,即 G 峰。这说明所沉积的薄膜是 DLC 膜^[8]。

研究发现,类金刚石薄膜的特性主要取决于其含有的 sp² 与 sp³ 结构的比率,因此对薄膜进

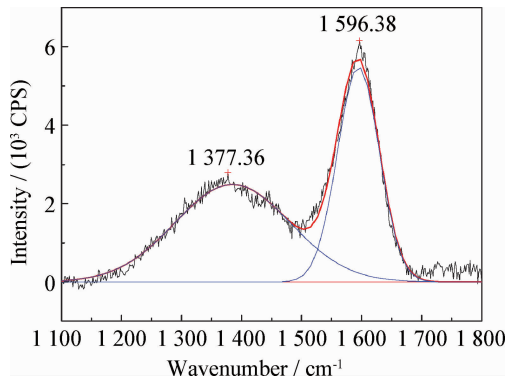


图 1 6 号试样的拉曼光谱
Fig. 1 Raman spectra of sample 6

行定量分析从而确定薄膜中 sp^2 和 sp^3 的相对含量是非常有必要的。通常,利用 Raman 光谱中 D 峰和 G 峰的相对强度比 ($I_{(D)}/I_{(G)}$) 来确定 sp^2 和 sp^3 的相对含量的高低, $I_{(D)}/I_{(G)}$ 值越小,薄膜中的 sp^3 键碳成分越多^[9]。

表 2 为不同射频功率下制备薄膜的 Raman 光谱拟合结果。由表 2 可知:随着射频功率的增加, $I_{(D)}/I_{(G)}$ 降低, G 峰位向低频方向偏移,这说明随着射频功率的增加, DLC 薄膜的 sp^3 键含量增加。这是因为随着薄膜制备过程中射频功率的升高,等离子体中离子的能量增大,进入亚表层的粒子增多,局部应力升高有利于 sp^3 键的形成。

表 2 不同射频功率下制备薄膜的 Raman 光谱拟合结果
Table 2 Results of raman analyzing of films under different incident powers

No.	Peak position / cm^{-1}		FWHM / cm^{-1}		$I_{(D)}/I_{(G)}$
	D	G	D	G	
1	1 344.0	1 598.2	171.62	60.10	1.52
2	1 344.3	1 598.1	191.17	62.64	1.24
3	1 340.7	1 596.2	135.64	61.98	0.80

对 2、4 和 5 号试样进行 Raman 光谱拟合分析,得到了与图 1 相似的形状,具体分析结果见表 3。从表中数据可以看出,随着直流负偏压的降低, $I_{(D)}/I_{(G)}$ 降低, G 峰位向低频方向偏移,这说明随着直流负偏压降低, sp^3 键含量增加。这是因为随着基片偏压的降低,离子轰击表面的能量不断升高,更有利于薄膜中 sp^3 键的形成。

表 3 不同直流负偏压下制备薄膜的 Raman 光谱拟合结果
Table 3 Results of raman analyzing of flims under different bias voltages

No.	Peak position / cm^{-1}		FWHM / cm^{-1}		$I_{(D)}/I_{(G)}$
	D	G	D	G	
2	1 344.3	1 598.1	191.17	62.64	1.24
4	1 330.2	1 587.8	145.54	69.54	1.11
5	1 345.5	1 587.5	154.85	80.22	1.05

图 2 为 7 号试样的 FE-SEM 图。从图中可以看到:薄膜比较平滑、致密,质量较好,制备的薄膜符合 DLC 薄膜表面光滑的特点^[10]。

2.2 薄膜的表面粗糙度

类金刚石薄膜的一个突出特点是表面非常光

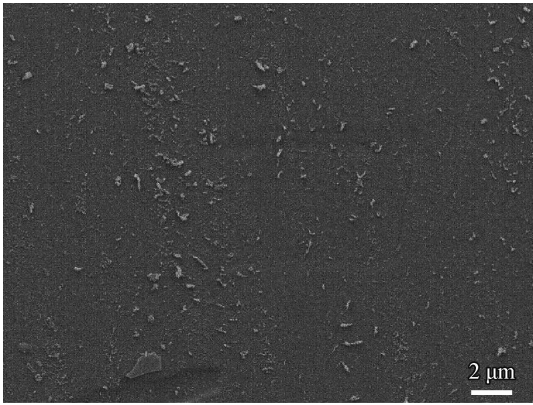


图 2 7 号试样的形貌
Fig. 2 Morphology of sample 7

滑,在光学、电子学及生物学的应用上这点极为重要。文中制备的 1、2、3 和 6 号试样的表面粗糙度分别为:0.006、0.003、0.002 和 0.001 μm 。可以看出,随着射频功率的增大,薄膜的表面粗糙度减小;另外,增加过渡层以后,薄膜表面粗糙度降低,主要原因可能是过渡层的加入使类金刚石薄膜内部应力降低,减弱了薄膜结构的畸变,从而使得薄膜的表面变得更加平滑。由此得出,在类金刚石薄膜制备过程中增加适当的过渡层,有利于改善薄膜的表面粗糙度。

2.3 薄膜的摩擦因数

图 3 为 PC 基底的摩擦因数随时间的变化曲线,其平均摩擦因数为 0.51。但摩擦因数曲线波动比较大,说明没有镀膜的基片表面不够平整光滑,结构不致密,摩擦因数较大。

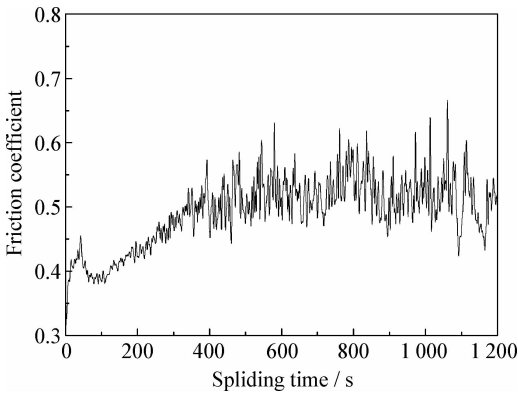


图 3 PC 基底的摩擦因数
Fig. 3 Friction coefficient of PC substrate

图 4 为 PC 材料沉积 DLC 薄膜后的摩擦因数。结果表明,1~3 号试样的平均摩擦因数分别为 0.19、0.21 和 0.40,射频功率较低时(80 W)

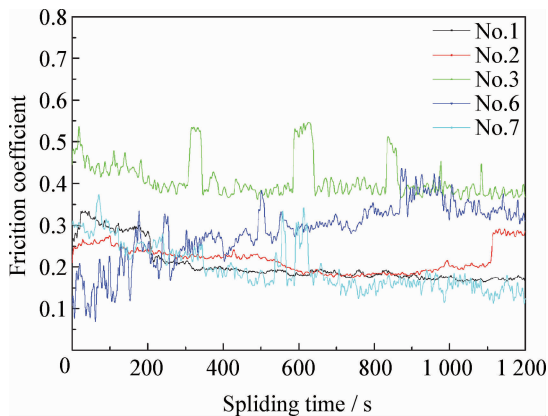


图 4 DLC 膜的摩擦因数

Fig. 4 Friction coefficient of DLC films

薄膜的摩擦因数最小。通常认为 DLC 膜的摩擦因数是由薄膜的硬度和表面粗糙度共同决定的。硬度越高,表面粗糙度越低,薄膜的摩擦因数越低。但这组试验检测结果恰恰相反,在射频功率为 80 W 时, sp^3 含量较小,薄膜的硬度较低、表面粗糙度较大,而此时薄膜却具有较低的摩擦因数。这是因为射频功率较低时,尽管所制备薄膜表面粗糙度较大,但是薄膜中 sp^2 键的含量较多,存在较多有序的 sp^2 团簇,这些团簇在结构上接近热动力学稳定的石墨。石墨结构是同层的每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与其他三个碳原子以共价键相连,每个碳原子剩下的一个 P 电子在层与层间自由移动,层与层之间是范德华力结合易于滑动。射频功率较低时,薄膜中 sp^2 键的含量较多,弥补了表面粗糙度的影响^[11],因而薄膜的摩擦因数较低。

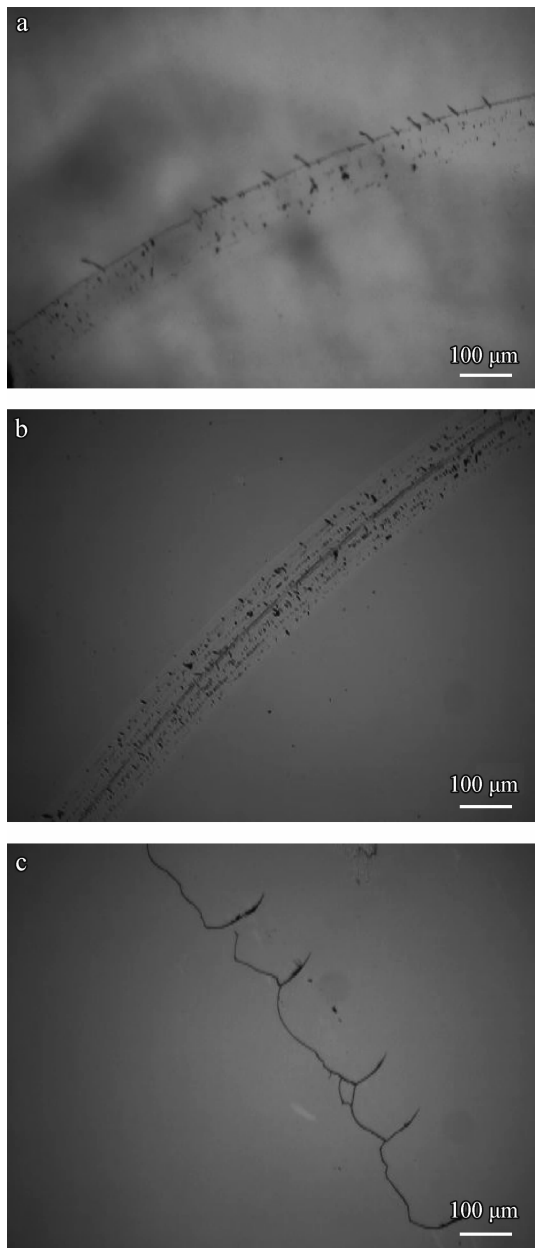
3、6 和 7 号试样考查的是过渡层对摩擦因数的影响,这 3 个试样的平均摩擦因数分别为 0.40、0.26 和 0.12,即 Si 过渡层 DLC 的摩擦因数 < SiO_x 过渡层 DLC 的摩擦因数 < 无过渡层 DLC 的摩擦因数。这一结果表明增加 Si 过渡层对降低 DLC 薄膜摩擦因数非常有利。

综上,射频磁控溅射方法制备 DLC 薄膜时,选用恰当的功率以及合适的过渡层对于降低 DLC 薄膜的摩擦因数有利。在同样载荷的情况下,射频磁控溅射方法制备的 DLC 薄膜的摩擦因数都较小,均能改善原有基底材料的摩擦学性能。

2.4 薄膜的磨损性能

图 5 为不同射频功率下 DLC 薄膜的磨损形貌。由图中 3 个试样的磨损程度可见:与 2 号试

样相比,1 号试样磨损量较小,划痕较浅;而 3 号试样,划痕清晰可见,且出现开裂。



(a) No. 1 (b) No. 2 (c) No. 3

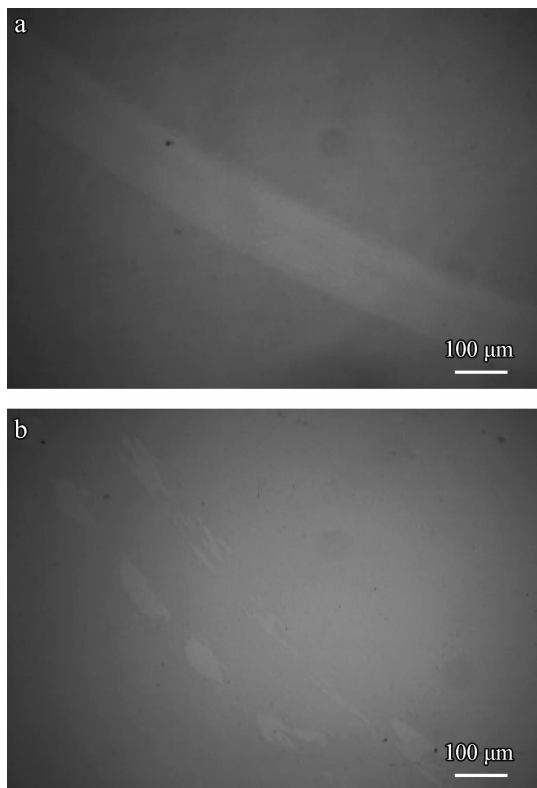
图 5 不同射频功率下 DLC 膜的磨损形貌

Fig. 5 Wear morphologies of DLC films under different radio frequency powers

图 6 为不同过渡层条件下制备的 DLC 薄膜的磨损形貌。可以看出,与没有过渡层的 DLC 薄膜的磨痕相比,带有 Si 和 SiO_x 过渡层的 DLC 薄膜的磨痕很不明显。

没有过渡层的 DLC 薄膜在磨损过程中,由于载荷的作用出现了裂纹,说明没有过渡层的薄膜内应力较大,薄膜结合力不好^[12]。可以设想,随

着磨损时间的增长,磨痕中的裂纹会继续长大,最后会导致薄膜脱落;与此相反,在带有 Si 和 SiO_x 过渡层的 DLC 薄膜的磨痕中却没有观察到上述的微裂纹,说明在 DLC 薄膜中掺杂 Si 或者 SiO_x 确实能有效地降低内应力。



(a) No. 6 (b) No. 7

图 6 不同过渡层 DLC 薄膜的磨损形貌

Fig. 6 Wear morphologies of DLC films with different inter-layer

从磨损形貌还可以看出,带有 Si 过渡层的 DLC 薄膜的磨痕比 SiO_x 过渡层或没有过渡层的磨痕浅,说明带有 Si 过渡层 DLC 薄膜的磨损性能优于带有 SiO_x 过渡层或没有过渡层的 DLC 薄膜。其原因一方面是 Si 过渡层可以降低 DLC 薄膜的应力,另一方面由于 Si 的加入,薄膜中 sp^3 碳含量增加,薄膜硬度增加,同时薄膜的表面粗糙度下降,而这些都有效地提高了薄膜的摩擦学性能。试验结果说明增加 Si 过渡层对 DLC 薄膜降低摩擦因数、提高耐磨损性能和改善 DLC 薄膜内应力很有效,这与文献[13-14]中提到的薄膜的摩擦因数越低、抗磨损的效果越好相一致。

3 结 论

(1) 随着射频功率的增加,射频磁控溅射方

法制备的 DLC 薄膜的 sp^3 键含量增加;基片直流负偏压的降低,有利于薄膜中形成更多的 sp^3 键。

(2) 所制备的 DLC 薄膜比较平滑,粗糙度 (R_a) 在 1~10 nm,致密度高,质量较好,有利于提高 PC 基片的耐磨性。

(3) 较低的射频功率和合适的过渡层有利于制备低摩擦因数和高耐磨性能的 DLC 薄膜。

参考文献

- [1] 蔺增, 吕少波, 林铁源, 等. 自偏压对 PMMA 基底上沉积的含氢非晶碳膜的影响 [J]. 材料研究学报, 2008, 22(4): 429-432.
- [2] 孙丽丽, 代伟, 张栋, 等. Cr 掺杂及 Cr 过渡层对类金刚石薄膜附着力的影响 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 26-34.
- [3] 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, 2015, 25(3): 33-36.
- [4] Lin Z, Lv S B, Yu Z J, et al. Effect of bias voltage on Diamond-like carbon film deposited on PMMA substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(22/23): 5386-9.
- [5] 褚颖, 成艳, 郑玉峰, 等. PC 树脂上沉积 DLC 薄膜耐磨性与透光性的研究 [J]. 表面技术, 2010, 35(2): 1-4.
- [6] 何子博, 陈显春, 苏葆辉, 等. 聚碳酸酯镜片上沉积类金刚石薄膜耐磨性的研究 [J]. 表面技术, 2006, 39(4): 63-65.
- [7] 蔺增, 巴德纯, 王凤, 等. 自偏压对含氢非晶碳膜光学特性的影响 [J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(4): 350-353.
- [8] Pandey M, Bhattacharyya D, Patil D S, et al. Structural and optical properties of diamond like carbon films [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 386(1/2): 296-302.
- [9] Hae-suk Jung, Hyung-ho Park. Structural and electrical properties of co-sputtered fluorinated amorphous carbon film [J]. Thin Solid Films, 2002, 420-421: 248-252.
- [10] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37(4/5/6): 129-281.
- [11] Chowdhury S, Laugier M T, Ratunan I Z. Effect of target self-bias voltage on the mechanical properties of diamond-like carbon films deposited by RF sputtering [J]. Thin Solid Films, 2004, 468 (1/2): 149-154.
- [12] 蔺增, 孙少妮, 王永, 等. 联合载荷下无裂纹 DLC 薄膜的内应力有限元分析 [J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31 (5): 1-6.
- [13] Erdemir A, Nilufer I B, Eryilmaz O L, et al. Friction and wear performance of diamond-like carbon films grown in various source gas plasmas [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 89-93.
- [14] Erdemir A. Genesis of superlow friction and wear in diamond like carbon films [J]. Tribology International, 2004, 37 (11/12): 1005-12.

作者地址: 辽宁沈阳和平区文化路 3 号巷 11 号 110819
东北大学机电馆 326

Tel: (024) 8367 6945(蔺增)

E-mail: zlin@mail.neu.edu.cn