用离子源技术制备类金刚石膜研究

代明江1,林松盛1,2,侯惠君1,朱霞高1,李洪武1,况 敏1

(1. 广州有色金属研究院,广东广州 510651;2. 广东工业大学材料与能源学院,广东广州,510643)

A Study on Diamond-Like Carbon Film Synthesized by Ion Source Technique

DAI Ming-jiang¹, LIN Song-sheng^{1, 2}, HOU hui-jun¹, ZHU Xia-gao¹, LI Hong-wu¹, KUANG Min¹

(1.Guangzhou Research Institute of non-ferrous Metals, Guangzhou 510651 ;2.Guangdong Technology University, Guangzhou 510643)

Abstract: The large area diamond-like carbon(DLC)film was synthesized by ion source technique with magnetron sputtering of Ti metal, the film was analyzed by SEM, Raman, XPS, hardness and scratching testers. The results showed that Ti-doped DLC has better quality comparing with pure DLC film, it displays a higher bonding strength with substrate and can be made thicker.

Key words: DLC; magnetron sputtering; ion source

0 引 言

由于类金刚石(DLC)膜具有许多与金刚石相似 或相近的优良性能,如硬度高、弹性模量高、摩擦 因数低、生物相溶性好、声学性能好、电学性能佳 等。因此在工业各领域都有极大的应用前景,如作 为工模具的耐磨及低摩擦涂层、扬声器振膜涂层、 生物涂层、光学保护涂层、场发射器涂层、装饰涂 层等^[1]。

目前类金刚石膜的研究、开发、制备及应用正 向深度和广度推进。制备的方法很多:如离子束辅 助沉积^[2]、磁控溅射^[3]、真空阴极电弧沉积^[4]、等离 子体增强化学气相沉积^[5]、离子注入法^[6]等。但不 同的制备方法,DLC膜的成分、结构和性能有很大 的差别。要实现大批量、大面积、质优的DLC膜的 应用,还存在不少问题,如制备成本高、单炉次批 量不大、制备厚涂层难等。

文中采用无灯丝长条离子源结合非平衡磁控 溅射的方法,可以在φ650 mm×600 mm的范围内

收稿日期:2005-06-27;修回日期:2005-09-16 作者简介:代明江(1964-),男(汉),重庆市人,教授级高工。 均匀地大面积沉积高质量的类金刚石膜。

1 试验方法

试验采用的无灯丝长条离子源结合非平衡磁 控溅射结构如图 1 所示。该装置有 4 个磁控溅射靶 (720 mm×120 mm)和 2 个无灯丝长条离子源(长 720 mm)。



Fig.1 The schedule drawing of PVD apparatus (1-UBM 2-IBS 3-Puming 4-Heat)

试验用的气体为 99.99 %的高纯氩及 99.99 % 的高纯甲烷。基体采用单晶硅片、不锈钢片、钛合 金片、Cr12 钢件和铝合金件等。分别用金属清洗液 及无水乙醇超声波清洗,烘干后放进真空室,抽真 空至 5×10⁻³ Pa,通氩气至 5×10⁻¹ Pa,用离子源结 合偏压溅射清洗样片表面。沉积时真空度为 3×10⁻¹ Pa。先沉积过渡层Ti/TiN,再通入CH4气体,进行 掺Ti和纯DLC膜的制备。离子源用于DLC膜的制备, 而磁控溅射用于掺杂金属。

采用 RM2000 型 Raman 光谱仪、VG ESCALABMK 多功能光电子能谱仪(XPS)进行 膜层结构分析;采用 JSM5910 型扫描电镜观察表面 情况;采用 6JA 干涉显微镜测量膜层厚度;采用 HXD-1000 型显微硬度计测量膜基硬度;采用 WS-97 涂层附着力划痕试验机测量膜/基结合强 度;采用 UMT - 2 型摩擦磨损试验机测量摩擦因 数。

2 试验结果与讨论

2.1 膜层的表面情况

图 2 为扫描电镜(SEM)下观察到的 DLC 膜 表面情况,由图可见,用无灯丝离子源结合非平衡 磁控溅射制备的膜层(2a)表面致密均匀、光洁(无 大颗粒)。与阴极电弧沉积 DLC 膜(2b)比较,膜 层显得细腻、光滑。



(a) 掺钛 DLC 膜 SEM 照片 × 1000 (b) 电弧 DLC 膜 SEM 照片 × 1000

图 2 两种 DLC 膜表面情况比较

Fig.2 Surface of two kinds of DLC (a) SEM of Ti-doped DLC (b) SEM of DLC made by arc ion plating

2.2 膜层的结构分析

2.2.1 Raman 谱分析

对于DLC膜,Raman散射谱表明,DLC的Raman 散射峰位将由石墨峰位向低波数方向移动,一般将 会观察到在 1 500 ~1 580 cm⁻¹及 1 300 ~1 400 cm⁻¹范围内两个宽峰,通常 1 300 ~1 400 cm⁻¹的峰 不明显,常常呈现为一个肩峰,而宽峰则是由于非 晶结构所致^[4]。膜层的Raman光谱分析如图 3、4 所 示,无掺杂及掺钛DLC膜均具有相似的Raman谱形, 其主峰位置均位于1560 cm⁻¹附近,其肩峰(1300~1 400 cm⁻¹)形状明显,明确显示出SP³键结构特征。 无掺杂DLC的肩峰更宽一些,表明无掺杂DLC比掺 杂DLC有更多一点的SP³键。



Fig.3 Raman spectrum of pure DLC



Fig.4 Raman spectrum of Ti-doped DLC

2.2.2 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 5、图 6 为无掺杂DLC膜层的XPS谱,由全 谱图 5 可见:膜层中无其它元素的存在,为纯的碳 膜。在DLC膜沉积过程中,当碳的键合状态由石墨 的SP²向金刚石的SP³转变时,随着SP³键的增加和 SP²键的减少,C_{1s}峰向着高结合能的方向移动,化 学键合状态变化越大,结合能位置移动越多(这种 位移称为化学位移)。 膜层C_{1s}的结合能为



285.0 eV(图 6),而一般石墨的C_{1s}的结合能为 284.0 eV, C_{1s}向高结合能方向的化学位移为 1.0 eV,这说明膜层中碳的键合状态存在SP²及SP³结构。



图 6 无掺杂DLC表面 XPS的C_{1s}结合能谱 Fig.6 Binding energy of C1s in pure DLC

图 7、图 8 为掺钛DLC膜层的XPS谱,由全谱 图(图 7)可见:膜层中存在着N(Ti) 0.068。膜层 的C_{1s}的结合能为 284.3 eV(图 8),向高结合能化 学位移比纯DLC膜的小,这说明该膜层中的SP³键 比纯DLC的少,膜层硬度会低些。



Fig.8 Binding energy of C1s in Ti-doped DLC

2.3 膜层的力学性能

2.3.1 无掺杂 DLC 膜

膜层厚度为 1.4 μm,在不锈钢基体上的显微 硬度为 2 174 HV_{0.01,25},膜/基结合力约为 28 N左右, 即在 28 N处有一较强的信号,其划痕试验结果见如 图 9 所示。



2.3.2 掺钛 DLC 膜

在沉积时间与无掺杂的相同的条件下,膜层厚 度为 2.1 μm。类金刚石/不锈钢的显微硬度为 1 993 HV_{0.01,25},略低于纯DLC膜。但在硬基体上也可得 到更高的膜/基硬度,如DLC/Si为 2 577HV_{0.025,15}。 其划痕试验结果如图 10 所示,在 44 N时开始有膜 层蹦碎,74 N才出现膜层与基体之间的脱落。说明 膜/基结合强度好于纯DLC膜,在多次的试验中我们 也发现,随着沉积时间的延长,纯DLC膜容易崩落, 而掺钛的DLC则不易崩落。掺钛的DLC膜的摩擦因 数经测定为 0.16,摩擦副为GCr15 钢球,滑动距离 为 8 mm,滑行时间为 4 min,其结果见图 11。





掺钛 DLC 与纯 DLC 膜的性能对比总结见表 1,由

表可知,掺钛有利于减少内应力,提高膜/基结合力, 可制备出更厚的膜层,但同时也减少了 sp3 键的份额,显微硬度略有下降。 膜区为φ 650 mm×600 mm, 一次可完成几个光盘 的镀膜处理。在光盘模具的镜面面上制备了厚度 2~3 μm 的掺钛 DLC, 膜层与基体结合良好, 经镀 膜后,光盘表面光洁度未受影响,依然光亮如初。

2.4 工业应用

选用了要求很高的光盘模具进行试验,有效镀

表 1 掺钛 DLC 与纯 DLC 膜的性能对比总结

Table 1 Properties compare of pure DLC and Ti-doped DLC								
膜层	膜厚∕ µm	硬度/ HV _{0.01}	结合强 度/N	Sp3 键	摩擦 因数	w(Ti) /%	C1s 结合 能/eV	
掺钛 DLC	可较厚	1993	44	略少	0.16	6.8	284.3	
纯 DLC	较薄	2174	28	略多		0	285.0	

工业试验表明, DLC 膜起到了良好的效果, 比 TiN 膜更耐磨, 和国外的质量相当,已达到开启 400 万次的寿命,并且提高了模具的质量。

3 结 论

(1)用无灯丝离子源结合非平衡磁控溅射技术 可大面积地在各种基体材料上沉积出 DLC 膜及掺 杂 DLC 膜。膜层性能良好,硬度达 2 000 HV 左右, 摩擦因数较低为 0.16,和基体有良好的结合,表面 光洁。

(2) 掺钛 DLC 膜具有更好的综合性能,可制备更厚的膜层,结合力更高。

(3) 将掺钛 DLC 膜应用于精密光盘模具,其 性能优于 TiN 涂层,大大提高了模具寿命和质量。

(4)和其他制备 DLC 膜的技术相比,用离子 源技术制备 DLC,具有膜/基结合力好,膜层细腻, 无大颗粒存在等优点。

参考文献:

- [1] 袁镇海,付志强,林松盛,等. 类金刚石薄膜的新 进展 [C]. 全国薄膜学术讨论会论文.1999.10.上海.
- [2] Weissmantel C, Bewilogua K, Dietrich D, et al. Structure and properies of quasi-amorphous film prepared by beam techniques [J]. Thin solid Films, 15Sept.1980, 72:19-32.
- [3] Corbella C, Oncins G, Gomez M A, et al. Structure of diamond-like carbon films containing transition metals deposied by reactive magnetron sputtering [J].

Diamond & Related Meterials, 2005,14:1103-1107.

- [4] 袁镇海,谢致薇,罗广南,等. 真空阴极电弧沉积
 法沉积类金刚石膜的研究 [J]. 广东有色金属学报,
 1997,7 (2):131.
- [5] Hou H J, Zhu X G, Lin S S, et al. Effect of Magnetic field on the deposition of transparent diamond-Like carbon(DLC) films by RF–PCVD [J]. Mater Protection. 2004, 37(9):100.
- [6] Chen J, Blanchard J, Conrad J R, et al. Structure and wear properties of carbon implanted 304 stainless steel using plasma source ion implantation [J]. Surface Coating technology, 1992,53:267-274.

作者地址:广州市广州	有色金属研究院	510651					
Tel: (020) 37239021	13809775110						
E-mail : daimingjiang@tsinghua.org.cn							

ふやふやふやふやふやふやふやふやふやふやふやふや
(上接第 15 页)

- [6] 朱有利, 廖汉林,等. 双丝电弧喷涂中的粒子交叉 飞行现象 [J]. 材料工程, 2003, No.9:33-36.
- [7] Liao H L, Zhu Y L , Bolot R, et al. Size distribution of particles from individual wires and the effects of nozzle geometry in twin wire arc spraying [J]. Surface and Coating Technology, 2005, (200) accepted, Article in Press.

作者地址:北京丰台区杜家坎 21 号 100072 Tel: (010) 66717168 13331097926 E-mail: lizhanming1@163.com