

非平衡磁控溅射结合电弧离子镀制备掺杂 DLC 硬质膜性能研究

于大洋¹, 马胜歌², 张以忱¹, 徐路²

(1. 东北大学 机械学院, 沈阳 110004; 2. 深圳国家 863 计划材料表面工程技术研究开发中心, 深圳 518029)

摘要: 将非平衡磁控溅射和电弧离子镀工艺相结合, 并使用霍尔离子源辅助, 制备了过渡层为Cr、掺杂Ti和N的DLC薄膜。对DLC薄膜的表面形貌、内部结构、力学性能以及电学性能进行了分析测试, 结果表明: 膜层中含有 sp^2 键和 sp^3 键结构, 硬度达到HV (20 g) 2 600 以上, 摩擦因数接近 0.1, 电阻高于 2 MΩ。

关键词: 硬质膜; DLC; 非平衡磁控溅射; 电弧离子镀; 霍尔离子源

中图分类号: O 484.4; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)06-0043-04

The Properties of DLC Hard Film Prepared by Combining Unbalanced Magnetron Sputtering with Arc Plating

YU Da-yang¹, MA Sheng-ge², ZHANG Yi-chen¹, XU Lu²

(1. College of Mechanical Engineering, Northeastern University, Shenyang 10004; 2. National R&D center for surface engineering of China, Shenzhen 518029 China)

Abstract: The combined unbalanced magnetron sputtering with arc plating assisted by Hall ion source was adopted to prepare Ti and N doped DLC film with a transition layer of Cr. The surface topology, microstructure, mechanical and electronic properties of DLC film were analysed. The results showed that the film contains sp^2 and sp^3 bonds. Its hardness is more than Hv(20g)2600. The friction coefficient near 0.1 and the electric resistance is over 2 MΩ.

Key words: hard film; DLC; unbalanced magnetron sputtering; cathode arc; hall ion source

0 引言

类金刚石膜(diamond-like carbon films, 简称 DLC)是指一系列含有 sp^3 键的非晶碳膜。DLC具有一些与金刚石薄膜相似的特性, 如高的硬度和热导性、宽的光学透过范围、良好的电学性能和摩擦磨损性能等^[1], 因此在光学、电子、机械工程等方面有较高的应用价值^[2]。

DLC膜的制备分为两类: 等离子体辅助化学气相沉积(PECVD)法和物理气相沉积(PVD)法^[3]。做为一种PVD技术, 磁控溅射法制备DLC膜具有沉积温度较低、沉积速率较高、沉积薄膜光滑致密、膜基结合力较好、容易掺杂并能够精确控制掺杂量等优点^[4-6]。非平衡磁控溅射和中频孪生靶磁控溅射(Twin Mag)是近年来新发展起来的两种磁控溅射技术: 前者能够更好地约束电子并延长其运动轨

迹, 从而增加镀膜区域的离子密度, 进一步提高成膜质量^[7]; 而后者则有以下优点: ①根据不同材料, 它的沉积速率是直流溅射的2~6倍; ②用反应溅射法制备介质膜时, 不但沉积速率高, 而且在靶的寿命期内, 可实现长期稳定的运行; ③镀制的膜层不但结构致密, 而且表面光滑, 机械和化学性能都得到了改善^[8]。

电弧离子镀工艺能够产生结合力更强的膜层。其原因一般认为是电弧放电产生的离子在基底上产生高能刻蚀作用, 使基底内部出现晶格重整, 同时出现混合层, 也称伪扩散层^[9]。将电弧离子镀和非平衡磁控溅射工艺复合在同一台设备中进行镀膜, 可进一步扩展磁控溅射镀膜应用范围。在离子轰击清洗和镀膜过渡阶段采用电弧离子镀工艺, 而在镀膜过程中主要采用非平衡磁控溅射工艺, 充分发挥两种工艺各自的优势, 既获得较好的膜层结合力条件下, 又可以有效减少电弧放电带来的液滴^[10]。

收稿日期: 2006-06-08; 修回日期: 2006-10-10

作者简介: 于大洋(1982-), 男(汉), 辽宁丹东人, 硕士研究生。

文中用霍尔离子源辅助,将电弧离子镀和中频非平衡磁控溅射工艺相结合制备了过渡层为 Cr、掺杂 Ti 和 N 的 DLC 薄膜,并对其表面形貌、内部结构,力学性能和电学性能进行分析测试。

1 试验

1.1 试验设备

试验设备为自行研制的等离子体增强型渗注镀复合处理设备。试验时,试样置于一对中频非平衡磁控溅射孪生靶中间,3 个电弧源和一个霍尔离子源分别布置在工件架两侧,斜对工件架。设备结构如图 1 所示

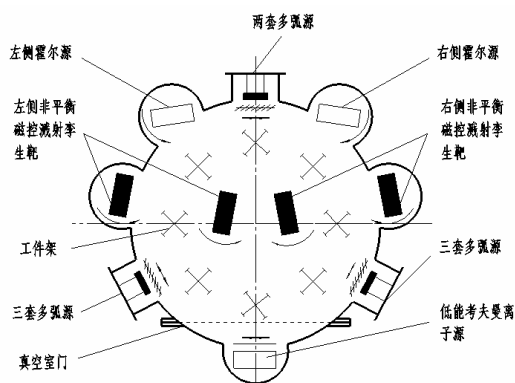


图 1 试验装置内部结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment device

1.2 试验试样

试验所用试样基材及尺寸见表 1。

表 1 试样基材及尺寸
Table 1 The material and dimension of samples

试样编号	试样基材	尺寸/mm
1	高速钢 W18Cr4V	$\phi 30$ (直径) $\times 4$ (厚)
2	N 型 (100) 单晶 Si 片	0.5 (厚)
3	硬质合金 YW2	5 (厚)

1.3 试验步骤

试样在试验前经过水基清洗剂超声波除油除蜡清洗、去离子水漂洗、有机溶剂脱水 and 干燥。放入真空室后,待真空度小于 2×10^{-2} Pa,通入氩气

辉光清洗 10 min。之后,停止进气抽真空,待真空度小于 1×10^{-2} Pa,温度达到 200 °C 以上,用电弧源轰击试样并做 Cr 过渡层。然后缓慢通入氮气和乙炔,应用霍尔离子源辅助中频非平衡磁控溅射孪生靶工艺,制备掺杂 Ti 和 N 的 DLC 薄膜。

1.4 测试方法

1.4.1 薄膜表面形貌及粗糙度测试

采用美国 Thermo Veeco 公司的 Dektak 6M 型触针式轮廓仪测试了所制薄膜的厚度和表面粗糙度。金刚石压头曲率半径 2.5 μm ,载荷 15 mg。参考国家标准[11]中所列方法测试粗糙度。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 测试薄膜的表面形貌

1.4.2 薄膜结构测试

采用英国 Renishaw 公司 RM2000 型显微激光拉曼光谱仪测试薄膜的内部结构。试验参数:功率 4.8 mW,扫描时间 20 s,累计次数 2 次,激发波长 514.5 nm。

1.4.3 薄膜力学性能测试

采用上海泰明光学仪器有限公司生产的 HX-1000 型显微硬度计测试薄膜的硬度。载荷选用 20 g,力保持时间为 60 s。

1.4.4 薄膜摩擦因数测试

采用日本 Sciland 公司生产的针盘式摩擦磨损试验机测试试样的摩擦因数。所用磨球为 SiC,直径 3.2 mm,载荷为 520.59 g,转速为 120 n/min,磨损半径 2.5 mm,无润滑剂。

1.4.5 薄膜电学性能测试

采用胜利仪器公司 VC890D 型万用表测试电阻值。测试间距 50 mm。

2 试验结果与分析

2.1 薄膜厚度测试及沉积速率计算

经轮廓仪测试,试样的膜厚平均值为 2.4 μm 。通过膜厚与沉积时间的比值,可以推算出沉积速率约为 3.6 $\mu\text{m/h}$ 。

2.2 薄膜表面形貌及粗糙度测试

在 3 号试样上取 5 点进行粗糙度 Ra 测试,结果为 148.8 nm、132.7 nm、155.6 nm、159.8 nm、151.8 nm。平均值为 149.7 nm。基片 Si 本身的粗糙度为 1~5 nm。

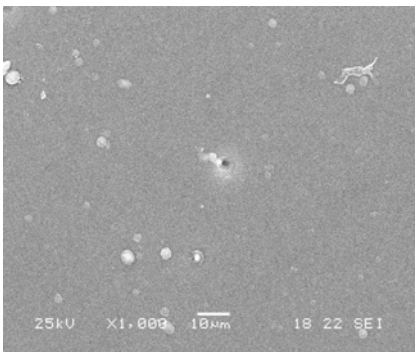


图 2 DLC 膜表面 SEM 形貌
Fig.2 SEM image of the DLC film

试样表面形貌如图 2。由图可以看出，表面有灰白色凸起和黑色凹陷缺陷。造成这种现象的原因分析如下：①电弧镀过渡层 Cr 时，有“液滴”溅射到基片上形成凸起缺陷；②在镀 DLC 膜后期，由于通入过量乙炔，使溅射靶面“中毒”，“中毒”物质飞溅到膜层中形成颗粒状夹杂物；③离子轰击造成膜表面局部损伤，形成凹坑；④真空室内的污染物飞落到膜层中形成颗粒状夹杂物。

2.3 薄膜结构分析

拉曼光谱作为一种常用的、非损伤方法，被广泛用于检测金刚石、DLC 膜、石墨和碳纳米管的结构性能^[12]。在拉曼光谱图中，金刚石和单晶石墨各有一个特征单峰，分别位于 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近^[13]。DLC 膜属于无定型碳膜，有两个特征峰，一个被称为石墨“G”峰，位置在 $1\,570\text{ cm}^{-1}$ 附近；另一个被称为紊乱“D”峰，位置在 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近^[14]。对 DLC 膜进行拉曼光谱分析可以获得 DLC 薄膜的结构特征。

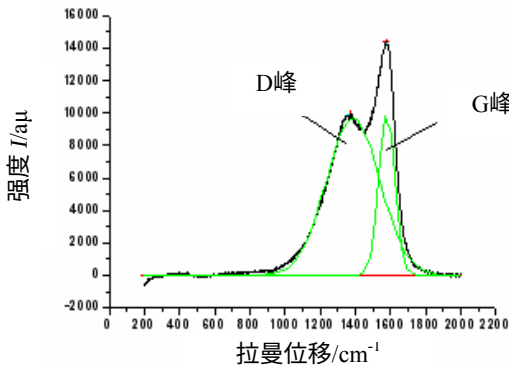


图 3 薄膜拉曼谱的解谱图
Fig.3 Raman spectrum of the film

表 2 拟合结果

Table 2 Deconvolution results			
峰	面积/ 积分强度	中心波数 / cm^{-1}	半高宽波数/ cm^{-1}
D	3.6909×10^6	1387.6	303
G	1.1464×10^6	1579.6	92

图 3 和表 2 是试验制备 DLC 膜的拉曼光谱图及分峰拟合结果，可以看到，分解后的两个高斯峰迭加基本符合原曲线的走向，基本反映了 DLC 中的键结构。由表 2 可知，G 峰位于 1579.6 cm^{-1} ；D 峰位于 1387.6 cm^{-1} 。峰强度之比 I_D/I_G 为 3.22。DLC 膜拉曼光谱的整体位置和形状特征随 sp^3/sp^2 比率、 sp^2 键角混乱度和 sp^2 束尺寸的变化而发生变化^[15]。G 峰向高波数移动，说明薄膜中 sp^2 键成分较多。

2.4 薄膜显微硬度测试及分析

3 号试样显微硬度平均测量值为 $2\,600\text{ HV}$ ，而硬质合金 YW2 基片本身硬度为 $2\,000\text{ HV}$ 左右。

膜层硬度明显高于基片硬度的原因可以解释为所测硬度值是基片与薄膜综合硬度的反映，镀膜后测得的显微硬度值会比基片本身硬度高。

2.5 薄膜摩擦因数测试及分析

对镀膜后的 2 号试样分别测试 3 次摩擦因数，值分别为：0.092，0.097，0.103。而 Si 本身与 SiC 对磨的摩擦因数约为 0.3~0.4。可见，镀膜后的 Si 片的摩擦因数有了大幅度下降。结合之前薄膜的结构分析，可以认为，摩擦因数较小主要归功于 DLC 膜中富含层状结构 sp^2 键。 sp^2 键结构的特点是在平面上有 3 个较强的 σ 键，而层间则为较弱的 π 键^[16]，这种结构在摩擦过程中可以减小摩擦力，从而降低摩擦因数。

2.6 薄膜电阻测试

用万用表测试薄膜电阻，阻值高于 $2\text{ M}\Omega$ ，说明该膜为高电阻膜。

3 结 论

将中频非平衡磁控溅射和电弧离子镀工艺相结合，并使用霍尔离子源辅助的方法制备出过渡层为 Cr、掺杂 Ti 和 N 的 DLC 膜。膜表面有少量凸起及凹陷缺陷，膜中含有 sp^2 键和 sp^3 键结构，硬度达到

HV (20 g) 2600 以上, 摩擦因数接近 0.1, 表面电阻高于 2 MΩ。

致 谢

感谢深圳国家 863 计划材料表面工程技术研究开发中心杨宏伟高工、王明福工程师、费勤勇工程师和江俊灵工程师在样品测试过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Sakamoto Yukihiro, Takaya Matsufumi. Fabrication of nitrogen included carbon materials using microwave plasma CVD [J]. Surface and Coatings Technology, 2003,169-170:321-323.
- [2] Chang Chi-Lung, Wang Da-Yung. Microstructure and adhesion characteristics of diamond-like carbon films deposited on steel substrates [J]. Diamond And Related Material, 2001,10(8):1528-1534.
- [3] 程宇航, 吴一平, 陈建国, 等. 类金刚石(DLC)膜的制备技术概况 [J]. 材料导报, 1996(2):38-42.
- [4] Oliveira MAS, Vieira AK, Massi M. Electrochemical behavior of the Ti-6Al-4V alloy coated with aC: H films [J]. Diamond and Related Materials 2003, 12(12):2136-2146.
- [5] Saw K G, Idrus RM, Ibrahim K. Diamond-like amorphous carbon thin films by dc magnetron sputtering [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(9):735-737.
- [6] Angleraud B, Tessier PY. Improved film deposition of carbon and carbon nitride materials on patterned substrates by ionized magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2004,180-181:59-65.

- [7] 杨武保. 磁控溅射镀膜技术最新进展及发展趋势预测 [J]. 石油机械, 2005,33(6):73-76.
- [8] 姜燮昌. 大面积反应溅射技术的最新进展及应用 [J]. 真空, 2002,6(3):1-9.
- [9] Robinson P, Matthews A. Characteristics of a Dual Purpose Cathodic Arc/Magnetron Sputtering System [J]. Surface and Coatings Technology, 1990,43-44: 288-298.
- [10] Munz WD, Schulze D, Hauzer FJM. A New Method for Hard Coatings: ABS (Arc Bond Sputtering) [J]. Surface and Coatings Technology,1992,50(2):169-178.
- [11] GB/T1031-1995. 表面粗糙度参数及其数值[S].
- [12] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings [J]. Surface and Coating Technology, 1996,86-87:564-568.
- [13] Seheibe H J, Drescher D, Sehultrich B. The laser-arc :A new industrial technology for effective deposition of hard amorphous carbon films [J]. Surface and Coating Technology,1996,85(3):209-214.
- [14] 沟引宁, 黄楠, 孙鸿, 等. 磁过滤真空弧源沉积C/C多层复合膜的结构和力学性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(1):66-69.
- [15] Robertson J. Properties of diamond-like carbon [J]. Surface and Coatings Technology,1992,50(3):185-203.
- [16] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering, 2002,37(4): 129-132.

作者地址: 深圳市八卦岭工业区八卦三路 532 栋 2 楼
518029

Tel: (0755)82055689/ 13266702295

E-mail: ydyalex@gmail.com

• 学术动态 •

第五届表面工程国际会议将在大连召开

第五届表面工程国际会议将于 2007 年 7 月 7~10 日在中国大连召开。这次大会是中国机械工程学会表面工程分会自 1997 年在上海召开的第一届表面工程国际会议以来主办的系列会议。此次大会得到国家自然科学基金委支持, 由大连理工大学承办。本届大会的主题为: 面向和谐社会的表面工程创新与发展。

会议征文范围包括: ①表面工程科学与技术基础问题; ②表面与界面化学处理; ③表面改性与涂层技术; ④表面与界面的表征、测量与实验; ⑤表面工程建模与仿真; ⑥表面工程的工业应用。

会议论文集将由 TTP 公司的“Key Engineering Materials”期刊出版发行, 该期刊被 SCI 检索, 全文将刊出在下列网址: www.scientific.net

会议主席: 徐滨士 院士、T. Bell 院士

组委会主席: 徐可为 教授

秘 书 长: 雷明凯 教授

会议地点:

大连理工大学材料科学与工程学院表面工程实验室
116024

E-mail: surfeng@dlut.edu.cn

(本刊讯)

