

氟含量对类金刚石薄膜结构及摩擦学性能的影响^{*}

魏 利, 张 斌, 曹忠跃, 张俊彦

(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: 采用直流等离子体沉积的方法制备了具有不同氟含量的类金刚石薄膜。并利用多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)、拉曼光谱仪、纳米压痕仪、应力测试仪和摩擦磨损试验机等手段分析和研究了含氟类金刚石薄膜的结构、力学性能以及摩擦学性能, 并利用场发射扫描电镜(SEM)观察了薄膜断面形貌。结果表明: 所制备薄膜的力学性能和摩擦学性能均受到薄膜中氟含量的影响, 当 F 含量(原子数分数)为 5.92% 时, 薄膜显示了优异的力学性能及摩擦学性能, 硬度值高达 21 GPa, 压应力低至 0.75 GPa, 摩擦因数为 0.013, 磨损率为 $9 \times 10^{-19} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

关键词: 氟化类金刚石; 等离子体沉积; 摩擦性能

中图分类号: TG174.44; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)02-0066-06

Effect of Fluorine Content on Structure and Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films

WEI Li, ZHANG Bin, CAO Zhong-yue, ZHANG Jun-yan

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: The films with different fluorine content were deposited on silicon P(100) wafer by chemical vapor deposition. The structure, mechanical and tribological properties of films were systemically investigated by X-ray photoelectron spectroscopic (XPS), Raman spectra, nano-indenter and tribo-tester. The cross-sectional morphologies of the films were observed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the structure and tribological properties of the film affected by fluorine content, the film with 5.92% fluorine exhibited excellent mechanical and tribological properties, with the highest hardness about 21 GPa, the lowest internal stress about 0.75 GPa, the friction coefficient about 0.013 and the low wear rate about $9 \times 10^{-19} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$.

Key words: fluorinated diamond-like carbon film; plasma deposition; tribological property

0 引 言

类金刚石(DLC)薄膜具有高硬度、低摩擦因数、高耐磨性及良好的化学稳定性、导热性、电绝缘性等性能。作为新型功能薄膜材料, DLC 薄膜在机械涂层、半导体、微电子体系等方面均具有广阔的应用前景^[1-3]。

目前 DLC 薄膜的制备方法有很多, 主要包括等离子体气相沉积、磁控溅射、离子注入等方法^[4-6]。研究表明: 不同的制备方法及制备工艺对

DLC 薄膜的结构及性能有较明显的影响, 然而, 类金刚石薄膜却存在内应力高的问题, 其内应力可高达几个 GPa, 这限制了薄膜的沉积厚度。目前普遍采用的改良方法是掺杂, 比如在沉积过程中掺入适量 N、Si、F 以及部分金属元素^[7-9]等。研究表明, 氟的掺入可大大降低其内应力, 提高薄膜的耐磨损性能^[10]。

氟化类金刚石(Fluorinated diamond-like carbon, F-DLC)薄膜的研究始于 20 世纪 80 年

收稿日期: 2013-01-23; 修回日期: 2013-03-26; 基金项目: * 国家基础研究发展计划(973 计划)(2013CB632300)

作者简介: 魏利(1987-), 女(汉), 山东滕州人, 硕士生; 研究方向: 类金刚石薄膜的摩擦学

网络出版日期: 2013-03-26 16:02; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130326.1602.011.html>

引文格式: 魏利, 张斌, 曹忠跃, 等. 氟含量对类金刚石薄膜结构及摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 66-71.

代末期,其主要设想是依据氟的强非金属性。若用氟原子部分或全部替代 DLC 薄膜结构中的 H 原子,其结构与性能将得到改善。研究表明,F 的掺入可以有效降低材料的表面自由能^[11],另外,C-F 键的形成有助于降低薄膜的介电常数^[12],提高薄膜的耐磨损性能^[13-14]。对于 F-DLC 薄膜的研究,研究者多采用射频等离子体沉积、离子注入等方法,这些方法可得到较高氟含量的类金刚石薄膜^[6, 15],可提高 F-DLC 薄膜的疏水性能。但当氟含量较高时,类金刚石薄膜三维网络结构受到削弱,导致薄膜硬度降低。Donnet^[13]等人通过选择合适的薄膜沉积条件(离子碰撞能、前驱体变化、气体稀释),对 F-DLC 薄膜的磨损率控制进行了研究,研究指出当 $F/(F+C)>0.4$ 时,薄膜中出现软的聚合物,薄膜不再具有抗磨损性;当 $F/(F+C)<0.2$ 时,薄膜具有优于普通 DLC 薄膜的抗磨损性能。在其研究中,作者采用射频等离子体沉积制备薄膜,F 含量的变化在 10%~20%。而对于低含量 F(F 含量低于 10%)对薄膜的力学性能和摩擦学性能的研究却鲜有报道。

文中采用直流等离子体沉积技术,以 CH₄ 和 CF₄ 为气源,通过调节 CF₄ 的流量来控制薄膜中氟的含量,使其 F 含量控制在 10%以下。并研究和分析了薄膜的结构、力学性能和摩擦学性能。

1 试验部分

采用等离子体气相沉积设备,利用直流电源,以 CH₄ 和 CF₄ 为气源,在 P(100)单晶硅基底上沉积 F-DLC 薄膜。沉积之前,将硅基底在乙醇溶液中超声 30 min,之后放入真空腔中,并将真空腔的气压预抽至 1.0×10^{-3} Pa。薄膜的制备条件为:CH₄ 的流量为固定值 10 mL/min,CF₄ 的流量分别为 0、10、15、20 和 30 mL/min,通过改变 CF₄ 的流量来控制 F 含量,薄膜沉积过程中气压为 15 Pa,基底偏压为 -800 V,沉积时间为 120 min。

采用 JSM-6701F 场发射扫描电镜对所制备薄膜的断面进行分析。采用 JEOL 型高倍透射电子显微镜(HR-TEM)对薄膜的微观结构进行分析,用 LABRAM HR 800 拉曼光谱(激发光波长 532 nm)对薄膜结构进行测试,用 PHI25702 型多功能 X 射线光电子能谱(XPS)测量薄膜中碳元素的电子结合能和薄膜成分(激发源为 AlK α ,通过能量为 29.4 eV,结合能测量精确度为 ±0.3 eV)。

采用 TI950 纳米压痕仪,测量薄膜的硬度,压入深度为 50 nm 和 100 nm,为了减少测量中的误差,取 4 点测平均值,在 BGS6341 型应力测试仪上测定薄膜的内应力。用 UMT-2MT 型往复摩擦磨损试验机对所制备的 F-DLC 薄膜的摩擦学性能进行评价,测量参数为:频率 15 Hz,载荷 30 N,振幅 5 mm,温度 $(25\pm3)^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $(30\pm3)\%$,对偶球为 $\Phi 6$ mm 的氧化铝球。

2 结果与讨论

2.1 F-DLC 薄膜的结构

采用扫描电镜分析薄膜的断面,用 XPS 测定薄膜中的 F 含量(原子数分数)及 C 的化学态变化,结果如表 1 所示,所制备薄膜中的 F 含量分别为 0、3.39%、4.14%、5.92%、4.84%。

表 1 薄膜的 CF₄ 流量、厚度、沉积速率及 F 的原子数分数
Table 1 CF₄ flow, thickness, deposited rate and F content of deposited films

Sample No.	CF ₄ flow/ (mL $\cdot$ min ⁻¹)	Film thickness/ μm	Deposite rate/ (nm $\cdot$ min ⁻¹)	F content/ %
1	0	0.62	5.17	0
2	10	1.45	12.00	3.39
3	15	1.63	13.58	4.14
4	20	1.85	15.42	5.92
5	30	1.33	11.00	4.84

从表中可以看出在相同沉积时间内,薄膜的厚度随 CF₄ 的加入先急剧增大再降低,这主要归因于:一方面,CF₄ 的加入促使 CH₄ 的离化率提高,从而离化出更多的活性离子,如 CH 中性基团(CH、CH₂ 和 CH₃ 等)、CH 离子基团(CH⁺、CH₃⁺ 和 C₂H₅⁺ 等)以及 H 原子和 H⁺ 等,这就增大了到达基底表面的等离子体密度,从而增大了薄膜的沉积速率;另一方面,CF₄ 的加入使腔体内的气流量增加,本身也就增大了等离子体的密度,从而提高了薄膜的沉积速率。然而,随着 CF₄ 流量的进一步增加,CF₄ 对薄膜表面的刻蚀性发挥主导作用使得薄膜变薄,沉积速率相对降低。图 1 为不同 F 含量的类金刚石薄膜的断面形貌,从断面照片可以进一步看出薄膜的厚度变化。另

外,F 含量随着 CF_4 流量的增加呈现先增大后降低的趋势。F 含量增加,主要是由于随 CF_4 流量增大,薄膜中 C-F_x 增多,从而提高了薄膜中 F 的含量,但随着 F/C 比例的增加,DLC 薄膜表面的电阻增大,F/C 比例因此受到限制,所以当 CF_4 达 30 mL/min 时,薄膜中 F 含量并未继续增加,这是由于 CF_4 的流量过多,对薄膜表面刻蚀,因此在 CF_4 流量为 30 mL/min 时,薄膜中 F 含量有所下降。

采用高分辨透射电镜(HR-TEM)对所制备碳薄膜的微观结构进行分析。图 2 所示为 CF_4 流量为 20 mL/min 时所沉积的氟含量为 5.92%

的薄膜的透射电镜明场照片,可以看出,薄膜为完全非晶结构,从衍射环可以看到明显的漫散射光晕,也证明所制备薄膜为非晶结构。

由于拉曼光谱可以对不同的微观结构进行区分,因而成为探索非晶薄膜的较为常用的手段^[16]。图 3 为不同 F 含量薄膜的拉曼光谱图,从图中可以看出,所沉积薄膜在 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处均有特征峰。其中 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰为体相晶态石墨的典型拉曼峰,称为 G 峰; $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰为石墨碳晶态边缘的振动,称为 D 峰,这两个峰为类金刚石薄膜典型的特征峰^[4, 16-17]。由此得出,所沉积薄膜均为类金刚石薄膜。

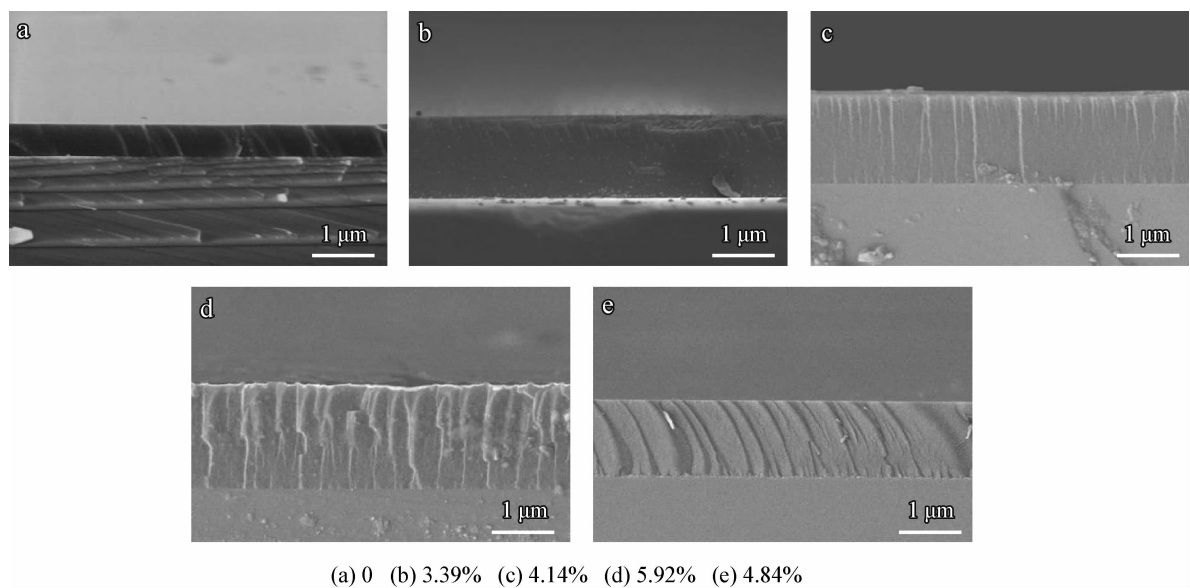


图 1 不同 F 含量的 F-DLC 薄膜的断面形貌

Fig. 1 Cross section morphologies of F-DLC films with different content of F

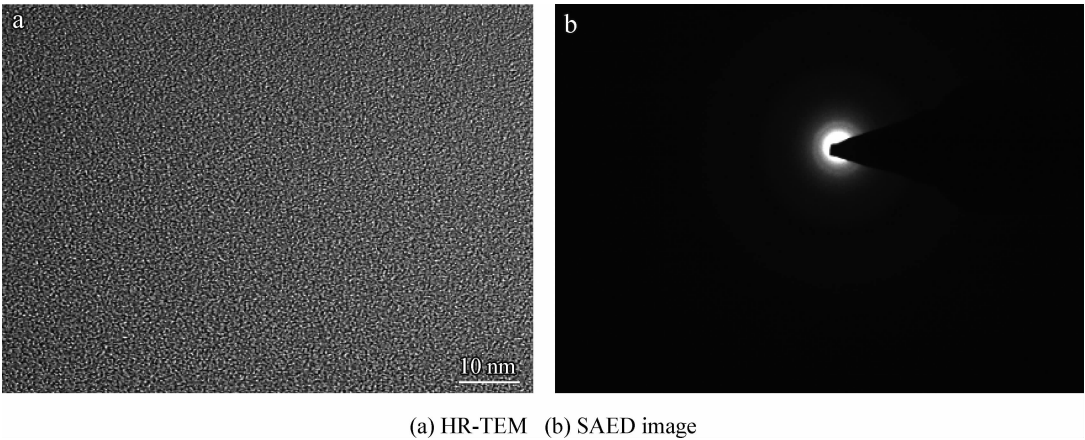


图 2 F 含量为 5.92% 时薄膜的明场透射电镜形貌及衍射环

Fig. 2 HR-TEM and SAED images of the F-DLC film with 5.92% content of F

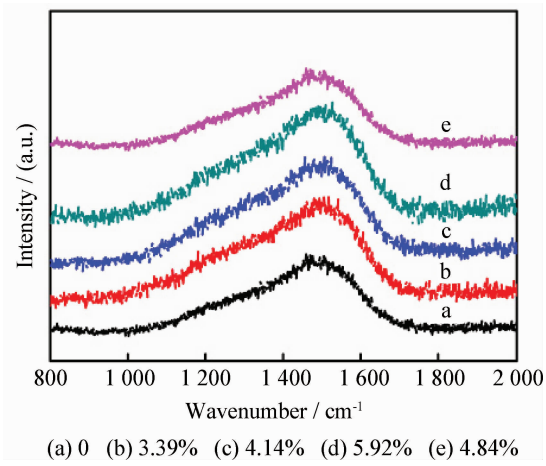


图 3 不同 F 含量的 F-DLC 薄膜的拉曼图谱
Fig. 3 Raman spectrum of the F-DLC film with different content of F

为了研究所沉积的薄膜中碳元素的化学状态,对薄膜进行了 XPS 测试。图 4 为 XPS 的 C1s 高斯分峰图谱,从图中可以看出:F 含量为 0 时,薄膜的 C1s 谱可以分成 2 个主峰,结合能在 284.3 eV 的 C=C(sp² 杂化 C)以及 285.1 eV 处的 C-C(sp³

杂化 C);当 F 含量为 3.39%、4.14%、5.92% 和 4.84% 时,C1s 谱图均可分成 3 个峰,284.3 eV 的 C=C,285.1 eV 处的 C-C 和 286.9 eV 处的 C-CF。由此证明薄膜中存在 F。

2.2 F-DLC 薄膜的力学性能

F 的加入对薄膜的力学性能有着较明显的影响。图 5 为所制备薄膜的硬度和弹性模量随 F 含量的变化图,可以看出,F 含量为 0 时,薄膜的硬度值为 15 GPa;当 F 含量为 3.39% 时,薄膜的硬度值下降到 13 GPa;这是由于 CF₄ 流量较低时,F 进入薄膜后主要以 C-F 键形式存在,而一个 F 只能与一个 C 进行键合,造成 C 链的终结,削弱薄膜内的三维结构,因此硬度较 CF₄ 流量为 0 时低。之后随 F 含量的增加,所制备的薄膜的硬度单调上升。这主要归因于两个方面:一方面,随 CF₄ 流量的增加,等离子体密度增大,薄膜变的更致密;另一方面,随 CF₄ 流量的增加,腔体内粒子间的相互碰撞作用增强,结果产生大量的小分子碳化物及大量的氟化 C=C,使薄膜具有较好的网络交联,从而使薄膜的硬度提高^[18]。

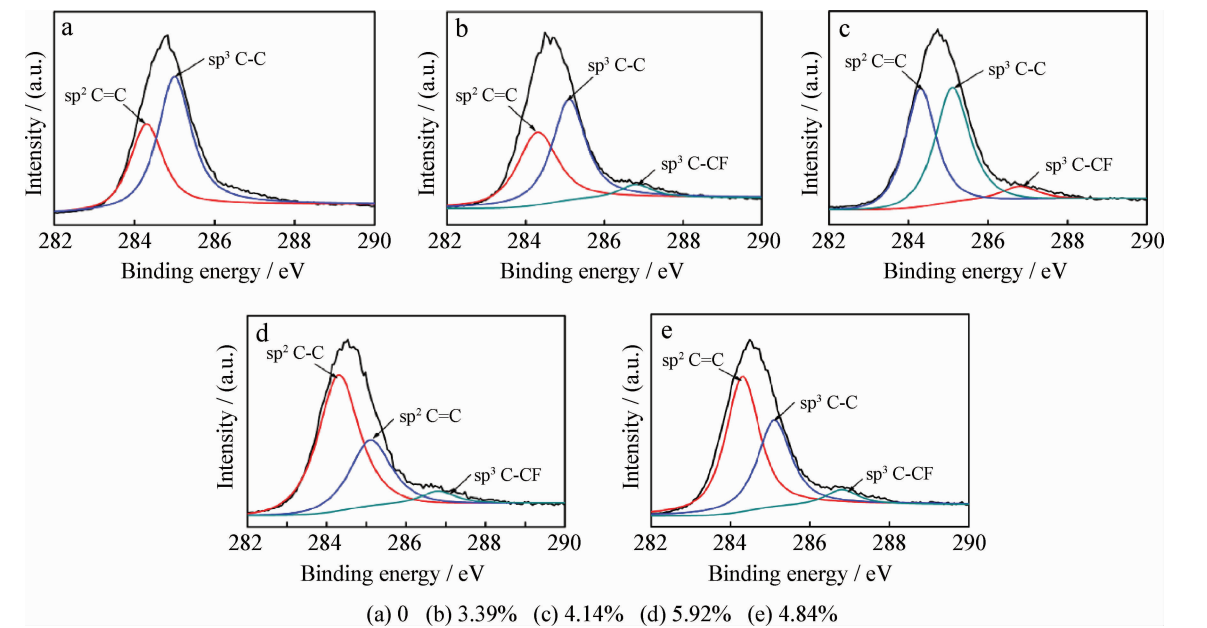


图 4 不同 F 含量的 F-DLC 薄膜的 XPS C1s 图谱
Fig. 4 XPS C1s spectra of the F-DLC films with different content of F

利用应力测试仪对所制备的 F-DLC 薄膜的内应力进行分析。图 6 为薄膜的内应力随 CF₄ 流量的变化关系图。从图中可以看出:随着 CF₄ 流量的增大,薄膜的内应力大体呈下降趋势,当 F 的含量为 5.92% 时薄膜具有最低的内应力值,为

0.75 GPa;当 F 含量为 4.84% 时其内应力值出现上升为 0.8 GPa。薄膜中内应力主要来自 sp³ 杂化键,由 C1s 的 XPS 图(图 4)可以看出,随 F 含量的增加,sp² 杂化 C 的分峰面积逐渐增大,即 sp² 杂化 C 随 F 含量的增大而增多。随 F 含量的

增加 sp^3 杂化键减少, sp^2 杂化键增多, 因此 sp^3 杂化键的减少是内应力降低的主要原因。

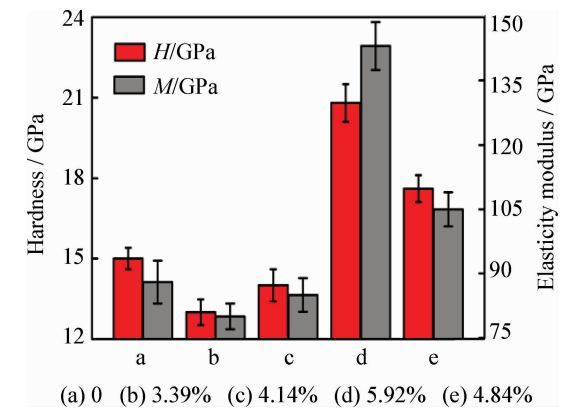


图 5 不同 F 含量的 F-DLC 薄膜的硬度及弹性模量变化值
Fig. 5 Hardness and elastic modulus of the F-DLC films with different content of F

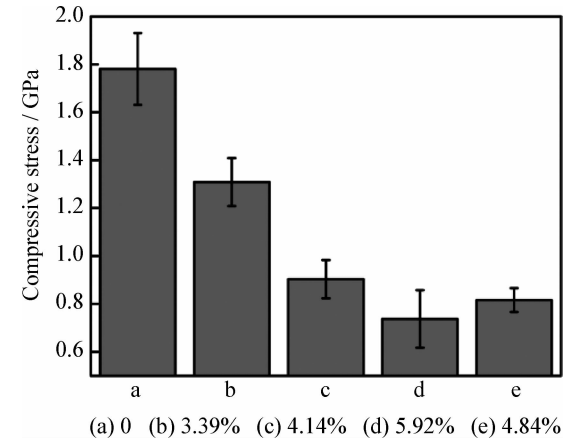


图 6 不同 F 含量的 F-DLC 薄膜的内应力变化图
Fig. 6 Internal stress of the F-DLC films with different content of F

2.3 F-DLC 薄膜的摩擦学性能

图 7 为不同氟含量的 F-DLC 薄膜的摩擦因数随时间的变化曲线图。可以看出当氟含量最高时, 薄膜具有最低的摩擦因数, 为 0.013。对图 7 进行分析, 可以进一步得出: 在滑行的初始阶段, 摩擦因数波动较大; 随着滑行时间的延长, 薄膜逐渐向对偶件表面转移并形成稳定的转移膜, 起到润滑作用; 当时间达到 60 s 时, 摩擦因数趋于平缓。另外, 薄膜的摩擦因数直接受到氟含量的影响, 一方面, 当 CF_4 流量比较大时, 反应腔体内空间中碰撞较剧烈, 分解得更充分, 反应腔体及薄膜中小基团成分会占优势, 薄膜中的空隙有望减少,

表面会较平滑。随着 CF_4 流量的降低, 等离子体空间含的大基团会随之增多, 到达基片表面后的迁移率会降低, 薄膜中的空隙增多, 致密度将下降, 表面粗糙度可能增加。另一方面, C-F 键的强度要大于 C-H、C-C 键, F 的半径大, 能够使 C-C 键因 F 的屏蔽作用而得到保护。因此氟含量的多少直接影响薄膜的摩擦因数, 随氟含量的增加薄膜的摩擦因数下降。

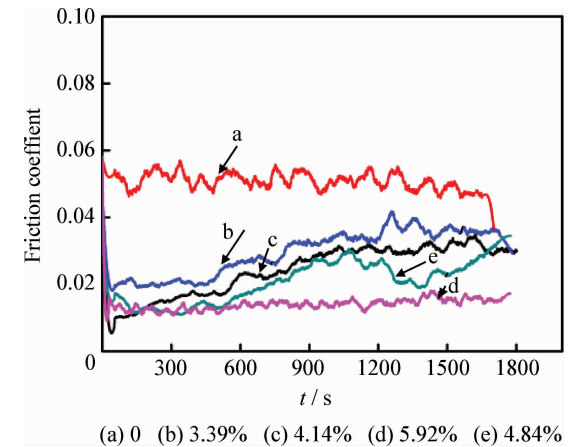


图 7 不同 F 含量的 F-DLC 薄膜的摩擦因数变化曲线图
Fig. 7 Friction coefficient curves of the F-DLC films with different content of F

图 8 为不同氟含量的磨损曲线图。如图所示, 当氟含量在 5.92% (CF_4 流量为 20 mL/min) 时, 薄膜具有最低的磨损率, 为 $9 \times 10^{-19} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$; 在氟含量为 3.39% (CF_4 流量为 10 mL/min) 时, 薄膜具有最高的磨损率, 为 $4.0 \times 10^{-18} \text{ m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。薄膜的磨损率变化趋势与薄膜的硬度变化趋势相同。这说明薄膜的磨损率受到薄膜硬度的影响。

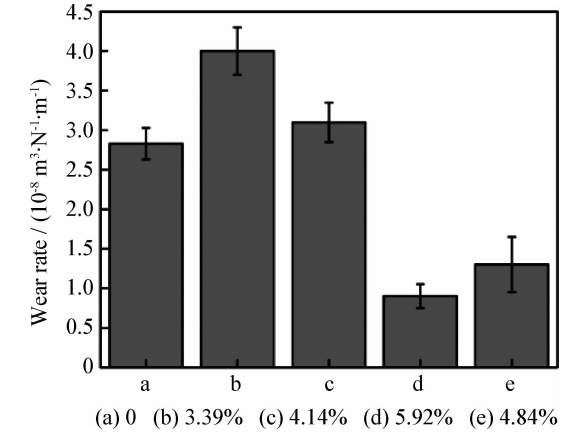


图 8 不同 F 含量下 F-DLC 薄膜的磨损率
Fig. 8 Wear rate of the F-DLC films with different content of F

3 结 论

(1) 研究了 F 含量变化对薄膜力学性能及摩擦学性能的影响,结果显示:F 含量对薄膜的力学性能和摩擦学性能有较明显的影响。

(2) F 的掺入降低了薄膜的内应力,当 F 含量为 5.92% 时,其压应力可低至 0.75 GPa,此时具有最好的力学性能和摩擦学性能,其硬度达 21 GPa,摩擦因数低至 0.013,磨损率低至 $9 \times 10^{-19} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

参考文献

- [1] Zhong M, Zhang C H, Luo J B, et al. The protective properties of ultra-thin diamond like carbon films for high density magnetic storage devices [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(1): 322-328.
- [2] Hauert R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications [J]. *Tribology International*, 2004, 37(1/12): 991-1003.
- [3] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Materials Science and Engineering R-Reports*, 2002, 37(4/5/6): 129-281.
- [4] Wang Q, Wang C B, Wang Z, et al. Fullerene nanostructure-induced excellent mechanical properties in hydrogenated amorphous carbon [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(14): 141902-3.
- [5] Wang P, Wang X, Liu W M, et al. Growth and structure of hydrogenated carbon films containing fullerene-like structure [J]. *Journal Of Physics D-applied Physics*, 2008, 41(8): 1-5.
- [6] Shimizu Y, Umehara N, Xu J G. Fluorine-ion-implanted air-bearing surface for low-friction head-disk interface [J]. *Microsystem Technologies-Micro-and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems*, 2010, 16(1/2): 293-299.
- [7] Grischke M, Bewilogua K, Trojan K, et al. Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 74-75: 739-745.
- [8] Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: A review [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, (100/101): 180-186.
- [9] Baba K, Hatada R. Preparation and properties of metal-containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 196(1/2/3): 207-210.
- [10] 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.
- [11] Bendavid A, Martin P J, Randeniya L, et al. The properties of fluorine-containing diamond-like carbon films prepared by pulsed dc plasma-activated chemical vapour deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(12): 1466-71.
- [12] Haruyama Y, Kang Y, Okada M, et al. Electronic structure of fluorinated diamond-like carbon thin films as a function of annealing temperature using photoelectron spectroscopy [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2011, 184(3/4/5/6): 276-279.
- [13] Donnet C, Fontaine J, Grill A, et al. Wear-resistant fluorinated diamondlike carbon films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 94-95: 531-536.
- [14] Molian P A, Janvrin B, Molian A M. Laser chemical vapor deposition of fluorinated diamond thin films for solid lubrication [J]. *Wear*, 1993, 165(2): 133-140.
- [15] Ahmed S F, Mitra M K, Chattopadhyay K K. The effect of fluorine doping and temperature on the field emission from diamond-like carbon films [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2007, 19(34): 1-15.
- [16] Seymour M B, Su C M, Gao Y, et al. Characterization of carbon nano-onions for heavy metal ion remediation [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, 14: 9.
- [17] Roy D, Chhowalla M, Wang H, et al. Characterisation of carbon nano-onions using raman spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 373(1/2): 52-56.
- [18] Alexandrou I, Scheibe H J, Kiely C J, et al. Carbon films with an sp^2 network structure [J]. *Physical Review B*, 1999, 60(15): 10903-7.

作者地址: 甘肃省兰州市城关区天水中路 18 号 730000
中国科学院兰州化学物理研究所
Tel: (0931) 4968 191
E-mail: liwei@licp.cas.cn