

常温生长类金刚石薄膜的实验研究

蔺 增¹, 巴德纯¹, 刘铁林², 程 翔³

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004; 2. 深圳纳诺材料研究所, 广东 深圳 518057; 3. 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005)

摘 要: 利用射频等离子体增强化学气相沉积(RFPECVD)工艺在常温下实现在不锈钢、硅片、玻璃等基底上大面积沉积类金刚石(DLC)膜。薄膜表面光滑致密,与衬底的结合力较高。用 Raman, FTIR, SEM, EDX 研究了薄膜的形貌、结构与组分。用栓-盘摩擦磨损试验机测试了薄膜的摩擦系数。通过优化沉积参数,所沉积的 DLC 膜在与 100Cr6 钢球对磨时摩擦系数低于 0.01。在摩擦过程中 DLC 膜的磨损机制借助 SEM 进行了研究。

关键词: 类金刚石膜; 常温生长; 等离子体增强化学气相沉积

中图分类号: TB 43

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2004)04-0084-04

Microstructure and properties of diamond-like carbon deposited at room temperature

L N Zeng¹, BA De-chun¹, L U Tie-lin², CHEN G Xiang³

(1. Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Institute of Shenzhen nano technology, Shenzhen 518057, China; 3. Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) films were successfully deposited on the silicon, glass and stainless steel substrates at normal temperature prepared by radio frequency plasma enhanced chemical vapour deposition (RFPECVD) method. The films have smooth surfaces and good adhesions to the substrates. The morphology, microstructure and composition of the films were characterized using Raman spectroscopy, FTIR, SEM. Friction coefficients of the films were tested with ball-on-disk tribometer. By optimizing the deposition parameters, DLC films with friction coefficients lower than 0.01 against the 100Cr6 steel ball were obtained. The wear mechanism of DLC was studied by SEM and micro-Raman analysis.

Key words: diamond-like carbon; normal temperature growth; RFPECVD

类金刚石(DLC)膜是一种非晶态碳膜,具有类似于金刚石的性能特点,其硬度和耐磨性仅次于金刚石,具有极高的电阻率、电绝缘强度、热导率和光学性能。同时,类金刚石膜具有良好的化学稳定性和生物相容性等独特的性能特点。目前已广泛应用于机械、电子、光学、磁介质保护以及医学领域^[1,2]。

类金刚石膜的制备方法已有许多种,包括物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)两大类^[3,4]。其中大多数方法所需要的沉积温度高于室温(基底下面常需要加热装置),这在一定程度上限制了DLC膜的适用范围。为此,我们在先前工作的基础上,利用射频等离子体增强化学气相沉积(RFPECVD)工艺在常温下实现了在不锈钢、硅片、玻璃等基底上大面积沉积类金刚石(DLC)膜^[5,6](沉积过

程中,基底下面不需要加热装置)。在此基础上对所镀DLC膜进行了评价,最后通过模拟轴承试验进行了初步应用探索。

1 实验方法

射频等离子体化学气相沉积是在图1所示的设备上完成的。反应室的基础压力为2 Pa,工作压力为10 Pa。工艺参数列于表1。选用单晶硅片、玻璃、1Cr18Ni9Ti钢做衬底材料。除不锈钢外,沉积前样品均在丙酮和酒精中清洗15 min。衬底在真空系统中用氩离子轰击5 min,以清洁衬底表面。薄膜厚度一般为100 nm。

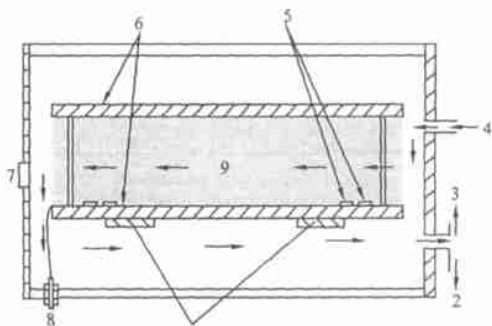
为提高类金刚石(DLC)膜与不锈钢衬底的结合力,改善膜层的磨损性能,采用中间过渡层的方法,

收稿日期: 2004-02-10

作者简介: 蔺 增(1975-),男,山东省莱芜市人,博士研究生。

基金项目: 教育部博士点基金资助项目,批准号: 20000145

在不锈钢衬底上预先沉积了功能梯度膜 Ti/TN/TiC (用旋转磁控电弧离子镀技术完成, 其中 Ti、TN、TiC 的厚度分别为 100、100、200nm)。



1. 极板支撑 2. 机械泵 3. 规管 4. 反应气体 5. 基材 6. 平板电极 7. 观察窗 8. 射频电源 9. 等离子体区

图 1 用于沉积类金刚石膜的 RFPECVD 装置示意图

Fig. 1 Principle sketching of the coating system

表 1 在衬底上沉积 DLC 膜的工艺简表

Table 1 Typical process parameter of the RFPECVD

工步	工步名称	工步条件
1	预抽真空	$P \sim 2 \text{ Pa}$
2	等离子体清洗	A_r $U = 1500 \text{ V}$ (射频电压) $P \sim 4 \text{ Pa}$
3	充入反应气体	A_r/C_4H_{10}
4	金刚石晶粒生成	A_r/C_4H_{10} $U = 2000 \sim 2800 \text{ V}$
5	DLC 膜	A_r/C_4H_{10} $U = 1000 \text{ V}$

薄膜的结构用 Raman 光谱进行分析; 薄膜的组分用 X 射线电子能谱 (EDX)、傅氏红外光谱 (FTIR) 及 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析; 用扫描电子显微镜观察了薄膜的表面形貌。

薄膜的膜厚用台阶仪测量, 摩擦系数通过栓-盘摩擦磨损实验机 (SurfTest SJ-201) 进行测试。实验时可选用不锈钢球 (镀膜与未镀膜) 作为对磨体。实验在室温、干燥条件下进行, 对磨件与样片之间进行干滑动, 测试中摩擦系数可以连续在线监测。所用载荷可分别选用 1、2、5 和 10 N, 回转速度可分别选用 30、60、120、180、240、300 r/min。

2 结果和讨论

2.1 沉积装置和沉积速率

在沉积过程中, 利用电容耦合的射频电场辉光放电产生的等离子体, 分解进入反应室的碳氢化合物气体, 经过一系列的化学反应, 形成活性氢原子

H^+ 、甲基 CH_3^+ 和活性碳原子 C^+ , 甲基的碳原子进入晶格, 沉积到衬底材料上, 形成薄膜。

薄膜的沉积速率随着粒子束能量及束流的增加而增加, 在该实验中样品的沉积速率为 $6.0 \sim 6.3 \text{ nm/min}$, 沉积速率较高。

2.2 薄膜的结构

图 2 为实验中在不同基材上所镀薄膜的激光喇曼谱图。由图中可以看出不锈钢基材上的样品在 $1200 \text{ cm}^{-1} \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内存在一个很强的宽峰,

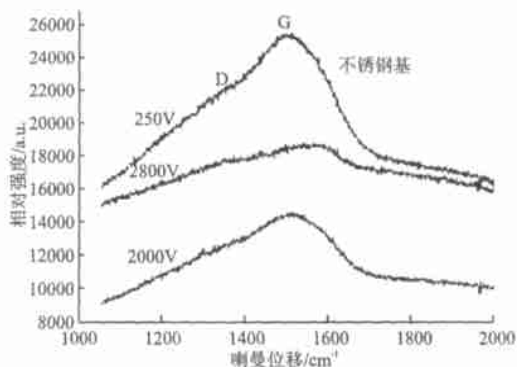
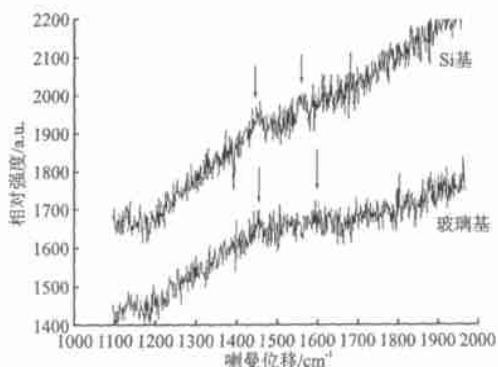


图 2 不同基底上、不同条件下薄膜的 Raman 谱图

Fig. 2 Raman spectra of DLC films deposited on silicon, glass and stainless steel at different bias voltages

同时, 在 $1300 \text{ cm}^{-1} \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 存在一个弱肩峰, 这是典型的类金刚石膜的 Raman 光谱, 位于 $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 的峰对应于膜内的层片 sp^2 团簇结构, 位于 $1300 \text{ cm}^{-1} \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 的肩峰对应于内部 sp^3 杂化键, 金刚石膜的 Raman 散射峰 (1332 cm^{-1}) 强度很小被掩埋于晶粒边界的无序峰 (1350 cm^{-1}) 中, 这样类金刚石膜可能是由 sp^2 束镶嵌在 sp^3 基体中组成。而玻璃与硅片上样品的 Raman 谱峰就不太明显, 由于喇曼散射对石墨的分辨率是金刚石的 30 倍 \sim 50 倍, 而喇曼谱对结构无序性非常敏感, 图中的金刚石峰几乎淹没在噪声中, 但仍可证明膜中存在一定量的金刚石相。有些学者研究指出: 喇曼光谱难以识别

类金刚石薄膜中的体积分量在 20 以下的金刚石微晶, 说明玻璃与硅片上的样品为金刚石微晶体积分量较少的类金刚石薄膜^[7,8]。

2.3 薄膜的组分

对样品进行扫描显微镜傅氏红外反射光谱测量, 红外反射谱分析采用 Nexus870FF 型 Fourier 红外谱仪, 分辨率为 4 cm^{-1} , 采集次数 30, 测试范围为 $950\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。所得的红外反射光谱如图 3 所示: 在 1170 cm^{-1} 、 1260 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 有峰, 1170 cm^{-1} 处反射峰是 $\text{sp}^3\text{C-C}$ 振动所致, 在 1560 cm^{-1} 出现的弱反射峰是 C=C 双键伸缩振动引起, 由于 C-H 伸展振动峰在 3000 cm^{-1} 左右, 而图中在此范围无反射峰, 所以样品中 C-H 键含量极少, 1260 cm^{-1} 反射峰是混合 $\text{sp}^2/\text{sp}^3\text{C-C}$ 振动反射峰, 表明薄膜样品的碳原子主要以 sp^3 的组态存在^[9]。

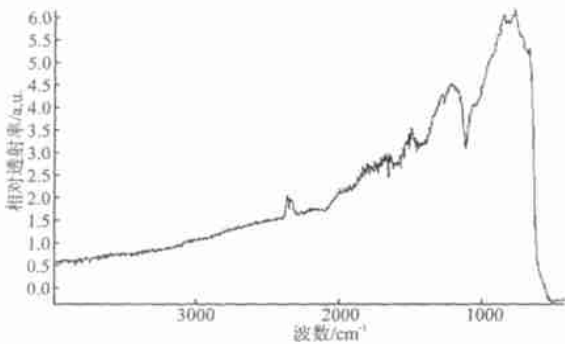


图 3 沉积在 Si 片上薄膜样品的傅氏红外光谱图

Fig 3 FTIR spectrum of DLC film deposited on silicon

2.4 薄膜的摩擦性能

对样品做摩擦磨损实验, 结果表明膜的结合力较好, 在 700 圈内摩擦系数保持稳定(低于 0.01)。图 4 给出了在栓-盘摩擦磨损试验机上测定的在不同转动速度下进行 DLC 膜与钢球对磨时摩擦系数随转动圈数变化的曲线。两曲线所代表样品的转动速度分别为 30 r/min 和 300 r/min , 样品的初始摩擦系数没有在图中表示出来, 因为这些结果是在极短的时间内(几毫秒)由悬臂梁上的应变片通过监测切向力而得到并通过程序计算出来的。所测得平均摩擦系数分别为 0.003 和 0.002。从图中可以看出, 摩擦系数随滑动速度的增大而略有降低。所测样品的摩擦系数低于先前一些相关文献的报道^[10]。

磨损实验后, 用 SEM 观测磨痕的形貌, 所得结果如图 5 所示。其中, 图(a)和图(b)分别为样品磨损前与磨损后的 SEM 相片, 从图中可看出: 磨损后, 在划道里面产生了凹槽和磨屑, 表明在滑动过程中

发生了剧烈的塑性变形。

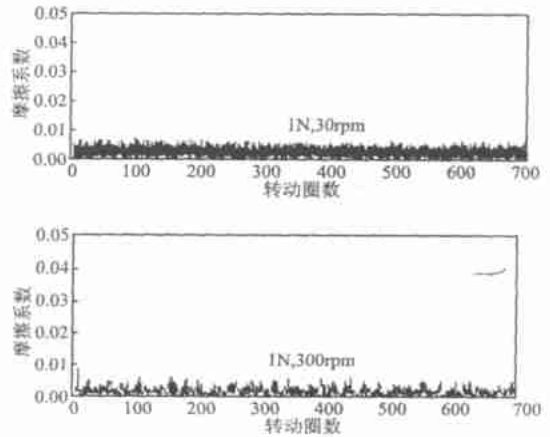


图 4 DLC 膜在不同滑动速度下与钢球对磨时摩擦系数随转动圈数的变化曲线

Fig 4 Variation of friction coefficient of DLC films sliding against steel balls as a function of the number of rotation cycles at different rotating velocities: (a) 30rpm; (b) 300rpm.

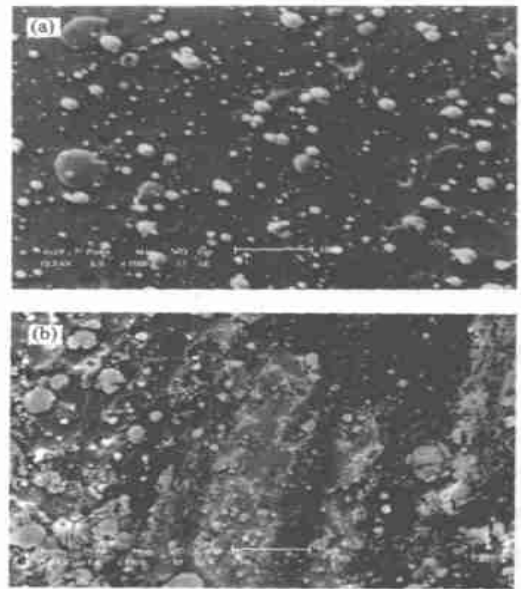


图 5 在 1Cr18Ni9Ti 上沉积的 DLC 膜与镀 DLC 膜的 TiC 球对磨实验前后表面形貌的 SEM 相片: (a) 试样磨损前; (b) 试样磨损后;

Fig 5 SEM images of the surface morphology of DLC films on 1Cr18Ni9Ti substrates provided with underlayers before and after sliding wear tests against TiC balls deposited with DLC film s: (a) DLC film before wear test; (b) DLC film after wear test

3 结论

用射频等离子体增强化学气相沉积 (RF-PECVD) 工艺在常温下实现了在不锈钢、硅片、玻璃等不同的衬底材料上制备类金刚石薄膜。薄膜表面

光滑致密,与衬底的结合力较高。激光 Raman 光谱分析表明,薄膜材料是典型的类金刚石结构。

利用摩擦磨损实验,研究了类金刚石膜的摩擦特性。通过优化工艺参数,薄膜的摩擦系数可低于 0.01,并可持续运转 700 圈而不被破坏。其最终失效形式主要是由于薄膜表面的塑性变形。

参考文献:

- [1] Grill A. [J]. Diamond Relat Mater. 1999, (8): 428
- [2] Lifshitz Y. [J]. Diamond Relat Mater. 1999, (8): 1659
- [3] Zhou X T, Lee S T, Bello L, et al [J]. Surf. Coat Technol 2000, (123): 273
- [4] 朱宏,柳襄怀,等 [J]. 金属学报, 1995, (31): 139
- [5] Karl Heinz Dittich, Daniel Oelsner [J]. Refractory Metals & Hard Materials, 2002, (20): 121-127.
- [6] Li K Y, Zhou Z F, et al [J]. Diamond Relat Mater. 2001, (10): 1855-1861
- [7] Wei Zhang [J]. Diamond and Related Materials, 2002, (11): 1837-1844
- [8] Staedler T. [J]. Surface Science, 2001, (482- 485): 1125-1129
- [9] Mallika K. [J]. Thin Solid Films 2001, (396): 145-165
- [10] Racine B, Benlahsen M, Zellama K, et al [J]. Diamond Relat Mater. 1999, (8): 567

北京北仪创新真空技术有限公司迁址启事

北京北仪创新真空技术有限公司(原北京仪器厂)成立于 1954 年 4 月。在建厂 50 周年之际,向一直以来给予北仪大力支持的老用户朋友们表示诚挚的谢意!

现北仪创新公司已迁新址,将以全新的形象面对各界朋友。

因搬迁给各界朋友带来的不便之处深表歉意!

公司新址:北京大兴工业开发区盛坊路仪表基地

邮 编:102600

联系电话:(010)60251397 65815028 65815727(传真)

网 址:<http://www.bjbyzk.com.cn>

市场销售地址:北京市建国门外郎家园 70 号(原厂址向西 50 米)

市场营销部及真空应用事业部、真空设备分公司、仪器仪表分公司各部门业务电话、传真不变,特此公告。

(北京北仪创新真空技术有限公司)



沈阳真空泵厂(有限公司)简介

沈阳真空泵厂(有限公司)始建于 1964 年,是伴随着我国原子能和航天工业的兴起发展起来的,做为高科技产品一直为航天航空工业电子能源工业服务,是生产真空泵系列的骨干企业,是生产真空获得设备和应用设备的定点厂,公司技术力量雄厚,产品性能稳定,设备精良,检测手段齐全,产品销往全国二十九个省市、自治区及海外一些国家和地区,广泛地应用于工业、农业、国防、教学、科研、医疗、民用等各行各业,在用户中具有良好的信誉。

沈阳真空泵厂(有限公司)主要生产 2X 型旋片泵、XZ 型直联旋片泵、水环式真空泵、滑阀式真空泵、罗茨真空泵、往复式真空泵及各种干式真空泵、镀膜机、真空冷冻干燥机、高真空电阻炉、K 型扩散泵系列及其它真空应用配套产品。最近我公司又与空军某部联合研制生产出了具有高科技含量的军工产品——歼 8 战斗机火攻系统组件及多种保障设备,多次获得我国空军进步奖,为我国的国防事业做出了贡献。

沈阳真空泵厂(有限公司)在激烈的市场竞争中,在强手如林的商海中,能够处于不败之地,靠的就是过硬的产品,公司以质量第一、用户至上为宗旨,在深入的改革中,不断进行自我调整,提高全员素质,强化企业管理,加速产品更新换代,以满足市场需求。

地址:沈阳市皇姑区崇山中路 42—8 号 电话:(024)86844844 传真:86274968 邮编:110031