

文章编号:1674-9669(2016)01-0041-07
DOI :10.13264/j.cnki.ysjskx.2016.01.009

直流反应磁控溅射沉积 a-C:H 薄膜的 微结构和摩擦磨损行为

刘龙, 周升国, 王跃臣, 刘正兵, 马利秋

(江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:采用直流的反应磁控溅射技术,以高纯石墨为溅射靶材和 CH₄ 为反应气体,调节 CH₄ 流量,在 p(100)单晶硅和不锈钢基底上成功制备出系列的含氢 a-C:H 薄膜.利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、原子力显微镜(AFM)、Raman 光谱、纳米压痕仪、CSM 划痕测试仪、摩擦磨损试验机等测试手段对所制备含氢 a-C:H 薄膜的微结构、力学性能和摩擦磨损行为进行系统表征.结果表明:随着 CH₄ 流量的增加,含氢 a-C:H 薄膜的致密度呈现出微弱的先增加后减小的趋势;薄膜的沉积速率随着 CH₄ 流量的增加逐渐增加,但增幅呈现出逐渐减小趋势;随着 CH₄ 流量的增加,薄膜中 sp³ 杂化键含量及其纳米硬度和杨氏模量也呈现出先增加后减小的规律;摩擦实验结果表明当 CH₄ 流量为 8 sccm,所制备的含氢 a-C:H 薄膜的摩擦学性能最佳,摩擦系数为 0.20,磨损率为 6.48×10⁻⁷ mm³/(N·m).

关键词:磁控溅射;a-C:H 薄膜;微结构;摩擦磨损

中图分类号:TH117.1;TG115.58 **文献标志码:**A

Microstructures and tribological properties of a-C:H film prepared by DC reactive magnetron sputtering

LIU Long, ZHOU Shengguo, WANG Yuechen, LIU Zhengbing, MA Liqiu

(School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: A series of a-C:H films were deposited on silicon p(100) wafer and stainless steel substrates by DC reactive magnetron sputtering using graphite targets in an argon and methane atmosphere with different methane flow rates. Microstructures, mechanical and tribological properties were characterized systemically by FESEM, AFM, Raman spectroscopy, nano-indentation, CSM scratch tester and tribo-tester. The results show that there is a light tendency of density of the a-C:H film with initial increase and then decrease with the increase of methane flow rate. The deposition rate of a-C:H film presents an increase with the increase of methane flow rate while the increase range is gradually reduced. Besides, the sp³ bond content, the nano-hardness and Young's modulus increase at the initial stage and then decrease with the increase of methane flow. Frictional and wear behaviors show that the a-C:H film deposited at the methane flow rate of 8 sccm is achieved low friction coefficient with 0.20 and high anti-wear with 6.48×10⁻⁷ mm³/(N·m).

Keywords: magnetron sputtering; a-C:H film; microstructure; friction and wear

类金刚石(Diamond-like Carbon, DLC)薄膜属于由金刚石结构的 sp³ 碳原子和石墨结构的 sp² 碳原子组成的非晶态结构.类金刚石碳基薄膜具有高硬度、

低摩擦系数、耐磨损、高热导率、低介电常数,在可见及红外波段具有良好的光学透性以及优异的化学惰性和生物相容性等,作为新型功能薄膜材料在机械、

收稿日期:2015-07-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51302116);中科院兰化所国家重点实验室开放基金项目(LSL-1203)

通信作者:周升国(1981-),男,副教授,从事低维材料结构及摩擦学性能的研究, E-mail: zhousg@jxust.edu.cn.

电子、光学、声学、计算机、航空航天和生物医学等领域具有广泛的应用前景^[1-6]。在不锈钢上镀制 DLC 防护薄膜能显著改善其表面性能。20 世纪 70 年代 Aisenberg 和 Chabot^[7]首次采用离子束沉积技术 (IBD) 在室温条件下制备 DLC 薄膜, 经过 30 多年的发展, 已经成功开发出了物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD) 以及液相法等许多制备 DLC 薄膜的新方法和新技术, 如: 等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)^[8]、磁控溅射法^[9]、磁过滤阴极弧技术 (FCVAD)^[10]、脉冲激光沉积 (PLD)^[11]、电化学法沉积^[12]等。其中磁控溅射技术是制备类金刚石膜的一大主流技术, 被誉为低温沉积最有效的方法, 具有重复性好、易于控制、沉积温度低、沉积的薄膜均匀、光滑等优点^[13]。然而, 沉积工艺的不同会对薄膜的结构和性能产生很大影响。本文采用直流的反应磁控溅射技术, 以高纯石墨为溅射靶材以及 CH₄ 为反应气体, 通过调整 CH₄ 流量, 在单晶硅 p(100) 和不锈钢基底上沉积系列的含氢 a-C:H 薄膜, 并系统研究和分析沉积参数 CH₄ 流量对所制备含氢 a-C:H 薄膜的结构、力学及摩擦磨损性能的影响。

1 实验

1.1 薄膜的制备

实验采用中科院沈阳科学仪器研制中心研制的 JGP-560B 型超高真空磁控溅射沉积系统沉积含氢 a-C:H 薄膜, 选用 p(100) 单晶硅和不锈钢为基片。在薄膜沉积之前, 先分别将基底用丙酮和乙醇超声清洗 20 min, 并用高纯 N₂ 气吹干后置于真空腔体中, 之后将真空腔体的气压预抽至 1.0×10^{-3} Pa。含氢 a-C:H 薄膜的制备过程主要包括沉积纯的 Cr 过渡层和沉积工作层 2 步。首先采用高纯 Cr(99.9%) 靶在衬底上沉积一层纯的 Cr 过渡层, 参数为: Ar 流量为 60 sccm, 沉积气压 3 Pa, 加热基底至 200 °C 并保温, 直流电源溅射功率 200 W, 沉积时间为 30 min; 之后关闭 Cr 靶直流电源和基底加热电源, 并开启高纯石墨(99.95%) 靶的直流电源制备含氢 a-C:H 薄膜, 参数为: Ar 流量为 30 sccm, 反应气体 CH₄ 流量调制范围 4~12 sccm。本文共在 5 种不同 CH₄ 流量的含氢 a-C:H 薄膜, 设定的 CH₄ 流量分别为: 4 sccm, 6 sccm, 8 sccm, 10 sccm 和 12 sccm, 薄膜沉积过程中的气压保持在 0.4 Pa, 石墨靶溅射功率为 200 W, 基底直流负偏压 -50 V, 沉积时间为 80 min。

1.2 薄膜的表征

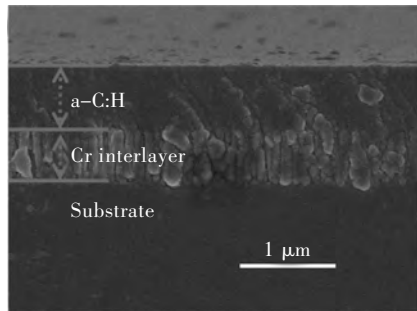
采用 FEI Quanta FEG250 型场发射扫描电子显

显微镜对含氢 a-C:H 薄膜的断面形貌进行扫描表征。用 CSPM5500 型原子力显微镜 (AFM) 对薄膜样品的表面形貌和粗糙度进行测量。采用 Renishaw inVia Reflex 型 Raman 光谱仪对样品进行拉曼光谱分析, 激光器波长为 532 nm。利用 MTS-Nano G200 纳米压入测试平台, 以连续刚度法测定薄膜的硬度与杨氏模量。薄膜的膜基结合力由 CSM Revetest 测试仪测得, 以加载速率为 20 N/min, 在滑移过程中逐渐增加载荷至 30 N 终止, 划行长度为 3 mm。摩擦磨损测试采用 HSR-2M 高速往复摩擦磨损试验机, 磨球为直径 5 mm 的 Si₃N₄ 磨球, 摩擦频率为 300 t/min, 磨痕长度 5 mm, 摩擦时间为 30 min, 载荷为 50 g。利用 Alpha-Step ZQ 表面轮廓仪对薄膜的磨痕轮廓进行测定, 并计算薄膜磨损率。

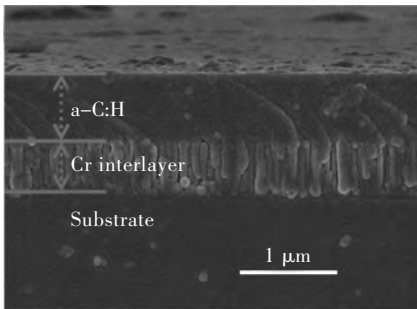
2 结果与讨论

2.1 薄膜的形貌与结构

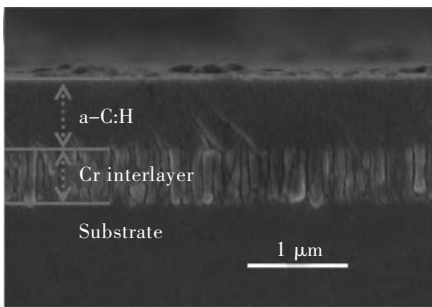
图 1 所示为不同 CH₄ 流量下在单晶硅上沉积的含氢 a-C:H 薄膜的断面形貌, 由图 1 可知: 过渡层 Cr 层为清晰可见的柱状晶组织, 与基底和薄膜结合有明显的界面, 不同 CH₄ 流量下沉积的薄膜比较均匀致密, 与过渡层 Cr 层结合良好, 且随着 CH₄ 流量的增加, 含氢 a-C:H 薄膜的致密度先增加后减小趋势, 但变化程度不是特别的明显。此外, 通过薄膜断面形貌图分析可得出薄膜沉积速率, 随着 CH₄ 流量的变化薄膜的沉积速率依次为: 7.62 nm/min (4 sccm)、8.25 nm/min (6 sccm)、8.6 nm/min (8 sccm)、8.87 nm/min (10 sccm) 和 9.07 nm/min (12 sccm)。由此可知, 随着 CH₄ 流量的增大, 薄膜的沉积速率逐渐增大, 在 CH₄ 流量较低时, 随着 CH₄ 流量的增大, 沉积速率明显提高; 但是随着 CH₄ 流量的增大, 沉积速率的增长幅度逐渐减小。在 CH₄ 流量较小时, 沉积速率随着 CH₄ 流量增加而大幅增加的原因是, CH₄ 流量较小时分子流速较慢, 能被充分电离和分解, 并且随着工作气体中 CH₄ 流量的增大, CH₄ 分子的流速增大, 真空腔体中 CH₄ 分子数量增多, Ar 离子与 CH₄ 分子的碰撞增多, CH₄ 分子的电离和分解增多, 产生的等离子体中的含碳功能团的数量也逐渐增大, 等离子体中的含碳功能团参与薄膜沉积, 所以类金刚石薄膜的沉积速率明显增加; 但是, 如果 CH₄ 的流量过大, 由于 CH₄ 流速过快, 部分 CH₄ 分子来不及电离和分解和含碳功能团来不及沉积成膜就会被抽离真空腔, 因此虽然 CH₄ 流量加大, 沉积速率会有所提高, 但是沉积速率的增长幅度不是特别的明显^[14]。



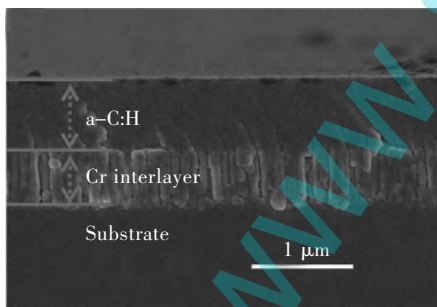
(a) 4 sccm



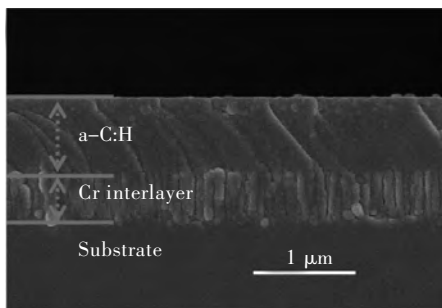
(b) 6 sccm



(c) 8 sccm



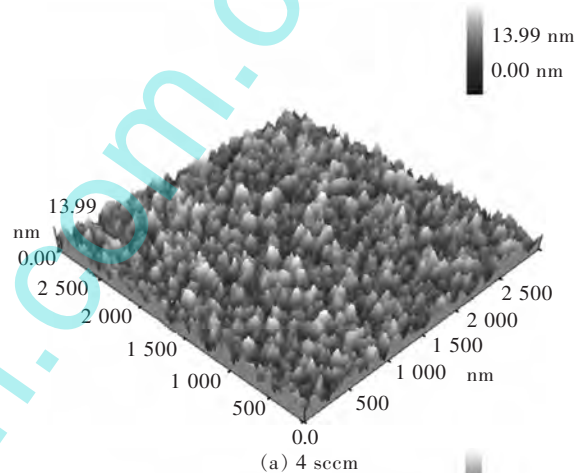
(d) 10 sccm



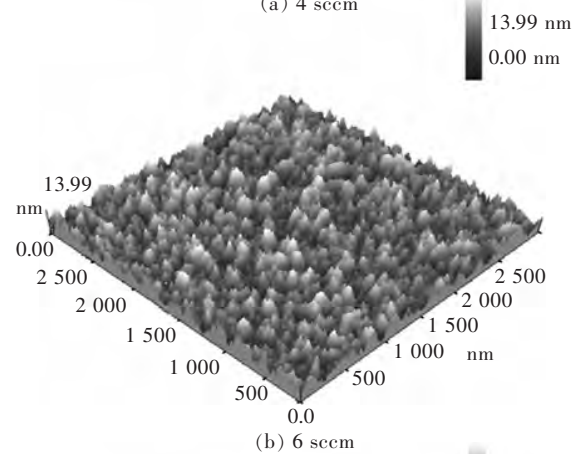
(e) 12 sccm

图 1 不同 CH₄ 流量下沉积含氢 a-C:H 薄膜的截面电镜照片
Fig. 1 Cross section of a-C:H films deposited at different methane flow rates

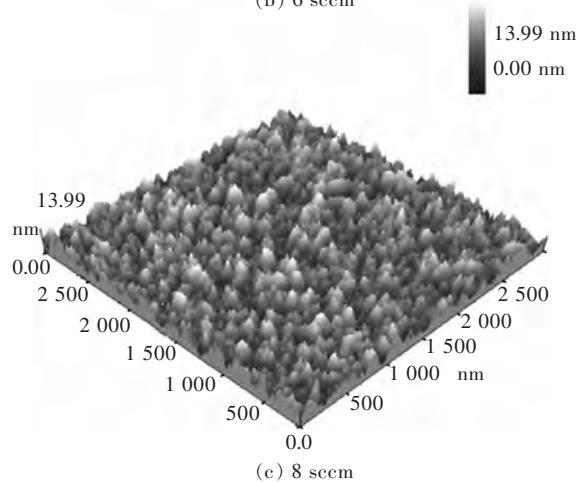
图 2 给出了不同 CH₄ 流量下的含氢 a-C:H 薄膜的 AFM 形貌,由图 2 可见含氢 a-C:H 薄膜表面呈现出较明显的微凸体特征,尺寸约为 100~200 nm. 由原子力显微镜 (AFM) 的表征结果分析可得出不同 CH₄ 流量下的含氢 a-C:H 薄膜的表面均方根粗糙度: 2.2 nm (4 sccm)、2.35 nm (6 sccm)、2.37 nm (8 sccm)、2.43 nm (10 sccm)和 2.49 nm (12 sccm),由此可知:用磁控溅射法制备的系列含氢 a-C:H 薄膜都具有较低的表面粗糙度. 随着 CH₄ 气体流量的增大,含氢 a-C:H 薄膜的表面均方根粗糙度值仅略有升高,说明 CH₄ 气体流量的变化对薄膜的表面粗糙度影响不大.



(a) 4 sccm



(b) 6 sccm



(c) 8 sccm

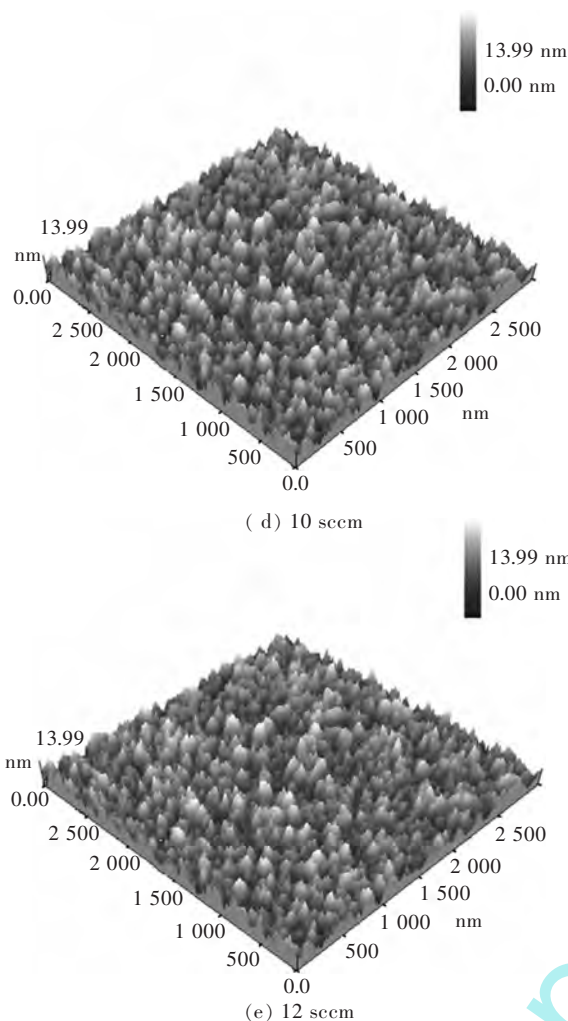


图2 不同 CH_4 流量下沉积含氢 a-C:H 薄膜的 AFM 照片
Fig. 2 AFM images of a-C:H films deposited at different methane flow rates

图3所示为不同 CH_4 流量下沉积的含氢 a-C:H 薄膜的 Raman 光谱图. 对 Raman 光谱进行高斯拟合, 可以得出不同 CH_4 流量下含氢 a-C:H 薄膜 Raman 光谱的 I_D/I_G 值分别为: 0.77 (4 sccm)、0.72 (6 sccm)、0.69 (8 sccm)、0.60 (10 sccm) 和 0.67 (12 sccm). 随 CH_4 流量的增加, 含氢 a-C:H 薄膜 Raman 光谱的 I_D/I_G 值先减小后增加, 在 10 sccm 达到最小值 0.60, 表明含氢 a-C:H 薄膜中的 sp^3 杂化碳含量随 CH_4 流量的增加而先增加后减小, 在 10 sccm 达到最大值. 产生这种变化是由于 CH_4 流量的不同, 导致真空腔体内的等离子体密度的变化, 并由此引起等离子体在基片表面沉积过程的变化. 相同的气压下, CH_4 流量较低时, 随着 CH_4 流量的增大, CH_4 电离和分解的比较充分, 产生的氢离子和含氢离子团增多, 含氢 a-C:H 薄膜的氢含量提高, 对于含氢 a-C:H 薄膜, 一般认为氢原子的存在会促进 sp^3 杂化键的形成, 一方面它会刻蚀掉薄膜中已形成的 sp^2 杂化键, 另一方面, 在完全抑制无规则网络结构中, 氢原子能起到终止碳原子

最外端的悬挂键的作用, 从而阻止碳原子 sp^2 杂化键的形成^[15]. 所以, 低 CH_4 流量时, 随着 CH_4 流量的增大, 薄膜中的 sp^3 杂化键提高, I_D/I_G 值减小; CH_4 流量较高时, CH_4 分子流速很快, 部分 CH_4 分子来不及充分电离和分解就被抽离真空腔, 产生的氢会相对减少, 薄膜中 sp^3 杂化键也会相应的降低, I_D/I_G 值增大.

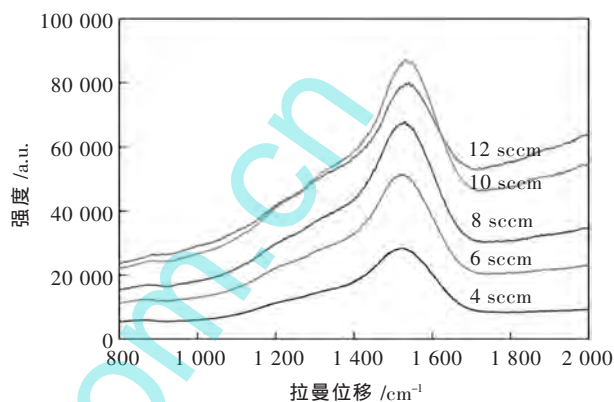


图3 不同 CH_4 流量下沉积薄膜的 Raman 光谱图
Fig. 3 Raman spectra of films deposited at different methane flow rates

2.2 薄膜的力学性能

对不同 CH_4 流量下在单晶硅基体上制备的含氢 a-C:H 薄膜硬度进行测量. 不同 CH_4 流量下制备的含氢 a-C:H 薄膜的纳米硬度和杨氏模量随 CH_4 流量的变化如图4所示. 从图4中可以看出, 在 CH_4 流量从 4 sccm 变化到 12 sccm 的过程中纳米硬度和杨氏模量在 10 sccm 时达到最大值, 分别是 8.14 GPa 和 92.94 GPa. 四面体 sp^3 杂化碳结构之间以强键共价键交联在一起, 使非晶薄膜基质表现出非常高的硬度, 而 sp^2 杂化键结构中由于存在键强较弱的 π 键而导致非晶碳膜基质的硬度降低^[16], sp^3 杂化键含量对

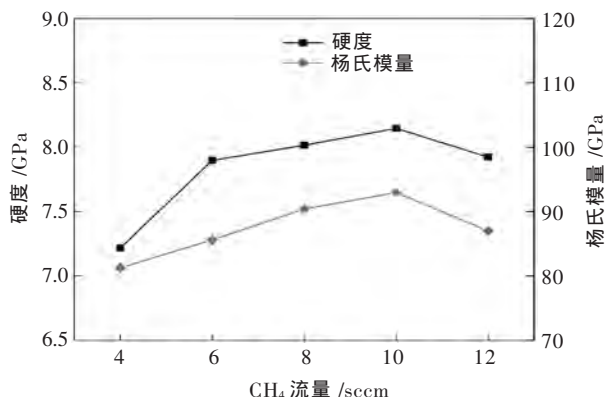


图4 不同 CH_4 流量下沉积薄膜的硬度和杨氏模量的变化曲线
Fig. 4 Hardness and Young's modulus of films deposited at different methane flow rates

含氢 a-C:H 薄膜的硬度和杨氏模量有着决定性的影响. 普遍认为, 类金刚石薄膜的力学性能取决于薄膜内部 sp^3/sp^2 杂化态的比例, sp^3 杂化键在薄膜中所占的比例越大, 薄膜的性能就越接近金刚石^[18]. 可以得出薄膜的硬度和杨氏模量的变化趋势与前面 Raman 光谱所分析的 sp^3 杂化键含量的变化趋势相一致.

薄膜结合力测试时, 将薄膜破裂时监测到的声发射信号定义为薄膜结合力的临界载荷 L_c , 随着 CH_4 流量的升高, 临界载荷 L_c 依次为: 10.2 N (4 sccm)、16.5 N (6 sccm)、20.2 N (8 sccm)、17.4 N (10 sccm) 和 13.9 N (12 sccm). 图 5 为不同 CH_4 流量下制备的薄膜的划痕形貌图. 由图 5 可知, CH_4 流量为 4 sccm 时, 薄膜在加载初期就出现脱落, 结合力差; 随着 CH_4 流量的增大逐渐改善, 当 CH_4 流量为 8 sccm 时, 涂层

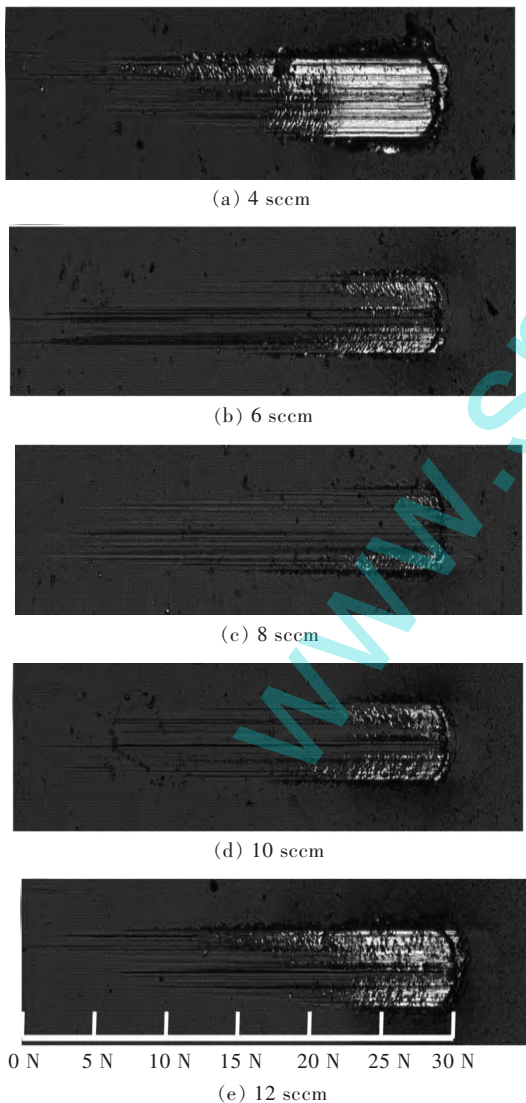


图 5 不同 CH_4 流量下沉积薄膜的划痕形貌图
Fig. 5 Scratching images of films deposited at different methane flow rates

基本没有脱落, 结合力最好; 继续增大 CH_4 流量, 结合状况开始变差. 当靶溅射功率和偏压相同的情况下, 可以认为等离子体的能量是相同的; 较低 CH_4 流量下, 随着 CH_4 流量的增大, 等离子体数量增大, 等离子体与沉积表层碰撞几率增大, 沉积表面活性加大, 有利于薄膜与过渡层界面的结合, 薄膜的结合力会得到改善. 但是, 薄膜在生长过程中无法避免内应力的产生, 由图 1 的断面分析和图 3 的 Raman 光谱分析可知, 随着 CH_4 流量的增大, 薄膜厚度和薄膜中的 sp^3 含量会增大, 薄膜内应力增大^[18-19], 所以薄膜结合力在适中的 CH_4 流量 8 sccm 时表现最优, 但 CH_4 流量增大结合力会逐渐下降. 此外, CH_4 流量条件下, 由于石墨靶材表面出现明显的附着物, 影响制备条件的稳定性也是降低含氢 a-C:H 薄膜质量的重要原因.

2.3 薄膜的摩擦学性能

图 6 为不同 CH_4 流量下在不锈钢基底上沉积的含氢 a-C:H 薄膜的摩擦系数随实验时间的变化曲线, 摩擦开始时摩擦系数较高, 不过经过较短的磨合期后会迅速的降低, 之后摩擦曲线保持较稳定状态. 同时, 可以看出在不同 CH_4 流量下制备含氢 a-C:H 薄膜的摩擦系数随时间变化曲线存在明显差别: 反应 CH_4 气体流量为 4 sccm 时所制备含氢 a-C:H 薄膜在摩擦实验过程中会被迅速磨破, 同时对于 CH_4 气体流量为 6 sccm、10 sccm 和 12 sccm 时所制备薄膜的摩擦系数较大, 且其摩擦系数会随着时间的增加而逐渐升高; 但是, 当 CH_4 气体流量为 8 sccm 时, 含氢 a-C:H 薄膜的摩擦系数表现出最低为 0.20, 且可看出整体的摩擦系数曲线较稳定.

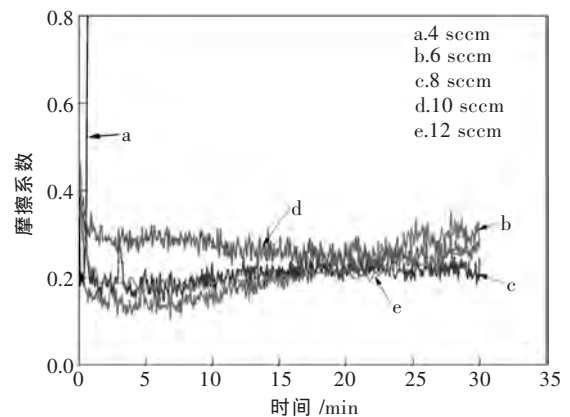


图 6 不同 CH_4 流量沉积薄膜的摩擦系数
Fig. 6 Friction coefficient of films deposited at different methane flow rates

此外, 对系列含氢 a-C:H 薄膜摩擦测试后的磨痕和对偶球磨斑进行观察. 由图 7 可以看出 CH_4 流量为 4 sccm 时的磨斑周围出现大量磨屑, 薄膜被磨穿,

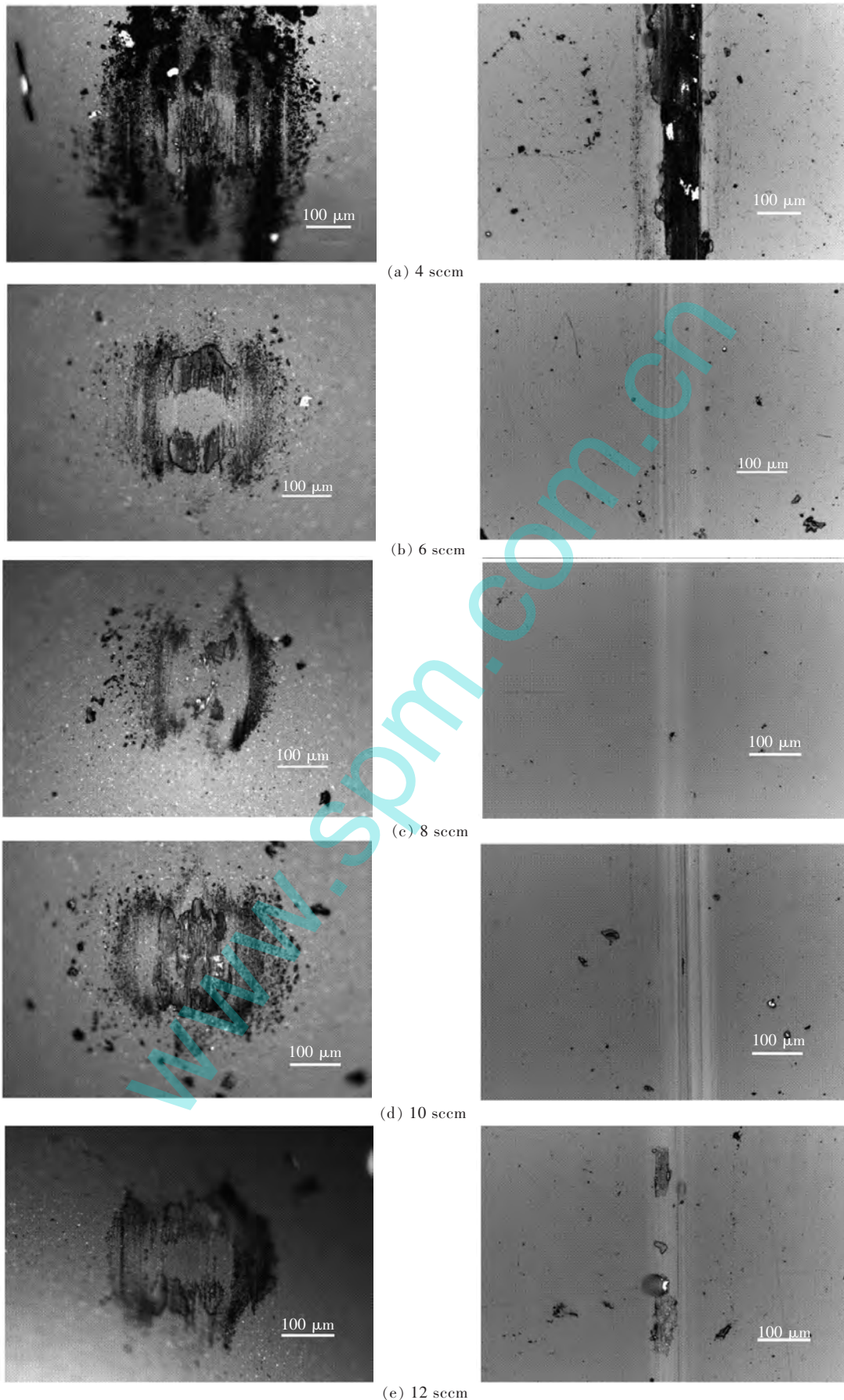


图7 不同 CH_4 流量沉积薄膜在大气环境下的磨斑和磨痕形貌的光学显微镜图

Fig. 7 Optical worn morphologies of ball and carbon film in air friction tests with films deposited at different methane flow rates

说明其耐磨性较差;随着 CH₄ 流量的增加,磨斑周围磨屑明显减少,在 CH₄ 流量为 8 sccm 时磨屑很少,且在磨斑上有明显的摩擦转移膜生成,磨痕较浅,耐性最好.同时通过表面轮廓仪对系列含氢 a-C:H 薄膜的磨痕轮廓进行测定,从而计算出薄膜磨损率,结果表明 CH₄ 流量为 8 sccm 时含氢 a-C:H 薄膜的磨损率最低,约为 $6.48 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$. 在 CH₄ 流量 8 sccm 条件下,制备的含氢薄膜具有最佳的摩擦学性能,应归因于该薄膜同时具有较高的纳米硬度以及最好的膜基结合力的力学性能特征.

3 结论

1) 随 CH₄ 流量的增大,含氢 a-C:H 薄膜的沉积速率逐渐增加,表面粗糙度仅略有升高,薄膜中 sp³ 杂化键含量则表现为先增大后减小趋势,CH₄ 流量为 10 sccm 时有最高的 sp³ 杂化键含量;

2) 随 CH₄ 流量的增大,含氢 a-C:H 薄膜的纳米硬度和杨氏模量先增大后减小,CH₄ 流量为 10 sccm 时达到最佳值,但膜基结合力在 CH₄ 流量 8 sccm 时为最优;

3) CH₄ 流量对含氢 a-C:H 薄膜的耐磨损性能具有明显的影响,CH₄ 流量过大或过小制备出的含氢 a-C:H 薄膜摩擦磨损性能均不佳,CH₄ 流量为 8 sccm 时薄膜表现出最佳的摩擦学性能,摩擦系数为 0.20,磨损率仅为 $6.48 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$.

参考文献:

[1] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science & Engineering R Reports, 2002, 37(7A):129 - 281.
[2] 李敬财,何玉定,胡社军,等.类金刚石薄膜的应用[J].新材料产业, 2004(3):39-42.
[3] LETTINGTON A H. Applications of diamond-like carbon thin

films[J].Carbon, 1998, 36(5): 555-560.

- [4] 程勇,王会升,郭延龙,等.飞秒激光沉积红外窗口类金刚石增透保护膜[J].红外与激光工程,2012,40(12):2406-2407.
[5] DONNET C,ERDEMIR A. Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications[M]. Boston: Springer Science and Business Media Llc, 2008.
[6] 马国佳,邓新绿.类金刚石膜的应用及制备[J].真空, 2002(5):27-31.
[7] AISENBERG S,CHABOT R. Ion beam deposition of thin Films of diamondlike carbon[J]. Journal of Applied Physics, 1971, 42(7):2953-2958.
[8] 吴金龙,周晖,郑军,等. H₂/CH₄ 流量比对含氢 DLC 薄膜结构及摩擦学性能的影响[J].中国表面工程, 2015, 28(1):42-48.
[9] OLIVEIRA, HOSHIDA R M, UEDA L, et al. Influence of high frequency and moderate energy pulses on DLC deposition onto metallic substrates by magnetron sputtering technique[J]. Brazilian Journal of Physics, 2009, 39(2): 331-336.
[10] BOOTKUL D, INTARASIRI S, ARAMWIT C, et al. Formation of thin DLC films on SiO₂ /Si substrate using FCVAD technique[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2013, 307 (7): 147-153.
[11] KUMAR I, KHARE A. Raman spectra of PLD deposited DLC thin films on Si substrate[J]. Aip Conference Proceedings,2014, 1591 (1): 1018-1020.
[12] 何洋洋,张贵锋,侯晓东,等.电化学沉积类金刚石薄膜阳极材料影响研究[J].材料导报:纳米与新材料专辑, 2014(1):236-239.
[13] 王俊,郝赛.磁控溅射技术的原理与发展[J].科技创新与应用, 2015 (2):35-35.
[14] 黄星烨,孙瑶,张保军,等.甲烷流量对类金刚石薄膜氢含量和性能的影响[J].武汉理工大学学报,2013,35(5):8-12.
[15] 王光祖.类金刚石 DLC 涂层[J].工业金刚石, 2010(1):35-39.
[16] BEEMAN D, SILVERMAN J, LYNDY R, et al. Modeling studies of amorphous carbon[J]. Physical Review B, 1984, 30(2): 870-875.
[17] 刘海增,代海洋,陈镇平,等.甲烷压强对类金刚石薄膜结构与性能的影响[J].兵器材料科学与工程, 2014(3):55-59.
[18] 谷坤明,吕乐阳,毛斐,等.厚度对 DLC 薄膜内应力的影响研究[J].功能材料,2011,42(增刊 1):102-105.
[19] 周升国,王立平,薛群基.磁控溅射 Al 靶功率对类金刚石薄膜结构和摩擦学性能的影响[J].摩擦学学报,2011,31(3):304-310.