Vol. 16, No. 3 Sept. 2 0 0 6

文章编号:1003-7837(2006)03-0184-04

掺钨类金刚石膜的制备与性能研究

侯惠君,李洪武,林松盛,朱霞高,林凯生,代明江

(广州有色金属研究院,广东 广州 510651)

摘 要:采用无灯丝长条离子源结合非平衡磁控溅射的方法,在不同基体上制备了面积较大、光滑、均匀的掺钨类金刚石(W-DLC)膜层,用 SEM、Raman、XPS、XRD、硬度计、划痕仪、摩擦磨损试验机等手段分析和研究了膜层的形貌、结构及部分性能.结果表明:膜/基硬度高,W-DLC/Si为 Hv_{0.025 15} = 3577;膜/基结合力在 45~75N 之间;摩擦系数小,抗磨损性能良好.

关键词:掺钨类金刚石膜;无灯丝离子源;非平衡磁控溅射 中图分类号:O484.1 文献标识码;A

类金刚石(DLC)膜有许多与金刚石膜相似或相 近的优良性能,如硬度和弹性模量高、摩擦系数小、 生物相溶性好、声学性能及电学性能良好等.在诸多 工业领域中有极大的应用前景,如用于工模具的耐 磨层及低摩擦涂层、扬声器振膜涂层、生物涂层、光 学保护涂层、场发射器涂层及装饰涂层等.

制备 DLC 膜的方法很多,如离子束辅助沉积、 磁控溅射、真空阴极电弧沉积^[1]、等离子体增强化学 气相沉积^[2] 及离子注入等.方法不同,制备的 DLC 膜的成分、结构和性能有很大的差别.由于 DLC 膜 的热稳定性较差,与基体的结合强度较低,所以人们 研究在 DLC 膜中掺入 Si,SiO₂,N,B 和金属等元素 的方法及其膜性能.研究结果表明,掺杂元素可改善 DLC 膜的热稳定性、导热性、耐磨性及光学性能等.

本文采用无灯丝长条离子源结合非平衡磁控溅 射的方法,在 D650mm×h600mm 范围内沉积出面 积大、均匀、质量高的掺钨类金刚石膜.

1 试验方法

试验中采用的无灯丝长条离子源结合非平衡磁

收稿日期:2006-07-13

作者简介:侯惠君(1962一),女,广东梅县人,高级工程师,学士.

控溅射装置的结构,如图 1 所示. 该装置有 4 个磁控 溅射靶(720mm×120mm)和 2 个无灯丝长条离子 源(720mm). 试验中所用的气体为高纯氩 (99.99%)及高纯甲烷(99.99%). 基体为单晶硅片、 不锈钢片、钛合金片、Cr12 钢件和铝合金件等. 分别 用金属清洁液及无水乙醇超声波清洗基体,将基体 烘干后放进真空室,然后抽真空至 5×10⁻³ Pa,再充 氩气至 5×10⁻¹ Pa. 沉积薄膜之前用离子源结合偏 压溅射清洗试样表面. 沉积时真空度为 3×10⁻¹ Pa, 沉积温度为 200℃.



图 1 PVD 设备截面示意图 Fig. 1 Schematic diagram of PVD

采用 RM2000 型 Raman 光谱仪和 VG ESCAL

ABMK II 多功能电子能谱仪(XPS)进行膜层结构分析.用 Philips X'Pert MPGD 型小角度 X 射线衍射仪(XRD)分析掺钨 DLC 膜层的晶体结构.用 JSM5910型扫描电镜观察膜层的表面形貌.用 HXD-1000型显微硬度计测量膜基硬度.用 WS-97 涂层附着力划痕试验机测量膜/基结合强度.用 Optimal-SRV 型高温摩擦磨损试验机测试 DLC 膜层

2 试验结果与讨论

2.1 膜层的表面形貌

的摩擦磨损性能.

图 2 是用两种方法制备的 DLC 膜的 SEM 照 片.由图 2 可知,用无灯丝离子源结合非平衡磁控溅 射制备的 DLC 膜(图 2a),膜层表面致密均匀、光洁 (无大颗粒);用阴极电弧沉积制备的 DLC 膜(图 2b),颗粒较多.



图 2 掺钨 DLC 膜(a)与电弧 DLC 膜(b)的 SEM 照片,1000× Fig. 2 SEM of DLC films doped with W(a) and deposited by VAC(b)

2.2 膜层的结构分析

2.2.1 Raman 谱分析





的 Raman 散射谱表明, DLC 膜的 Raman 散射峰位 由石墨峰位向低波数方向移动. 一般会在 1500~ 1580cm⁻¹及 1300~1400cm⁻¹范围内观察到两个宽 峰:通常 1300~1400cm⁻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. 无掺杂的 DLC 膜与掺钨 DLC 膜的 Raman 光谱如图 3 和图 4 所示.





由图 3 和图 4 可知,无掺杂及掺钨的 DLC 膜均 具有 相 似 的 Raman 谱 形: 主 峰 位 置 均 位 于 1560 cm⁻¹ 附近,肩峰(1300~1400 cm⁻¹)形状明显. 这明确显示出了 sp^3 键的结构特征.无掺杂 DLC 的 肩峰更宽一些,说明无掺杂 DLC 膜比掺钨 DLC 膜 有更多的 sp^3 键.

图 4 中 a,b,c 三条曲线分别表示不同掺钨量的 DLC 的 Raman 谱图. 从 a 到 c 随着掺钨量的减少, 其 D 峰强度与 G 峰强度的比值(I_D/I_G)由 2.26 上升 到 2.68.说明随着掺钨量的减少,膜中 sp^3 碳键的份 额略有增加.

2.2.2 X射线光电子能谱(XPS)分析

图 5 和图 6 均为掺钨 DLC 膜层的 XPS 谱. 由 图 5 可知,膜层表面中除了碳之外,还存在着钨(W 原子 分数为 7.0%); 膜层 W4f 的峰位值为 31.9eV,大于纯钨的 4f 峰值 31.4eV,小于 WO₂ 的 4f 峰值 32.8eV,而一般 WC 的 4f 峰值为 31.5~ 32.2eV.由此,可以判断膜层中存在一定量的 WC 晶粒.另外,还发现膜中有少量的氧及氮,估计是由 表面吸附污染所致.



Fig. 6 Binding energy of C1s in DLC films doped with W

膜层的 C1s 结合能为 284.799eV(图 6),明显 高于石墨的 C1s 结合能 284.3eV 和 WC 的 C1s 结 合能 282.8eV. 膜层中的 C1s 向高结合能化学位移, 说明膜层中碳的键合状态存在着 sp^2 及 sp^3 结构. 由于膜中 WC 相的存在,与石墨的 C1s 相比,膜层中 的 C1s 向高结合能化学位移 0.499eV.如果没有 WC 相的影响,膜中 C-C 的结合能化学位移会更大. 2.2.3 X 射线衍射(XRD)分析

掺钨 DLC 膜层晶体结构的 X 射线衍射分析, 如图 7 所示. 样品分别在 WC(001),WC(100),W₂C (110),W₂C(200)等明显地出现了很宽的衍射峰,表 明膜层主要是非晶结构. 掺入的少量 W 与 C 结合的 相结构比较多,出现了 WC 和 W₂C 等多相叠加及晶 粒细小的结果. 在 2 θ = 36. 0677°的(001)衍射峰,根 据谢乐(Sherrer)公式:

晶粒尺寸=0.9 λ /Bcosθ (1) (式中: λ 为 X 射线波长, λ =0.154056nm;B 为衍射 峰半峰宽, B=4.86°), 可计算出(111)面薄膜生长的晶粒尺寸为2.39nm.由于计算时忽略了内应力及 多相叠加的影响, 所以晶粒的实际尺寸应该比计算 值大.



图 7 掺钨 DLC 膜的 X 射线衍射图谱 Fig. 7 XRD of DLC films doped with W

2.3 膜层的性能

2.3.1 掺钨 DLC 膜的硬度

掺钨类金刚石 膜/硬质合金的显微硬度为 $H_{v_{0.02515}} = 2836.$ 如果在硬基体上,可得到更高的 膜/基硬度,如掺钨类金刚石膜/Si 的显微硬度为 $H_{v_{0.02515}} = 3577.$ 这是由于掺钨 DLC 膜中 WC 和 W_2 C等相互相叠加,且晶粒细小的原因.

2.3.2 掺钨 DLC 膜的结合强度

图 8 为掺钨 DLC 膜的划痕声发射曲线,图 9 为 其划痕形貌. 当载荷小于 45N 时,划痕边缘没有崩 膜,表现为划痕边缘无锯齿. 当载荷大于 45N 时,膜 层开始崩落. 至载荷为 75N 时,出现膜层脱落,裸露 出基体. 膜/基结合力在 45~75N 之间,说明结合强 度较高,达到了一般 PVD 法制备 TiN 涂层的结合 强度.



Fig. 8 Scratch test of DLC films doped with W



图 9 掺钨 DLC 膜划痕形貌

Fig. 9 The scratch morphology of DLC films doped with W







掺钛与掺钨 DLC 膜的摩擦系数较小,且基本相 同,为0.13~0.15.图 10 为未镀 DLC 膜、掺钛 DLC 膜及掺钨 DLC 膜试样在不同载荷和时间下的平均 磨损速率柱状图.由图 10 可知,掺钨 DLC 膜的磨损 速率最小,具有良好的抗磨损性能.这是因为掺钨 DLC 膜中有 WC 和 W₂C 等相,硬度明显增大,使整 体承载能力增强.在受到摩擦磨损的情况下,掺钨 DLC 膜表面磨损深度较小,可对基体起到有效的保 护作用.因此,适合于易磨损器件的表面改性.

3 结 论

用无灯丝离子源结合非平衡磁控溅射技术制备 的掺钨 DLC 膜,其表面细腻、光滑、光洁,且硬度高、 摩擦系数小及抗磨损性能良好,结合力在 45~75N 之间,适合于易磨损器件的表面改性.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] HOU Huijun, ZHU Xiagao, LIN Songsheng, et al. Effect of Magnetic Field on the Deposition of Transparent Diamond-Like Carbon (DLC) Films by RF-PCVD [J]. Materials protection, 2004,37(9 supplment);100.

Study on the properties of diamond-like carbon films doped with W deposited by ion technology

HOU Hui-jun, LI Hong-wu, LIN Song-sheng, ZHU Xia-gao, LIN Kai-sheng, DAI Ming-jiang (Guangzhou Research Institute of non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Diamond-like carbon films (W-DLC) doped with W was synthesized successfully by a combinative non-filament ion beam source and unbalanced magnetron sputtering deposition technology. SEM, Raman, XPS, XRD, microhardness-tester, friction and wear tester and Scratching Tester have been used to investigate the performance of the films. The results show that the W-DLC films have superior performance such as high hardness ($Hv_{0.025 15} = 3577$), high adherence (45-75N), low friction coefficient and superior wear-resistance.

Keywords: W-DLC; non-filament ion beam source; unbalanced magnetron sputtering