

文章编号:1673-9981(2019)01-0053-04

掺钨类金刚石薄膜制备工艺参数的正交分析研究*

张程¹, 李福球¹, 谢思中², 林凯生¹, 朱晖朝¹, 张忠诚¹

1. 广东省新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650; 2. 湖南南方通用航空发动机有限公司, 湖南 株洲 412000



摘要:采用离子源技术制备掺钨类金刚石薄膜(W-DLC),为系统地探究各工艺参数对薄膜硬度的影响,设计了L9(3⁴)正交试验方案,同时结合正交分析效应曲线分别研究了C₂H₂流量、离子源电流、基体负偏压、钨靶电流对薄膜硬度的影响.结果表明:基体负偏压对薄膜硬度影响最大,其次为C₂H₂流量和离子源电流,钨靶电流的影响最小;薄膜硬度随C₂H₂流量的增大整体呈上升趋势,随离子源电流及偏压的增加而增加,随钨靶电流的增加而减小;工艺参数组合优选为C₂H₂流量100 mL/min,离子源电流8 A,负偏压100 V,钨靶电流4 A.该研究为后续进一步优化工艺,制备高

性能类金刚石薄膜提供了重要的理论依据.

关键词:正交分析;类金刚石;薄膜;硬度

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

类金刚石薄膜(DLC)主要是由碳原子sp³杂化键结构和sp²杂化键结构相互交错的三维网络构成,其具有硬度高、摩擦系数低、耐磨损等优异性能,在装备机械、汽车、航空航天等领域中有广阔应用前景,一直以来都是国内外研究的热点.然而,薄膜沉积后的高内应力始终影响着薄膜的发展,为降低薄膜内应力,通过掺入金属或非金属元素(W, Ti及Si等)来降低薄膜内应力,改善薄膜韧性.金刚石复合薄膜掺杂金属主要为纳米结构的纳米晶、金属碳化物等,它们非均匀地嵌埋在连续的非晶碳基网络结构中,从而形成典型的纳米晶/非晶复合结构,通过纳米晶/非晶复合结构来提升薄膜的综合性能^[1-2].

在制备掺钨类金刚石(W-DLC)薄膜时,工艺参数如基体负偏压、钨靶电流、沉积温度、气体流量和配比、离子源电流等对薄膜的性能如硬度、结合力及摩擦学性能的影响不同.如何快速合理的设计实验,找出影响薄膜硬度的关键因素,并对关键因素进行调控,对获得性能优异的一类金刚石薄膜尤为重要.正

交实验法是一种高效、快速、经济的方法,其特点在于从数理统计原理出发,在全面试验中选取具有代表性的点进行试验,从而缩小试验参数的范围.本研究以乙炔流量、离子源电流、基体负偏压和钨靶电流四个因素设计正交试验,结合正交分析效应曲线图研究不同水平下薄膜硬度的变化规律,为后续进一步优化工艺制备高性能类金刚石薄膜提供重要的理论依据.

1 试验部分

试验的基体材料为Co含量6%的YG6硬质合金,采用离子源技术制备掺钨类金刚石薄膜(W-DLC).

首先对基体进行清洗烘干,在进炉镀膜之前用丙酮擦拭后再进行装挂.镀膜前将炉腔真空抽至 2.5×10^{-2} Pa,通入氩气与氢气的混合气体至气压为2.3 Pa,用离子源结合高偏压对样品表面进行刻蚀

收稿日期:2018-12-13

* 基金项目:广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金项目(2018GDASCX-0402)

作者简介:张程(1990-),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事真空镀膜方面的研究.

清洗 35 min,刻蚀完后关闭氢气进气阀门,再开启电弧 Cr 靶加上高偏压对基体进行刻蚀 6 min,随后沉积 Cr 打底层 15 min. 然后开启离子源,通入氮气、氩气沉积 CrN 层 35 min,再同时通入氮气、乙炔来沉积 CrCN 层 10 min. 最后开启磁控钨靶,在试验设定的乙炔气体流量、离子源电流、基体负偏压、钨靶电流参数水平范围内,沉积掺钨类金刚石薄膜(W-DLC). 表 1 为沉积 W-DLC 薄膜的各工艺参数的正交试验因素水平表.

表 1 因素水平表
Table 1 Factors and levels

水平	因素			
	乙炔流量 /(mL·min ⁻¹)	离子源电流 /A	负偏压 /V	钨靶电流 /A
	A	B	C	D
1	60	4	50	4
2	80	6	100	6
3	100	8	200	8

表 2 薄膜硬度正交试验结果

Table 2 Theorthogonal analysis of film hardness

编号	因素				硬度值(Hv _{0.025})
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	1437
2	1	2	2	2	1618
3	1	3	3	3	1876
4	2	1	2	3	1386
5	2	2	3	1	1895
6	2	3	1	2	1576
7	3	1	3	2	1992
8	3	2	1	3	1625
9	3	3	2	1	2067
K1	4931	4815	4638	5399	各因素水平 指标求和
K2	4857	5138	5071	5186	
K3	5684	5519	5763	4887	
K1/3	1643.667	1605.000	1546.000	1799.667	各因素水平指标 求和的均值
K2/3	1619.000	1712.667	1690.333	1728.667	
K3/3	1894.667	1839.667	1921.000	1629.000	
极差	275.667	234.667	375.000	170.667	-

2.2.1 乙炔流量的影响

图 1 为乙炔流量对薄膜硬度的影响曲线. 从图 1 可以看出,当乙炔流量为 60 和 80 mL/min 时所制

备的薄膜硬度值相差不大,当乙炔流量增加至 100 mL/min,薄膜的硬度值明显地增大. 这是因为在低乙炔气体流量下所形成的非晶类金刚石相过少,不

2 正交分析

2.1 正交试验结果

工艺参数对薄膜硬度的影响,是由正交分析结果中极差值大小所决定的. 表 2 为不同工艺参数下,掺钨类金刚石薄膜硬度的正交试验结果. 由表 2 可知:对薄膜硬度而言,负偏压影响最大,乙炔流量影响次之,离子源电流影响再次之,钨靶电流影响最小,即负偏压 > 乙炔流量 > 离子源电流 > 钨靶电流.

2.2 各参数对薄膜硬度的影响

从正交试验结果出发,根据正交分析结果绘制各参数相应的效应曲线图,结合效应曲线图,初步分析乙炔流量、离子源电流、负偏压以及钨靶电流对薄膜硬度的影响规律.

足以完全包覆住 WC 纳米晶,无法形成连续网络结构,从而造成薄膜硬度低;随着乙炔气体流量增加,薄膜中非晶类金刚石相增多,从而形成连续网络结构,抑制了 WC 晶粒生长速度及晶粒尺寸变大,而细小 WC 晶粒在连续网络结构中起到了弥散强化的作用,从而提升了薄膜硬度^[3].

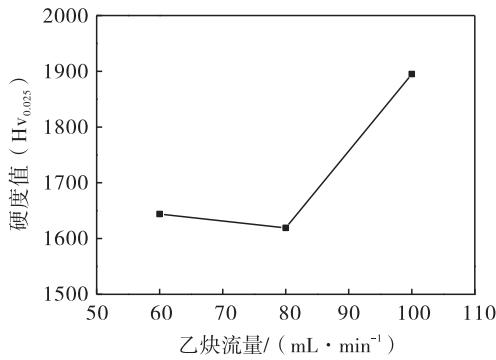


图 1 乙炔流量对薄膜硬度的影响

Fig. 1 The effect of C₂H₂ flow rate on film hardness

2.2.2 离子源电流的影响

图 2 为不同离子源电流下薄膜的硬度曲线.从图 2 可见,随着离子源电流的增大,薄膜硬度呈增大的趋势.

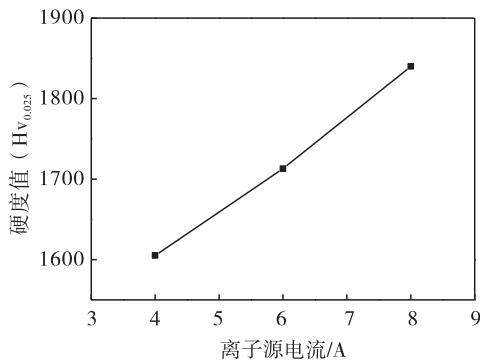


图 2 离子源电流对薄膜硬度的影响

Fig. 2 The effect of ion source current on hardness of thin films

采用离子源技术制备掺钨类金刚石薄膜过程中,乙炔的离化率决定着薄膜的硬度,而乙炔的离化率取决于离子源的功率,功率越大乙炔离化率越高.而电源功率等于电压与电流的乘积,离子源电流的增加意味着离子源功率增加,从而提高乙炔气体的离化率,增加等离子体中碳离子浓度与能量,在负偏压的作用下更利于形成 sp³ 杂化 C—C 键,从而引起

薄膜硬度的增加.表 3 为不同离子源电流所对应的离子源功率.由表 3 可知,随着离子源电流的增加,离子源功率增加,乙炔气体的离化率随之提高.

表 3 不同离子源电流下离子源功率

Table 3 The power of Ion Source under different current of Ion Source

离子源电流/A	离子源电压/V	离子源功率/kW
4	236	0.944
6	251	1.506
8	258	2.064

2.2.3 负偏压的影响

图 3 为负偏压对薄膜硬度的影响曲线.从图 3 可见,负偏压在 50~200 V 范围内,薄膜硬度与基体负偏压呈正相关关系.这是由于在基体负偏压产生的电场作用下,等离子体中氩离子、氢离子及碳离子的能量随基体负偏压的增加而增加,从而加强了对薄膜刻蚀作用,使得薄膜结构变得致密.此外,碳离子能量的增加也会增强碳离子注入作用,从而引起 sp³ 杂化 C—C 键含量增加^[4].因此,随着基体负偏压的增加,薄膜硬度增加.

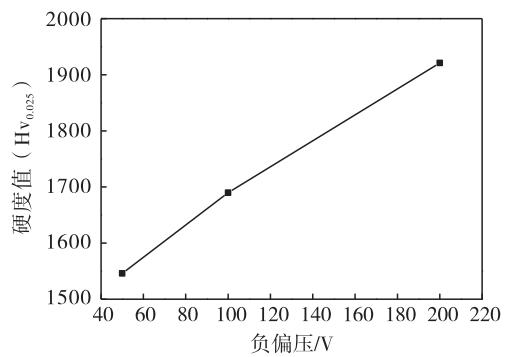


图 3 负偏压对薄膜硬度的影响

Fig. 3 The effect of negative bias on film hardness

2.2.4 钨靶电流对薄膜硬度的影响

图 4 为钨靶电流对薄膜的影响.从图 4 可见,随钨靶电流的增加,薄膜硬度减小.在制备钨掺杂类金刚石薄膜(W-DLC)时,W 易与碳键结合形成碳化钨的纳米晶相,其非均匀的分布在非晶碳网中,这种碳化钨纳米晶的形成会减少非晶碳网络中碳的配位原子数及降低局部碳原子密度,从而导致碳基网络中 sp² 键含量的增加,在一定程度上会降低薄膜的硬

度^[4]. 因而,随着钨靶电流的增加,薄膜中钨含量增加,促使 C 与 W 键合,诱使薄膜中 sp^2 杂化键含量增加,从而降低薄膜硬度.

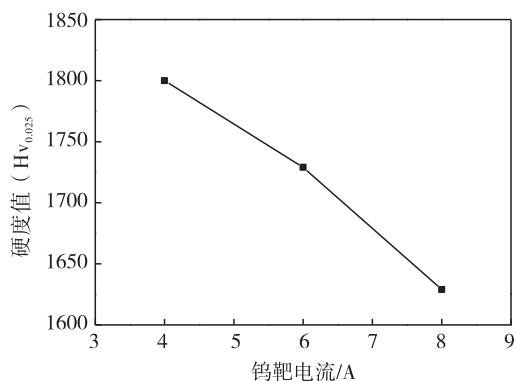


图4 钨靶电流对薄膜的影响

Fig. 4 The effect of W target current on thin films

综上所述,从提升薄膜硬度的角度考虑,工艺参数组合优选 A3B3C3D1,即乙炔流量 100 mL/min、离子源电流 8 A、负偏压 200 V、钨靶电流 4 A. 对比表 2 结果发现,此组工艺参数未落于设计的第 9 组试验方案上. 由于负偏压过高会给薄膜带来过高的内应力,从而影响膜基结合力,因此试验优选 A3B3C2D1,即乙炔流量 100 mL/min、离子源电流 8 A、负偏压 100 V、钨靶电流 4 A,此方案作为后续试验的工艺基础.

3 结论

采用离子源技术制备掺钨类金刚石薄膜(W-DLC),由正交试验分析得出,影响掺钨类金刚石薄膜硬度的工艺参数重要性排序为:负偏压 > 乙炔气体流量 > 离子源电流 > 钨靶电流. 薄膜的硬度随负偏压的增加而增加、随 C_2H_2 流量的增大整体呈上升趋势、随离子源电流的增大而增大、随钨靶电流的增大而减小,最优的工艺参数组合为 A3B3C2D1,即乙炔流量 100 mL/min、离子源电流 8 A、负偏压 100 V、钨靶电流 4 A.

参考文献:

- [1] VEPREK S, REIPRICH S. A concept for the design of novel superhard coatings[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 268(1-2): 64-71.
- [2] VEPREK S, VEPREKHEIJMAN M G J, KARVANKOVA P, et al. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites[J]. *Thin Solid Films*, 2005, 476(1): 1-29.
- [3] 张晨辉. TiN/SiN 纳米复合薄膜的性能和应用研究[D]. 北京:清华大学,2003.
- [4] 薛群基,王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京:科学出版社,2012.

Orthogonal analysis of deposition parameters for W-DLC

ZHANG Cheng¹, LI Fuqiu¹, XIE Sizhong², LIN Kaisheng¹, ZHU Huichao¹, ZHANG Zhongcheng¹

1. Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China; 2. China Airlines South Industry Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China

Abstract: To explore the influence of deposition parameters on the hardness of W-doped diamond-like carbon films by ion source technology, orthogonal analysis method and the effect curve was used to notify the effect of deposition parameters including C_2H_2 flow rate, ion source current, substrate negative bias voltage and W target current on the hardness of W-doped diamond-like carbon films. The results indicates that the substrate negative bias voltage plays the key role on the hardness of films, which is followed by the C_2H_2 flow rate, ion source current and W target current finally. The relationships between the various parameters and the hardness of the deposited W-doped diamond-like carbon films were discussed. The optimal combination of process parameters is 100 mL/min acetylene flow, 8 A ion source current, 100 V negative bias and 4 A tungsten target current. This study provides an important theoretical basis for further optimizing the process to prepare high performance diamond-like films.

Key words: orthogonal analysis; diamond-like; film; hardness