

用等离子体增强化学气相沉积技术制备类金刚石碳薄膜的摩擦磨损性能研究

常海波¹, 徐 洮², 李红轩², 张治军¹, 刘惠文²

(1 河南大学 特种功能材料实验室, 河南 开封 475001;

2 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, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 利用射频-直流等离子体增强化学气相沉积技术在单晶硅衬底上沉积类金刚石碳薄膜, 采用激光拉曼光谱仪和原子力显微镜对薄膜的结构和表面形貌进行表征, 采用纳米压痕仪测定薄膜的硬度, 并用 UMT 型微摩擦磨损试验机考察了薄膜在不同试验条件下的摩擦磨损性能。结果表明: 所制备的类金刚石碳薄膜表面光滑致密且硬度较高; 在干摩擦条件下与 GCr15 钢球或 Al_2O_3 球配副时显示出良好的减摩抗磨性能, 摩擦系数较低, 耐磨寿命较长, 而在水润滑条件下同 Al_2O_3 球配副时发生灾难性磨损。

关键词: 等离子体增强化学气相沉积; 类金刚石碳薄膜; 结构; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2005)04-0298-05

类金刚石碳(DLC)薄膜具有高硬度、高电阻率、高红外透过性以及高耐磨性和低摩擦系数等一系列优异的性能, 在机械、光学、声学、电子及磁介质保护等领域的应用前景广阔^[1~3]。目前, 已有多种技术可以用来制备 DLC 薄膜, 其中射频-直流等离子体增强化学气相沉积技术(RF-DC-PECVD)在射频辉光放电的基础上引入直流电源, 其轰击离子的能量可以在大范围内调节, 利用该技术通过等离子体在直流负偏压和射频负偏压的共同作用下对基体表面轰击, 可以制得优质的 DLC 薄膜^[4]。姚宝合等^[5]利用 RF-DC-PECVD 技术制备了光学性能优良的 DLC 薄膜, 而目前有关利用 RF-DC-PECVD 技术制备 DLC 薄膜的摩擦磨损性能的研究报道主要集中于滑行速度、环境气氛及制备条件对薄膜性能的影响^[6~8], 有关其它因素对薄膜摩擦磨损性能影响的报道不多。本文作者利用射频直流等离子体沉积技术在单晶硅表面沉积类金刚石碳薄膜, 研究摩擦偶件、载荷及润滑介质等对 DLC 薄膜摩擦磨损性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用等离子体化学气相沉积设备(PECVD)制备

类金刚石碳薄膜。底材为单晶硅片, 硅片经蒸馏水超声清洗→乙醇超声清洗→丙酮超声清洗→氩等离子轰击(真空度 5 Pa, 直流电压 600 V)各 30 min 后用于薄膜沉积。源气为体积比 30:100 的甲烷和氢气混合气体, 沉积条件为: 压强 5 Pa、板压 1 000 V、板间距 9 cm、直流偏压 -100 V、沉积时间 3 h; 沉积过程中对极板不进行人为加热或冷却。

1.2 样品测试

用 Renishaw 型 Raman 光谱仪对所制备的 DLC 薄膜进行 Raman 光谱分析, 激光波长为 632.8 nm, 光斑尺寸为 1 μm , 能量为 5 mW, 光谱测量范围为 800~1 800 cm^{-1} , 步长为 2 cm^{-1} 。采用 SPM-9500 型原子力显微镜(AFM)观察 DLC 薄膜表面形貌; 用 2206 型表面轮廓仪测量薄膜的厚度, 取 3 次测量结果的平均值; 用纳米压痕仪测定薄膜的硬度和弹性模量, 为了尽量减小衬底对薄膜硬度测量结果的影响, 采用定深 50 nm 的模式进行测量; 用 UMT 型微摩擦磨损试验机评价薄膜的摩擦磨损性能, 运动方式为往复滑动, 滑行速度分别为 0.012 m/s、0.060 m/s、0.120 m/s、0.180 m/s、0.240 m/s, 单次滑动行程为 0.55 cm, 法向载荷分别为 0.98 N、1.96 N、2.94 N、3.92 N、4.41 N, 室温, 相对湿度 RH 为 25%, 摩擦偶

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2002AA302607)。

收稿日期: 2004-08-29; 修回日期: 2004-11-20/联系人张治军, email: changhaibo@henu.edu.cn

作者简介: 常海波, 男, 1977 年生, 硕士, 助教, 目前主要从事薄膜材料性能研究

件为 $\phi 3\text{ mm}$ 的 Al_2O_3 陶瓷球和 GCr15 钢球; 分别测定 DLC 薄膜在干摩擦和水润滑下的摩擦磨损性能 以摩擦系数突然增大时所经历的滑动行程来表征薄膜的耐磨寿命 采用 JSM -5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 KEVEX 型 X 射线能量色散谱仪 (EDAX) 观测分析磨损表面形貌和元素分布

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构

图 1 示出了所制备的 DLC 薄膜的 Raman 光谱

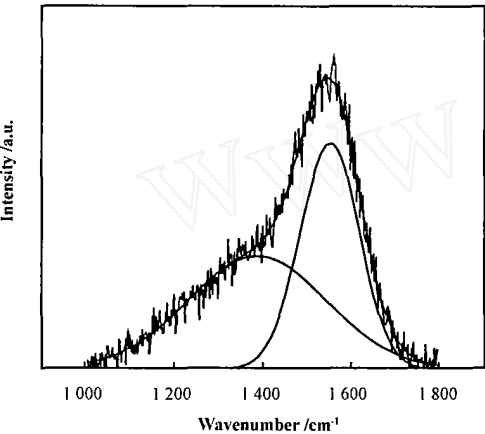


Fig 1 Raman spectra of DLC film
图 1 DLC 薄膜的 Raman 光谱图

高斯分解图 可以看出, 其在 $1\,100\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在 1 个很强宽峰, 同时在 $1\,300\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在 1 个弱肩峰, 这是典型 DLC 薄膜的 Raman 光谱^[1], 表明所制备的薄膜为类金刚石碳薄膜

图 2 示出了 DLC 薄膜的 AFM 形貌像 可以看

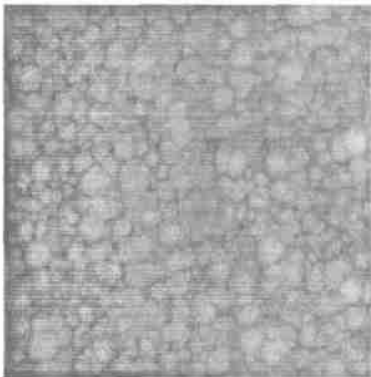


Fig 2 AFM image of DLC film
图 2 类金刚石薄膜的 AFM 形貌像

出, 薄膜由 $50\sim 100\text{ nm}$ 的圆形颗粒紧密堆积而成, 表面比较光滑, 粗糙度 R_a 为 4.8 nm .

用 2206 型轮廓仪测定的 DLC 薄膜的平均厚度约为 300 nm . 薄膜的硬度和弹性模量测定结果示于表 1 可见所制备的 DLC 薄膜具有较高的硬度和弹性

表 1 DLC 薄膜的硬度和弹性模量测量值
Table 1 The hardness and elastic modulus of DLC film

Scan	Depth/nm	p/mN	Hardness/GPa	E/GPa
1	48.5	0.53	13.7	107.8
2	49.4	0.55	14.1	108.4
3	54.4	0.57	12.0	95.8
4	49.9	0.57	15.3	106.5
5	52.6	0.59	13.9	102.6

模量

2.2 薄膜的摩擦磨损性能

2.2.1 摩擦偶件对薄膜摩擦磨损性能影响

表 2 示出了与不同摩擦偶件配副时 DLC 薄膜的

表 2 与不同摩擦偶件配副时 DLC 薄膜的摩擦磨损性能
Table 2 Friction and wear properties of DLC film against various counterparts (1.96 N, 0.12 m/s)

Friction counterpart	Friction coefficient μ	Antiwear life / $\text{m} \cdot \mu\text{m}^{-1}$
Al_2O_3 ball	0.06	1221.0
GCr15 steel ball	0.09	1098.5

摩擦磨损性能测定结果 可以看出, DLC 薄膜同 Al_2O_3 球和 GCr15 钢球对摩时均显示出良好的减摩抗磨性能, 其中与高硬度的 Al_2O_3 球对摩时的摩擦系数较低, 耐磨寿命较长, 而与普通硬度的钢球对摩时的摩擦系数较高, 耐磨寿命较短 Erdemir 等^[9]认为, DLC 薄膜具有较高的硬度和刚度, 其较低的摩擦系数不是取决于低的硬度和剪切应力, 而是取决于刚度和化学惰性, 同时还与摩擦过程中类金刚石碳膜的石墨化程度有关 我们在试验中发现, 在滑动的初始阶段, 摩擦系数均较大; 随着滑动时间的延长, 摩擦系数逐渐降低并趋于稳定 其原因在于, DLC 薄膜表面光滑且坚硬, 在滑行初始阶段, 对表面粗糙度相对较大的摩擦偶件表面起到犁削作用而导致摩擦系数变大; 随着滑动时间的延长, DLC 薄膜逐渐向摩擦偶件表面转移并形成转移膜^[10].

图 3 示出了钢球磨斑形貌和 C 元素面分布 SEM 照片. 可以看出, 在钢球磨损表面存在 C 转移膜 可以认为 DLC 薄膜在摩擦过程中形成的转移膜具有石墨化特征^[6], 从而有利于降低摩擦系数

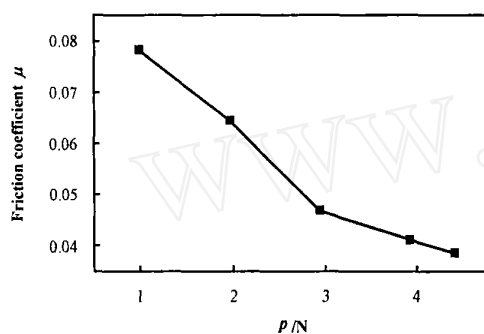
2.2.2 载荷对薄膜摩擦磨损性能的影响

图 4 示出了 DLC 薄膜在不同载荷下与 Al_2O_3 对

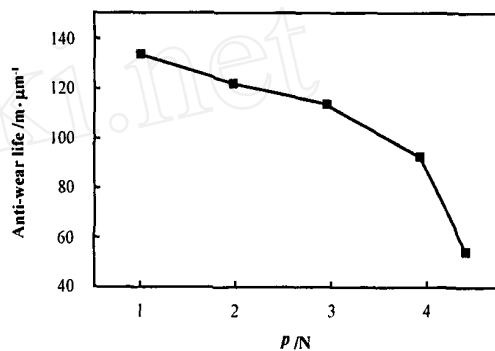


Fig 3 SEM micrographs of worn surface of counterpart steel ball and C distribution thereon

图 3 偶件钢球磨斑表面形貌及 C 元素面分布 SEM 照片



(a) Friction coefficient



(b) Antiwear life

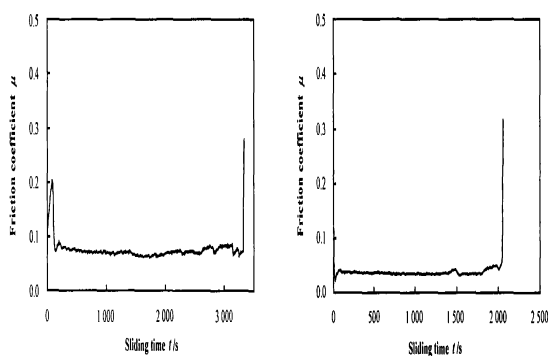
Fig 4 Friction and wear behavior of DLC film/against Al_2O_3 as a function of normal load

图 4 DLC 薄膜/ Al_2O_3 球的摩擦磨损性能-载荷曲线

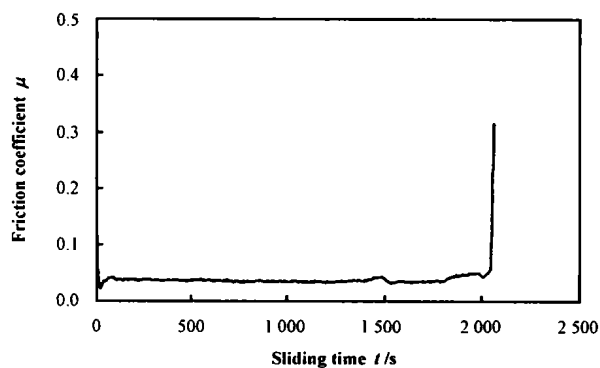
摩时的摩擦磨损性能测试结果 可以看出: 载荷对 DLC 薄膜的摩擦磨损性能具有显著影响, 在较低载荷 0.98 N 下, 摩擦系数约为 0.08, 薄膜的耐磨寿命

为 134 $m/\mu m$; 当载荷增加到 4.41 N 时, 摩擦系数迅速降到 0.04, 薄膜的耐磨寿命则显著降至 54 $m/\mu m$.

图 5 示出了 DLC 薄膜与 Al_2O_3 球对摩时的摩擦



(a) $p = 0.98 N$



(b) $p = 4.41 N$

Fig 5 Friction coefficient-load curves for DLC/ Al_2O_3

图 5 DLC 薄膜/ Al_2O_3 球的摩擦系数-载荷曲线

系数-时间曲线 可以看出: 当载荷为 0.98 N 时, 摩擦系数在滑动约 200 s 后趋于稳定; 而当载荷为 4.41 N 时, 摩擦系数在滑动约 30 s 后趋于稳定 这与 Mohrbacher 等^[11]的结果相似 载荷对 DLC 膜摩擦磨损性能的影响主要与摩擦过程中类金刚石碳膜的

石墨化程度有关 这是由于在高载荷下, 摩擦过程中会产生更多的热量, 从而更有利于 DLC 薄膜石墨化和局部区域润滑性能的改善

2.2.3 润滑介质对薄膜摩擦磨损性能的影响

图 6 示出了水润滑条件下 DLC 薄膜/ Al_2O_3 球

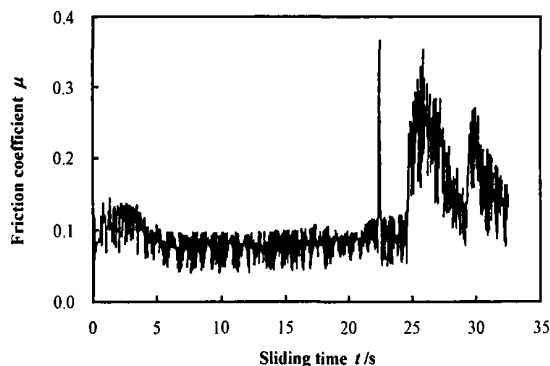


Fig 6 Friction curves for DLC/A lO₃ ball under water-lubricated condition

图6 水润滑条件下DLC 薄膜/A lO₃ 球的摩擦曲线

的摩擦曲线 可以看出: 与干摩擦条件下相比, 类金刚石薄膜在水润滑条件下的摩擦系数较大, 且出现较大波动; 耐磨寿命显著降低, 在滑动约 25 s 后即发生灾难性的磨损 这与 Ronkainen 等^[12]的研究结果相似 因此, 本文所制备的DLC 薄膜不适宜于水介质中硅器件的表面防护 DLC 薄膜在干摩擦和水润滑条件下的摩擦磨损性能的显著差异可能归因于其转移膜的不同形成机理 在干摩擦条件下,DLC 薄膜可以在偶件表面形成结合良好的转移膜; 而在水润滑条件下, 水抑制了DLC 薄膜的石墨化及偶件磨损表面 DLC 转移膜的形成, 从而不利于发挥DLC 薄膜的减摩抗磨作用

3 结论

a 采用射频-直流等离子体增强化学气相沉积技术可以在 Si 表面沉积得到光滑致密的DLC 薄膜, 且其硬度和弹性模量较高

b 所制备的DLC 薄膜在干摩擦条件下与 A lO₃ 球和 GCr15 钢球对摩时均表现出良好的减摩抗磨作用; 而在水润滑条件下同 A lO₃ 球配副时减摩抗磨性能不佳, 滑动仅约 25 s 后即发生灾难性磨损, 其原因在于水润滑下其石墨化及其在偶件磨损表面的转移成膜受到抑制

参考文献:

[1] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37: 129-281

[2] 李刘合, 夏立芳, 张海泉, 等. 类金刚石碳膜的摩擦学特性及其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(1): 76-80
Li L H, Xia L F, Zhang H Q, *et al*. Tribological properties and the current state of tribological investigation of diamond-like carbon films[J]. Tribology, 2001, 21(1): 76-80

[3] Marco A R, Alves J F, Balachova R O, *et al*. Some optical properties of amorphous hydrogenated carbon thin films prepared by rf plasma deposition using methane[J]. Microelectronics Journal, 2001, 32: 783-786

[4] 程宇航, 吴一平, 陈建国, 等. 类金刚石膜制备技术概况[J]. 材料导报, 1996, (2): 38-42
Cheng Y H, Wu Y P, Chen J G, *et al*. A review of deposition processes of DLC films[J]. Materials Review, 1996, (2): 38-42

[5] 姚金宝, 贺庆丽, 徐蓉, 等. KCl 透镜上的类金刚石碳膜红外透射特性研究[J]. 光子学报, 2002, 31 (9): 1 132-1 134
Yao H B, He Q L, Xu R, *et al*. Infrared transmission characterization of diamond-like carbon films on KCl lens[J]. Acta Photonica Sinica, 2002, 31 (9): 1 132-1 134

[6] Fontaine J, Donnet G A, LeMogne T. Tribochemistry between hydrogen and diamond-like carbon films[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147: 286-291

[7] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I. An investigation of relationship between graphitization and friction behavior DLC coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86-87: 564-569

[8] Erdemir A, Fenske G R, Terry J, *et al*. Effect of source gas and deposition method on friction and wear performance of diamond-like carbon films[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94-95: 525-530

[9] Erdemir A, Bindal C, Fenske G R, *et al*. Characterization of transfer layers forming on surface sliding against diamond-like carbon[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86-87: 692-697

[10] Jia K, Li Y Q, Fischer T E, *et al*. Tribology of diamond-like carbon sliding against itself, silicon nitride, and steel[J]. J Mater Res, 1995, 10 (6): 1 403-1 410

[11] Mohrbacher H, Celis J P. Friction mechanisms in hydrogenised amorphous carbon coatings[J]. Diamond and Related Materials, 1995, (4): 1 267-1 270

[12] Ronkainen H, Varjus S, Holmberg K. Tribological performance of different DLC coating in water-lubricated conditions[J]. Wear, 2001, 249: 267-271

Friction and Wear Behavior of Diamond-Like Carbon Film Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

CHANG Hai-bo¹, XU Tao², LI Hong-xuan², ZHANG Zhi-jun¹, LIU Hui-wen²

(1. Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, 475001, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Diamond-like carbon films were prepared on single crystal silicon substrate using direct current radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (DC-RFPECVD). The structure and morphology of the films were analyzed by means of Raman spectroscopy and atomic force microscopy. The hardness of the film was determined using a nano-indenter. The friction and wear behaviors of the DLC film sliding against Al₂O₃ ball or GCr15 steel ball under dry- and water-lubricated conditions were evaluated using a UMT test rig. The morphology of the wear scar of the counterpart steel ball was observed using a scanning electron microscope. It was found that the diamond-like carbon film formed on the Si surface was smooth and compact. The DLC film showed good friction-reducing and antiwear behavior as it slid against the ceramic and steel counterparts under unlubricated condition, which was ascribed to the graphitization of the DLC film and the formation of a DLC transferred layer on the counterpart surface. However, the DLC film showed poor friction-reducing and antiwear ability as it slid against the ceramic under water-lubricated condition. This was because water as the lubricant acted to restrain the graphitization of the DLC film and the formation of its transferred layer on the counterpart surface.

Key words: PECVD; DLC film; structure; friction and wear behavior

Author: ZHANG Zhi-jun, male, born in 1958, Ph.D., Professor, email: changhaibo@henu.edu.cn