

真空沉积碳膜的制备及其性能

徐锦芬 方嘉宝

(中国科学院兰州化学物理研究所)

摘 要

本文是一篇文献综述,介绍了真空沉积类金刚石碳膜(DLC膜)、无定形碳膜(a-c膜)和石墨膜的几种制备方法及设备,以及这些膜的性能,特别着重地介绍了与摩擦学应用有关的性能。

序 言

碳有三种同素异构体:石墨、无定形碳和金刚石。石墨为层状六方结构,是优良的固体润滑剂;金刚石为立方结构,具有极高的硬度,是极为耐磨的材料。利用真空沉积的方法制得的碳膜,除了在电子学及光学领域中可以应用之外,在摩擦学领域中有实际应用的远景。利用不同的真空沉积设备及工艺,可分别得到类金刚石碳膜、无定形碳膜或石墨膜。

类金刚石碳膜的主要结构为无定形或准无定形,其中有时带有部分金刚石的微晶。主要性能是:具有极高的硬度,极佳的化学稳定性,良好的绝缘性及负的温度电阻系数,低摩擦、高耐磨性。

石墨膜硬度低,有低摩擦及较好的耐磨性。

无定形碳膜的性能介于两者之间。

制备碳膜的工艺可归纳为两大类:(一)利用碳氢化合物在电场中离解并加速而沉积到工件上得到的碳膜,称为离子-碳膜(i-C膜);由于工艺不同,可能是类金刚石碳膜,也可能是无定形碳膜。(二)利用石墨或碳作为沉积源得到的碳膜。所采用的工艺目前已有离子束技术,离子镀及溅射,直流及射频放电,双离子束技术等。

从七十年代以来国外在类金刚石碳膜方面作了很多工作,同时为碳膜在摩擦学方面的应用也作了一些努力。本文将简要介绍近年来国外在这方面的研究情况。

一、制备工艺

近年来国际上对碳膜的研究十分活跃。研究工作者们根据各自的设备条件来研制碳膜,通过控制镀膜工艺参数,得到了多种不同性能及结构的碳膜。现介绍以下几种类型的镀膜设备及工艺。

Bewilogna和Weissmantel等人^[1]采用的直流系统的离子束技术(也称离子镀^[2])

制备i-c膜,这种装置的原理示意如图1所示。利用这种装置以苯为工作介质,在0.1Pa(帕)的气压下进行沉积。电子从热阴极射出,到达栅阳极之前,在两个反射极之间被加速,使工作介质的有机分子得到了有效的离子化;离子了的物质又在阳极及样品底材之间的电压作用下再得到加速,进而沉积在样品上形成碳膜。这种方法的沉积速率大体为 $1\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。其间热中子也参与了成膜。沉积碳膜的宏观性能取决于样品与阳极间的加速电压。在相应于100~250eV(电子伏特)离子能的适中电压时,沉积得的碳膜为类金刚石性质,透明度好;但当离子能增加到1000eV以上,则膜的性能就变软,透光性差,呈深棕色,为无定形碳膜。

Holland和Ohja^[3]利用一个两极射频系统来沉积i-c膜。其装置简图如图2所示,该装置在抽到 10^{-4}Pa 真空后,充入的碳氢化合物气体在射频电场中被裂解,并沉积到工件上,工件则被置于带有负偏压的靶上。膜的性能取决于射频功率及靶温等制备条件。在高温及高射频功率下形成的是结晶状的低电阻率的膜,而在低温及低功率下形成的是无定形的高电阻率的膜。使用丁烷气做工作介质时沉积速率为 $0.5\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。如采用间隙镀膜的方法可制得几微米厚的膜。

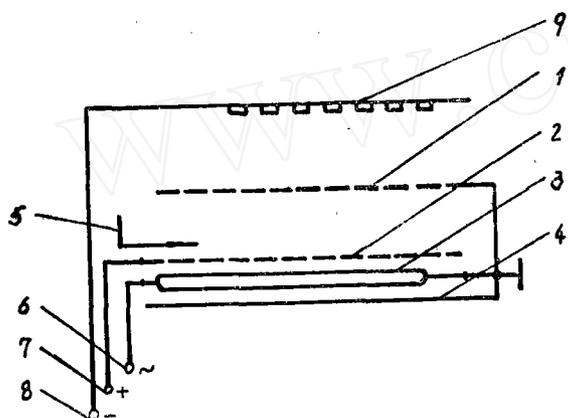


图1 直流系统的离子束技术示意图
1.反射电极; 2.栅阳极; 3.阴极; 4.反射电极; 5.气体入口
6.加热电压; 7.阳极电压; 8.底材电压; 9.底材夹具(水冷)

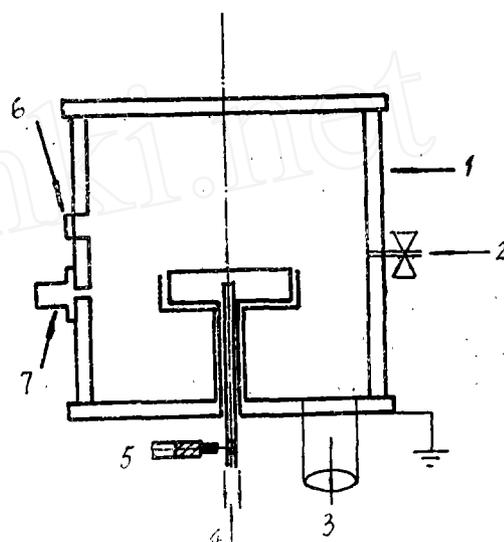


图2 射频系统离子束技术示意图
1.不锈钢容器; 2.气体入口; 3.接扩散泵; 4.通水;
5.接射频耦合系统; 6.石英窗; 7.扫描分光计

Berg和Andersson^[4]用类似的设备,在丁烷气压力为0.8Pa及偏压为500V(伏特)下得到的碳膜,通过X-射线光电子谱仪及化学分析得知,它显示了类似于块状金刚石的谱线(峰)。如偏压再高则类似无定形碳膜性质。

Enke^[5]用非对称的电容耦合的高频等离子化学气相沉积反应器来沉积碳膜,设备原理如图3所示。由于容器是导体,所以上电极(阳极)可以被省掉。介质气体为碳氢化合物。碳膜的性能取决于沉积时的气体压力及工件上的偏压。低偏压高碳氢气体压力时可得到软碳膜,改变条件则得到硬碳膜,即类金刚石碳膜。

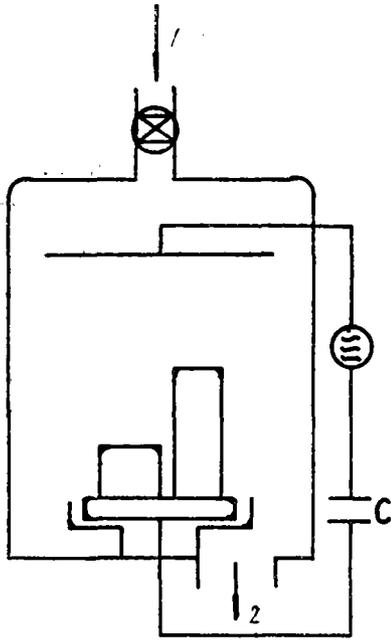


图3 非对称的电容耦合的高频等离子化学气相沉积反应器简图
1.进气口, 2.抽气口

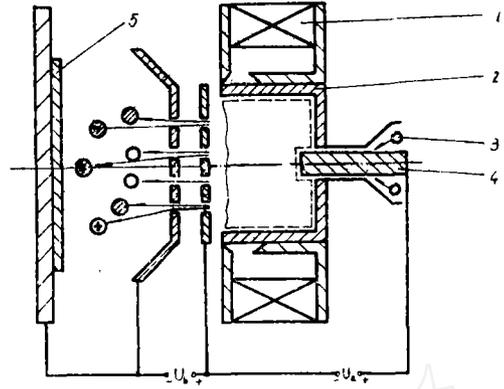


图4 同轴溅射设备
1.磁铁, 2.空心阴极, 3.气体入口, 4.阳极, 5.底材

Weissmantel^[2]等人还发展了同轴溅射法制备i-c膜, 设备原理如图4所示。磁场中的稳定放电, 是在氩气或氦气加碳氢化合物的混合气压力 $2 \sim 5 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 下于源室内部持续地进行。源室由无定形碳加工的杆状阳极和空心阴极组成, 在阳极电压为 $220 \sim 490 \text{V}$ 、源电流为 $80 \sim 240 \text{mA}$ (毫安) 的样品上沉积碳膜, 沉积速率约为 0.16nm s^{-1} 。

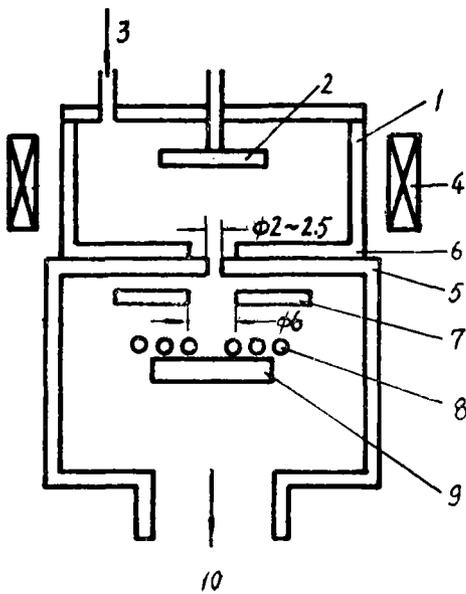


图5 直流辉光放电装置简图
1.玻璃钟罩, 2.水冷石墨阴极, 3.气体入口,
4.磁场线圈, 5.金属阳极, 6.绝缘的阳极屏蔽,
7.正偏压栅极, 8.负偏压栅极, 9.样品, 10.抽气口

由于用碳氢化合物作沉积碳膜的工作介质都存在着膜中含氢的问题, 据报导可高达25~35%, Nir等人^[6]便采用了通入适量的CO₂与烃类碳氢气体一起放电的方法, 使得到的碳膜中的含氢量降低到10%左右, 同时含氧量为2~2.5%。膜的性能为: 努氏硬度1200~3000 (117~294×10⁸Pa) (在0.1N (牛吨) 的负荷下测定); 空气中于400℃氧化, 真空中可稳定到1500℃, 与类金刚石碳膜接近。他们使用的设备 (见图5) 的特点是: 直流辉光放电, 等离子体穿过直径为φ2~2.5mm的小孔 (阳极孔) 和带有正偏压的直径为φ6mm的栅极孔, 当负偏压栅极上的偏压值为100~2000V时, 离子可加速轰向底材而又拒斥电子, 这种布局可使离子束的能量分布均匀。因为类金刚石碳膜是绝缘的, 因此在样品表面建立一个漂浮的电势, 它可随负偏压的改变而变化。放电时的气压为6Pa, 沉积室的压力为1.33×10⁻²Pa, 沉积速率为0.27nms⁻¹。

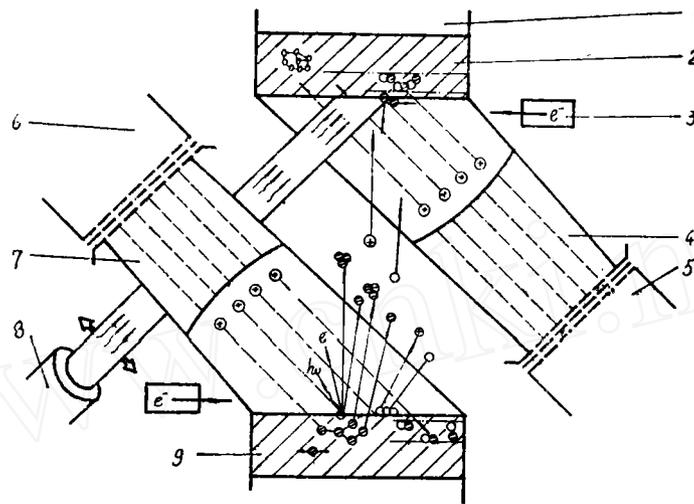


图6 双离子束沉积装置原理图

- 1.底材, 2.正在形成的膜, 3.电子枪, 4.惰性或活性离子束, 5.底材离子源, 6.靶离子源, 7.惰性或活性离子束, 8.激光, 9.靶, hv—表示光电子能量

Aisenberg和Chabof^[7]最早报导过用双离子束沉积硬碳膜, 其装置原理如图6。他们采用了一台装有两个离子束源的真空装置, 离子源可以氩气或碳氢化合物气体作介质, 沉积碳膜时用的是石墨靶。第一个离子束源对准石墨靶, 使靶上产生溅射粒子流沉积到工件底材上, 得到深棕色的无定形碳膜; 同时第二个离子束源以强氩离子束或甲烷离子束对正在底材上生长的碳膜进行轰击, 约用1KeV (千电子伏特) 的能量使碳膜转化为无定形结构的透光膜, 显示了类似于整体金刚石的性质。Weissmantel^[2]等人除了用双离子束之外, 还同时或间断地用红宝石或钕-玻璃激光束来照射。溅射离子源来自氩气, 束流约10mA (毫安), 离子能在4~10KeV。轰击底材的离子枪的离子流为3~5mA, 离子能为0.6~10KeV。用甲烷和氩气混合的离子束源比用纯氩时得到的沉积速率高。激光照射可以使膜的结构改善和降低内应力。只有在绝缘的底材, 如玻璃、氯化钠上才能以0.016nms⁻¹的速率沉积出光滑的碳膜。但这一类型的设备价格昂贵。

Wyon和Gillet等人^[8]用磁控溅射石墨靶, 得到的无定形碳膜, 其显微结构显示了一般物理气相沉积膜的特征, 在无定形碳中混有碳的单晶分散体。所采用的设备如图7所示。

样品有公转和自转,并用24V(伏)、150W(瓦)的灯将温度加热到约180℃,靶距为50mm,气压抽到低于 2.7×10^{-4} Pa,然后在氩气压力为4~67Pa下,于580~680V的电压下进行溅射。所得之碳膜硬度低于i-c膜,但从透射电镜作的电子衍射分析表明,这种碳膜中含有小于1nm的颗粒状微晶。

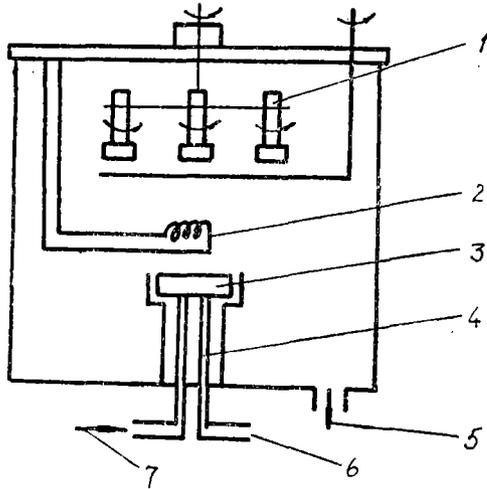


图7 磁控溅射碳膜设备简图

1.样品, 2.样品加热, 3.石墨靶, 4.磁控管,
5.抽气口, 6.电流电源, 7.水冷

求。离子镀的工艺基本上属于常规使用的条件,镀膜的底材安在水冷电极上,其整体温度不超过400℃。离子镀碳膜为无光泽的深灰色膜,与底材结合良好,用X射线衍射和反射电子衍射研究表明,该膜是高石墨化的碳。

Angus^[9]等人利用溅射热解石墨靶制得了无定形结构的类金刚石碳膜。他们采用500eV能量和平均电流密度为 $10^8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (微安/厘米²)的氩离子束,以45°的斜方向轰击石墨靶,样品则平行于石墨靶,在 4×10^{-3} Pa的压力下,以 0.016nm s^{-1} 的沉积速率得到碳膜。这种膜具有无定形碳的骨架,其中大多数的碳原子是四面体的组合。

利用离子镀在硬底材上沉积低硬度的碳膜,以期得到低摩擦特性。Teer^[10]报导了两种离子镀碳膜的工艺。利用通过大电流的接触式的尖碳棒作为蒸发源(碳棒为光谱纯的高石墨化碳),进行蒸发离子镀,可以得到膜厚小于1微米的薄膜。另一种方法是采用差压抽气的电子束枪加热碳源使其蒸发,所用的碳纯度要高,但石墨化程度则不要

二、碳膜的性质

不同的工艺及设备,会得到不同结构的碳膜,其性能也有很大差别。现介绍上述研究工作者们所得之碳膜的部分性质。

碳膜的密度很低,随不同的工艺而变化。Weissmantel^[2]用直流系统的离子束技术制备的i-c膜的密度为 $2000 \text{kg}/\text{m}^3$,双离子束溅射的密度为 $2050\text{--}2150 \text{kg}/\text{m}^3$,用溅射热解石墨得到的无定形碳膜的密度仅 $1700\text{--}1800 \text{kg}/\text{m}^3$ ^[9]。

碳膜的硬度随膜的结构而不同。通常称之为类金刚石碳膜的维氏硬度大于 $3000 \text{kgf}/\text{mm}^2$ ($294 \times 10^8 \text{Pa}$)。文献^[2]报导的碳膜的莫氏硬度为9.4,钢刀具、硬质合金刀具、玻璃等划割均不能在碳膜上留下痕迹。但硬度最高的碳膜只能在很狭窄的工艺条件范围内得到。无定形碳膜的硬度为维氏硬度 $428 \text{kgf}/\text{mm}^2$ ^[9]($42 \times 10^8 \text{Pa}$),文献^[8]报道的膜的努氏硬度为 $550\text{--}750 \text{kgf}/\text{mm}^2$ ($54\text{--}74 \times 10^8 \text{Pa}$),而离子镀石墨膜的硬度则更低。

碳膜具有良好的化学惰性,不受强酸、碱,甚至包括氢氟酸和可以溶解碳氢化合物的各种溶剂的浸蚀。Ebersbach^[11]用电化学法进行了膜的气孔测试,结果表明,残余气孔率随着膜厚的增大而连续下降。1微米厚的i-C膜则具有近乎理想的防腐蚀作用,对致密膜在稀

硫酸中测定的电位值,已接近于贵金属的值。文献^[17]已将碳膜作为磁性储存材料的保护膜。

碳膜与底材之间有很强的结合力,在界面上能形成交错的过渡层。Andersson^[12]报道了用射频放电得到的i-C膜与不锈钢、玻璃、锆、钼、钛和钽等各种可以镀碳膜的底材上的结合力,且可以耐大于780kgf/mm²(76×10⁸Pa)的张力(已超过设备可测之极限值)。离子镀石墨^[10]与金属底材的结合力也很好。用金刚石划痕法测试表明,即使底材已被金刚石犁出沟来,碳膜却仍附在底材上,只有极少量的或者几乎没有剥离。

类金刚石碳膜的低摩擦、高耐磨性受到了广泛的重视。一些研究工作者对碳膜的摩擦学性能也作了研究。Ohja和Holland^[13]在大气中测得膜与膜之间的摩擦系数为0.2,钢滑块在碳膜上的静摩擦系数为0.28。Enke^[14]报导了用射频放电沉积的i-c膜与钢之间的滑动摩擦系数为0.2,并发现在相对湿度由低到高变化时摩擦系数也在0.02到0.2之间变化,如图8曲线所示^[15]。Weissmantel^[2]用镀有i-c膜的盘与钢或玻璃球的摩擦试验摩擦10⁴周后,摩擦系数从0.19降到0.04,球上出现严重的磨损(在3×10⁴周后),而镀膜的盘没有检测出损伤。用镀i-c膜的钢制圆柱压在旋转环上的摩擦试验结果表明,镀层是渐渐磨损后被磨穿,然后引起摩擦系数的突变的。摩擦系数与摩擦距离的关系曲线如图9所示。Aisenberg和Chabof^[16]报导了在钢制切削刀具上镀硬碳膜后的减摩作用。

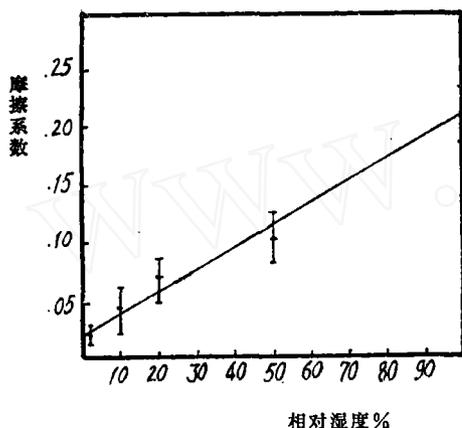


图8 i-c膜的摩擦系数与相对湿度的关系

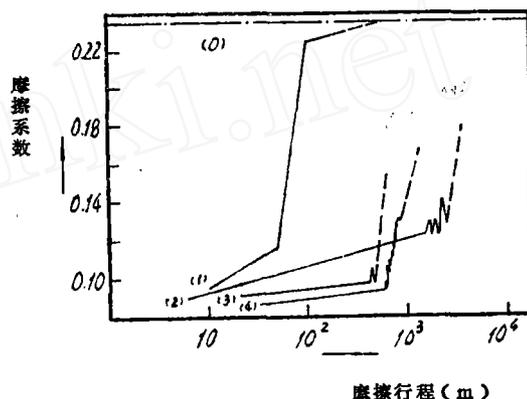


图9 摩擦系数与摩擦距离的关系
(1)~(4)为用离子束技术在钢板底材上镀的i-C膜
(0)底材

Glawe^[17]等人用阴极射线溅射碳靶在磁性材料表面上沉积的润滑保护膜,具有高度的润滑性能,且摩擦系数小,具有可靠的耐久性,还能使磁头与磁性材料之间的距离最小,从而得到最佳的储存密度。

用离子镀得到的石墨膜^[10]的摩擦系数与底材硬度有关,且随摩擦次数而变化。如软底材在较高负荷下产生塑性变形,则摩擦系数就较高。摩擦系数还会随滑动次数而下降,在铜底材上2N(牛顿)的负荷下的稳定摩擦系数为0.13~0.12,失效时摩擦系数则是逐渐增大的,说明膜不是被突然磨掉而脱离底材的。

碳膜还有一些特殊的光学性质及电性质,在此就不一一介绍了。

三、结 论

用真空沉积法制得的硬碳膜有特殊的性质,这些性质将导致它在很多技术领域中的应

用。其硬度、干润滑性（低摩擦性）与高耐磨性，能够在某些环境如真空或空间应用的机械滑动部件上使用。沉积的石墨膜也是良好的润滑镀层。

碳膜的化学惰性及致密性，使其成为理想的保护涂层材料。

类金刚石碳膜的电性能及光学性能也将在半导体及光学工业中得到应用。

碳膜的制备虽有一定的难度，但获得的途径很多。人们可以根据各自具有的条件进行工艺探索，以制备出各种不同性能的碳膜。

参 考 文 献

Contents

- [1] Bewilogna, K., Dietrich, D., Pagal, L., Schürer, C. and Weissmantel, C., Surface Science, **86** (1979), 309.
- [2] Weissmantel, C., Bewilogna, K., Breuer, K., Dietrich, D., Ebersbach, U., Erler, H.J., Rau, B. and Reisse, G., Thin Solid Films, **96** (1982), 31.
- [3] Holland, L. and Ohja, S.M., Thin Solid Films, **38** (1976), 1L17.
- [4] Berg, S. and Andersson, L.P., Thin Solid Films, **58** (1979), 117.
- [5] Enke, K., Verschleiß- und Korrosionsschutz durch ionenplasma gestützte Vakuum beschichtungs technologien Internationale Tagung an der THD am 15/16 März 1983, p.105.
- [6] Nir, D., Kalish, R. and Lewin, G., Thin Solid Films, **117** (1984), 125.
- [7] Aisenberg, S. and Chabof, R., J. Appl. Phys., **42** (1971), 2953.
- [8] Wyon, C., Gillet, R. and Lombard, L., Thin Solid Films, **122** (1984), 203.
- [9] Angus, J.C., Stultz, J.E., Skiller, P.J. et al., Thin Solid Films, **118** (1984), 311.
- [10] Teer, D.G. and Salama, M., Proceedings of Conf. of Ion Plating and Allied Techniques 1977, p.103.
- [11] Ebersbach, U., Schürer, C. and Weissmantel, C., Z. Phys. Chem. (Leipzig), **260** (1979), 938.
- [12] Andersson, L.P., Berg, S. et al., Thin Solid Films, **63** (1979), 155.
- [13] Ohja, S.M. and Holland, L., Thin Solid Films, **40** (1977), L31.
- [14] Enke, K., Thin Solid Films, **80** (1981), 227.
- [15] Enke, K., Dimigen, H. and Hübsch, H., Appl. Phys. Lett. **36** (1980), 291.
- [16] Aisenberg, S. and Chabof, R., J. Vac. Sci. Technol. **10** (1973), 104.
- [17] Glawe, R., Moll, W., Mengdehl, U., Delfs, K. and Niebuhr, H., Offenlegungsschrift 3027162, 1981. 2. 19.

（下转第176页）

十分广阔。(待续)

表1.3 日本固体润滑剂的年消耗量

名 称	年消耗量(吨)
二硫化钼	150~200
石墨	600~800
聚四氟乙烯*等高分子材料	1000~2000

*商品名: 特氟隆。

参 考 文 献

- [1] Dowson D., History of Tribology, Longman, 1979.
[2] NASA SP-8063, 1971, 47.
[3] 西村允, 松本 豊: NAL TR-348, 1974, 12.
[4] NASA CR-123418, Application of Aerospace Technology Industry, 1969.
[5] Karkl K.A., NLGI Spokesman, 1974, 4 : 8.
[6] 木村好次, スペース・トラ休“ロシ”研究会予稿, 东大宇宙航空研究所, 1978, 11.
[7] 松永正久, 津谷裕子, 固体润滑ハンドブック, 幸书房, 1978, 11.
王安钧译自日刊《机械の研究》
37(1985), 1 : 75~79.

(上接第160页)

The Preparation and Characteristics of The Carbon Films Deposited in Vacuum

Xu Jinfen, Fang Jiabao
(Lanzhou Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Sciences)

Abstract

This paper reviews the preparation methods, the equipments and characteristics of diamondlike films, amorphous carbon films and graphite films deposited in vacuum. Their tribological properties are especially emphasized.