

# 直流射频等离子体增强化学气相沉积类金刚石碳薄膜的结构及摩擦学性能研究

李红轩, 徐 洮, 陈建敏, 周惠娣, 刘惠文

(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:** 利用直流射频等离子体增强化学气相沉积技术在单晶硅表面制备了类金刚石碳薄膜。采用 Raman 光谱、红外光谱、X 射线光电子能谱和原子力显微镜等研究了薄膜的微观结构和表面形貌, 在 UMT-2MT 型摩擦磨损试验机上考察了薄膜在不同载荷与滑动速度下的摩擦学性能。结果表明: 所制备的类金刚石碳薄膜具有典型的类金刚石结构特征, 薄膜均匀、致密, 表面粗糙度小, 硬度较高; 薄膜与 SiN<sub>4</sub> 陶瓷球对摩时显示出良好的抗磨减摩性能; 随着试验载荷与滑动速度的提高, 薄膜的摩擦系数降低, 耐磨寿命降低; 薄膜的减摩抗磨性能同其在 SiN<sub>4</sub> 陶瓷球偶件磨损表面形成的转移膜相关。

**关键词:** 直流射频等离子体增强化学气相沉积; 类金刚石碳薄膜; 结构; 摩擦学性能

**中图分类号:** TG 174.44; TH 117.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-0595(2004)01-0001-05

类金刚石碳(DLC)薄膜具有高硬度、低摩擦系数、高耐磨性以及良好的化学稳定性、导热性、电绝缘性、光透过性和生物相容性, 作为新型功能薄膜材料在机械耐磨涂层、光学窗口、微电子机械系统(MEMS)以及半导体材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>。射频等离子体增强化学气相沉积技术(RF-PECVD)具有沉积速率高、沉积温度低、薄膜质量好及设备简单等特点, 已成为制备DLC薄膜的常用方法, 但采用该技术不能独立地控制等离子体密度和等离子体能量。为了消除RF-PECVD技术的这一缺陷, 可以采用双发射源等离子体增强化学气相沉积技术。Yin等<sup>[4]</sup>用直流射频等离子体增强化学气相沉积技术(DC-RF-PECVD)制备了力学性能和光学性能优良的DLC薄膜, 但目前关于其相应DLC薄膜摩擦学性能的研究报道不多。本文用DC-RF-PECVD技术在单晶硅表面制备了DLC薄膜, 研究了薄膜的微观结构和表面形貌, 考察了薄膜在不同载荷及滑动速度下的摩擦学性能, 并初步探讨了薄膜的磨损机理。

## 1 实验部分

### 1.1 薄膜制备

利用自行研制的DC-RF-PECVD设备制备DLC

薄膜。该设备采用平行板电极, 两极板垂直放置, 相距7 cm。上极板连接射频源(13.56 MHz)以激发等离子体并控制等离子体密度; 下极板连接直流负偏压(1 000 V)以控制等离子体能量。沉积气源从上极板进入真空室, 在射频电场激发下进行辉光放电并产生等离子体。等离子体中的活性粒子经直流负偏压加速后到达基体表面, 通过物理和化学吸附形成薄膜。相对于传统的RF-PECVD设备而言, 采用双发射源DC-RF-PECVD设备可以实现等离子体密度和等离子体能量的单独控制。

选用P(111)的单晶硅作为基体, 基体经无水乙醇和丙酮超声清洗20 min、氮气吹干。Ar等离子体轰击(直流偏压-300 V, 压强1.0~1.5 Pa)30 min后用于制备DLC薄膜。薄膜制备条件为: CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>的流量比为35%、沉积压强5 Pa、直流偏压-200 V、射频功率190~220 W、沉积时间3 h。

### 1.2 薄膜测试

采用2206型表面轮廓仪测定薄膜厚度, 采用MTS公司制造的nano-indenter II型纳米压痕仪测定薄膜的硬度及弹性模量(E), 采用SPM-9500型原子力显微镜(AFM)观测薄膜表面形貌。采用T64000型Raman光谱仪对薄膜进行结构分析, 激发波长为

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59925513); 中国科学院“百人计划”资助项目。

收稿日期: 2003-05-09; 修回日期: 2003-09-02/联系人陈建敏, email: chenjm@ns.lzb.ac.cn

作者简介: 陈建敏, 男, 1959年生, 硕士, 研究员, 博士生导师, 目前主要从事摩擦学表面工程研究。

514.5 nm (氩离子激光器), 光谱测量范围在  $1\,000\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$  之间; 采用 PHI-5702 型多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定薄膜中碳元素的电子结合能 (MgK $\alpha$  激发源, 通过能量 29.4 eV, 结合能测量精度为  $\pm 0.3\text{ eV}$ ); 采用 FTS165 型红外光谱仪 (IR) 分析薄膜中 CH 基团的类型

在美国 CETR 公司制造的 UMT-2MT 型摩擦磨损试验机上评价 DLC 薄膜的摩擦学性能, 采用往复滑动方式, 滑动速度分别为  $0.72\text{ m/m in}$ 、 $3.6\text{ m/m in}$ 、 $7.2\text{ m/m in}$ 、 $10.8\text{ m/m in}$ , 单次滑动行程为 6 mm, 法向载荷为 1 N、2 N、3 N、4 N, 环境温度  $20^\circ\text{C}$ , 湿度 25%, 偶件为  $\phi 6\text{ mm}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球, 以摩擦系数突然增大时所经历的滑动次数表征薄膜的耐磨寿命

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) 观测分析磨痕表面形貌和元素分布

## 2 结果与讨论

### 2.1 DLC 薄膜的结构与形貌表征

用 2206 型表面轮廓仪对所制备的薄膜进行 3 点重复测量, 结果表明薄膜的平均厚度为 480 nm. 为了减少基体对薄膜硬度测量的影响, 选择纳米压入仪压入深度为 40 nm, 测定薄膜的硬度及弹性模量 ( $E$ ), 结果示于表 1.

表 1 DC-RF-PECVD 法制备 DLC 薄膜的硬度及弹性模量测定结果

Table 1 The hardness and elastic modulus of DLC films deposited by DC-RF-PECVD

| Scan    | Depth/nm | $p/\text{mN}$ | Hardness/GPa | $E/\text{GPa}$ |
|---------|----------|---------------|--------------|----------------|
| 1       | 37       | 0.34          | 11.54        | 106.3          |
| 2       | 37       | 0.34          | 11.63        | 108.1          |
| 3       | 36       | 0.32          | 10.98        | 108.3          |
| 4       | 36       | 0.33          | 11.37        | 107.8          |
| 5       | 36       | 0.33          | 11.47        | 108.7          |
| Average | -        | -             | 11.40        | 107.8          |

图 1 示出了薄膜的 Raman 光谱高斯分解图. 可以看出, 在  $1\,100\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$  范围内出现了很强的宽峰, 同时在  $1\,300\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$  范围内出现弱肩峰, 呈现出典型的 DLC 薄膜的 Raman 光谱特征. 因而可以推断, 所制备的薄膜具有类金刚石碳的结构特征<sup>[5]</sup>. 根据位于  $1\,350\text{ cm}^{-1}$  附近的 D 峰和位于  $1\,550\text{ cm}^{-1}$  附近的 G 峰的强度比 ( $I_D/I_G = 1.36$ ) 以及 G 峰的位置 ( $1\,556.3\text{ cm}^{-1}$ ), 可以确定薄膜的  $sp^3$  含量约为 40%<sup>[3,6]</sup>.

为了测定薄膜中 C 原子的化学状态, 对薄膜进行了 XPS 分析, 相应的  $\text{C}_{1s}$  的 XPS 图谱示于图 2. 可以看

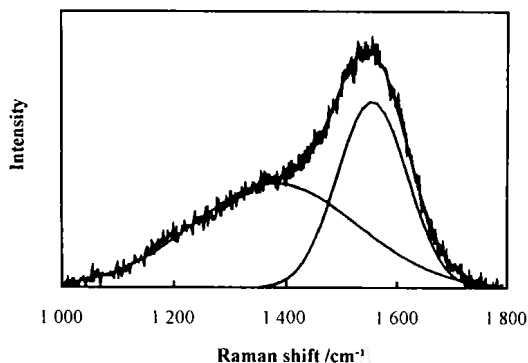


Fig 1 Raman spectra of DLC film produced by DC-RF-PECVD

图 1 采用 DC-RF-PECVD 法制备的 DLC 薄膜的 Raman 光谱图

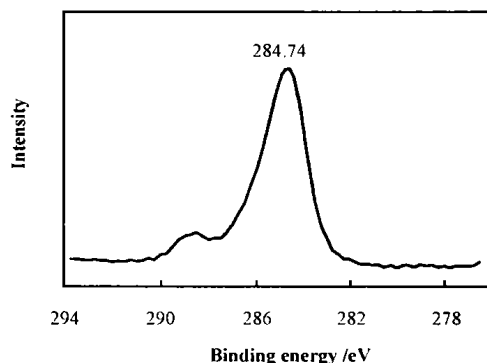


Fig 2 XPS spectrum of DLC film produced by DC-RF-PECVD

图 2 采用 DC-RF-PECVD 法制备的 DLC 薄膜的  $\text{C}_{1s}$  的 XPS 图谱

出, 薄膜的  $\text{C}_{1s}$  电子结合能为 284.7 eV; 鉴于作为对比的石墨和金刚石的  $\text{C}_{1s}$  电子结合能分别为 284.4 eV 和 285.3 eV, 利用线性插入方法, 经计算得到薄膜中  $sp^3$  含量约为 43%<sup>[7]</sup>. 这同前述 Raman 光谱测定结果基本一致.

就 DLC 薄膜的红外光谱图而言, 人们最感兴趣的是位于  $2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$  区域的较强的 C—H 伸缩振动吸收谱, 因其能提供 H 含量和 CH 基团类型的有关信息<sup>[8,9]</sup>. 图 3 示出了所制备的 DLC 薄膜的红外光谱图. 可以看出, 在  $2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$  区域出现了较强的 C—H 伸缩振动吸收谱, 这表明 DLC 薄膜中成键的 H 含量较高.

图 4 示出了 DLC 薄膜的 AFM 形貌像. 可以看出, 所制备的 DLC 薄膜由粒度均匀的纳米微粒组成, 其结构致密, 表面光滑平整, 仅存在少许微小突起, 表

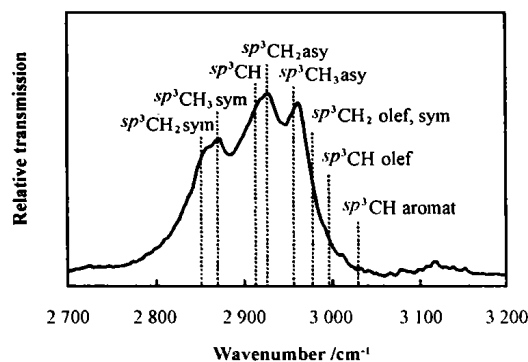


Fig 3 IR spectrum of the DLC film produced by DC-RF-PECVD

图 3 采用DC-RF-PECVD 法制备的DLC 薄膜的 IR 图谱

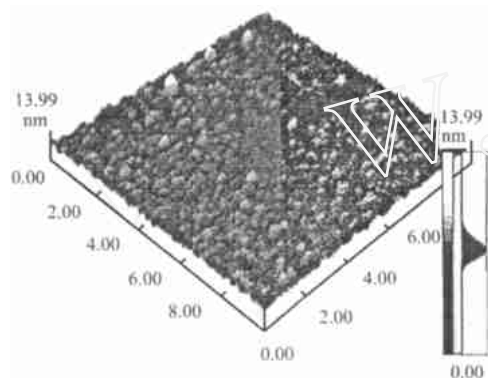


Fig 4 AFM image of the prepared DLC film

图 4 DLC 薄膜AFM 形貌像

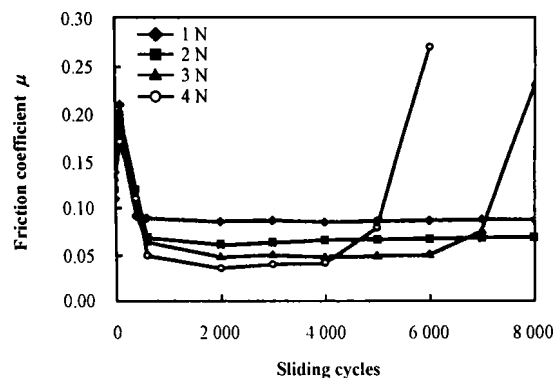
面粗糙度很小( $RM S < 1 \text{ nm}$ ).

## 2.2 DLC 薄膜的摩擦学性能

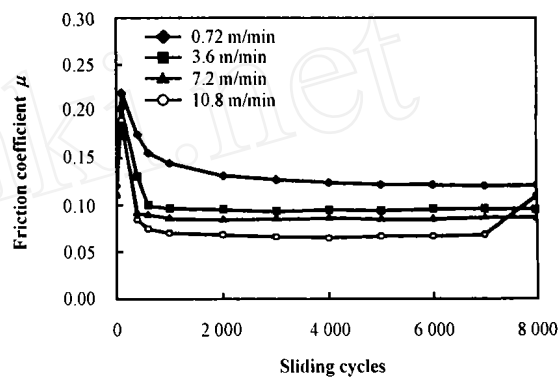
图 5 示出了所研制的DLC 薄膜在不同载荷和滑动速度下同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球对摩时的摩擦学性能测试结果。可以看出:DLC 薄膜同  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球对摩时显示出良好的抗磨减摩性能,而载荷和滑动速度对其摩擦学性能具有显著影响;在较低载荷(1 N)和滑动速度(0.72 m/min)下,摩擦系数约为 0.15,薄膜的耐磨寿命超过 8 000 次;当载荷增加至 4 N 而滑动速度增加至 7.2 m/min 时,摩擦系数迅速降低到 0.04,薄膜的耐磨寿命则显著降低至 5 000 次。这同 Ronkainen 等<sup>[10]</sup>的研究结果相一致。

图 6 示出了不同试验条件下DLC 薄膜磨痕表面形貌 SEM 照片。可以看出:在低载荷与低速下,薄膜磨痕表面相对平滑,无明显剥落,仅呈现轻微的粘着磨损[图 6(a)];而在较高载荷和滑动速度下,经 5 000 次滑动后,薄膜表面呈现明显的剥落迹象[图 6(b)]。

图 7 示出了偶件  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球磨斑形貌及 C 元素面分布 SEM 照片。可以看出,在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球磨损表面存在厚薄不一的 C 转移膜。在较低载荷和滑动速度



(a)  $v = 7.2 \text{ m/min}$



(b)  $p = 1 \text{ N}$

Fig 5 Friction coefficients of DLC film/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  ball as functions of sliding cycles

图 5 DLC 薄膜/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  球摩擦系数-滑动次数的关系曲线

下形成的转移膜很薄,EDAX 分析难以检测到 C,磨斑周围粘附较多的磨屑[见图 7(a)];而在较高载荷和滑动速度下形成的转移膜增厚[见图 7(b)],C 在磨斑中部富集分布[如图 7(c)],磨斑周围的磨屑减少。Liu 等<sup>[11,12]</sup>研究发现,DLC 薄膜在摩擦过程中形成的转移膜具有石墨化的特征。正因为如此,DLC 薄膜同陶瓷对摩时的摩擦系数随载荷和滑动速度的增加而降低。换言之,较低的载荷和滑动速度不利于形成石墨化转移膜,因而摩擦系数较高;而随着载荷与滑动速度的增加,摩擦副接触表面局部区域温度急剧升高,促进了石墨化转移膜的形成,从而得以有效地降低摩擦系数。

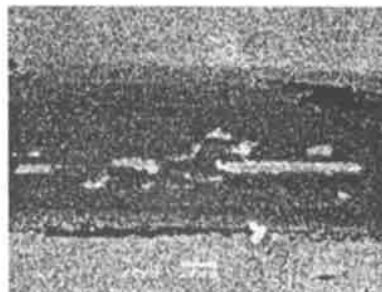
## 3 结论

a 利用DC-RF-PECVD 技术在单晶硅表面成功地制备了均匀、致密且表面粗糙度很小的DLC 薄膜,该薄膜具有较高的  $\text{sp}^3$  含量、H 含量和较高的硬度。

b 所制备的DLC 薄膜与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球对摩时显示出良好的抗磨减摩性能;薄膜的减摩抗磨性能同



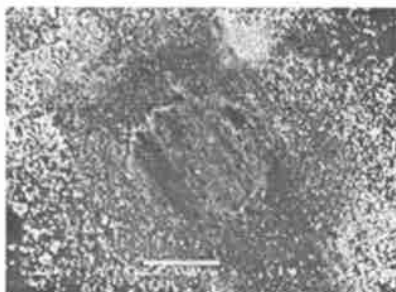
(a) Worn surface at 1 N, 0.72 m/min, and 5 000 cycles



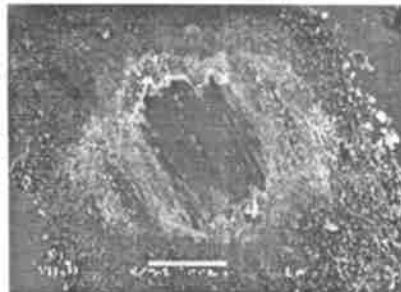
(b) Worn surface at 4 N, 7.2 m/min, and 5 000 cycles

Fig 6 SEM micrographs of worn surfaces of the DLC film at different testing conditions

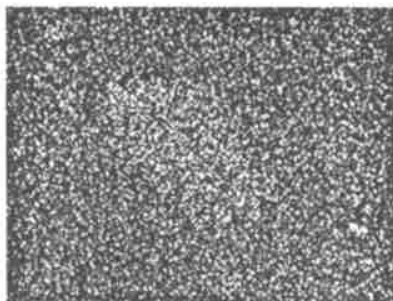
图6 在不同试验条件下 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球对磨的 DLC 薄膜磨痕表面形貌 SEM 照片



(a) Worn ceramic surface at 1 N, 0.72 m/min, and 5 000 cycles (250 ×)



(b) Worn ceramic surface at 3 N, 7.2 m/min, and 5 000 cycles (250 ×)



(c) C distribution on (b)

Fig 7 SEM micrographs of worn surface of counterpart Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> balls and C distribution thereon

图7 偶件 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球磨斑形貌及 C 元素面分布 SEM 照片

其在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球偶件磨损表面形成的转移膜相关

## 参考文献:

- [1] Li L H (李刘合), Xia L F (夏立芳), Zhang H Q (张海泉), *et al* Tribological properties and the current state of tribological investigation of Diamond-like carbon films (类金刚石碳膜的摩擦学特性及其研究进展) [J]. Tribology (摩擦学学报), 2001, 21 (1): 76-80
- [2] Baranov A M, Varfolomeev A E, Nefedov A M, *et al* Development of DLC film technology for electronic application [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 649-653
- [3] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37: 129-281
- [4] Yin D C, Xu N K, Liu Z T, *et al* Effects of applied bias voltage on the properties of a-C:H films [J]. Surface and Coat-

ings Technology, 1996, 78: 31-36

- [5] Ferrari A C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 1053-1061
- [6] Praver S, Nugent K W, Lifshitz Y, *et al* Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of  $sp^2$ - $sp^3$  composition [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5: 433-438
- [7] Merel P, Tabbal M, Chaker M, *et al* Direct evaluation of the  $sp^3$  content in diamond-like-carbon films by XPS [J]. Applied Surface Science, 1998, 136: 105-110
- [8] Cheng Y H (陈宇航), Wu Y P (吴一平), Chen J G (陈建国), *et al* Study on the structure of diamond-like carbon films by FTIR spectroscopy (类金刚石碳薄膜结构的红外分析) [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 1998, 26 (4): 508-512

- [9] Ristein J, Stief R T, Ley L, *et al* A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(7): 3 836-3 847.
- [10] Ronkainen H, Likonen J, Koskinen J, *et al* Effect of tribofilm formation on the tribological performance of hydrogenated carbon coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 79: 87-94.
- [11] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86-87: 564-568.
- [12] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I A study of wear mechanism of diamond-like carbon films[J]. *Surface and Coating Technology*, 1996, 82: 48-56.

## Structure and Tribological Properties of DLC Films Deposited by DC-RF-PECVD

LI Hong-xuan, XU Tao, CHEN Jian-min, ZHOU Hui-di, LIU Hui-wen

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Diamond-like carbon films were successfully deposited on Si substrate by direct current radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (DC-RF-PECVD). The microstructure and morphology of the DLC film were investigated by means of Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectrometry, and atomic force microscopy. The friction and wear behaviors of the DLC film sliding against a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball at different loads and velocities were examined on a UMT-2MT test rig. The morphologies of the wear scar of the film and of the counterpart Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball were observed on a scanning electron microscope. It was found that the film prepared by DC-RF-PECVD had typical hydrogenated diamond-like characteristics and was very much smooth and compact. It showed good friction-reducing and antiwear behavior as sliding against a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball, while the applied load and sliding velocity had great effects on the friction and wear behavior of the DLC film. Moreover, the friction and wear behavior of the DLC film was also dependent on its transfer film formed on the worn surface of the counterpart Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball.

**Key words:** DC-RF-PECVD; DLC film; structure; tribological properties

**Author:** CHEN Jian-min, male, born in 1959, M.S., Research Professor, e-mail: chenjm@ns.lzb.ac.cn