

类金刚石/碳化钨多层膜的制备及其结构

林松盛^{1,2}, 周克崧^{1,2}, 代明江^{1,2}

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641;

2. 广州有色金属研究院 新材料研究所, 广州 510651)

摘 要: 采用阳极型气体离子源结合非平衡磁控溅射的方法, 在单晶硅及 Ti6Al4V 钛合金基体上制备掺钨类金刚石多层膜(DLC/WC), 利用俄歇电子谱(AES)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)及 X 射线衍射(XRD)等对膜层的过渡层、界面及微观结构进行研究。结果表明: 所制备的膜层厚 2.7 μm , 硬度高达 3 550HV, 摩擦因数为 0.139, 与 Ti6Al4V 基体结合力为 52 N; W 主要以纳米晶 WC 的形式与非晶 DLC 形成 WC/DLC 多层膜, 该多层膜仍呈现出类金刚石膜的主要特征。

关键词: 类金刚石/碳化钨多层膜; 微观结构; 离子源; 非平衡磁控溅射

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

Preparation and microstructure of DLC/WC multilayer thin films

LIN Song-sheng^{1,2}, ZHOU Ke-song^{1,2}, DAI Ming-jiang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Department of New Materials, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Anodic gas ion beam source (IBS) and unbalance magnetron sputtering (UBM) were employed to deposit diamond-like carbon/WC (DLC/WC) multilayer film on Si. Auger electron spectroscopy (AES), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffractometry (XRD) and microhardness tester were employed to evaluate the interface, microstructure and composition of films. The results show that the film thickness is 2.7 μm , hardness up to 3 550HV, the friction coefficient is 0.139, and adhesion strength is 52 N in Ti6Al4V substrate. In the film, nanocrystalline WC and amorphous DLC layer overlap the formation of DLC/WC multilayers. The multilayer film still shows that the main features, which are very similar to the DLC film.

Key words: diamond-like carbon/WC multilayer films; microstructure; ion source; unbalanced magnetron sputtering

类金刚石(Diamond-like carbon, DLC)膜是以石墨或碳氢化合物等为原料, 在低温低压下人工合成的一种含有 SP^3 和 SP^2 键的非晶碳膜。由于其具有一系列与金刚石相接近的优良性能和结构特征, 国内外科技工作者对 DLC 膜的制备工艺、结构形态、物理测定、应用开拓和专业化生产等方面进行了广泛的研究^[1-4]。

由于沉积制备方法的不同和选用的碳原子载体的差异, 在所生成的碳膜中, 碳原子的键合方式(C—C

或 C—H)以及 SP^3 与 SP^2 键的含量比例不同, 决定膜层的硬度、弹性模量、摩擦因数、耐磨性、在红外和微波段透过性等性能^[2]。同时, 在制备 DLC 膜的过程中, 膜层中内应力大及膜基结合强度差是制约其应用的主要技术瓶颈, 为了解决此问题, 通常采用的方法的有纳米多层结构^[5]、梯度过渡结构^[6]及在 DLC 膜中掺杂金属^[6-10]及非金属^[11-15]元素等。

本文作者采用阳极型气体离子源结合非平衡磁控

溅射复合技术的方法, 在抛光(100)单晶硅和 Ti6Al4V 钛合金基体上制备 Cr 过渡层的 DLC/WC 多层膜, 并对其膜层性能、界面、结构及成分分布等进行了分析, 以期制备优质的 DLC 膜积累有用的特性数据。

1 实验

实验选用多功能离子镀膜设备。采用阳极层流型矩形气体离子源, 并结合非平衡磁控溅射进行掺钨类金刚石薄膜沉积, 其装置结构示意图如图 1 所示。该装置有 4 个尺寸为 $720\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 的非平衡磁控溅射靶(Unbalanced magnetron, UBM), 利用其中 2 个靶分别装上 Cr 和 W 靶, 进行过渡层 Cr 和在沉积 DLC/WC 层时溅射出 W 等离子体; 2 个长 720 mm 的阳极层流型气体离子源(Ion beam source, IBS), 利用与靶对面的离子源通入反应气体(CH_4)离化射出沉积类金刚石膜。利用空间的布置, 当样品旋转至离子源前面时, 主要沉积 DLC 薄膜; 当在磁控靶前面时, 主要沉积 WC 薄膜, 最终实现 DLC/WC 多层膜的制备。

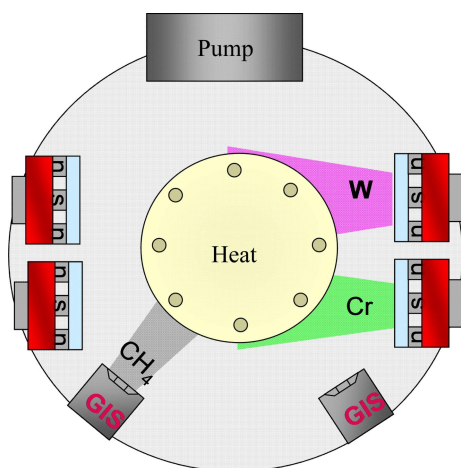


图 1 设备截面示意图

Fig. 1 Cross-section schedule of combined apparatus

试验用的气体为 99.99% 的高纯氩和高纯甲烷, 靶材用 99.5% 的金属钨和铬。基体采用抛光(100)单晶硅片(用于微观结构分析)和 Ti6Al4V 钛合金(用于测摩擦因数和结合力)。分别用金属清洗液及无水乙醇超声波清洗, 烘干后放进真空室, 抽真空至 5 mPa , 通氩气至 0.5 Pa , 用离子源结合偏压溅射清洗样片表面; 沉积时真空度为 0.3 Pa , 沉积温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 沉积时间为 240 min 。

分别采用 PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能

谱仪(XPS)、Philips X' Pert MPGD X 射线衍射仪(XRD)、CM200FEG 型透射电子显微镜(TEM)及 PHI-610/SAM 型扫描俄歇微探针(AES)分析膜层的微观结构和成分组成; MH-5 型显微硬度计测量膜基硬度, MS-T3000 型球-盘摩擦磨损实验仪测量摩擦因数, HH-3000 薄膜结合力划痕试验仪测量膜基结合力。

2 结果与讨论

2.1 膜层界面及性能

图 2 所示为 DLC/WC 膜层横截面 TEM 像。从图 2 中可明显观察到 Si 基体、Cr 过渡层(约 500 nm)及 DLC/WC 多层膜(约 2200 nm)。膜层总厚度约 $2.7\text{ }\mu\text{m}$; 显微硬度 $\text{HV}_{0.025,15}$ 为 3550 , 明显高于掺钛类金刚石膜(Ti-DLC)的硬度($\text{HV}_{0.025,15}$ 为 2577)^[7]; 摩擦因数为 0.139 (与钢对磨), 其具体摩擦因数曲线见图 3。

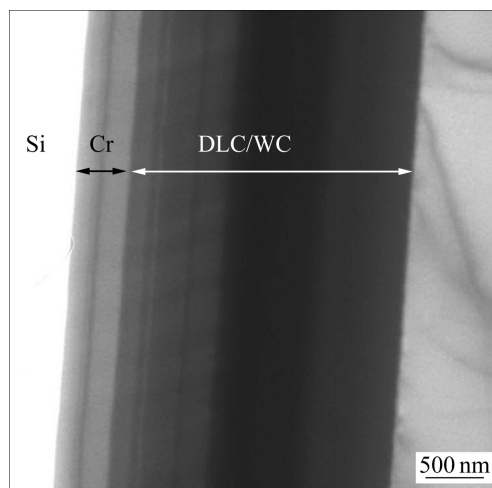


图 2 DLC/WC 膜的截面的 TEM 像

Fig. 2 TEM image of section of DLC/WC films

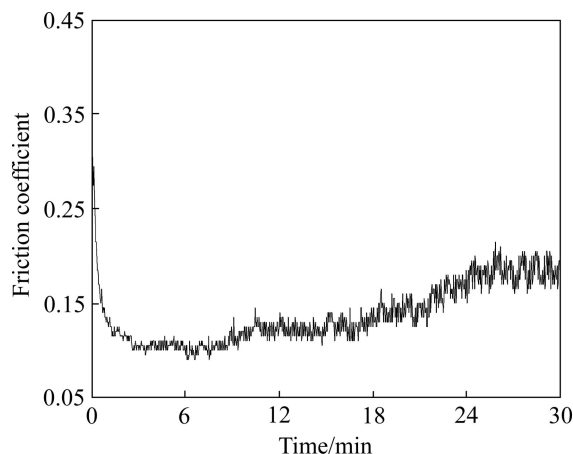


图 3 DLC/WC 膜层摩擦因数曲线

Fig. 3 Friction coefficient of DLC/WC films

图 4 所示为基体(Si)与过渡层之间界面的较高倍率 TEM 像。由图 4 可见,在 Si 基体和过渡层 Cr 之间微观界面(划线处)结合良好。

图 5 所示为在 Ti6Al4V 基体镀 DLC/WC 膜层测量膜基结合力的划痕形貌。由图 5 可见,所沉积的膜层与较软(300HV)的 Ti6Al4V 基体结合良好,划痕边缘没有明显的崩膜,到 52 N 后才露出基体,也就是膜基结合力达到了 52 N,达到工业应用离子镀 TiN 薄膜的膜/基结合水平。

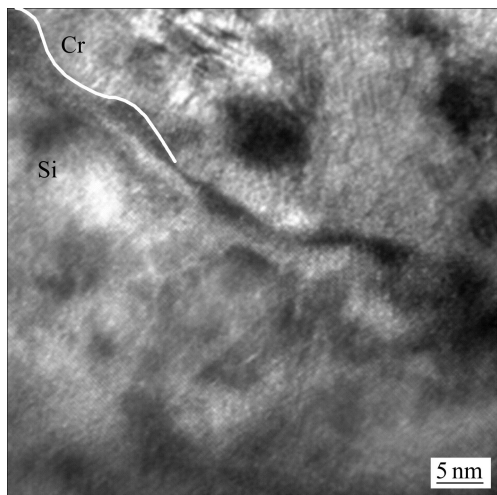


图 4 基体(Si)与过渡层之间界面

Fig. 4 Interface of Si and transition layer

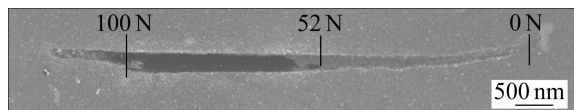


图 5 Ti6Al4V 基体表面 DLC/WC 划痕形貌

Fig. 5 Scratch morphologies of DLC/WC films on Ti6Al4V substrate

2.2 膜层微观结构分析

图 6 所示为 DLC/WC 膜层的 Raman 光谱。主峰(G 峰)位置均位于 1560 cm^{-1} 附近,对应石墨相 C—C 键,肩峰(D 峰)位置均位于 $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$,对应无序 sp^3 碳键^[16]。经分峰分析,其 D 峰强度与 G 峰强度的比值(I_D/I_G)为 2.26,相对于纯 DLC 膜的 I_D/I_G 一般较小,且 I_D/I_G 越小, sp^3 键越多^[2]的结果来说,该比值较大,这可能是由于在 DLC 层中间插入了 WC 层的影响所致,但还是明确显示出典型的类金刚石膜特征峰。

图 7 所示为 DLC/WC 膜样品表面的俄歇成分全谱图。由图 7 可见,所沉积的膜层表面主要元素为 C 和 W,少量的 N 和 O 是由于表面化学吸附及在沉积过程中真空室(本底真空度 5 mPa)中有 N 及 O 的存在所致。

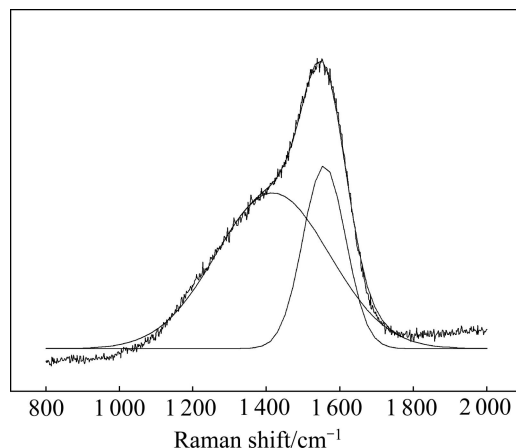


图 6 DLC/WC 膜层表面 Raman 谱

Fig. 6 Raman spectra of DLC/WC films

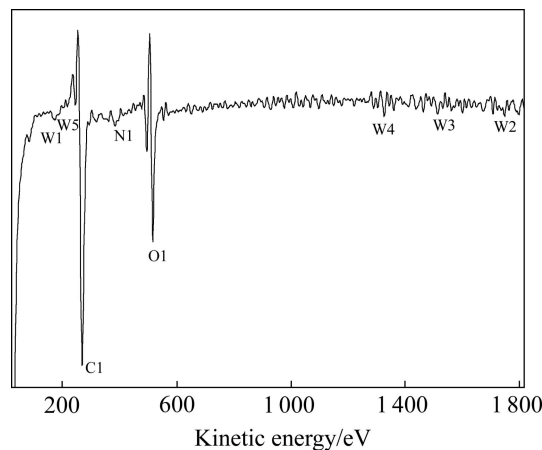


图 7 DLC/WC 膜表面俄歇全谱图

Fig. 7 Auger spectrum of DLC/WC films

图 8 所示为 DLC/WC 膜层的 XPS 全谱图。由图 8 可见,与俄歇的分析结果一致,膜层表面的主要元素为 C 和 W(W 含量为 7.0%(摩尔分数)),还有少量的 O 及 N。经测定 W_{4f} 的峰位值为 31.9 eV,大于纯 W 的 W_{4f} 值(31.4 eV),小于 WO_2 的 W_{4f} 值(32.8 eV),而一般 WC 的 W_{4f} 值为 31.5~32.2 eV,由此可以判定,膜层中存在有一定量的 WC 晶粒。

图 9 所示为 DLC/WC 膜层中 C_{1s} 的结合能谱图。其 C_{1s} 的结合能为 284.799 eV,均高于石墨的 C_{1s} 结合能(284.0 eV)和 WC 的 C_{1s} 结合能(282.8 eV)。膜层中 C_{1s} 向高结合能化学位移了 0.799 eV 表明:膜层中 C—C 键的键合状态存在着 sp^2 及 sp^3 结构。同时,由于膜中存在一定量的 W—C 键,而 W—C 键中 C_{1s} 结合能较低(282.8 eV),如果去除 W—C 键中 C_{1s} 结合能的影响,实际上 C—C 键的 C_{1s} 向高结合能化学位移的值应该更大。

图 10 所示为 DLC/WC 膜层的 XRD 谱。经分析, 在 WC(001)、WC(100)、 W_2C (110)、 W_2C (200) 等位置出现了较宽的衍射峰, 这主要是膜层中既存非晶结构的 C 层; 同时, 还存在金属 W 与 C 结合形成 WC 和

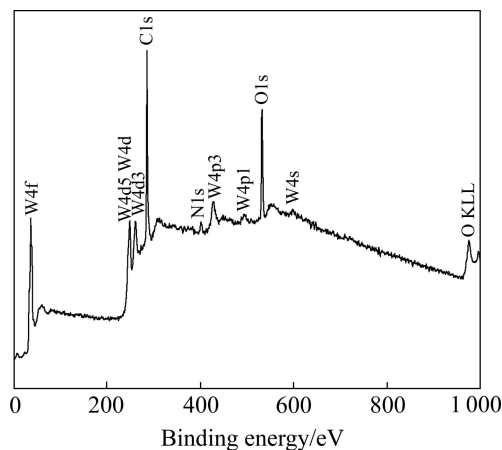


图 8 DLC/WC 膜表面 XPS 谱

Fig. 8 XPS spectrum of DLC/WC films

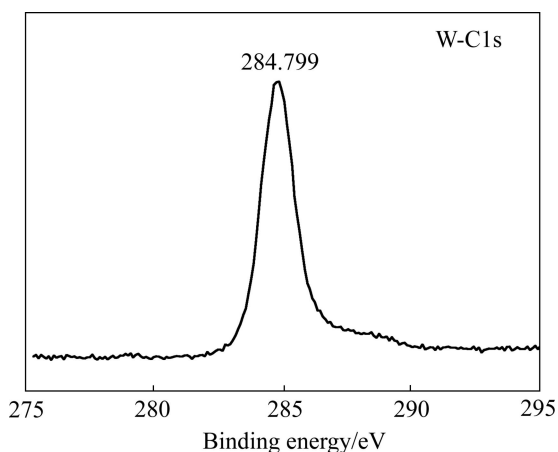


图 9 DLC/WC 膜表面 C1s 的结合能

Fig. 9 Binding energy of C1s in DLC/WC films

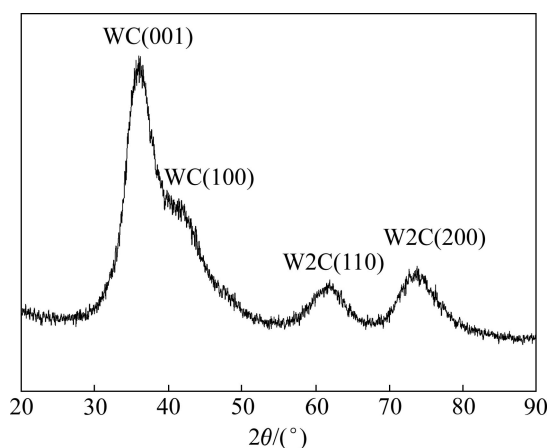


图 10 DLC/WC 膜的 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of DLC/WC films

W_2C 等相结构, 多相叠加并且所形成的 WC 和 W_2C 晶粒非常细小, 这些都使衍射峰宽化。

图 11 所示为 DLC/WC 膜层的微观结构。由图 11 可见, 在本研究中, 所制备的 DLC/WC 薄膜, 微观上存在 DLC/WC 层状结构。该处的 TEM 微区电子衍射环很弱, 这进一步说明了膜中的 WC 和 W_2C 量少并且晶粒非常细小(见图 11(a))。每一 DLC/WC 调制周期约为 4 nm, 层间界面不是非常清晰(见图 11(b)), 这主要与膜层的沉积方法有关; 该调制周期小的纳米多层结构有利于降低膜层内应力^[17]和提高膜层硬度^[18]。

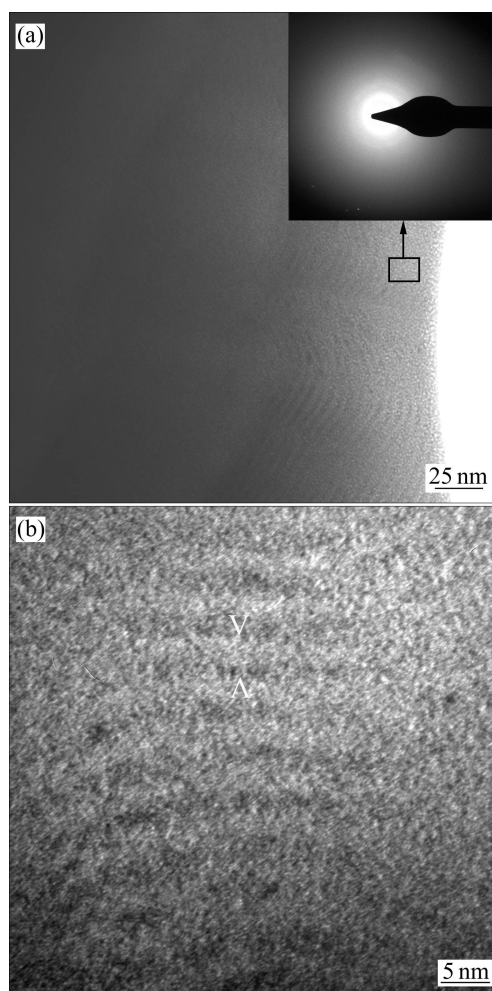


图 11 DLC/WC 膜的微观结构

Fig. 11 Microstructures of DLC/WC films

3 结论

1) 膜层厚度 2.7 μm, 硬度为 3 550HV, 与钢对磨时摩擦因数为 0.139, 在 Ti6Al4V 钛合金上膜/基结合力达 52 N。

2) W 主要以纳米晶 WC 的形式与非晶 DLC 形成

WC/DLC 多层膜, 调制周期为 4 nm。

3) DLC/WC 多层膜仍呈现出类金刚石膜的主要特征。

REFERENCES

- [1] 代明江, 林松盛, 侯惠君, 朱霞高, 李洪武, 况敏. 用离子源技术制备类金刚石膜研究[J]. 中国表面工程, 2005, 18(5): 16–19.
DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, ZHU Xia-gao, LI Hong-wu, KUANG Min. A study on diamond-like carbon film synthesized by ion source technique[J]. China Surface Engineering, 2005, 18(5): 16–19.
- [2] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials science and Engineering, 2002, R37: 129–281.
- [3] 杨兵初, 聂国政, 李雪勇. 类金刚石薄膜的电子结构及光学性质[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(6): 898–993.
YANG Bing-chu, NIE Guo-zheng, LI Xue-yong. Electron structure and optical property of diamond-like carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(6): 898–993.
- [4] 代明江, 林松盛, 侯惠君, 李洪武. 类金刚石膜的性能及其在模具上的应用[J]. 模具制造, 2005(9): 54–56.
DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, LI Hong-wu. The proper ties of diamond-like carbon membrane and its application in die & mold[J]. Die & Mold technology, 2005(9): 54–56.
- [5] 肖晓玲, 洪瑞江, 林松盛, 李洪武, 侯惠君. 非平衡磁控溅射沉积 TiC/a-C 多层膜的组织结构[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 684–687.
XIAO Xiao-ling, HONG Rui-jiang, LIN Song-sheng, LI Hong-wu, HOU Hui-jun. Microstructure of TiC/a-C multilayered films prepared by unbalanced magnetron sputtering[J]. Journal of Material s Science & Engineering, 2008, 26(5): 684–687.
- [6] 牛仕超, 余志明, 代明江, 林松盛, 侯惠君, 李洪武. Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC 梯度膜层的研究[J]. 中国表面工程, 2007, 20(3): 34–38.
NIU Shi-chao, YU Zhi-ming, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, LI Hong-wu. Preparation of the gradient coating of Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC and its performance[J]. China Surface Engineering, 2007, 20(3): 34–38.
- [7] 林松盛, 代明江, 侯惠君, 李洪武, 朱霞高, 林凯生. 掺钛类金刚石膜的微观结构研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(5): 418–421.
LIN Song-sheng, DAI Ming-jiang, HOU Hui-jun, LI Hong-wu, ZHU Xia-gao, LIN Kai-sheng. Study on microstructure of Ti doped diamond-like carbon film[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2007, 27(5): 418–421.
- [8] FU Zhi-qiang, WANG Cheng-biao, WANG Wei, PENG Zhi-jian, YU Xiang, LIN Song-sheng, DAI Ming-jiang. W-doped DLC films by IBD and MS[J]. Key Engineering Materials, 2010, 434/435: 477–480.
- [9] PETERSEN M, HECKMANN U, BANDORF R, GWOZDZ V, SCHNABEL S, BRÄUER G, KLAGES C P. Me-DLC films as material for highly sensitive temperature compensated strain gauges[J]. Diamond & Related Materials, 2011, 20: 814–818.
- [10] PETERSEN M, HECKMANN U, BANDORF R, GWOZDZ V, SCHNABEL S, BRÄUER G, KLAGES C P. Me-DLC films as material for highly sensitive temperature compensated strain gauges[J]. Diamond & Related Materials, 2011, 20: 814–818.
- [11] MASAMI I, HARUHO M, TATSUYA M, JUNHO C. Low temperature Si-DLC coatings on fluor rubber by a bipolar pulse type PBII system[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 999–1002.
- [12] WAN Shan-hong, WANG Li-ping, ZHANG Jun-yan, XUE Qun-ji. Field emission properties of DLC and phosphorus-doped DLC films prepared by electrochemical deposition process[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 3817–3821.
- [13] KHADRO B, SIKORA A, LOIR A S, ERRACHID A, GARRELIE F, DONNET C, JAFFREZIC-RENAULT N. Electrochemical performances of B doped and undoped diamond-like carbon (DLC) films deposited by femtosecond pulsed laser ablation for heavy metal detection using square wave anodic stripping voltammetric (SWASV) technique[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 155: 120–125.
- [14] CHOU Chau-chang, WU Yi-yang, LEE Jyh-wei, YEH Chi-hsiao, HUANG Jen-ching. Characterization and haemocompatibility of fluorinated DLC and Si interlayer on Ti6Al4V[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, doi:10.1016/j.surfcoat.2012.01.020.
- [15] AHMED M H, BYRNE J A. Effect of surface structure and wettability of DLC and N-DLC thin films on adsorption of glycine[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 5166–5174.
- [16] NAMWOONG P. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(7): 2170–2174.
- [17] BERTRAN E, CORBELLÀ C, PINYOL A, VIVES M, ANDÚJAR J L. Comparative Study of metal/ Amorphous-carbon Multilayer Structures Produced by Magnetron Sputtering[J]. Diamond Related Mater, 2003, 12(3/7): 1008–1012.
- [18] 陈德军, 代明江, 林松盛, 李洪武, 侯惠君. 纳米多层膜机械性能研究进展[J]. 模具工程, 2007, 70/71: 29–33.
CHEN De-jun, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, LI Hong-wu, HOU Hui-jun. Development on the mechanical properties of nano-multilayer[J]. Mould, 2007, 70/71: 29–33.

(编辑 李艳红)