

用等离子体基脉冲偏压技术制备 DLC 膜

孙明仁 夏立芳 孙跃 马欣新 李光 张振信
(哈尔滨工业大学) (哈尔滨理工大学)

摘 要 用等离子体基脉冲偏压技术制备了 DLC(类金刚石碳)膜, DLC 膜硬度值达 30GPa, 电阻值达 100MΩ 以上. 降低脉冲负偏压峰值及适量引入氢气可促进 SP³ 结构的形成, 但氢气量超过一定阈值后 SP² 束片尺寸细化, SP² 键含量有增加的趋势. 在 GCr15 轴承钢基体上经磁控溅射沉积约 300nm 纯 Ti 层, 再用脉冲偏压技术沉积 DLC 膜的改性层, 在 DLC 膜与 GCr15 钢基体之间形成了 C-Ti 成分渐变的梯度层.

关键词 等离子体 等离子体基脉冲偏压技术 DLC 膜
分类号 O613, O484

PREPARATION OF DLC FILMS BY PLASMA BASED PULSED BIAS TECHNIQUE

SUN Mingren* XIA Lifang SUN Yue MA Xinxin LI Guang
(Box 428, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)
ZHANG Zhenxin
(Harbin University of Science and Technology)

ABSTRACT DLC (diamond like carbon) films were prepared using plasma based pulsed bias technique. X ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the composition of the DLC films and the transition layer between film and substrate. The structures of the DLC films were characterized by Raman spectroscopy, electrical resistance and hardness. High quality DLC films which have near 30GPa of hardness, and above 100MΩ of electrical resistance can be prepared by the plasma based pulsed bias technique. The feature of Raman spectra imply that the SP³ sites was promoted as the peak value of the minus pulsed bias decreases and just the right amount of H₂ gas was led in the deposition gas. As the H₂ flow ratio in deposition gas is higher than the threshold value, the SP² clusters size decrease and the SP² fraction increased. A pure titanium layer of 300nm was deposited on the bearing steel GCr15 by magnetron sputtering, and a DLC film was coated subsequently by plasma based pulsed bias technique. This caused the C-Ti transition layer in which the composition changed gradually formed between the substrate and DLC film.

1998 年 1 月 12 日收到初稿; 1999 年 3 月 26 日收到修改稿.

本文联系人: 孙明仁, 哈尔滨市 150001, 哈尔滨工业大学 428 信箱

* To whom correspondence should be addressed

KEY WORDS plasma, plasma based pulsed bias technique, DLC film

类金刚石碳 (diamond like carbon, 简称 DLC) 膜具有高硬度、高化学稳定性、良好的红外光透明度、高耐磨性以及良好的减摩性能^[1,2]。等离子体基离子注入 (plasma based ion implantation, 简称 PBII) 技术的出现为 DLC 膜在复杂零件表面大面积沉积提供了新的手段^[3~7]。对 Ti 合金和 304 不锈钢 CH₄ 等离子体基离子注入碳的研究表明: 在特定的条件下可形成约 30nm 的 DLC 膜沉积^[5,6]。文献 [7] 用 PBII 装置进行了制备 DLC 膜的研究, 采用的最高脉冲负偏压峰值为 4kV, 最大重复频率为 14kHz。本文在 PBII 装置上对 GCr15 钢基体磁控溅射 Ti 后以 -50kV 和 -30kV 的高峰值脉冲负偏压进行了制备 DLC 膜的尝试。通过激光 Raman 光谱分析了 DLC 膜的结构, 并测定了 DLC 膜的电阻和硬度, 以 X 射线光电子谱 (XPS) 分析了 DLC 膜及过渡层的成分。

实验 基片材料为工业用 GCr15 轴承钢, 圆盘试样为直径 38mm×5mm, 经淬火低温回火后硬度约为 HRC62, 经机械磨削、抛光至表面粗糙度为 Ra0.025 μ m。工艺试验在哈工大研制的 DLZ-01 型等离子体基离子注入装置上进行。基片经磁控溅射 Ti 约 300nm 后在热灯丝激发 C₂H₂ 和 C₂H₂+H₂ 等离子体环境中施加 50kV 和 30kV 脉冲负偏压, 重复频率为 60~100Hz, 脉冲宽度为 20~30 μ s, 经 Langmuri 探头测定在热灯丝激发条件下试样附近的等离子体密度约为 10⁸cm⁻³。具体试验规程如表 1, 不同试样所采用的工艺方案为: S1 No.1, S2 No.1+No.2, S3 No.1+No.3, S4 No.1+No.4, 工艺过程在不破坏真空条件的情况下原位完成。

表 1 DLC 膜制备试验规程

Table 1 Preparation processing parameters of the DLC films

Number	Pulsed bias	Working gas	Deposition time
No.1	-50kV	C ₂ H ₂	3h
No.2	-30kV	C ₂ H ₂ /H ₂ =1/1	2h
No.3	-30kV	C ₂ H ₂ /H ₂ =1/2	2h
No.4	-30kV	C ₂ H ₂ /H ₂ =1/3	2h

以 PHI 5700 型多功能谱仪对制备的 DLC 膜作 XPS 表面成分分析及成分深度分布分析, Mg 靶 K α 线, 靶电压 12.5kV、靶功率为 250W, 固定通过能模式, 全谱扫描 (survey) 采用的通过能为 187.85eV。深度成分分析的测试条件为: 剥蚀面积 4mm×4mm, 氩离子枪剥蚀, 加速电压为 3kV, 剥蚀电流密度为 30 μ A/cm², 在此条件下剥蚀 SiO₂ 的速率为 3nm/min, 对 DLC 膜的剥蚀速率为 0.5~0.6nm/min, 采用交替剥蚀与分析模式, 通过能为 58.70eV。激光 Raman 光谱分析在 SPEX 1403 型 Raman 光谱仪上进行, Ar 离子激光器、功率 30mW、波长 488nm。膜的表面硬度用 HX-1000 型显微硬度计、努氏 (Knoop) 压头测量。参照文献 [8] 采用两点法测定 DLC 膜的表面电阻, 触点间距为 15mm, 测量时保持恒定压力。

结果与讨论 XPS 成分分析及成份深度分布分析表明, 4 组试样表面均形成了碳沉积层, S2 组试样的 XPS 深度成分分析曲线如图 1 所示, 根据剥蚀速率及 C 和 Ti 成分开始发生明显变化的时间推测, 碳沉积层厚度约为 0.4 μ m。由于碳沉积层形成初期 -50kV 脉冲

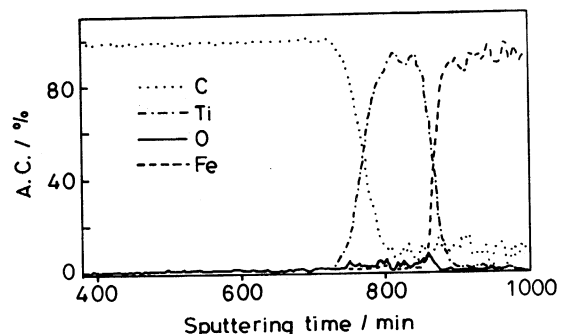


图 1 S2 组试样的 XPS 成分深度分析曲线

Fig.1 XPS depth profile of S2 samples

偏压所产生的注入混合效应, 在碳沉积层与镀 Ti 层之间无明显的界面, C 和 Ti 的成分分布曲线梯度较缓, 形成了 C-Ti 过渡层, 这种改性层结构有利于缓解应力提高膜基结合力。

激光 Raman 光谱证实这种碳沉积层为类金刚石结构。对 4 组试样的 Raman 光谱分析如图 2a~d 所示, 其共同特征是在 $1100\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 之间有一个宽峰, 这是 DLC 膜 Raman 光谱的一般特征^[9], 不同于金刚石、石墨、玻璃碳等其他碳类材料。以两个高斯峰和一个线性背底对 Raman 光谱数据进行了拟合, 拟合结果如表 2 所示。图 2 中实测谱线下方两个拟合的 Raman 峰中位于高波数的称之为 G 峰 (graphitic), 位于低波数的称之为 D 峰 (disorder)。G 峰源于 C—C 键的伸缩振动模式; D 峰的宽度与 SP^2 微区尺寸或缺陷结构有关。尽管尚无直接的定量关系, 但较一致的看法认为 Raman 光谱的形状和 G 峰的位移反映了 DLC 膜中 SP^3 键与 SP^2 键比率的变化^[10~12]。由图 2 及表 3 可见: S1 组试样的 Raman 光谱较为平缓, G 峰和 D 峰均处于较高波数位置, 其 D 峰和 G 峰的积分强度比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}=1.85$, 为 4 组试样分析数据中的最大值。与 S1 组试样相比其余 3 组试样的 Raman 光谱产生了较为明显的变化, G 峰均位于较低波数位置, 在 4 组试样中 S3 组试样 G 峰和 D 峰处于最低的波数位置, D 峰半高宽以及 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 均为最小值, S4 组试样具有最大的 D 峰半高宽及较大的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值。

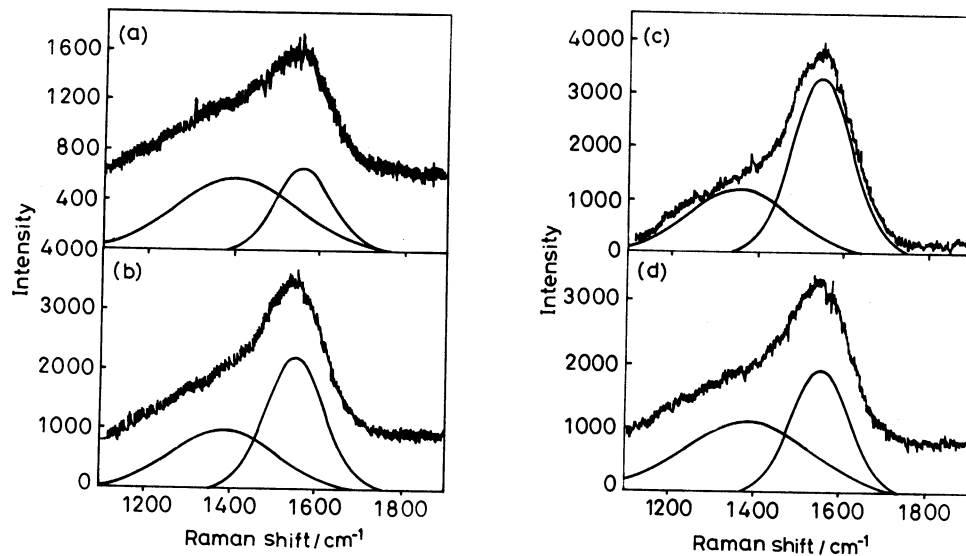


图 2 DLC 膜 S1 组 (a), S2 组 (b), S3 组 (c) 和 S4 组 (d) 试样的 Raman 光谱

Fig.2 Raman spectra of the DLC films of group S1 (a), S2 (b), S3 (c) and S4 (d)

表 2 激光 Raman 光谱试验结果

Table 2 Experimental results from Raman spectroscopy

Sample	Raman peak position		Raman FWHM		$I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$
	G-band/ cm^{-1}	D-band/ cm^{-1}	G-band/ cm^{-1}	D-band/ cm^{-1}	
S1	1563.55	1404.80	148.50	325.50	1.85
S2	1554.94	1384.78	158.80	277.90	0.78
S3	1546.95	1355.34	164.50	272.10	0.60
S4	1555.71	1383.56	156.80	341.40	1.20

这表明在 C_2H_2 等离子体基 $-50kV$ 脉冲偏压条件下制备的 DLC 膜含有较多的 SP^2 键, 而在 $C_2H_2/H_2=1/2$ 脉冲偏压为 $-30kV$ 的条件下制备的 DLC 膜含有较多的 SP^3 键, 脉冲负偏压绝对值的降低及氢气的引入有利于 SP^3 键的形成. 从促进 SP^3 键形成的角度判断工作气体中氢气的引入量可能有一个阈值, S4 组试样的 Raman 光谱分析结果指出: 过量的荷能 H^+ 及 H_2^+ 导致 SP^2 束片尺寸细化. SP^2 键含量有增加的趋势.

对 DLC 膜电阻、硬度的测试结果如表 3 所示, 表中 S1 组试样的电阻值远低于其余 3 组试样, 其硬度亦为 4 组试样中的最低值, 表明膜中 SP^3 键结构所占比例相对较少, 这与 Raman 光谱的分析结果是一致的. 经 $C_2H_2+H_2$ 等离子体基 $-30kV$ 脉冲偏压条件下沉积 DLC 膜 2h 的 3 组试样, 电阻均在 $100M\Omega$ 以上, 硬度均大于 $20GPa$, 最高值大约为 $30GPa$. DLC 膜电阻值的变化更敏感于化学结构, 其变化规律与 Raman 光谱之间有良好的对应性.

结 论 以等离子体基脉冲偏压技术可制备较高质量的 DLC 膜, 其硬度最高值大约为 $30GPa$, 电阻值达 $100M\Omega$ 以上. 降低脉冲电压峰值及适量引入氢气可促进 SP^3 键的形成, 但工作气体中氢气量超过一定阈值后 DLC 膜中 SP^2 束片细化、 SP^2 键含量有增加的趋势. GCr15 钢基体经磁控溅射沉积纯 Ti 层、等离子体基脉冲偏压技术沉积 DLC 膜后, 在 DLC 膜和轴承钢基体之间形成了 C-Ti 成分渐变的梯度层.

表 3 不同制备条件下 DLC 膜的电阻和硬度

Table 3 Resistance and hardness of the DLC films vs different preparation condition

Sample	Hardness/GPa	Resistance/ $10^6 \cdot \Omega m$
S1	17	5
S2	30	109
S3	22	171
S4	23	101

参 考 文 献

- 1 J.Robertson, Surf.Coat.Technol., **50**,185(1992)
- 2 A.Grill, V.Patel, B.Meyerson, Surf.Coat.Technol., **49**, 530(1991)
- 3 J.R.Conrad, J.L.Radtke, R.A.Dodd, J.Appl.Phys., **62**, 4591(1987)
- 4 夏立方, 孙 跃, 马欣新, 金属热处理, (2), 3(1995)
- 5 J.Chen, J.Blanchard, J.R.Conrad, R.A.Dodd, Surf.Coat.Technol., **53**, 267(1992)
- 6 S.H.Han, H.D.Kim, Y.H.Lee, J.H.Lee, S.G.Kim, Surf.Coat.Technol., **82**, 270(1996)
- 7 C.P.Munson, R.J.Faehl, I.Henins, M.Nastasi, W.A.Reass, D.J.Rej, J.T.Scheuer, K.C.Walter, B.P.Wood, Surf.Coat.Technol., **84**, 528(1996)
- 8 E.Teng, C.Jiaa, A.Eltoukhy, Surf.Coat.Technol., **68/69**, 632(1994)
- 9 D.S.Knight, W.B.White, J.Mater.Res., **4**(2), 385(1989)
- 10 M.A.Capano, N.T.McDevitt, R.K.Singh, F.Qinn, J.Vac.Sci.Technol., **A14**(2), 431(1996)
- 11 M.J.Paterson, K.G.Orrman-Rossiter, D.K.Sood, Dia. and Relat. Mater., **2**, 1439(1993)
- 12 H.J.Lee, R.Zubeck, D.Hollars, J.K.Lee, M.Smallen, J.Vac.Sci.Technol., **A11**(6), 3007(1993)