

氩气流量对四面体非晶碳膜结构和摩擦性能的影响

蔡建¹ 杨巍¹ 柯培玲¹ 汪爱英^{1*} 方勇²

(1. 宁波市海洋防护材料技术与工程技术重点实验室 宁波 315201; 2. 浙江大学医学院附属邵逸夫医院 杭州 310016)

Influence of Ar flow rate on Microstructures and Tribological Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films

Cai Jian¹, Yang Wei¹, Ke Peiling¹, Wang Aiyong^{1*}, Fang Yong²

(1. Ningbo Key Laboratory of Marine Protection Materials, Ningbo 315201, China;

2. Sir Run Run Shaw Hospital, School of Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310016, China)

Abstract The tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films were grown by vacuum filtered cathodic arc deposition on p-type Si (100) wafer substrate, with a lab built cathode. The impacts of the deposition conditions, such as the argon flow rate, pressure, and substrate temperature, on microstructures and tribological properties of the ta-C films were evaluated. The ta-C films were characterized with X-ray photoelectron spectroscopy and mechanical probes. The results show that the argon flow rate strongly affects the surface morphologies, deposition rate, and fraction of sp^3 . For example, as the Ar flow rate increased, the deposition rate and surface roughness decreased, accompanied with an increasing friction coefficient; the sp^3 fraction decreased, from 68% at an argon flow rate of 2 ml/min to 56% at 10 ml/min; the compressive stress also decreased, minimized at 10 ml/min. The average friction coefficients of all the ta-C films were found to be in the range of 0.024 and 0.045.

Keywords Single bent FCVA, Ar flow rate, ta-C, Compressive stress, sp^3 content

摘要 利用自主研制的45°单弯曲阴极电弧沉积系统,通过改变Ar流量(2, 5以及10 ml/min),在p型(100)硅基底上制备了四面体非晶碳膜。借助表面轮廓仪测定薄膜厚度和粗糙度变化;采用X射线光电子谱获得薄膜微结构信息,利用残余应力仪和摩擦磨损试验机测定薄膜的内应力和摩擦学性能。实验结果表明:随Ar流量增加,薄膜的沉积速率降低,表面趋于光滑;薄膜中 sp^3 含量由2 ml/min时的68%下降至10 ml/min时的55%;薄膜应力值随Ar流量的增大而减小,在10 ml/min处取得最小值;不同Ar流量条件下所制备薄膜的摩擦系数在0.024~0.045之间,且随Ar流量增加而增大。

关键词 单弯曲阴极真空电弧 氩气流量 四面体非晶碳膜 应力 sp^3 含量

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2012.08.16

四面体非晶碳膜(tetrahedral amorphous carbon, 简称 ta-C) 不含氢, sp^3 含量极高(可达 80%~88%), 主要成分为四面体碳(tetrahedral carbon); 它和含氢非晶碳膜(hydrogenated amorphous carbon, 简称 a-C:H) 都属于类金刚石膜(diamond-like carbon, 简称 DLC)^[1], 但比后者具有更高的硬度、弹性模量, 更优异的耐磨性、更佳的热稳定性, 在刀具、模具、汽车、航空、生物等多个领域具有更广阔应用前景^[2-4]。然而, ta-C 膜内应力较大, 有的甚至高达 12 GPa^[5]。

高内应力容易导致薄膜中产生缺陷, 表面出现波纹状凸起(如图 1)^[6], 进而导致薄膜破裂、从基底材料上脱落, 膜层失效。为了解决此问题, 人们提出多种解决手段, 包括掺杂(非金属如 N、P、Si 等; 金属如 Ti 等), 过渡层和梯度层等^[7-12]。Ar 作为常用辅助气体, 可看做掺杂方式的一种。Zhang 等^[13] 研究表明, Ar 可以显著降低 a-C:H 中薄膜的应力, 从 0 ml/min (标准状态) 时的 2.7 GPa 下降到 20 ml/min 时的 0.8 GPa。Zhao 等^[14] 采用低能 Ar 离子轰击 PVD 制备的

收稿日期: 2011-09-09

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y4100312); 浙江省科技项目(2010C13025-1, Y4100312); 宁波市科技项目(2011B1016, 2010D10015)

* 联系人: Tel: (0574) 86685170; E-mail: aywang@nimte.ac.cn

a-C:H 膜, 结果发现一定时间的 Ar 离子处理可以减少薄膜中的缺陷, 改善薄膜性能。

基于上述研究思路, 本文采用自主研制的 45° 单弯曲阴极真空电弧源设备 (FCVA) 沉积系统, 在 p 型单晶 Si 基体上制备了四面体非晶碳膜, 重点研究了沉积过程中引入的 Ar 流量对 ta-C 薄膜成分结构和摩擦学性能之间的影响, 探讨了相关性能与结构间的作用关系, 旨在为制备优异性能的 ta-C 薄膜提供实验基础。

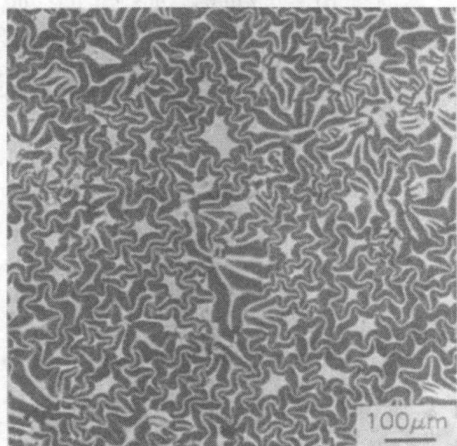


图 1 应力过大导致薄膜表面波纹状凸起

Fig. 1 Microstructure of the stress relief morphology

1 实验

1.1 薄膜制备

采用自主研制的 45° 单弯曲 FCVA^[15], 在 p 型单晶 Si 基体表面制备 ta-C 薄膜。其原理为在真空沉积室条件下, 通过引弧针瞬间接触高纯 (99.999%) 石墨靶, 在阴极 (高纯石墨靶) 和阳极之间引燃真空电弧, 产生碳等离子体; 利用磁线圈弯管过滤掉宏观大颗粒和中性粒子, 优化磁场条件下将碳离子牵引到基体表面形成 ta-C 薄膜。为了更好的减少宏观颗粒和中性粒子的协同沉积, 并通过电弧弧斑的可控运动实现靶材表面的均匀刻蚀, 本文实验中通入一定量 Ar 气, 在阴极和阳极产生碳等离子体同时, 产生 Ar 等离子体, 着重研究了不同 Ar 流量对 ta-C 薄膜结构和性能的影响。

实验衬底材料选取厚度为 710 μm p 型单晶硅抛光片。同时, 为了准确研究 Ar 流量对薄膜内应力影响, 厚度为 250 μm 的单晶硅片作为应力测试样片条。实验前, 用丙酮、酒精超声清洗衬底 15 min, 用去离子水漂洗后烘干。将衬底置于腔体样品台上, 抽真空至 5.3×10^{-3} Pa。在基体预刻蚀和镀膜过程

中, 设定阴极弧靶的电流为 50 A, 弧源磁线圈、弯转磁线圈、输出磁线圈的线圈电流分别为 2.5, 3.5, 4.5 A; 同时在磁过滤弯管上施加 10 V 的正偏压, 以减少碳离子在弯管壁上的沉积, 保证碳离子在磁场和电场双重作用下顺利到达样品台。沉积前, 设定基底负偏压 -400 V, 通入 20 ml/min 的 Ar, 对衬底材料刻蚀 4 min, 以除去硅片表面污染物。在 ta-C 薄膜的沉积过程中, 保持基底负偏压为 -50 V, 通入不同的 Ar 流量 (2, 5, 10 ml/min), 为减少膜厚对薄膜结构和性能的影响, 沉积过程中通过调整沉积时间, 保证膜厚在 100 ± 15 nm 左右。

1.2 性能表征

薄膜的粗糙度及厚度通过表面轮廓仪 (KLA-Tencor Alpha-Step IQ, Scientech Co., USA) 表征。通过 Kratos 公司生产的 AXIS ULTRADLD 型 X 射线光电子谱 (XPS) 仪来测量四面体碳膜的结构和成分, X 射源为单色化 Al K α (1486.6 eV), 核心谱扫描步长为 0.125 eV, 使用通能为 20 eV。薄膜残余应力通过残余应力仪 (Stress Tester, J&L Tech., Korean) 来表征, 测试在厚度为 250 μm、长宽比大于 10 的单晶硅样片上完成。薄膜的硬度和弹性模量由纳米压痕仪 (NANO G200, MTS, USA) 测得。通过球盘式摩擦磨损试验机 (JLTB-02, J&L Tech., Korean) 来表征薄膜的摩擦学性能, 实验载荷为 3 N, 转速 50 mm/s, 对磨副为 $\Phi 6$ mm 的 Gr45 钢球, 滑动距离为 100 m, 试验温度在 20 ± 2 °C 之间, 湿度保持 $50 \pm 2\%$, 摩擦系数 (COF) 由仪器实时记录获得, 平均 COF 通过求取稳定期 COF 的平均值获得。

2 实验结果

2.1 沉积速率和粗糙度

薄膜沉积速率通过台阶仪获得薄膜厚度后, 除

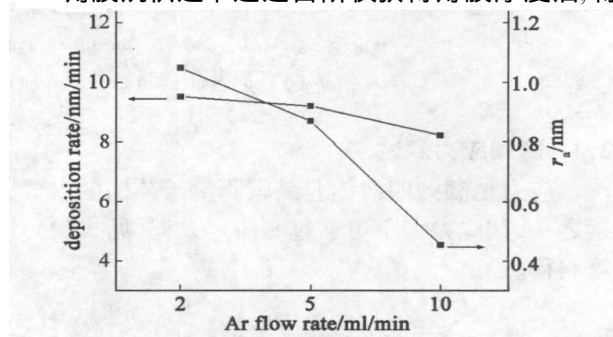


图 2 不同 Ar 流量下对应的薄膜沉积速率和粗糙度

Fig. 2 Deposition rate and average roughness of the as-deposited ta-C films as a function of Ar flow rate

以沉积时间获得。由图2可以看出,随Ar流量增大,薄膜沉积速率逐渐降低。从2 ml/min Ar流量的9.5 nm/min逐渐下降到10 ml/min Ar时的8.2 nm/min,且随着Ar流量增加,薄膜表面粗糙度随之下降,薄膜趋于光滑。

2.2 薄膜碳结构与成分

XPS是一种对薄膜表面成分分析的有效方法。它通过确定光电子发射时芯态能级的结合能来辨识样品中元素构成。不同元素对应不同的芯态能量,而能量位移则反映了化学键态的变化。由于金刚石(对应于 sp^3 C结构)和石墨(对应于 sp^2 C结构)的芯态能级之间存在0.8 eV的微小差别,因而可以用来区分 sp^3 和 sp^2 结构。

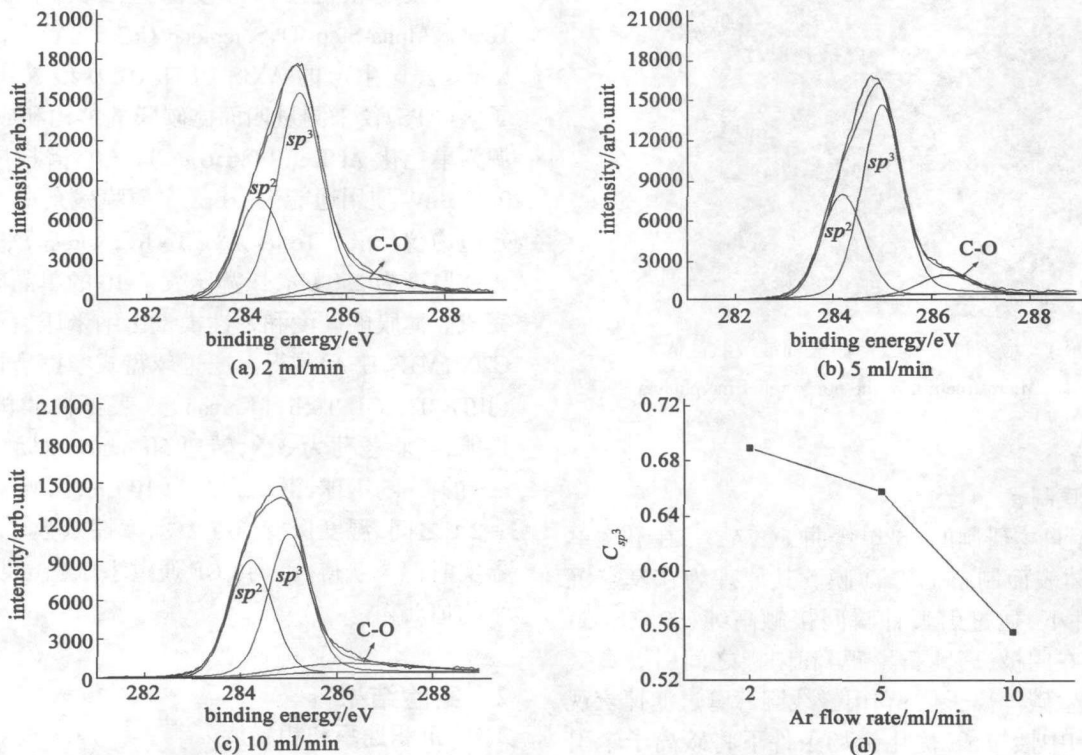


图3 不同流量下制备薄膜的XPS C1s谱

Fig 3 (a), (b) and (c) the fitness curves of t-C film deposited at 2, 5 and 10 ml/min;

(d) sp^3 content in t-C film as a function of Ar flow rate

2.3 薄膜应力测试

应力是制约四面体非晶碳膜生长范围的主要因素之一,其应力大小可通过Stoney方程(见式(2))计算获得。

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s) t_f R} \quad (3)$$

图3(a)-(c)分别给出了不同Ar流量下制备t-C薄膜的XPS C1s能级谱线分峰结果。其中 sp^2 和 sp^3 使用拟合峰形为Gaussian,峰位分别是 284.4 ± 0.2 eV和 285.2 ± 0.2 eV。可以看出,随着Ar流量增加, sp^2 和 sp^3 峰的强度比(图上表现为面积比)逐渐变大,利用式(1),可计算出薄膜中的G-C- sp^3 含量,获得结果如图3(d)所示。

$$C_{sp^3} = I_{sp^3} / (I_{sp^3} + I_{sp^2}) \quad (1)$$

可见,随着Ar流量增加,薄膜中 sp^3 含量逐渐下降,当Ar流量由2 ml/min增加到5 ml/min时, sp^3 含量由69%下降为65%;进一步增加Ar流量至10 ml/min时, sp^3 含量显著下降,达到55%。

式中, σ 为薄膜应力, E_s 为衬底的弹性模量, ν_s 为衬底的泊松比, t_s 和 t_f 分别为衬底和薄膜的厚度, R 和 R_0 分别为镀膜前后样品条的曲率半径。为了简化计算,假定镀膜前长形样品条的曲率半径无穷大,亦即 $1/R_0 = 0$,所以式(2)简化为式(3)。在式(3)中, E_s (150 GPa)、 ν_s (0.17)和 t_s (250 μ m)已知,而膜厚和曲率半径 R 可以通过台阶仪和残余应力仪测得,进而获得薄膜应力值。如图4所示,随着沉积过

程中 Ar 流量从 2 增至 10 ml/min, 薄膜的内应力从 8.4 GPa 最终降低到 6.7 GPa。

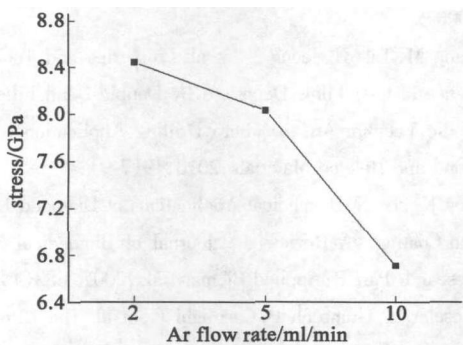


图 4 Ar 流量和膜应力之间的关系

Fig. 4 Residual compressive stress in the t-a-C film as a function of Ar flow rate

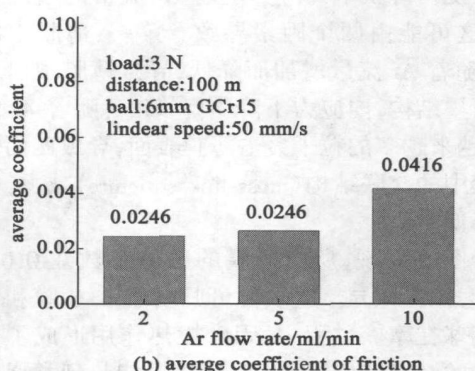
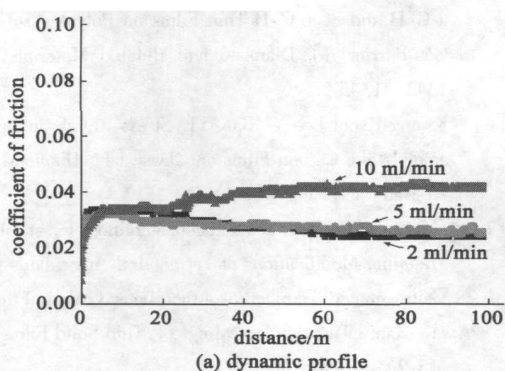


图 5 不同 Ar 流量下薄膜摩擦系数曲线

Fig. 5 Friction coefficient curves as a function of substrate negative bias

3 实验结果与讨论

将 Ar 气通入腔体后, 形成 Ar 等离子体; 随着 Ar 流量逐渐增大, Ar 粒子同周围粒子之间相互作用逐渐增强。从数量层面来说, Ar 粒子增多后, 同周围粒子(主要是 Ar 和碳)发生碰撞作用的次数增多, 刻蚀作用逐渐增强; 从能量层面来说, Ar 粒子同周围粒子, 尤其是碳粒子发生能量交换的概率增大。当总供给能量一定时(包括阴极电弧电源供能系统和负偏压能量供给系统), 用于沉积薄膜的碳粒子能量就相应降低。Druz 等^[16]认为在工作气体中加入氮气可以改变碳粒子能量和流量, Ar 粒子的作用和此类似。

随着 Ar 流量逐渐增大, Ar 的刻蚀作用逐渐增强, 使得原本沉积在基体上碳膜的部分碳离子被 Ar 离子轰击后离开表面(所谓的“反溅射效应”), 薄膜厚度减小, 表现为沉积速率降低; 同时 Ar 的轰击作用可将薄膜表面结合较弱的部分碳离子除去, 使得

2.4 摩擦磨损实验

不同基体负偏压下薄膜的摩擦动力曲线如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出, 在摩擦的初始阶段, 由于薄膜表面吸附杂质等的影响, 对摩擦副之间存在一个磨合期, 曲线上表现为显著突起。随着时间延长, 磨合期结束, 摩擦曲线趋于平缓, 达到稳定期。可以发现, 当 Ar 流量为 2 和 5 ml/min 时薄膜的摩擦系数相差不大, 而 10 ml/min Ar 流量下制备的 t-a-C 薄膜摩擦系数较大。图 5(b) 给出了不同流量制备薄膜的平均摩擦系数, 随着 Ar 流量增大, 平均摩擦系数逐渐增大, 即从最开始的 0.0246, 经 5 ml/min 时的 0.0264, 在 10 ml/min 时达到最大值(0.0416)。

制备薄膜更致密、表面更趋平缓, 粗糙度下降。

XPS 结果表明随着 Ar 流量增大, 薄膜中的 sp^3 含量逐渐降低, sp^2 含量逐渐增加, 在 10 ml/min 时, 两者接近 1:1。从键态能量来看, G-C sp^3 同 C=C sp^2 相比, 后者更为稳定。随着 Ar 流量逐渐增加, Ar 对薄膜的轰击作用逐渐增强, 使得薄膜中部分 G-C sp^3 发生键态转化, 形成更稳定的 C=C sp^2 成分。Ar 流量愈多, 轰击作用愈强, 转化为 C=C sp^2 也更多。

根据 Robertson 等^[11]提出的 t-a-C 碳膜的“亚植入生长模型”(如图 6 所示), 当沉积过程中单个碳粒子能量在 0~100 eV 之间时, 薄膜中的 G-C sp^3 含量随粒子能量增加而增加; 在 100 eV 左右时 sp^3 含量达到最大值; 进一步增加粒子能量, 薄膜中的 sp^3 含量减小, sp^2 含量增加。根据本文结果, 随着 Ar 流量增加, sp^3 含量逐渐降低, 石墨化成分逐渐增加, 可以推断在实验条件下, 当 Ar 流量为 2~10 ml/min 时, 沉积过程中的单个碳粒子平均沉积能量小于或等于

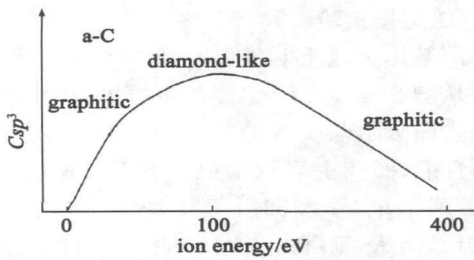


图6 单个碳粒子能量和薄膜成分的关系示意图

Fig 6 Schematic variations of fractional diamond-like character of a-C with ion energy

100 eV。

图4说明薄膜中的应力随着Ar流量的增加逐渐降低,这可能由两个因素导致。第一:薄膜中的 sp^3 含量随着Ar流量增加而降低,导致薄膜中出现较多的石墨结构,内应力下降^[17]。第二:随着Ar流量增加,越来越多的粒子轰击薄膜表面,导致四面体非晶碳膜中的交联结构(cross-link structure)减少,薄膜应力降低^[13]。

结合图5发现,所有薄膜的摩擦系数在0.045以下,耐磨性能优异。这主要可归功于ta-C膜和对摩擦副钢球在摩擦过程中,因摩擦热作用形成了类石墨结构的摩擦转移层^[18],此转移层能起到类似润滑剂作用,导致薄膜摩擦系数较低。进一步增加Ar流量,因薄膜中 sp^3 降低导致硬度降低,薄膜抵抗局部变形能力下降,使得摩擦系数增加。

4 结论

利用自主研发开发的45°单弯曲FCVA沉积系统,在p型单晶硅(100)表面沉积了ta-C薄膜,重点研究了Ar流量对制备ta-C薄膜的碳键态结构和性能的影响。结果表明:

(1)Ar在沉积过程中主要起到刻蚀和分散能量作用,且随Ar流量增大,这两种作用均逐渐增强。

(2)随着Ar流量逐渐增大,薄膜的沉积速率、 sp^3 含量、内应力下降,而平均摩擦系数呈现小幅增加趋势,表明薄膜的力学、摩擦学特性主要由碳键态结构决定。

(3)当Ar为2~10 ml/min时,沉积系统中单个碳粒子平均能量等于或小于100 eV;且随着Ar流量增大而减小。

参考文献

[1] Robertson J. Classification of Diamond-Like Carbons. In: Tri-

bology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications [M]. Edited by Donnet C, Erdemir A: Springer, 2008

[2] Kang M, Tak H, Jeong Y, et al. Properties and Tool Performance of ta-C Films Deposited by Double-Bend Filtered Cathodic Vacuum Arc for Micro Drilling Applications [J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(7-9): 4

[3] Roy K, Lee K. Biomedical Applications of Diamond-Like Carbon Coatings: A Review [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2007, B83(1): 13

[4] Moseler M, Gumbach P, Casiraghi C, et al. The Ultrasmoothness of Diamond-Like Carbon Surfaces [J]. Science, 2005, 309: 4

[5] Abbas GA, McLaughlin JA, Harkin-Jones E. A Study of ta-C, a-C:H and Si-C:H Thin Films on Polymer Substrates as a Gas Barrier [J]. Diamond and Related Materials, 13(4-8): 1342-1345

[6] Kwang-Ryeol Lee Y, JBaK-YE. Stress Relief Behaviour of Diamond-Like Carbon Films on Glasses [J]. Diamond and Related Materials, 1993, 2(2-4): 7

[7] McCann R, Roy SS, Papakonstantinou P, et al. Chemical Bonding Modifications of Tetrahedral Amorphous Carbon and Nitrogenated Tetrahedral Amorphous Carbon Films Induced by Rapid Thermal Annealing [J]. Thin Solid Films, 2005, 482(1-2): 34-40

[8] Amaratunga GAJ, Veerasamy VS, Davis CA, et al. Doping of Highly Tetrahedral Amorphous Carbon [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993, 164-166: 1119-1122

[9] Churl Seung Lee K-RL, Kwang Yong Eun, Ki Hyun Yoon, et al. Structure and Properties of Si Incorporated Tetrahedral Amorphous Carbon Films Prepared by Hybrid Filtered Vacuum Arc Process [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(2): 6

[10] Zhang X, Wu Z, Wu X, et al. Structure and Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Films Implanted with Ti Ion [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 5219-5222

[11] Huang RF, Chan CY, Lee CH, et al. Wear-Resistant Multilayered Diamond-Like Carbon Coating Prepared by Pulse Biased Arc Ion Plating [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(9-10): 1850-1854

[12] Zhang S, Fu Y, Du H, et al. Magnetron Sputtering of Nanocomposite (Ti, Cr)CN/DLC Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(1): 42-48

[13] Zhang W, Tanaka A, Wazumi K, et al. Mechanical and Tribological Properties of Ar Incorporated Diamond-Like Carbon Films [J]. Thin Solid Films, 2002, 416(1-2): 145-152

[14] Zhao GM, Yang YO, Zhang W, et al. Raman Scattering Char-

- acterization of a Carbon Coating after Low-Energy Argon Ion Bombardment[J]. *Physica B: Condensed Matter, Corrected Proof*, 2011, 406(20) : 3876– 3884
- [15] 李洪波, 孙丽丽, 吴国松, 等新型双弯曲磁过滤阴极真空电弧沉积系统的磁场模拟计算[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(6) : 7
- [16] Druz B, Yevtukhov Y, Zaritskiy I. Diamond-Like Carbon Overcoat for TFMH Using Filtered Cathodic Arc System with Ar-Assisted Arc Discharge[J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14(9) : 1508– 1516
- [17] Oliveira Jr M, Viana G, de Lima Jr M, et al. Influence of Krypton Atoms on the Structure of Hydrogenated Amorphous Carbon Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108: 123525
- [18] Hauert R. An Overview on the Tribological Behavior of Diamond-Like Carbon in Technical and Medical Applications [J]. *Tribology International*, 2004, 37(11-12) : 5