表面强化及功能化

含氢 DLC 膜的疏水性研究

魏晓丽，张玲，陈厦平，王辅明

（厦门大学 物理与机电工程学院，福建 厦门 361005）

摘 要：目的 通过疏水性质的研究，证明源电极式和浸入式 PECVD 方法制备含氢 DLC 膜存在结构和性质上的差别，并且证明浸入式 PECVD 方法制备的含氢 DLC 膜更适于需要强疏水性的表面改性应用。**方法** 在 PECVD 腔体中通入甲烷和氢气混合气体，同时在面对源电极的绝缘样品架上放置石英基片并沉积类聚合物 DLC 膜；在源电极上放置石英基片并沉积常规含氢 DLC 膜。在 PECVD 腔体中通入乙炔、氢气和四氟化碳混合气体，在面对源电极的绝缘样品架上放置石英基片并沉积掺氟 DLC 膜。改变气体压强和射频功率，生长一系列含氢 DLC 膜。利用紫外可见近红外光度计测试 DLC 膜的透射谱，扫描电子显微镜及原子力显微镜测试其表面形貌。利用接触角测量仪测试两种含氢 DLC 和一种掺氟 DLC 膜表面与水、甘油、乙二醇的接触角，并计算其表面能。比较两种含氢 DLC 膜接触角和表面能的差别，并根据类聚合物 DLC 膜的微观结构分析可能的原因。比较掺氟和不掺氟 DLC 膜的接触角并讨论比较结果。**结果** 类聚合物 DLC 膜的接触角和表面能与具有相同光学带隙的常规含氢 DLC 膜存在明显差异。类聚合物 DLC 膜的接触角更大，表面能更低，因而具有更强的疏水性。类聚合物和常规含氢 DLC 膜与蒸馏水的接触角最大分别为 91.2°和 79.2°。类聚合物 DLC 膜中的碳原子具有更高的氢化率，可能是它表面能低和疏水性好的原因。掺氟 DLC 膜的接触角比具有相同带隙的类聚合物和常规含氢 DLC 膜都低，这与文献报道的掺氟能提高接触角的现象完全相反。**结论** 类聚合物 DLC 膜的疏水性更强。结合其更小的内应力、更宽的光学带隙范围和更快的生长速度等特征，使它在医疗、光学保护涂层等领域具有更强的应用性。浸入式 PECVD 方法生长的掺氟 DLC 膜不但未提高反而降低了 DLC 膜的疏水性，需要更多的研究来揭示其中的原因。

关键词：类金刚石；PECVD；含氢；掺氟；带隙；接触角；疏水性

中图分类号：TG174.444 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)05-0154-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.024

Hydrophobic Properties of Hydrogenated DLC Films

WEI Xiao-li, ZHANG Ling, CHEN Xia-ping, WANG Fu-ming

(School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

收稿日期：2016-01-22；修订日期：2016-04-16

Received：2016-01-22；**Revised**：2016-04-16

基金项目：国家重点基础研究发展计划（2012CB933502）

Fund：Supported by the National Basic Key Research and Development Program (2012CB933502)

作者简介：魏晓丽（1991—），女，硕士研究生，主要研究方向为类金刚石薄膜的结构、性质及应用。

Biography：WEI Xiao-li(1991—), Female, Master graduate student, Research focus: structure, properties and applications of diamond-like carbon films.

通讯作者：王辅明（1966—），男，副教授，主要研究方向为类金刚石薄膜的光、电和机械性质研究与应用。

Corresponding author：WANG Fu-ming (1966—), Male, Associate professor, Research focus: optical, electrical and mechanical properties and application of diamond-like carbon films.

ABSTRACT: **Objective** By studying the hydrophobic property, the work aimed to prove the structure and property differences between different hydrogenated DLC films prepared by the source electrode and the immersion PECVD method, and demonstrate that hydrogenated DLC film prepared by immersion PECVD method is more suitable for the applications requiring highly hydrophobic surface modification. **Methods** PECVD chamber was filled with methane and hydrogen gas mixture, some quartz substrates were mounted on the powered electrode to grow conventional hydrogenated DLC films; other quartz substrates were mounted on an insulating sample holder that was facing the powered electrode to grow polymeric DLC films. PECVD chamber was filled with acetylene, hydrogen, and tetrafluoromethane gas mixture, quartz substrates were mounted on an insulating sample holder that was facing the powered electrode to grow fluorine-doped hydrogenated DLC films. UV-visible absorption spectra of DLC films were measured using a UV-visible spectrophotometer, SEM and AFM devices were used to analyze the surface morphology of the obtained DLC films. Contact angles with water, glycerin, and glycol were measured and used to calculate the surface free energy of the polymeric and conventional hydrogenated DLC films. The contact angles and the surface free energies of the two types of hydrogenated DLC films were compared, and the possible cause was discussed according to the microstructure of the polymeric DLC films. The contact angles of fluorine-doped and nondoped hydrogenated DLC films were compared and the result was discussed. **Results** The polymeric DLC films had quite different contact angles and surface free energies comparing to conventional hydrogenated DLC films with an identical optical gap. The polymeric DLC film had bigger contact angle, smaller surface free energy, and therefore better hydrophobic properties. The maximum contact angles with water for the polymeric and conventional hydrogenated DLC films were 91.2° and 79.2° respectively. Polymeric DLC film had a higher hydrogenation rate for its sp^3 carbon atoms, and this could be the cause for its low surface free energy and good hydrophobic properties. The fluorine-doped DLC film had a lower contact angle than both the polymeric and conventional hydrogenated DLC films with an identical optical gap, this contradicted the reported phenomena of increased contact angles for fluorine-doped DLC films. **Conclusion** Polymeric DLC film has better hydrophobic properties. Considering its other characteristics such as lower internal stress, wider range of optical gaps, and higher deposition speed, polymeric DLC film is more applicable in the field of medical and optical protection films. The fluorine-doped DLC film grown with the immersive PECVD method has lower instead of higher hydrophobic properties, and further investigations are needed to elucidate its cause.

KEY WORDS: diamond-like carbon; PECVD; hydrogenated; fluorine-doped; Tauc gap; contact angle; hydrophobicity

类金刚石膜(DLC)是一系列含有 sp^3 和 sp^2 键的非晶碳膜。它有着和金刚石非常接近的性质——高硬度、耐磨损、低摩擦因数、高电阻率、高透光率和高化学稳定性等，因此被广泛应用于机械、电子、光学和医学等各个领域[1]。含氢 DLC 膜具有较好的疏水性，使其具有抗水、自清洁、防污和抗阻力等性能，可以被应用在日常用品、医疗卫生、建筑、航空、船舰、电力传输线等领域[2]。目前，对类金刚石膜的研究主要集中在力学和摩擦学性能方面，对类金刚石膜表面能的研究较少[3—5]。JONES 等[6]认为 DLC 膜光滑的表面和疏水性使其有较高的白蛋白和球蛋白吸附比。由于疏水性材料表面不对血小板产生激活作用，血液相容性较好，在钛制品人工心脏瓣膜上镀类金刚石膜可表现出较好的表面光滑性和疏水性[7]。Paul 等[8]研究表明，类金刚石膜的疏水性质在开发防潮润滑涂层、防水剂以及锂电池的阴极等应用中发挥了重要的作用。在一些特殊环境中，如红外窗口、微流体器件的保护膜以及生物材料[9—12]，类金刚石膜的应用要求较高的疏水性能，而类金刚石膜作为抗粘附涂层时，由于其表面能不够低，其防水与抗粘附性能不够理想[13]。此外，将类金刚石膜沉积在汽车挡风玻璃与反光镜等表面，不仅可使得挡风玻璃与反光镜完全吸收紫外线、可见透光度高、耐腐蚀，其疏水性能还使其具有自清洁作用、表面张力大、不沾水，并且不产生由冷热造成的雾气[14—15]。因此研究类金刚石膜的疏水性能对开发此类材料的应用是非常有必要的。

材料疏水性的研究一般采用测量材料与纯水的接触角的方式。固体/液体表面接触是一个相当复杂的物理化学系统。固体/液体接触角除了受到固体/液体表面的物理化学性质控制之外，还受固体表面的粗糙度以及固体表面的物理化学吸附物的影响[16]。DLC 膜本身的结构和种类繁多，因此 DLC 膜的水接触角没有非常确定的取值。一般认为 DLC 膜具有中度疏水性，非氢 DLC 膜的水接触角在 60°左右，含氢 DLC 膜的水接触角在 70°到 80°之间，而含氟 DLC 膜的水接触角可高达 105°[17]。有文献指出，到目前为止，提高 DLC 膜的疏水性，增大薄膜与

水的接触角的最有效方法是往 DLC 膜中掺氟[18—20]。F-DLC 可以有效降低薄膜表面的表面能，增大其表面与水的接触角[19, 21—24]。还有文献指出，F 含量在 2%~35%左右的DLC膜表面能比含氢DLC膜更低，更有利于形成稳定表面[25—27]。因此，研究掺氟 DLC 膜的表面能对研究此类薄膜材料的疏水性同样很有必要。

等离子体增强化学气相沉积法（PECVD）是一种常见的制备含氢 DLC 膜的方法。采用 PECVD 沉积 DLC 膜的常规做法是把基片衬底直接放在源电极上生长，利用源电极的负自偏压对含碳正离子团进行加速，可以沉积致密的 DLC 膜。这样生长出的 DLC 膜硬度较高，但是内应力也较大，而且光学带隙宽度较小。沉积后的 DLC 膜容易发生应力释放，失去薄膜原有的形貌和性能，影响了 DLC 膜的广泛应用。

Zhang 等人[28]将衬底放置在面对源电极的绝缘样品支架上生长 DLC 膜。含碳正离子团不但得不到腔内电场的加速，反而受到腔内电场的阻碍，使得含碳正离子团的沉积能量降低，所获得的 DLC 膜也具有显著不同的性质。这种方法所生长的类聚合物 DLC 膜具有内应力小、光学带隙大等特点。相对于金刚石结构，这种新型方法所获得的 DLC 膜结构和性质更接近于聚合物，故称之为类聚合物 DLC 膜。文中将这种样品不放在源电极上而是浸入在等离子体中间的 PECVD 生长方法为浸入式 PECVD 法，而把样品放在 PECVD 源电极上的生长方法称为源电极式 PECVD 法，以示区别。采用浸入式 PECVD 法，除了可以调整气体流通量、工作压强和射频功率等传统工艺参数来影响 DLC 膜的结构和性质，同时也可以通过调整样品架与源电极之间的距离来改变 DLC 膜的结构和性质，解决了制备在较大范围内可连续调制光学带隙的 DLC 膜的难题[28]。此外，浸入式 PECVD 法的沉积速度显著提升，提高了 DLC 膜实际应用的可行性[29]。

本文采用浸入式和源电极式 PECVD 方法制备 DLC 膜，对 DLC 膜与水、甘油、乙二醇的润湿性进行测量和分析，计算出两种 DLC 膜的表面自由能，并结合 DLC 膜的微观结构对计算结果进行分析和讨论；采用浸入式 PECVD 方法制备掺氟的含氢 DLC 膜，并研究掺氟对其表面能的影响。

1 实验

实验采用北京创威纳科技有限公司的 PECVD-2D 型 RF-PECVD 设备制备类金刚石薄膜。PECVD 设备的真空室为直径 400 mm、高度 150 mm 圆柱形腔体。源电极的直径为 290 mm，热均匀区域的直径为 220 mm [30]。基片采用石英圆片，直径为 30 mm，厚度为 0.5 mm。

1.1 石英基片清洗

沉积前先将石英基片依次用丙酮、乙醇各超声清洗 10 min，功率 40 W，依次用热、冷去离子水分别冲洗石英片 10 min 后，用氮气枪吹干石英片。再用铬酸溶液浸泡超过 12 h，用热冷去离子水冲洗，然后用氮气枪吹干，置于 120 ℃的真空干燥箱中烘烤 20~30 min，备用。

1.2 类金刚石薄膜的制备

利用 O_2 等离子体辉光清洗 PECVD 腔体 30 min，分别在工作室的源电极和绝缘支架上放置石英基片。含氢 DLC 膜的生长条件为：本底真空为 10^{-4} Pa，甲烷及氢气的流量分别为 40 和 30 mL/min，射频为 13.65 MHz，生长时间约 30 min，压强及射频功率根据需要的薄膜性质进行调整。掺氟 DLC 膜的生长条件为：本底真空为 10^{-4} Pa，乙炔、氢气和四氟化碳的流量分别为 40、30 和 10 mL/min，压强为 2 Pa，射频功率为 60 W。

1.3 薄膜表征及性能测试

与水、甘油、乙二醇的接触角采用德国克吕氏公司的 DSA 20 接触角测量仪进行测量。样品用乙醇超声清洗后吹干待用，用微型注射器在样品表面注射液滴进行拍照量角测试，注射量为 5 μL，每个样品测量五次，取平均值为最终结果。

DLC 膜的透射谱采用美国 Varian 公司的 Cary 5000 紫外可见近红外光度计测量，利用德国蔡司的 Sigma-HD 扫描电镜（SEM）和日本精工的 SPA-400 原子力显微镜（AFM）观察 DLC 膜的表面形貌特征，DLC 膜的硬度采用纳米压痕仪进行测试。

2　结果与讨论

2.1　含氢 DLC 膜的生长与表征

图 1 为在不同生长条件下制备的类聚合物 DLC 膜及采用浸入式 PECVD 方法制备的新型掺氟 DLC 膜的透射谱，其生长条件及计算出的带隙如图 1 所示(样品与源电极之间的距离均为 2.5 cm)。其中 f 曲线为新型掺氟 DLC 膜的透射谱。可以看出，DLC 膜对约 500 nm 以上波段的光透射率高，500 nm 以下即蓝光及紫外光波段的光部分吸收，可以满足相应的实际应用需求。实验中通过对压强和功率的调制，可以制备出带隙范围为 2~4 eV 的 DLC 膜，其宽带隙同样满足不同的实际应用需求。

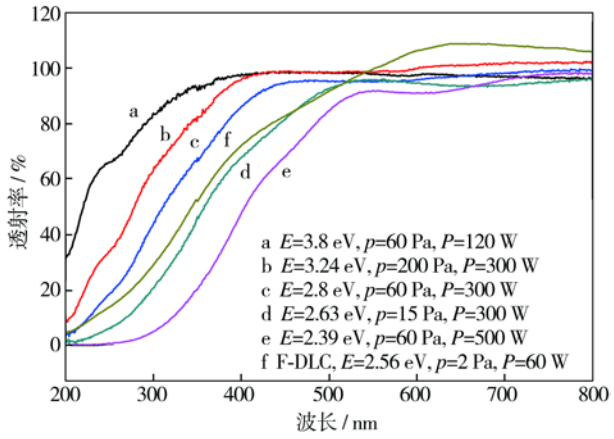


图 1　不同带隙类聚合物 DLC 膜的透射谱

Fig.1 UV-visible absorption spectra of polymeric DLC films with different Tauc gaps

在生长过程中，PECVD 的工作压强及射频功率以及基片与源电极之间的距离等工艺参数，都能在一定程度上影响 DLC 膜的结构和性质。样品架与源电极的距离和所得 DLC 膜的光学带隙之间的关系如图 2 所示。由图 2 可知，DLC 膜的带隙随着基片与源电极之间距离的增大而减小。这种相关性应该来源于 PECVD 腔体内不同位置的电场强度以及离子密度的差异。

图 3 给出了两种生长方法下射频功率与 DLC 膜带隙的关系。由图 3 可以看出，随着射频功率不断增大，DLC 膜的带隙减小。图 3 中实心圆代表类聚合物 DLC 膜，空心圆代表常规含氢 DLC 膜。在源电极式 PECVD 生长方法中，衬底被放置在源电极上，源电极的负值偏压可以直接对含碳的原子团进行加速，从而直接影响所生长的 DLC 膜的结构，因此得到射频功率对所生长的 DLC 膜的光学带隙有着如图 3 所示的显著影响。在浸入式 PECVD 生长方法中，样品被放置在面对源电极的绝缘样品支架上，源电极上的负值偏压受腔体内等离子体的屏蔽，对样品的影响较小。所以射频功率对类聚合物 DLC 膜的光学带隙也如图 3 所示有较小的影响。

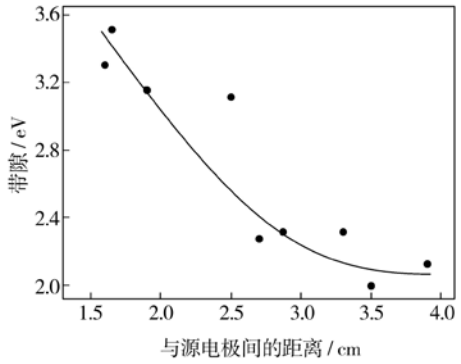


图 2　类聚合物 DLC 膜的带隙与基片源电极距离的关系

Fig.2 Tauc gap of polymeric DLC films as a function of its distance to the powered electrode

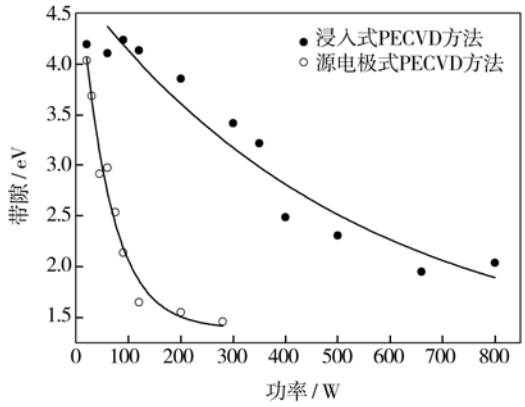


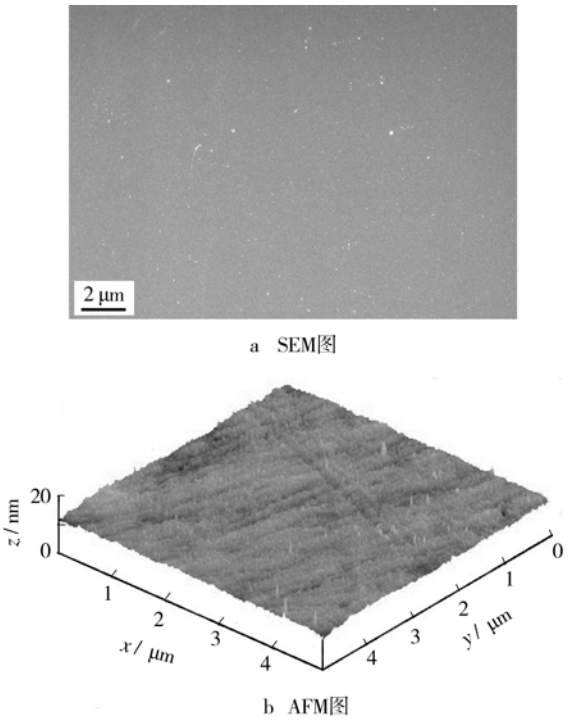
图 3　不同方法制备的 DLC 膜带隙与射频功率的关系

Fig.3 Tauc gap of different DLC samples as a function of the RF power

采用扫描电镜及原子力显微镜对类聚合物 DLC 膜表面形貌进行观察发现其表面呈浅棕色到深棕色。图 4a 所示为其中一个带隙为 2.0 eV 的样品的 SEM 测试结果图，图 4b 所示为该样品的 AFM 测试结果图。可以看出 DLC 膜表面平整度较高，由分析软件得出该样品表面粗糙度 (RMS) 为 0.466 nm。

两种不同方法制备的 DLC 膜的硬度测试结果如图 5 所示，可以看出，类聚合物 DLC 膜的硬度和内应力比常规含氢 DLC 膜小，薄膜可以长时间保持完整，没有开裂的现象[31]。在浸入式 PECVD 生长方法中，含碳正离子团不但得不到腔内电场的加速，反而受到腔内电场的阻碍，沉积能量显著降

低，获得的 DLC 膜相对更稀疏，类似于聚合物。因此，采用浸入式 PECVD 方法生长的 DLC 膜具有较低的硬度，但同时也具有更低的内应力，更适用于对内应力敏感的实际应用领域。



a　SEM图

b　AFM图

图 4　DLC 膜表面的 SEM 图和 AFM 图

Fig.4 SEM (a) and AFM (b) images of a DLC sample

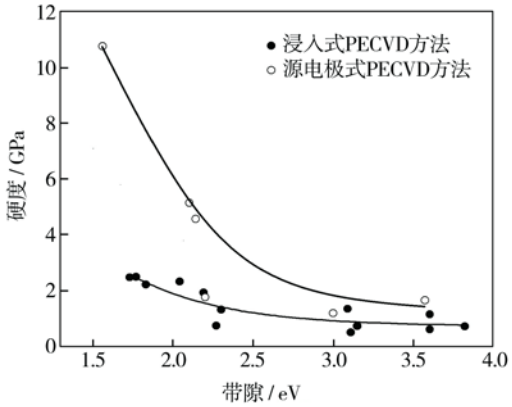


图 5　不同方法制备的 DLC 膜的硬度与带隙关系

Fig. 5 Micro-hardness of different DLC samples as a function of the Tauc gap

2.2　接触角分析

接触角是润湿程度的量度，其大小可以反映液体对固体表面的润湿情况[9—10]，其值越小表示液体越易润湿固体，润湿性越好；其值越大表示液体越不易润湿固体。固体与液体的润湿性与它们的表面能有着直接的关系。

根据 Young's 方程[32—33]，DLC 膜与水的接触角 θ 可以用以下公式计算：

$$\gamma_l \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (1)$$

式中：γ_l 为水的表面能；γ_s 为 DLC 膜的表面能；γ_{sl} 为水与 DLC 膜表面的相互作用能。表面能 γ 可以用以下公式计算：

$$\gamma = \gamma^W + 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (2)$$

式中：γ^W 为固体或者液体表面的 Vander Waals 势能；γ^+ 和 γ^- 分别为 Lewis 酸分量和碱分量。对于只包含 C—C 和 C—H 非极性键的 DLC 膜类似于聚丙烯（PP）和聚乙烯（PE）塑料，Lewis 酸分量和碱分量 γ_s^+ 和 γ_s^- 为零[32]，故其表面能 γ_s 等于其表面的 Vander Waals 势能 γ^W。

固体/液体表面相互作用能 γ_{sl} 则可以用以下公式计算：

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_l^W\gamma_s^W} + \sqrt{\gamma_l^-\gamma_s^+} + \sqrt{\gamma_l^+\gamma_s^-}\right) \quad (3)$$

因为 DLC 膜的 γ_s^+ 和 γ_s^- 为零，故方程（3）可简化为：

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^W\gamma_s} \quad (4)$$

结合方程（1）和方程（4）可得：

$$\gamma_s = \frac{\gamma_l^2(\cos\theta+1)^2}{4\gamma_l^W} \quad (5)$$

由方程（5）可知，DLC 膜的表面能 γ_s 越小，它与液体的接触角 θ 越大。根据 DLC 膜与已知表面能的液体的接触角，即可计算出 DLC 膜的表面能 γ_s。

以下对蒸馏水、甘油和乙二醇与具有不同带隙的常规含氢及类聚合物 DLC 膜的接触角进行测量。采用源电极式 PECVD 方法制备的 DLC 膜与蒸馏水的接触角最大为 79.2°，最小为 70.8°；采用浸入式 PECVD 方法制备的 DLC 膜与蒸馏水的接触角最大为 91.2°，最小为 73.6°。因此，类聚合物 DLC 膜的接触角更大，呈现出更好的疏水性能。图 6 为两个 DLC 样品的接触角测量图，其中图 6a 所示 DLC 样品与蒸馏水的接触角为 91.2°，图 6b 所示 DLC 样品与乙二醇的接触角为 64.7°。

图 7 给出了常规含氢和类聚合物 DLC 膜表面与蒸馏水的接触角与光学带隙的关系图。可以看出类聚合物 DLC 膜与蒸馏水的接触角比常规含氢 DLC 膜大，而且两种 DLC 膜与蒸馏水的接触角都随光学带隙的增大而增大。由图 7 还可以看出采用



a　蒸馏水



b　乙二醇

图 6　DLC 样品与蒸馏水的接触角测量图和与乙二醇的接触角测量图

Fig.6 Contact angle images of DLC samples with distilled water (a) and glycol (b)

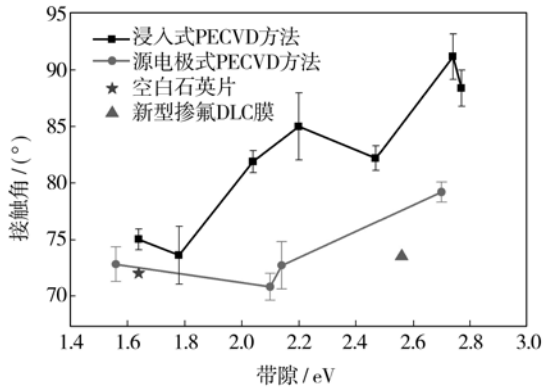


图 7　不同方法制备的 DLC 与蒸馏水的接触角图

Fig.7 Contact angles of DLC samples prepared by different methods with distilled water

浸入式 PECVD 方法制备的新型掺氟 DLC 膜与蒸馏水的接触角比不掺氟 DLC 膜与蒸馏水的接触角更小，具体原因还有待进一步研究。

不同带隙的常规含氢和类聚合物 DLC 膜与蒸馏水、甘油和乙二醇的接触角测量数据见表 1。其中样品 A1—A3 为采用源电极式 PECVD 方法生长的 DLC 膜，样品 B1—B5 为采用浸入式 PECVD 方法生长的 DLC 膜，样品 C1 为采用浸入式 PECVD 方法生长的新型掺氟 DLC 膜。由表 1 可以看出采用浸入式 PECVD 方法制备的 DLC 膜与蒸馏水、甘油及乙二醇的接触角均比采用源电极式 PECVD 方法的大，呈现出更好的疏水性，采用浸入式 PECVD 方法制备的新型掺氟 DLC 膜与蒸馏水、甘油及乙二醇的接触角均比不含氟 DLC 膜的小。

表 1　不同方法制备的 DLC 膜与蒸馏水、甘油及乙二醇的接触角数据

Tab.1 Contact angle data of different DLC samples with distilled water, glycerin and glycol

样品编号	带隙 / eV	与蒸馏水的接触角 / (°)	与甘油的接触角 / (°)	与乙二醇的接触角 / (°)
A1	1.56	72.8	74.9	55.0
A2	2.14	72.7	71.5	52.5
A3	2.70	82.8	84.4	64.7
B1	1.64	75.0	69.7	56.3
B2	1.78	73.6	79.4	56.4
B3	2.47	82.2	82.3	55.1
B4	2.74	91.2	74.5	65.8
B5	2.77	88.4	79.4	66.8
C1	2.56	73.5	55	23.7

根据 DLC 膜与蒸馏水、甘油和乙二醇的接触角数据，计算出不同带隙的常规含氢和类聚合物 DLC 膜的平均表面能见表 2。

表 2　不同方法制备的不同带隙 DLC 膜的表面能数据

Tab.2 Surface free energy data of different DLC samples with different Tauc gaps

样品编号	带隙/eV	表面能/(J·nm^{-2})
A1	1.56	66
A2	2.14	68
A3	2.70	51
B1	1.64	66
B2	1.78	63
B3	2.47	55
B4	2.74	48
B5	2.77	48
C1	2.56	82

图 8 给出了常规含氢和类聚合物 DLC 膜的表面能与光学带隙的关系图。虽然计算获得的表面能数据的误差较大，但是可以看出，随着 DLC 膜的带隙增大，其表面能降低，在相同光学带隙的 DLC 膜中，类聚合物 DLC 膜的表面能更小。因含氢 DLC 膜的光学带隙随着含氢量的增加而增加[34]，所以可以确定含氢量的增加会导致 DLC 膜表面能的降低。但这不能解释为什么在相同带隙和含氢量的情况

下，类聚合物 DLC 膜的表面能小于常规含氢 DLC 膜，因此说明在相同含氢量的情况下，类聚合物 DLC 膜和常规含氢 DLC 膜存在微观结构上的差别。Zhang[28]指出类聚合物 DLC 膜中 sp^3 杂化的碳原子的氢化率，即与氢原子成键的 sp^3 杂化碳原子的比率，较常规含氢 DLC 膜高（见图 9）。如果含氢 DLC 膜的表面能不是简单地与膜中氢原子的总含量成负相关，而是与 sp^3 杂化碳原子所结合的氢原子含量成负相关，那么类聚合物 DLC 膜所具有的较低的表面能就可以解释了。因为在相同氢含量的前提下，类聚合物 DLC 膜的 sp^3 杂化碳原子的氢化率较高，故 sp^3 杂化碳原子所结合的氢原子含量更高，导致表面能低于常规含氢 DLC 膜。以上解释需要进一步理论和实验研究来验证，但是相同带隙下表面能的差异，已经证明了类聚合物与常规含氢 DLC 膜之间存在着微观结构上的差别。

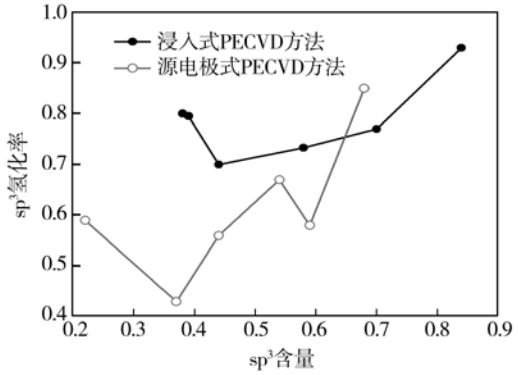


图 8　不同方法制备的 DLC 膜表面能与其光学带隙的关系图

Fig.8 Surface free energy of different DLC samples as a function of the Tauc gap.

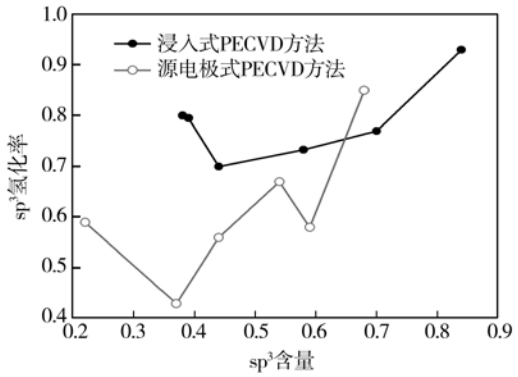


图 9　不同方法制备的 DLC 膜的 sp^3 氢化率与 sp^3 含量的关系图

Fig.9 Hydrogenation ratio of the sp^3carbons as a function of the sp^3 fraction for different DLC samples.

由图 8 还可看出，采用浸入式 PECVD 方法制备的新型掺氟 DLC 膜不但未能降低表面能、提高疏水性能，反而提高了表面能，增强了润湿性。这种效果与氟掺杂可以提高疏水性能的文献报道截然相反。这种反向作用现在还无法解释，将在后续的工作中进一步研究这个现象。

3　结论

采用浸入式 PECVD 方法制备的类聚合物 DLC 膜，在相同的带隙和含氢量条件下，与水、甘油和乙二醇的接触角更大，表面能更小，疏水性更好，更易满足实际应用中对疏水性的需求。

类聚合物 DLC 膜具有更好的疏水性能可能和它具有更高的 sp^3 杂化碳原子的氢化率有关。

掺氟的类聚合物 DLC 膜不但未能降低表面能，反而使表面能显著提高，这种效应的原因还有待研究。

参考文献

[1] ROBERTSON J. Diamond-like Amorphous Carbon[J]. Materials Science and Engineering R,2002,37:129—281.

[2] [2] MA G J, LIN G Q, WANG M, et al. Wettability Study of Different Films Prepared by Magnetron Sputtering Hybrid Deposition on the Ti Alloy[J].Rare Metal Materials and Engineering,2013,42(S2):170—173.

[3] 邓新绿，马国佳.类金刚石膜的应用及制备[J].真空,2002(5):27—31.
DENG Xin-lv,MA Guo-jia.Diamond-like Carbon Film and Its Applications and Preparation[J]. Vacuum, 2002(5): 27—31.

[4] 张林，林国强，马国佳，等.钛掺杂无氢类金刚石薄膜疏水性能研究[J].稀有金属材料与工程，2013，42(10): 2123—2126.
ZHANG Lin, LIN Guo-qiang, MA Guo-Jia, et al. Hydrophobic Properties of Hydrogen-free DLC Films Doped Titanium[J].Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(10): 2123—2126.

[5] 张玲,赖起邦,崔万国,等.拉曼光谱表征无氢类金刚石薄膜的新方法[J].表面技术,2010,39(4)：103—105.
ZHANG Ling, LAI Qi-bang, CUI Wan-guo, et al. New Method for Analyzing Raman Spectra of Hydrogen-free Diamond-like Carbon Films[J].Surface Technology, 2010, 39(4): 103—105.

[6] JONES M I, MCCOLL I R, GRANT D M, et al. Protein Adsorption and Platelet Attachment and Activation on TiN, TiC, and DLC Coatings on Titanium for Cardiovascular Applications[J].Journal of Biomedical Materials Research,2000,52(2):413—421.

[7] 朱国明.沉积在微纳米结构表面上的 DLC 膜疏水性能研究[D].沈阳：东北大学,2010.
ZHU Guo-ming.The Hydrophobic Property of Diamond-like Carbon Film deposited on Micro and Nano

Structural Surface[D].Shenyang：Northeastern University,2010.

[8] PAUL R,DALUI S,DAS S N, et al. Hydrophobicity in DLC Films Prepared by Electrodeposition Technique[J]. Applied Surface Science,2008,255:1705—1711.

[9] XU J Q,FAN H Q,LIU W G,et al.Large-area Uniform Hydrogen-free Diamond-like Carbon Films Prepared by Unbalanced Magnetron Sputtering for Infrared Anti-reflection Coatings[J].Diamond and Related Materials,2008,17(2):194.

[10] SAHA B,LIU E,TOR S B, et al. Anti-sticking Behavior of DLC-coated Silicon Micro-molds[J].J Micromech Microeng,2009,19:105025.

[11] ZHOU H,XU L,OGINO A, et al. Investigation into the Antibacterial Property of Carbon Films[J].Diamond and Related Materials,2008,17(7—10):1416.

[12] XU J Q,FAN H Q,KOUSAKA H,et al.Growth and Properties of Hydrogen-free DLC Films Deposited by Surface-wave-sustained Plasma[J].Diamond and Related Materials,2007,16(1):161.

[13] BUTTER R S,LETTINGTON A H. New Diamond and Diamond-like Flms[J].Adv Sci Technol,1994,6:353.

[14] 潘婧.类金刚石膜（DLC）的应用研究[J].煤炭技术,2011,30(3):231—233.
PAN Jing. Explore Application of DLC[J].Coal Technology,2011,30(3):231—233.

[15] 张艳.RFPECVD 法在不锈钢表面沉积类金刚石碳膜的性能研究[D].沈阳：东北大学,2006.
ZHANG Yan. The Properties of Diamond-like Carbon Films on Stainless Steel by PECVD[D]. Shenyang：Northeastern University,2006.

[16] WENZEL R N. Surface Roughness and Contact Angle [J].The Journal of Physical Chemistry,1949,53(9):1466—1467.

[17] KALIN M,POLAJNAR M. The Wetting of Steel, DLC Coatings, Ceramics and Polymers with Oils and Water: The Importance and Correlations of Surface Energy, Surface Tension, Contact Angle and Spreading[J].Applied Surface Science,2014,293:97—108.

[18] HATADA R,BABA K. Preparation of Hydrophobic Diamond Like Carbon Films by Plasma Source Ion Implantation[J].Nuclear Instruments and Methods in Physics Research,1999,148:655—658.

[19] HAKOVIRTA M,HE X M,NASTASI M. Optical Properties of Fluorinated Diamond-like Carbon Films Produced by Pulsed Glow Discharge Plasma Immersion Ion Processing[J].Journal of Applied Physics, 2000, 88(3): 1456—1459.

[20] YOKOMICHI H, MASUDA A. Effect of Sputtering with Hydrogen Dilution on Fluorine Concentration of Low Hydrogen Content Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films with Low Dielectric Constant[J].Journal of Applied Physics,1999,86(5):2468—2472.

[21] GRISCHKE M, BEWILOGUA K, TROJAN K, et al. Application-oriented Modifications of Deposition Processes for Diamond-like-carbon-based Coatings[J]. Surface Coatings Technology,1995,74/75:739—745.

[22] TOUHARA H,OKINO F. Property Control of Carbon Materials by Fluorination[J].Carbon,2000,38:241—267.

[23] HUANG K P,LIN P,SHIH H C. Structures and Properties of Fluorinated Amorphous Carbon Films[J].Journal of Applied Physics,2004,96:354—360.

[24] YU G Q,TAY B K,SUN Z. Fluorinated Amorphous Diamond-like Carbon Films Deposited by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition[J].Surface Coatings Technology,2005,191:236—241.

[25] PRIOLI R, JACOBSOHN L G, FREIRE F L. Nanotribological Properties of Amorphous Carbon-Fluorine Films [J]. Tribology Letters,2003,15:177—180.

[26] SEN F G, QI Y, ALPAS A T. Outstanding Symposium Paper: Surface Stability and Electronic Structure of Hydrogen and Fluorine-terminated Diamond Surfaces: A First Principles Investigation[J].Journal of Materials Research,2009,24:2461—2470.

[27] SEN F G,QI Y,ALPAS A T. Material Transfer Mechanisms Between Aluminum and Fluorinated Carbon Interfaces[J]. Acta Materialia,2011,59:2601—2614.

[28] ZHANG L, WANG F M, CUI W G, et al. Polymeric Amorphous Carbon Films with an Extended Range of Optical Gaps[J]. Diamond and Related Materials,2013,37:29—36.

[29] 王辅明，张玲，崔万国,等.一种含氢类金刚石膜的制备方法:中国,CN 102002683A[P].2011-04-06.
WANG Fu-ming, ZHANG Ling, CUI Wan-guo, et al. A Method for Preparing Hydrogen DLC Film: China, CN102002683A[P]. 2011-04-06.

[30] 崔万国.类金刚石薄膜的结构和光学性质研究[D].厦门：厦门大学,2010.
CUI Wan-guo. Study on Structure and Optical Property of Diamond-like Carbon[D].Xiamen: Xiamen University, 2010.

[31] KOIDL P, WILD C, DISCHLER B, et al. Plasma Deposition, Properties and Structure of Amorphous Hydrogenated Carbon Films[J]. Materials Science Forum, 1990, 52/53: 41—70.

[32] 王晖,顾帼华,邱冠周.接触角法测量高分子材料的表面能[J].中南大学学报,2006,37(5):942—947.
WA NG Hui, GU Guo-hua, QIU Guan-zhou. Evaluation of Surface Free Energy of Polymers by Contact Angle Goniometry[J].Journal of Central South University, 2006, 37(5): 942—947.

[33] CAREL J van O. Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems[J].Chemical Reviews,1988,88:927—941.

[34] CASIRAGHI C, FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbons[J]. Physical Review B, 2005, 72: 085401.