

PVD 涂层技术制备类金刚石薄膜及性能研究综述

吴雁, 李艳峰, 张而耕, 赵杰

(上海应用技术学院, 上海 201418)

摘要: 介绍了采用物理气相沉积 (PVD) 技术制备类金刚石涂层的方法, 进而论述了涂层的摩擦磨损和结合力等性能的研究现状和发展前景。分析并综述了类金刚石涂层的技术发展, 以及制备类金刚石薄膜的方法和影响其性能的多种要素。表面涂有类金刚石薄膜的工件具有较高的硬度、良好的热传导率、极低的摩擦系数、优异的电绝缘性能等。类金刚石薄膜 (DLC Films) 是近年来兴起的一种以 sp^3 和 sp^2 键的形式结合生成的亚稳态材料, 因其优异的减摩和抗磨性能, 在摩擦学领域获得了广泛应用, 是一种与金刚石涂层性能相似的新型薄膜材料。DLC 涂层的性能研究大多集中在它的摩擦学特性和结合力性能, 并且作为优质的涂层材料已被广泛应用于汽车、模具、刀具等领域。

关键词: 类金刚石; 摩擦系数; 结合力; 物理气相沉积

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)08-0115-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.020

PVD Coating Technology Preparation of Diamond-like Carbon Film and Its Performance

WU Yan, LI Yan-feng, ZHANG Er-geng, ZHAO Jie

(Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

ABSTRACT: This work introduced the method to prepare DLC coating by physical vapor deposition (PVD) and then demonstrated the current research situation and development prospect of frictional wear and adhesion performance. It analyzed and summarized the technical development of DLC coating technology as well as DLC film preparation methods and factors influencing its functions. Workpiece with DLC films had relatively high hardness, good thermal conductivity, low coefficient of friction, excellent electrical insulation properties and so on. Diamond-like carbon (DLC) film is a metastable material combining the form of sp^3 and sp^2 bonds that has sprung up in recent years. DLC films have been widely applied in tribological field because of excellent friction-reduction and anti-wear properties. It is a new coating with properties similar to the diamond thin film. The study of DLC coating mainly focuses on its tribological property and binding force. As high-quality coating material, the DLC film has been widely applied in various fields such as automobile, mould, tools etc.

收稿日期: 2016-03-09; 修订日期: 2016-04-27

Received: 2016-03-09; Revised: 2016-04-27

基金项目: 上海市联盟计划资助项目 (LM2014235, LM201374, LM201308); 上海市教育委员会科研创新项目 (12YZ160); 上海应用技术学院研究生课程建设基金项目 (101YM130007); 上海市大学青年教师培训项目 (ZZyyy12003)

Fund: Supported by Shanghai Alliance Program (LM2014235, LM201374, LM201308); Shanghai City Board of Education Research and Innovation Project (12YZ160); Shanghai Institute of Technology Graduate Course Construction Funds (101YM130007); Program for Training Youth Teachers of Universities in Shanghai City (ZZyyy12003)

作者简介: 吴雁 (1970—), 女, 博士, 副教授, 主要从事表面工程和先进制造技术的研究。

Biography: WU Yan (1970—), Female, Doctor, Adjunct professor, Research focus: surface engineering & advanced manufacturing technology.

KEY WORDS: diamond-like carbon; friction coefficient; adhesion; physical vapor deposition

1650年, R. Boyle、R. Hooke 和 I. Newton 发现如果物体表面上有一层液体薄膜, 就会产生彩色的花纹。后来, 就不断地出现了各种制备薄膜的方法和技术。1852年 W. Grove 发现了辉光放电溅射沉积薄膜的方法; 19世纪末, T. A. Edison 用通电导线使材料蒸发, 采用物理方法制备薄膜。这些研究人员对薄膜制备做出了巨大贡献, 但是早期技术比较落后, 得到的薄膜耐用性较差, 很大程度上限制了薄膜的发展。随着科技的进步和发展, 制备薄膜的真空系统和检测系统有了很大的提高, 薄膜的重复性也得到了很大的改善, 从此大大加速了薄膜的发展应用。自20世纪70年代以来, 薄膜技术水平突飞猛进, 在学术研究以及实际生产应用中都取得了很大的成果。

类金刚石薄膜在生产制备过程中会产生较大的内应力, 因而与基体的结合力较差, 厚度受到限制, 这在很大程度上影响了薄膜的摩擦学性能。为进一步提高 DLC 薄膜的各项性能, 各国学者对其进行了广泛、深入的研究, 通过采用掺杂元素、多层薄膜技术、梯度薄膜技术及纳米复合技术等方法, 改善 DLC 薄膜的耐磨性、厚度等综合性能。其中掺杂其他元素可以有效缓解薄膜的内应力, 并对薄膜的力学、摩擦磨损及物理化学等性能也有一定的改善作用。在 DLC 薄膜中掺杂其他元素对其摩擦学性能有很大的影响, 通过大量的研究发现, 在薄膜中掺入铬元素对提高膜基结合强度有重要意义, 很多学者研究了掺铬 DLC 薄膜的结构、力学性能、电学性能以及单一条件下的摩擦学性能等。此外, 大多数机械零部件(如轴承、齿轮等)是在滴油或浸油的润滑条件下进行工作的, 作用效果取决于润滑介质和零件表面。目前有学者研究了不同类型的基础油和添加剂对 DLC 薄膜的影响, 而对于掺杂 DLC 膜中金属元素含量的影响研究较少。

目前, 类金刚石涂层的制备方法推陈出新, 一些学者把不同的制备技术结合在一起, 发挥每种方法各自不同的优点, 互相取长补短, 这是一种比较与时俱进又具有创新性的方法, 多种技术相结合大大提高了类金刚石涂层的性能。但是, 无论采用哪种方法, 都会因为内应力的原因对薄膜的厚度有所限制。经过大量的研究发现, 在制备涂层的过程中,

碳氢元素的比例、压力的大小及离子的轰击能量等因素均对沉积的 DLC 薄膜有不同程度的影响。此外, 涂覆过程的前后处理工序也会对涂层的结构有很大影响, 从而改变其性能特征, 目前已经有许多的工艺方法被用于涂层的后序处理过程。其中热处理是改变 DLC 薄膜结构的一种重要工艺方法, 经过热处理之后, 涂层的热稳定性、残余应力及薄膜的应用均可发生改变。利用激光辐射产生高的强度对局部进行热处理已经被广泛应用于涂层的后处理工艺中, 这些处理工艺包括: 利用局部的石墨在薄膜内部形成传导线; 可以用于形成激光存储的气泡以及对薄膜进行表面抛光处理; 利用激光诱导的光电子发射和对光电子反映光谱的实时监控等。这些方法都可以改变薄膜的内部结构, 从而改变其性能, 目前这方面的研究工作还具有很大的发展空间和实际意义。

1 PVD 涂层技术的研究进展

物理气相沉积(PVD)是一种利用物理作用进行表面处理的工艺方法, 一般包括真空蒸镀、离子镀及溅射镀膜等, 是一种重要而又实用的现代表面工程技术。该涂层技术起源于20世纪80年代初, 主要用于改善切削工具的表面性能, 以提高机械零件的使用性能和使用寿命作为研究的主要目的^[1]。利用 PVD 技术制备涂层可以改善物体的表面外观, 提高表面强度, 增强耐磨性, 降低表面粗糙度等, 而且具有优异的导热性、防腐蚀性能、自润滑性能以及抗刮擦能力^[2]。其特点是能够在各种基材上沉积膜层, 膜基的界面可以得到改进, 沉积速率高。

1.1 PVD 涂层技术的概述

目前使用较多的 PVD 涂层技术主要有两种: 磁控溅射和多弧镀膜。其中采用多弧镀膜技术制备涂层时, 设备的结构比较简单, 便于操作, 通过电焊机提供电源, 使离子蒸发源工作, 与电焊具有类似的引弧过程。在工作压强达到一定值时, 引弧针与靶材通过反复的接触与断开, 使气体产生放电现象。多弧镀膜技术主要是利用弧斑的不断移动, 在靶材

表面上形成连续的熔池,从而使靶材蒸发成气体,最后再沉积在基体表面上得到不同种类的薄膜。相比之下,多弧镀技术能够高效率地利用靶材,使金属充分地进行离子化,最终得到质量较高的薄膜,并且膜基间具有较强的结合力^[3]。除此之外,采用多弧镀技术得到的涂层颜色比较均匀稳定,即使是在不同的基体上镀 TiN 涂层时,薄膜的颜色也都比较稳定,均为金黄色。诸多的优点都是磁控溅射技术不能相比的,但是多弧镀也存在一些缺点,比如使用传统的直流电源时,在涂层温度较低的情况下,当沉积到 0.3 μm 厚的薄膜时,此时,反射率接近沉积率,因此不容易再继续沉积薄膜,这种情况下,薄膜表面开始逐渐变脆,质量下降。另外,由于金属靶材都是先熔化后蒸发的,所以沉积颗粒较大,薄膜比较疏松,密度较低,与磁控溅射技术相比,涂层的自润滑性相对较差^[4]。

由此可见,多弧镀技术与磁控溅射技术均有各自的优缺点。为了使它们能够彼此互补,最大限度地发挥各自的优势,出现了多弧镀与磁控溅射相结合的涂层技术,将两种技术合而为一,先采用多弧镀进行打底之后,再利用磁控溅射技术制备涂层,最后再使用多弧镀技术,利用其优点获得颜色稳定的薄膜。这种方法结合了多弧镀和磁控溅射技术各自的优点,能够获得高质量的表面涂层,是一种比较新颖的涂层技术。

在 20 世纪 80 年代中后期,热阴极磁控等离子镀膜技术和热阴极电子枪蒸发离子镀技术应运而生,并且具有很好的作用效果,由此 TiN 涂层刀具得到了快速发展。热阴极电子枪蒸发离子镀的工作原理是:采用铜坩埚加热金属基体材料,使其熔化,利用电子枪提高强离子化率,使用这种涂层技术获得的 TiN 薄膜单边厚度为 3~5 μm ,并且具有很好的结合强度和耐磨性能,即使是在表面进行打磨,都难以使涂层脱落。这种方法比较适合用来制备 TiN 或纯金属涂层,如果想要掺杂其他元素进行多元涂层或复合涂层,这些设备就无法保证薄膜的质量,涂层后的刀具不易对一些硬度较高的材料进行高速切削加工,对于形状复杂的模具来说,也难以满足其多样化的应用要求^[5]。

1.2 PVD 涂层技术的发展

PVD 技术自 80 年代以来得到了迅速的推广,

美国的 D. M. Matton 在 1963—1976 年期间,发明了一项表面技术专利——离子镀 (Ion plating)。1965 年,美国发明了射频溅射技术。此后,PVD 涂层技术就产生了三大系列:溅射镀、蒸镀及离子镀。其中溅射镀和离子镀发展最快。20 世纪 70 年代到 80 年代,随着 PVD 涂层发展规模的不断扩大,表面改性技术也得到了全面的发展。R. F. Bunshan 于 1972 年研发出了一种新的表面涂层技术——活性反应蒸镀 (ARE)。美国在 1973 年提出了多弧离子镀技术,来自日本的小宫泽治在 1974 年把空心阴极放电技术和离子镀技术相结合,得到了空心阴极离子镀 (HCD) 技术。

20 世纪 90 年代末,工业发达国家刀具的 PVD 涂层比例已超过 80%,模具的涂层比例超过 60%,摩擦磨损件的涂层超过 40%,日用装饰件(如手表、餐具、水龙头等)涂层超过 70%。国外部分大企业如巴尔查斯、爱恩邦德等已经建立了大型的研发中心和以企业化运作的涂层中心。现在,国外在先进 PVD 表面涂层研发方面已经涉及工具、摩擦磨损件、汽车零部件、防腐装饰件、光学元件等领域。

国内从 80 年代初期开始对 PVD 涂层技术进行研究,最早的一项技术是空心阴极离子镀,第一台研发成功的镀膜机诞生于 80 年代中期,开始将 TiN 涂层用于高速钢刀具上,并由此不断扩大研究范围。随着研究工作的不断深入,涂层技术逐渐被用于切削刀具领域,含有涂层的刀具,无论是在切削性能还是在加工使用上,都得到了很大的提高和改善,因此国内开始不断引入先进的涂层设备(如汉江工具厂、上海工具厂、成都工具研究所、株洲刀具厂、陕西航空硬质合金厂等)用于技术支持。但我国的技术发展还远远落后于国际水平,目前国际 PVD 涂层技术已发展到了第五代,而国内尚处于以单层 TiN 涂层为主的第二代的发展水平。总体上说,国外的 PVD 表面工程无论是研发还是产业化都远远走在了我国的前面,而我国在研发方面几乎是空白,产业化方面也少之又少。

2 类金刚石薄膜的性能研究

2.1 DLC 薄膜的摩擦磨损性能

类金刚石(简称 DLC)薄膜由碳元素构成,

其摩擦磨损性能极易受潮湿环境的影响,且 DLC 薄膜的内应力非常高,致使涂层的厚度和结合性能受到了很大的限制。各国学者对 DLC 薄膜的摩擦学性能进行了大量的研究。随着研究的逐步深入,人们发现在非晶碳基薄膜中掺杂一些异质元素可有效改善其综合性能,为了降低 DLC 薄膜的内应力,可以改变掺杂元素的种类、控制元素的含量以及其在薄膜中的分布情况,以此来制备具有特殊结构和性能的 DLC 薄膜,从而降低薄膜的摩擦系数^[6]。一般在薄膜中掺杂的非金属元素有硅、硼、氮、氟、氧、硫等元素,掺杂的金属元素有钛、铬、钨、铁、钼、钴、镍、金、银、铝和铜等。虽然 DLC 薄膜的耐磨性和自润滑性比较好,但其摩擦系数会因薄膜的性能和摩擦测试条件的不同在很宽的范围内变化,一般变化范围在 0.001~0.6 之间。目前,在 DLC 薄膜中掺杂异质元素以改善其性能是薄膜研究领域的热点。

张伟等人^[7]把离子束技术和磁控溅射技术结合起来,采用这种复合技术在 DLC 薄膜中掺入 Cr 元素,制备了掺铬 DLC 薄膜,并进一步研究了 Cr 含量对 DLC 薄膜结构性能的影响。采用的研究方法是改变铬靶的电流大小,从而控制靶材溅射 Cr 的含量。同时通过采用不同的摩擦条件,研究了 Cr 含量及摩擦磨损条件对掺杂 Cr 元素的 DLC 薄膜摩擦磨损性能的影响。研究表明:利用离子束和磁控溅射复合技术制备的 DLC 薄膜表面比较光滑,薄膜比较致密,具备了类金刚石的典型结构。靶材电流大小对薄膜性能的影响是:铬靶的电流越大,铬含量越多,薄膜中 sp^2 键随之增加,硬度降低。

2001 年, Erdemir^[8]在 DLC 薄膜中加入了氢元素,研究了氢元素对 DLC 薄膜的性能影响。由于 DLC 薄膜的摩擦磨损性能受环境影响较大,因此 Erdemir 在不同湿度环境下分别进行了试验研究。结果表明,在干燥的氮气环境中, H 元素的含量越高,薄膜的摩擦系数越小;在潮湿的环境中,没有添加 H 元素的薄膜的摩擦系数明显降低。经过多次试验, Erdemir 得出结论,认为在干燥的惰性气体环境中, $\pi-\pi^*$ 键、共价键、范德华力对类金刚石的摩擦学行为起主导作用。而 H 原子的存在消除了暴露出的 σ 键,并且高强度的氢原子或氢离子也会使 $\pi-\pi^*$ 键减弱。在氢离子的轰击作用下,一些碳原子会发生二次氢化的现象,也就是两个氢原子和

一个碳原子结合形成 C—H 键,从而能更有效地减小类金刚石表面的摩擦。

在类金刚石薄膜中掺杂其他元素也会在不同程度上影响其使用性能。因为掺入薄膜中的元素会和碳发生化学反应形成一系列的碳化物,因此该技术可以很好地降低薄膜的内应力。此外掺入一些金属元素还可以减小薄膜的摩擦系数,提高薄膜的表面硬度和耐磨性。经过研究发现,在化学元素周期表中 IV—VII 族中有一些金属元素能与碳元素结合形成一定的碳化物,这些金属元素 (Ag、Cr、Cu、Fe、Ti 等) 可以用来加入到类金刚石薄膜中以改善其性能^[9-11]。

在薄膜中掺入 Ti 元素可以使颗粒细化,减小薄膜的摩擦系数,提高抗磨损性能,降低表面粗糙度, Ti 和 C 反应产生的 TiC 纳米晶粒有助于改善力学性能,减小了 sp^3 键的石墨化程度,增加了化学结构中的 sp^2 成分,使表面硬度也得到了提高^[12]。在类金刚石薄膜中掺入钨元素,可以和碳元素生成 WC 和 W_2C 等化合物,使薄膜的膜/基结合硬度较高,硬度一般在 3500HV 左右,结合力在 40~80 N 之间不等。在有摩擦磨损的情况下,薄膜的磨损速率较小,具有良好的抗磨损性能,其摩擦系数与掺钛薄膜相差不大,在 0.13~0.15 之间,能对基体和薄膜进行有效的保护^[13]。铬元素的加入有效地降低了薄膜的内应力,提高了膜基之间的结合性能。掺入的铬元素含量越高,碳元素的含量就越低,相应的石墨相随之减少,故摩擦系数升高。而事实上,当薄膜之间产生摩擦时, DLC 薄膜会随着摩擦的进行出现石墨化现象,而石墨具有一定的润滑作用,进而又降低了其摩擦系数^[14]。

与不锈钢基体发生摩擦时,含有纳米铜颗粒的类金刚石薄膜具有比较稳定的摩擦系数,摩擦超过 8000 s 时,仍表现出优良的耐磨性能^[15-17]。Pauleau 采用磁控溅射的方法制备了含有 Cu 和 Ag 的 Me-DLC 薄膜,在潮湿的环境中,薄膜的摩擦系数很低;含 Al 的类金刚石薄膜表面致密均匀,粗糙度较小,硬度较高,薄膜的内应力也有一定程度的降低^[18]。

赵飞等人^[19]在 DLC 薄膜中加入硅,并且通过改变 Si 的含量,在 CSM 摩擦试验机上进行摩擦磨损试验,研究了不同 Si 含量的 DLC 薄膜的摩擦学性能。经试验研究发现,硅含量越大, sp^3 与 sp^2 的比率越大,薄膜的残余应力和抗磨损性能均随之

降低,但是薄膜在有水的环境中,摩擦性能显著提高,摩擦系数低至 0.012 左右。

2.2 类金刚石薄膜的结合力性能

DLC 薄膜是一种亚稳态的非晶碳薄膜,含有 sp^3 和 sp^2 , 硬度高,摩擦系数小,耐磨性高,具有优异的光学透过性和相容性,目前已经引起了表面工程领域的极大关注。但是薄膜的稳定性和使用寿命在很大程度上受内应力和结合强度的影响,为了保证材料的优异性能,需要类金刚石薄膜具有很低的内应力和较高的结合强度。但是,类金刚石薄膜的制备方法和结果特点,使其具有较高的内应力,而内应力越高,薄膜与基体的结合强度就越低,因此就限制了薄膜的厚度,在实际使用过程中尚存在一些问题没有得到解决,关键在于如何降低内应力,提高结合性能。此外,当材料受到摩擦磨损或者在湿度较高的环境下工作时,应力会增大,这不仅会使薄膜皱裂,甚至还会因此而剥落,严重影响了使用寿命。因此,研究类金刚石涂层的结合强度对于防止薄膜失效和损伤以及开发薄膜的应用都具有非常重要的意义^[20]。

目前改善 DLC 薄膜膜基结合强度主要从生长应力和界面应力的控制两方面来着手。一些研究者在制备 DLC 薄膜前先对基体进行预处理,例如对基体表面低温化学热处理,常用的工艺包括离子渗氮、N-C 共渗、多元共渗等。基体经过这些热处理后,提高了表面电子密度和硬度值,有利于 DLC 与基体的界面混合,使 DLC 薄膜硬度平缓过渡,有效释放了薄膜中的残余应力。在基体与涂层间施加合适的中间层可有效地解决内应力和抗磨损能力的问题,其设计思想是通过一层或者多层中间层体系来改善基体与涂层间的物理匹配性,并且能够增强界面对位错滑移的阻碍作用,提高涂层的韧性和抗磨损能力^[7]。中间层材料通常有 Si、Al、Ti、Cr 以及 TiN、TiC、TiCN、TiAlN 等^[21-22]。

纪锡旺、许振华等^[23]采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、磁控溅射和阴极电弧离子镀技术相结合的方法,合理利用金属 Cr 靶和 TiAl 靶,选择性地在硬质合金基体上沉积了具有不同中间层(Cr、TiAl、TiAlN、Cr/TiAl/TiAlN)的复合结构体系类金刚石涂层。利用显微硬度计、洛氏硬度计、划痕测试仪和球磨仪系统地分析了涂层的力学

性能。研究表明:基体/Cr/TiAl/TiAlN/DLC 涂层体系综合性能最佳,硬度较高,结合性能最优,且抗磨损能力最强。Cr/TiAl/TiAlN 较其他中间层可更有效地缓解涂层体系内应力,并提高基体/涂层间的结合强度和抗磨损能力。基体/TiAlN/DLC 涂层体系复合硬度最高,但其韧性最差,结合力最低,在硬质合金基体上直接沉积 TiAlN 作为中间层,不利于提高基体/涂层间的结合强度。

邵丽健等^[24]在 ASSAB635 冷作模具钢试样表面分别采用磁控溅射物理气相沉积技术(PVD)和等离子增强化学气相沉积技术(PECVD)涂覆了厚度约为 2 μm 的 CrTiN 涂层和 DLC 涂层。采用维氏硬度试验、划痕和压坑试验分析了涂层厚度和涂层与基体的结合力。对涂覆 CrTiN、DLC 涂层的银币模具进行了应用试验。研究表明:CrTiN 涂层的主要组成为 CrN 相和 TiN 相;DLC 涂层(类金刚石)主要为 sp^3 键和 sp^2 键的混合结构,其中 sp^2 键的含量较高。两种涂层表面平滑致密,结合力的临界载荷大于 60 N。

王岩^[26]以高纯石墨片为靶材,采用非平衡磁控溅射法制备了 DLC 膜。研究 DLC 膜在玻璃基体表面产生褶皱的原因,从增强膜基结合力的角度入手,考察超声清洗对膜基结合力的影响。为了与玻璃基体对照,另选用 Ni、Mo、Si 三种材料作为基体,制备 DLC 膜,采用 Raman 光谱分析薄膜的结构,比较不同基体的膜基结合力和薄膜的直流导电性的差异。其中玻璃基体与 DLC 膜结合力最差,不宜直接成膜,而 DLC 膜在其他三种基体上附着力较好,Ni 基体制备的薄膜中含有较多的 sp^2 杂化碳原子,导电性能良好。为增强膜基结合力,采用电子束沉积方法,先在玻璃基体表面沉积一层 Ni 的过渡层,然后采用非平衡磁控溅射的方法在过渡层上继续沉积 DLC 薄膜,制备 Ni/DLC 复合薄膜。结果表明:1)由于薄膜与基体有不同的热膨胀性能而导致膜基之间存在很高的内应力,致使薄膜与基体结合不牢,容易脱离基体、起层,形成褶皱。2)用超声清洗对基片进行预处理,可以有效去除基片表面的油脂、灰尘,提高膜基结合力,在一定程度上消除褶皱。3)以玻璃、Ni、Mo、Si 为基体材料,采用磁控溅射法制备了四种 DLC 膜。四种薄膜样品中,只有玻璃样品表面有褶皱出现,而其他样品薄膜附着较好,沉积制备 DLC 膜表面光滑、平整,证明玻璃与 DLC 膜结合力最差,不宜直接成膜。

3 掺杂元素类金刚石薄膜及其残余应力

3.1 掺杂元素类金刚石薄膜的概述

在对类金刚石的研究和实际应用的过程中,仍有几个关键问题制约着类金刚石薄膜的机械及摩擦学性能的发 挥及其实用化进程。第一, DLC 薄膜的内应力高。DLC 薄膜的应力的主要来源有两方面:在沉积 DLC 薄膜过程中, sp^3 杂化键发生扭曲,使复杂的碳网络发生较大程度的变形,形成残余应力; DLC 薄膜和基体之间的晶格结构及物理性能(如热膨胀系数、弹性模量等)错配造成的应力。第二, DLC 薄膜韧性低,脆性高。第三, DLC 薄膜热稳定性差。第四, DLC 薄膜的摩擦性能具有较强的环境敏感性,即易受摩擦环境的影响。在真空和干燥惰性气氛环境下, a-C:H 薄膜的摩擦系数能达到小于 0.01 的超低摩擦状态,而 a-C 薄膜在干燥环境下则表现为较高的摩擦系数 (>0.4)^[25-28]。

为了改善 DLC 薄膜的综合性能,可以通过合理控制掺杂元素与 DLC 薄膜中相互交联碳基质网络的成键方式、薄膜表面化学状态、 sp^3 和 sp^2 杂化键的比例及活性 σ 悬键的数量来实现^[29-32]。对于金属掺杂 DLC 薄膜,在薄膜中可形成具有大量纳米晶界的纳米晶/非晶复合结构,通过晶界扩散或滑移的方式释放薄膜内应力,同时非晶碳基质可钝化微裂纹尖端,降低应力集中,进而改善 DLC 薄膜的高脆性,即利用界面强化提高 DLC 薄膜的机械强度和韧性。对于非金属掺杂 DLC 薄膜,掺杂元素均可以与薄膜中的碳原子(或氢原子)发生不同程度的键合,取代非晶碳基网络中的部分碳原子或氢原子,改善薄膜中碳的 sp^3/sp^2 比例及氢含量,促使非晶碳基网络结构重排,进而缓解薄膜内应力集中,同时提高 DLC 薄膜与过渡层之间的界面结合强度。DLC 薄膜中引入高热稳定性化学元素或化合物,有效减少由于热激发而引起的 C—H 键断裂和延缓非晶碳基薄膜材料石墨化速率,极大提高了 DLC 薄膜的热稳定性,同时利用掺杂元素的高化学活性可实现 DLC 薄膜抗氧化性能的大幅度提高。最后,掺杂元素可有效地整体优化 DLC 薄膜的摩擦学性能,增强 DLC 薄膜在特殊环境下的摩擦学适应性。非金属元素,特别是 Si、F 的掺杂可

有效钝化 DLC 薄膜摩擦界面,提高潮湿环境下 DLC 薄膜的摩擦学适应性。可见,通过合理调整薄膜沉积工艺参数,实现元素掺杂 DLC 薄膜最佳结构的可控性,即可获得膜基结合强度好、应力低、韧性高、减摩耐磨性能良好的掺杂 DLC 复合薄膜。

不同的掺杂元素对类金刚石薄膜性能的影响各有不同,如图 1 所示。将非金属 N(C) 与过渡金属 (Me=Cr、Ti、Zr 等) 形成的化合物嵌埋 在非晶碳膜中,以此来改善薄膜的多环境摩擦学适应性^[33];将功能性金属氧化物纳米颗粒掺入 DLC 薄膜,可拓展其在光、电、磁等高新技术领域的应用范围;将碳纤维、碳纳米管及石墨烯等低维碳纳米材料作为掺杂源,碳纳米材料的可剪裁性使之易于实现与 DLC 薄膜的集成,将极大拓展 DLC 薄膜在高性能新型半导体微纳功能器件领域的应用范围^[28]。

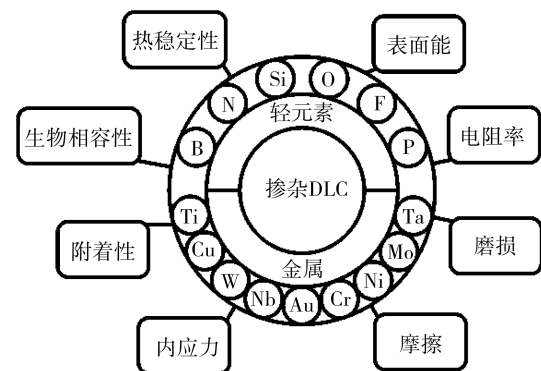


图 1 掺杂元素及其作用示意

Fig.1 Schematic diagram of doping element and its effects

不同的薄膜沉积技术以及不同的碳原子前躯体,造成所制备 DLC 薄膜中碳原子与异质原子键合、碳原子之间的键合等多种键合形成,以及各种键合形式的相对比例差别,导致所得薄膜的化学组成、微观结构及性能存在很大差别。采用同一薄膜沉积技术,选择不同沉积工艺参数所制备 DLC 薄膜,其性能发挥有着很大的差别。例如,在薄膜沉积过程中对基体施加脉冲偏压,改变脉冲偏压的占空比能显著改变 DLC 薄膜的硬度及内应力,施加合适的脉冲偏压不仅可以明显地提高膜基附着强度,而且可以极大地改善薄膜的机械摩擦学性能。对于掺杂元素本身而言,在非晶碳基质中引入异质元素,势必引起 DLC 薄膜中 sp^3/sp^2 杂化碳以及 H 含量变化,同时薄膜中异质元素的键合形式、含量及存在形式,影响 DLC 薄膜的化学组成与微观结构变化和其综合性能,可见掺杂 DLC 薄膜的机械

性能和摩擦学性能依赖于掺杂后薄膜的化学组成及其微观结构,而掺杂效果的好坏则与所选择薄膜制备工艺及其沉积参数密切相关。因此,必须选择合适的掺杂薄膜技术,以及合理的薄膜沉积工艺参数,方可获得满足服役工况所需高性能的掺杂 DLC 薄膜。

掺杂元素可不同程度地改善 DLC 薄膜结构和性能方面存在的缺陷,通过对掺杂 DLC 薄膜微观结构及结合性能的研究,对两组试样的过渡层厚度分别采用不同的沉积时间,以获得不同的薄膜厚度进行实验研究,揭示了掺杂元素及其厚度对 DLC 薄膜的影响。

3.2 掺杂元素对类金刚石薄膜残余应力的影响

降低 DLC 薄膜内应力的方法主要有三种:一是预处理方法,即在沉积薄膜之前首先对基材进行表面刻蚀或者表面结构化处理,以增强膜基结合强度;二是在沉积过程中直接处理,目前主要通过梯度膜、多层膜、复合膜和掺杂改性膜等来减少薄膜内应力,增强膜基结合力;三是后处理,如通过合适的退火工艺可减少薄膜应力。

结合磁控溅射技术和 PECVD (氩气和乙炔体积比 1:1 混合)复合工艺,在 -450 V 的射频自偏压条件下制备 Cu-DLC 复合薄膜,如图 2 所示,当溅射功率从 280 W 增加到 320 W 时,薄膜中铜的质量分数从 11% 变到 23%,纯 DLC 薄膜的内应力约为 2.9 GPa,当薄膜分别掺入 11% 和 23% 的 Cu 时,内应力分别减小到 0.7 GPa 和 1.2 GPa^[34]。掺杂元素的 DLC 复合薄膜表现出不同于纯 DLC 薄膜的性能,如图 3 所示。

利用射频等离子体化学气相沉积法制备 DLC 薄膜,其残余应力随着氮含量的增加而减少。研究表明,硬度和残余应力随着功率的增加而增大。当

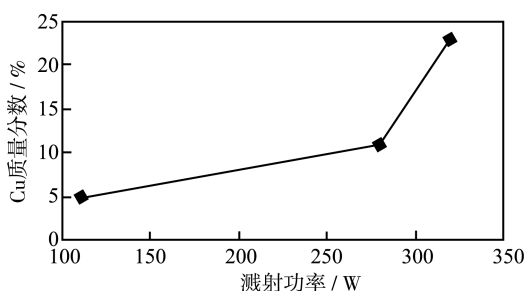


图 2 Cu 含量与溅射功率的变化曲线
Fig.2 Curve of Cu vs. sputtering power

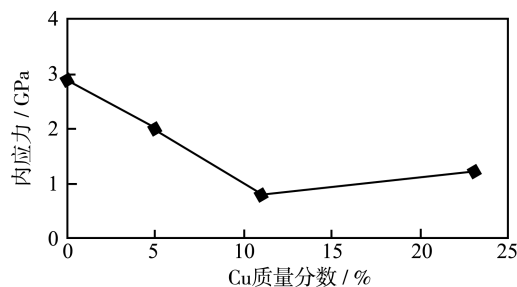


图 3 内应力与 Cu 含量的变化曲线
Fig.3 Curve of internal stress vs. Cu

C_2H_2 和 N_2 混合后,残余应力明显减小,而薄膜的硬度没有受到明显的影响。 N 的加入导致 DLC 薄膜中平均最近邻原子数的减小,使应力得到释放,并保持硬度在 20 GPa。

以三甲基色氨酸和甲烷(体积比 1:10)的混合气体作为反应气体,利用射频 PECVD 方法制备掺杂 Si 元素的 DLC 薄膜,其内应力为 0.8 GPa,将 Si 掺杂 DLC 薄膜做成多层膜结构,能进一步将应力减小到 0.68 GPa, Si 的质量分数为 16%~23%,如图 4 所示。Si 的掺杂大大减小了薄膜的残余应力,并保持薄膜硬度几乎不受影响,应力的减少允许 DLC 薄膜的厚度增加至 $30\ \mu\text{m}$ ^[35]。

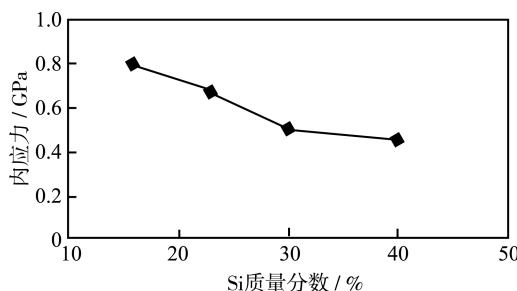


图 4 内应力与 Si 含量的变化曲线
Fig.4 Curve of internal stress vs. Si

Cr 作为掺杂元素引入非晶碳基质中,可与 C 键合形成碳化物纳米晶嵌埋非晶碳基质中,有效缓解薄膜内应力,提高膜基附着力,改善 DLC 薄膜的高脆性及其机械摩擦学行为^[36]。Cr 掺杂 DLC 薄膜的重要目的之一就是降低 DLC 薄膜高应力和增强膜基附着力。第一性原理计算结果表明,在最初金属低含量的溶解阶段,金属元素的引入降低了成键对方向性的要求,从而降低了非晶碳网络中由于键角扭曲而产生的残余应力,而薄膜中金属碳化物一旦形成,由于固有的弛豫作用或结构转化,薄膜的压应力随着薄膜中金属含量的增加而逐渐降低,而在过渡阶段压应力却随金属含量的增加而异常升高^[37]。然而实验研究中发现,在 DLC 薄膜中,

金属及碳化物共存过渡阶段,薄膜应力和硬度随着金属含量的增加而降低,这说明薄膜应力变化并非主要由 Cr 含量决定,薄膜中 sp^3 杂化键含量的高低对薄膜内应力变化发挥着决定性作用,而薄膜中 sp^3 杂化键含量高低及薄膜硬度则依赖于入射离子的能量。这意味着随着入射离子能量的增加,薄膜中 Cr—C 键数目增加,同时薄膜中 sp^2 杂化键含量增多,有利于薄膜应力释放,但同时薄膜硬度将会被削弱。一旦薄膜中 sp^3 相形成,就不再需要压应力来稳定它,压应力可通过 sp^2 杂化键重新排列而释放。这说明 DLC 薄膜中掺杂金属,含量必须控制在合适的范围内,才可获得低应力、高硬度的 Cr-DLC 复合薄膜。Cr 改性 DLC 薄膜主要是 Cr 与薄膜中 C 元素发生反应,形成的新相改变了薄膜化学组成及微观结构,即一部分 Cr 与 C 键合形成非晶或微晶态的具有高硬度的 CrC 化合物相,形成的纳米晶/非晶复合结构借助晶面强化保持 DLC 薄膜高硬度和改善 DLC 薄膜高脆性;另一部分 Cr 则以不同纳米级原子簇形式镶嵌在非晶碳基网络结构中,充分发挥 Cr 金属强塑性形变作用,进一步提高 DLC 薄膜的韧性。可见 Cr 在 DLC 薄膜中可以以单质 Cr 相、非晶的 CrC_x 化合物相或微晶的 CrC_x 化合物相存在于薄膜的结构中,改善薄膜的脆性,降低薄膜的内应力,提高其机械性能。

4 结论

1) 国内 DLC 薄膜技术和沉积装备与国际先进水平相差很大,其大规模应用还未起步。不过从基础研究方面来看,由于我国有很多科研院所长期以来一直从事与 DLC 薄膜相关的基础和应用研究,可以预见,在不远的将来,随着 DLC 薄膜的沉积装备及技术的逐渐成熟,我国 DLC 薄膜整体技术将会与国际先进水平保持同步。

2) 由于制备工艺、沉积参数等不同,DLC 薄膜的内在特性差别很大,使不同的研究者观察到的现象不同。此外,DLC 薄膜的摩擦学行为对测试条件以及环境气氛的敏感性也制约了人们对其摩擦行为和摩擦机理的认识。在非晶碳基薄膜中掺入异质元素可有效改善 DLC 薄膜的综合性能,增强 DLC 薄膜恶劣服役条件下的摩擦学适应性。掺杂 DLC 复合薄膜研究的进一步深入及工程化问题的逐步解决,将使其优异性能更加突出,并使其具有

更广阔的市场空间和更大的使用价值。

3) DLC 薄膜的机械失效与薄膜的残余应力和结合力密切相关,薄膜中基底只能抵抗弹性应力,不能抵抗塑性变形,由于 DLC 薄膜通常是通过高能沉积方式制备的,具有高的残余应力,许多学者经过深入研究发现,过渡层设计、改变沉积能量、基底材料的前处理等因素对薄膜的结合性能有重要影响,可以通过这几个方面的优化来有效提高膜基的结合性能。

参考文献

- [1] ZHANG Er-geng, ZHAO Shu-qiang, YAO Ji-quan. Research on the Failure Analysis for Coating Cutters of PVD by the Finite Element[J]. Progress in Nanotechnology and Nanomaterials, 2013, 2(3): 64—68.
- [2] NAKAZAWA H, SUDOH A, SUEMITSU M, et al. Mechanical and Tribological Properties of Carbon, Nitrogen-coincorporated Diamond-like Carbon Films Prepared by Reactive Radio-frequency Magnetron Sputtering[J]. Diamond Relat Mater, 2010, 519: 24—30.
- [3] TSOTSOS C, BAKER M A, POLYCHRONOPOULOU K, et al. Structure and Mechanical Properties of Low Temperature Magnetron Sputtered Nanocrystalline Ti(N,C)/Amorphous Diamond-like Carbon (a-C:H) Coatings[J]. Thin Solid Films, 2010, 519: 24—30.
- [4] ZHANG Er-geng, WU Yan. Influence Research on Passivation to Abrasion Behaviour of Coated Milling Cutter Edge of Wheel[J]. Key Engineering Materials, 2011, 455: 648—652.
- [5] 曹美蓉, 魏仕勇, 蒋雷, 等. PVD 涂层技术在冲压/成型模具中的应用及实例[J]. 热处理技术与装备, 2010, 31(3): 34—38.
CAO Mei-rong, WEI Shi-yong, JIANG Lei, et al. Application and Examples of PVD Coating Technology in the Stamping/Forming Dies[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2010, 31(3): 34—38.
- [6] 张东灿. 金刚石薄膜和类金刚石薄膜摩擦学性能试验及其应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
ZHANG Dong-can. Study on the Tribological Properties and Application of Diamond and Diamond-like Carbon Films[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010.
- [7] 张伟. 铬含量及摩擦条件对掺铬 DLC 膜摩擦磨损性能的影响[D]. 北京: 中国地质大学, 2011.
ZHANG Wei. Influence of Chromium Content and Friction Conditions on Friction Coefficient and Wear Resistance of Cr-doped DLC Films[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2011
- [8] ERDEMIR A. The Role of Hydrogen in Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146—147: 292—297.
- [9] 郭延龙, 孙有文, 王淑云, 等. 金属掺杂类金刚石膜的研究进展[J]. 纳米科技, 2008, 5(6): 13—16.
GUO Yan-long, SUN You-wen, WANG Shu-yun, et al. Research Progress of Metal Doped Diamond-like Carbon Films[J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2008, 5(6): 13—16.
- [10] 郭延龙, 孙有文, 王淑云, 等. 非金属掺杂类金刚石膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(4):

- 33—37.
GUO Yan-long, SUN You-wen, WANG Shu-yun, et al. Research Progress of Nonmetal Doped Diamond-like Carbon Films[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2009, 46(4): 33—37.
- [11] 王永欣, 王立平, 薛群基. 金属掺杂高硬度类石墨薄膜结构及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(1): 72—77.
WANG Yong-xin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Micro-structure and Tribological Performances of Highly Hard Graphite-like Carbon Films Doped with Different Metals[J]. Tribology, 2011, 31(1): 72—77.
- [12] 林松盛, 鲍贤勇. 掺钛类金刚石碳基薄膜的制备及在手表外观件上的应用[J]. 真空, 2011, 48(1): 33—36.
LIN Song-sheng, BAO Xian-yong. Preparation of Ti-doped DLC Films and Their Application to Watch Appearance Parts Decoration[J]. Vacuum, 2011, 48(1): 33—36.
- [13] 侯惠君, 李洪武, 林松盛, 等. 掺钨类金刚石碳基薄膜的制备与性能研究[J]. 广东有色金属学报, 2006, 16(3): 184—187.
HOU Hui-jun, LI Hong-wu, LIN Song-sheng, et al. Study on the Properties of Diamond-like Carbon Films Doped with W Deposited by Ion Technology[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2006, 16(3): 184—187.
- [14] ZHANG Er-geng, WU Yan. Research on Matrix Hardness of Coated Mould and Its Performance Effect[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 63—64: 156—159.
- [15] 陈新春, 彭志坚, 付志强, 等. 梯度掺杂和纳米多层调制类金刚石薄膜的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 36—41.
CHEN Xin-chun, PENG Zhi-jian, FU Zhi-qiang, et al. Tribological Properties of Graded Metal-doped and Nanoscale Multilayered Modulation Diamond-like Carbon Films[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(2): 36—41.
- [16] 王永欣, 王立平, 薛群基. 金属掺杂高硬度类石墨薄膜结构及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(1): 72—77.
WANG Yong-xin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Micro-structure and Tribological Performances of Highly Hard Graphite-like Carbon Films Doped with Different Metals[J]. Tribology, 2011, 31(1): 72—77.
- [17] BHOWMICK S, LUKITSCH M J, ALPAS A T. Tapping of Al-Si Alloys with Diamond-like Carbon Coated Tools and Minimum Quantity Lubrication[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210: 2142—2153.
- [18] PAULEAU Y, THIERY F. Deposition and Characterization of Nanostructured Metal/Carbon Composite Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180/181: 313—322.
- [19] 赵飞, 李红轩, 吉利, 等. 掺硅类金刚石薄膜的制备与表征[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 11—14.
ZHAO Fei, LI Hong-xuan, JI Li, et al. Preparation and Characterization of Si-doped Diamond-like Carbon Films [J]. China Surface Engineering, 2010, 23(4): 11—14.
- [20] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
XUE Qun-ji, WANG Li-ping. Diamond-like Carbon Film Material[M]. Beijing: Science Press Ltd, 2012.
- [21] WEI C, YANG J F, TAI F C. The Stress Reduction Effect by Interlayer Deposition or Film Thickness for Diamond-like Carbon on Rough Surface[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(19): 518—524.
- [22] CHEN C C, HONG F C. Interfacial Studies for Improving the Adhesion of Diamond-like Carbon Films on Steel[J]. Applied Surface Science, 2007, 13(243): 296—303.
- [23] 纪锡旺, 许振华. 中间层类型对类金刚石涂层界面结合性能和抗磨损能力的影响[J]. 真空, 2013, 50(6): 1—6.
JI Xi-wang, XU Zhen-hua. Effects of Different Interlayers on the Adhesion and Wear Resistance of Diamond-like-carbon Coatings[J]. Vacuum, 2013, 50(6): 1—6.
- [24] 邵丽健, 张敏, 吴晓春. 磁控溅射 CrTiN 涂层和 PECVD DLC 涂层在银币压印模上的应用[J]. 热处理, 2008, 23(5): 45—50.
SHAO Li-jian, ZHANG Min, WU Xiao-chun. Application of Magnetron Sputtered PVD CrTiN Coating and PECVD DLC Coating to Coining Die for Silver Proof Coin[J]. Heat Treatment, 2008, 23(5): 45—50.
- [25] ERDEMIR A, DONNET C. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Recent Progress and Future Prospects[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(18): 311—327.
- [26] ROBERTSON J. Diamond-like Amorphous Carbon[J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37(4—6): 129—281.
- [27] HAUERT R. An Overview on the Tribological Behavior of Diamond-like Carbon in Technical and Medical Applications[J]. Tribology International, 2004, 37(11/12): 991—1003.
- [28] ANDERSSON J, ERICK R A, ERDEMIR A. Friction of Diamond-like Carbon Films in Different Atmospheres[J]. Wear, 2003, 254(11): 1070—1075.
- [29] LIFSHITZ Y, LEMPET G D, GROSSMAN E, et al. Optical and Photoemission Studies of DLC Films Prepared with a Systematic Variation of the sp^3 : sp^2 Composition[J]. Diamond and Related Materials, 1997, 6(5—7): 687—693.
- [30] ANGLERAUD B, TESSIER PY. Improved Film Deposition of Carbon and Carbon Nitride Materials on Patterned Substrates by Ionized Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180—181: 59—65.
- [31] TING J M, LEE H. DLC Composite Thin Films by Sputter Deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(3—6): 1119—1123.
- [32] XU P, LI J J, WANG Q, et al. Improving Mechanical Properties of Amorphous Carbon Nitride Films by Titanium Doping[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(1): 014312—014317.
- [33] TAKENO T, ABE S, ADACHI K, et al. Deposition and Structural Analyses of Molybdenum-disulfide (MoS_2)-amorphous Hydrogenated Carbon(a-C:H) Composite Coatings[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(5/6): 548—552.
- [34] 王岩. 磁控溅射法制备类金刚石薄膜的结构与性质研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
WANG Yan. Research of the Structure and Properties of Diamond-like Films Prepared by Magnetron Sputtering[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [35] ZHOU S, WANG L, XUE Q. Achieving Low Tribological Moisture Sensitivity by a-C:Si:Al Carbon-based Coating[J]. Tribol Lett, 2011, 43: 329—339.
- [36] WANG L L, HU W J, WAN Q. Friction and Adhesion of DLC Films Studied by First Principle Molecular Dynamics [J]. Journal of Molecular Science, 2010, 26(6): 376.
- [37] BOBZIN K, BAGCIVAN N, IMMICH P, et al. Advancement of a Nanolaminated TiHfN/CrN PVD Tool Coating by a Nano-structured CrN Top Layer in Interaction with a Biodegradable Lubricant for Green Metal Forming[J]. Surf Coat Technol, 2009, 203: 3184—3188.