

试验研究

## PC 树脂上沉积 DLC 薄膜耐磨性与透光性的研究

褚颖, 成艳, 郑玉峰, 周艺, 王彦波, 熊晓玲, 魏世成

(北京大学 前沿交叉学科研究院, 北京 100871)

**[摘要]** 采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术,在聚碳酸酯(PC)树脂片上沉积类金刚石(DLC)薄膜,以获得耐磨性和透光性良好的光学镜片。研究了薄膜的沉积工艺对 PC 基体镀 DLC 薄膜耐磨性和透光性的影响。结果表明:PC 树脂片上沉积 DLC 薄膜后,耐磨性有极大的提高,摩擦系数降低了 70% 左右,显微硬度增加了约 30% 且随着沉积时间增加而增加,但透光率由约 90% 降至 80%~70%。薄膜样品的耐磨性和透光性与样品的粗糙度、形貌及组成有关。

**[关键词]** PC 树脂; DLC 薄膜; PECVD; 耐磨性; 透光性

**[中图分类号]** TG174.42

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)04-0001-04

## Abrasion Resistance and Transmittance of DLC Films Deposited on PC Resin

CHU Ying, CHENG Yan, ZHENG Yu-feng, ZHOU Yi, WANG Yan-bo, XIONG Xiao-ling, WEI Shi-cheng

(Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, China)

**[Abstract]** Diamond-like carbon (DLC) films with good abrasion resistance and high transmittance were deposited on polycarbonate (PC) by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The effects of technological parameters on properties were investigated. The results show that the abrasion resistance can be improved greatly after the DLC film deposited on the PC resin. The friction coefficient has a decrease of 70%. The microhardness has an increase of about 30% and increases with the increase of deposited time. The transmittance has been reduced about from 90% to 80%~70%. The abrasion resistance and transmittance of film have close relation to the roughness, appearance and ingredient.

**[Key words]** PC resin; DLC film; PECVD; abrasion resistance; transmittance

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)是一种综合性能非常优良的光学塑料,用 PC 材料制成的眼镜片被称为“太空片”,由于具有质轻、易成型、防紫外光等优点<sup>[1]</sup>,基本上已取代玻璃镜片成为眼镜的首选材料,发展前景十分良好。但是由于 PC 材料表面硬度低,耐磨性能差,需要进行表面镀膜处理。类金刚石(Diamond-like Carbon, DLC)作为一种新型薄膜,具有很多与金刚石相近的光、电、声、热、机械等性能<sup>[2-7]</sup>,如硬度高、

耐磨性好(摩擦系数低至 0.2 以下)、光学透过范围宽(折射率为 1.7~2.6),并且可以在低温(低至室温)下沉积,非常适合用于光学塑料的保护膜。

对于在树脂基体上沉积 DLC 薄膜的研究比较多,但在树脂 PC 镜片上沉积 DLC 膜用以改善耐磨性和透光性研究的报道较少。笔者主要研究了沉积工艺对耐磨性和透光性的影响,通过优化沉积条件来提高镜片的耐磨性和透光性。

**[收稿日期]** 2010-06-10

**[基金项目]** 863 计划项目资助(2007AA021907)

**[作者简介]** 褚颖(1979—),女,安徽人,博士生,主要研究方向为生物材料等。

**[通讯作者]** 成艳(1966—),女,博士,副研究员,主要研究方向为材料表面改性;

魏世成(1963—),男,博士,教授,主要研究方向为生物医用材料。

## 1 实验

实验有 3 个主要过程:沉积之前基体的清洗、预处理过程和薄膜沉积过程。

样品的清洗:先在碱液水中浸泡约 60 min,然后在去离子水中超声清洗,以除去 PC 基片表面的污染物,最后在 50 ℃ 的烘箱中干燥约 20 h 后备用。

样品预处理:PC 基片清洗后,表面上往往有清洁不掉的杂质及未能完全干燥的水分,若不彻底去除,将对 DLC 膜的附着性产生很大的影响。因此,通入碳源气体之前,先用 Ar 等离子体对基体轰击 10 min(参数为:功率 100 W,Ar 流量 25 mL/min),清除表面的杂质和水分,并使基片表面上产生含有不饱和键的基团,提高基体表面活性,以保证基体与膜层间的结合牢固,薄膜的附着性好。

DLC 薄膜沉积:采用等离子体增强化学气相沉积(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition,简称 PECVD,设备型号 NPE-3000)技术,在 PC 镜片基体上沉积 DLC 薄膜。碳源气体为氢气稀释的甲烷,甲烷体积分数 50%,沉积功率为 100 W,沉积时间分别为 15,30,60 min。工艺原理是通过射频辉光放电分解碳源气体,在低温基体上沉积高质量薄膜。

采用扫描电子显微镜(型号 Hitachi-800),扫描探针显微镜(型号 TI-900 TriboIndente)和多功能成像电子能谱仪(型号 Axis Ultra)等对薄膜样品的表面形貌和结构信息进行表征和分析。用原位纳米力学测试系统(型号 TI-900 TriboIndente)测试样品的摩擦系数,显微维氏硬度仪(型号 HMV-2T)测试样品的显微硬度,紫外/可见/近红外光谱仪(型号 Lambda 950)测试样品的透光率。

## 2 结果与讨论

通过观察样品表面薄膜的微观形貌,可以对所沉积的 DLC 薄膜质量进行初步的评估。图 1 为 PC 镜片上沉积 DLC 薄膜的 SEM 图,从 SEM 图中可以看出,DLC 膜层表面总体上比较平滑,看不出空洞和间隙等缺陷。

为了更好地观察薄膜的表面形貌,对不同沉积时间的 DLC 薄膜做了 SPM 测试,如图 2 所示。SPM 测试可以表征出样品的粗糙度,沉积时间为 15,30,60 min 的薄膜样品的粗糙度分别是 0.274 2,0.250 7,0.447 0 nm。从图 2 中可看到,沉积时间为 30 min 时,薄膜的平滑度最好;时间较短(15 min)时,致密性

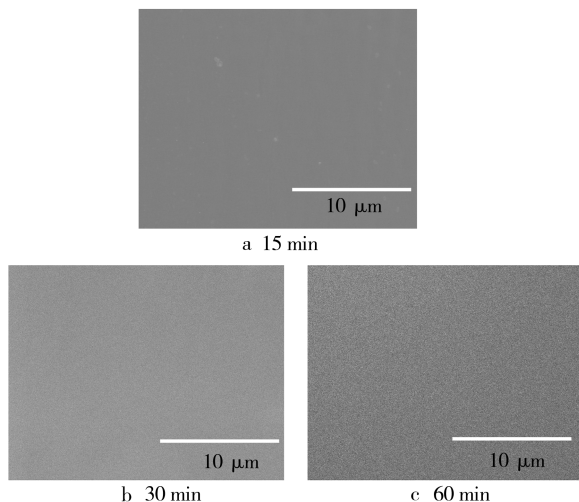


图 1 DLC 薄膜表面的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of DLC film

不够;时间较长(60 min)时,缺陷和粗糙度增加,可能原因是沉积时间较长累积的温度高,而基体 PC 耐高温差,因而形成缺陷。

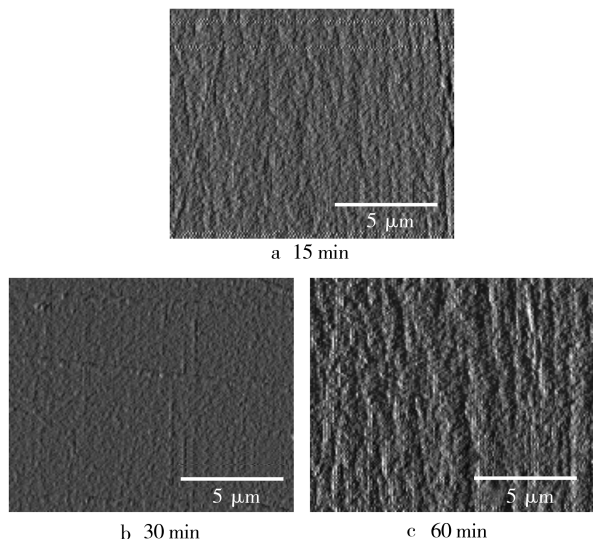


图 2 DLC 薄膜表面的 SPM 图

Fig. 2 SPM images of DLC films

为了确定薄膜样品的成分,对沉积 DLC 薄膜(沉积时间 30 min)的 PC 镜片样品进行了 XPS 测试。图 3 所示为样品 X 光电子能谱(XPS)的全谱图和 C1s 峰的解谱拟合图,解谱的峰位及有关数据见表 1。在 XPS 谱中,DLC 膜的 C1s 峰中包含了位于 $(284.6 \pm 0.11)$  eV 和 $(285.4 \pm 0.11)$  eV 的 2 个峰,分别代表了膜中碳原子  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化的结构。根据光电子峰的强度与原子密度成正比,将测得的 C1s 峰进行解谱,并计算两峰的面积比,就可得到  $sp^2$  和  $sp^3$  组分的比率。

如前所述,表 1 中 284.6 eV 的峰位表示膜中  $sp^2$  键的成分,285.4 eV 的峰位表示膜中  $sp^3$  键的成分,一般认为  $sp^3$  杂化键和  $sp^2$  杂化键分别对应金刚石和石

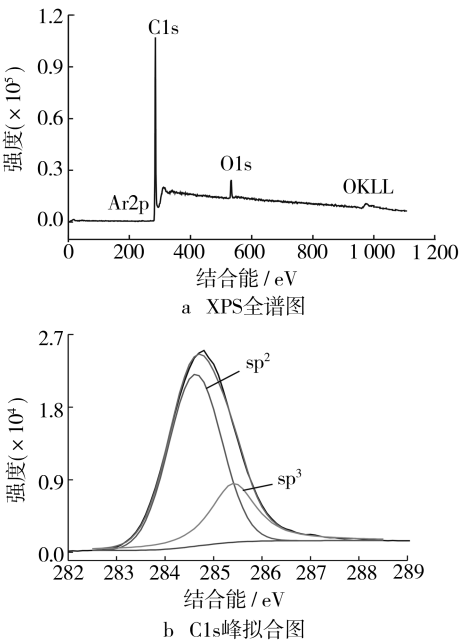


图 3 PC 树脂片沉积 DLC 薄膜 XPS 全谱图和 C1s 峰拟合图  
Fig. 3 XPS and its C1s decomposition spectra  
of the DLC film deposited for 30 min

表 1 XPS 拟合计算结果

Tab. 1 The calculated results of XPS decomposition

| C1s 峰           | $E_b$ /eV | 半高宽(FWHM)/eV | $N_{sp^3}/\%$ |
|-----------------|-----------|--------------|---------------|
| sp <sup>2</sup> | 284.6     | 1.28         | 28.91         |
| sp <sup>3</sup> | 285.4     | 1.11         |               |

墨成分,因为金刚石和石墨的 C1s 电子结合能( $E_b$ )分别是 285.4 eV 和 284.6 eV。利用 285.4 eV 峰的面积与整个 C1s 峰面积的比计算出薄膜中具有 sp<sup>3</sup> 结构的金刚石成分的原子数分数  $N_{sp^3}$ ,见表 1,  $N_{sp^3}$  值为 28.91%。sp<sup>3</sup> 与 sp<sup>2</sup> 的比例是影响 DLC 膜性能的主要因素,如硬度和摩擦系数,sp<sup>3</sup> 键的比例越高,膜的硬度和摩擦系数就越大。

摩擦系数是指两表面间的摩擦力和作用在其一表面上的垂直力之比值,它与表面的粗糙度有关,而与接触面积的大小无关,在一定程度上反应了材料的耐磨性。实验中采用纳米压痕测试仪测试样品的摩擦系数,PC 镜片和沉积不同时间所得薄膜样品的摩擦系数见表 2。从表 2 中可以看出,PC 树脂片上沉积 DLC 薄膜后,摩擦系数降低了 70% 左右,但是沉积时间对摩擦系数的影响没有明显规律。A. Erdemir 等人<sup>[8]</sup>提出金刚石薄膜的摩擦学机理主要有表面粗糙度、表面化学结构和相组成,这可以解释 PC 沉积 DLC 薄膜后摩擦系数降低的原因。当样品表面粗糙时,在滑动中就容易产生剪切和犁沟磨损,导致摩擦系数很大,而 DLC 膜的表面光滑,粗糙度低,摩擦系数因而较低;此外,DLC 薄膜表面悬挂键被吸附的气体浸透导致表面钝化,会使摩擦系数大幅度降低;同时,DLC 薄膜中

sp<sup>2</sup> 结构仍然占据多数,而 sp<sup>2</sup> 结构的石墨是一种很好的固体自润滑材料,从而也可减小摩擦系数。

表 2 不同样品的摩擦系数

Tab. 2 The coefficient friction of different samples

| 沉积时间/min | 15   | 30   | 60   |
|----------|------|------|------|
| DLC 薄膜   | 0.21 | 0.19 | 0.22 |
| PC 基体    | 0.68 |      |      |

硬度越高的材料,其耐磨性也会越好,因而人们常用材料的硬度来评价材料的耐磨性。由于 PC 镜片是高分子聚合物,表面硬度低,沉积一层硬质 DLC 薄膜可显著提高其硬度。实验中采用显微硬度仪测试样品的显微硬度,载荷均为 0.49 N,加载时间为 10 min,几种样品显微硬度的变化见表 3。表 3 中的数据显示,PC 镜片沉积 DLC 薄膜后的显微硬度显著增加,并且随着沉积时间的增加而增加,增幅由 27.85% 提高到 37.86%。镀膜后样品硬度大幅增加的原因是 DLC 膜中含有,sp<sup>3</sup> 键的成分。通常沉积温度越高,sp<sup>3</sup> 键的含量会越高,但是 PC 镜片的耐热性很差,只能在室温下沉积 DLC 薄膜。随着沉积时间延长,膜厚增加的同时,薄膜的致密度会增加,因此导致显微硬度小幅增加;另一方面,沉积时间延长会造成热量累积使温度提升,可能有助 sp<sup>3</sup> 键的含量增加。

表 3 不同样品的显微硬度(HV)

Tab. 3 The microhardness of different samples

| 沉积时间 /min | 15   | 30   | 60   |
|-----------|------|------|------|
| DLC 薄膜    | 17.9 | 18.4 | 19.3 |
| PC 基体     | 14.0 |      |      |

摩擦系数越低,硬度越大,样品的耐磨性就越好。从表 2 和表 3 的数据中可以看到,在 PC 镜片上沉积 DLC 膜可以极大地提高样品的耐磨性。影响耐磨性的主要因素是样品的表面粗糙度、致密性和 DLC 薄膜中 sp<sup>3</sup> 键的含量。

对于 PC 镜片,透光率和耐磨性一样是其品质的重要指标。PC 镜片上沉积 DLC 膜后,其透光率必然受到影响。图 4 为 PC 镜片和沉积 DLC 薄膜样品的透光率。从图 4 中可以看出,在整个测试波长范围内(300~2 200 nm),PC 镜片沉积 DLC 薄膜后透光率会降低,而且降幅随着沉积时间的增加而增加。在紫外线波长范围内(≤400 nm),PC 树脂片沉积 DLC 膜后透光率降低幅度很大,这能阻止紫外线,有益于视力的保护。在可见光部分(390~800 nm),PC 基体的透光率为 90% 左右,沉积时间为 15,30,60 min 的样品的透光率分别约为 80%,75% 和 70%。

综上所述,工艺条件为甲烷体积分数 50%,沉积功率 100 W,沉积时间 30 min 时,沉积 DLC 膜的样品的综合性能最好,摩擦系数为 0.19,显微硬度为 18.4

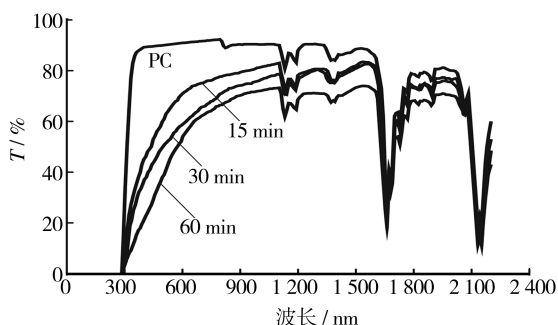


图4 PC 镜片和沉积 DLC 薄膜样品的透光率

Fig. 4 The transmittance of PC and DLC films

HV, 可见光的透光率约为 75%。

### 3 结论

采用 PECVD 技术, 在 PC 镜片上沉积 DLC 薄膜, 并研究了制备工艺、微观结构与组成对样品的摩擦系数、显微硬度与透光率的影响, 以获得耐磨性和透光性良好的光学镜片, 可以得出如下结论:

1) 获得了较佳的沉积条件: 甲烷体积分数 50%, 沉积功率 100 W, 沉积时间 30 min。

2) SEM 和 SPM 结果表明, DLC 膜层表面比较平滑, 致密度高; XPS 结果表明, 沉积时间为 30 min 的 DLC 膜中, 既有  $sp^2$  杂化键又有  $sp^3$  杂化键, C1s 峰解谱结果是  $sp^3$  成分在膜中的原子数分数达 28.91%。

3) 在 PC 镜片上沉积 DLC 薄膜后, 耐磨性有极大的提高, 摩擦系数降低了 70% 左右, 显微硬度增加了约 30%, 并随着沉积时间增加而增加。

4) 在 PC 镜片上沉积 DLC 薄膜后透光率由约 90% 降至 80%~70%。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 何子博, 陈显春, 苏葆辉, 等. 聚碳酸酯镜片上沉积类金刚石薄膜耐磨性的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 63—65.
- [2] Cuong N K, Tahara M, Yamauchi N, et al. Diamond-like Carbon Films Deposited on Polymers by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2003(174/175): 1024—1028.
- [3] 黄立业, 许可为, 吕坚. 类金刚石膜的表面纳米划擦性能评价[J]. 无机材料学报, 2001, 16(5): 1004—1008.
- [4] Damasceno J C, Camargo Jr S S. DLC-SiO<sub>x</sub> Nanocomposite Films Deposited from CH<sub>4</sub>: SiH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub> Gas Mixtures[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6279—6282.
- [5] Liu Xiao, Metcalf T H, Mosaner P, et al. Microstructure Dependence of Low-temperature Elastic Properties in Amorphous Diamondlike Carbon Films[J]. Physical Review B, 2005, 71: 1—9.
- [6] Tosin P, Lüthy W, Weber H P. Observation of Liquid Carbon on Diamond Films under Pulsed IR and UV Laser Irradiation[J]. Physical Review B, 1996, 53(2): 543—546.
- [7] Bewilogua K, Braüer G, Dietz A, et al. Surface Technology for Automotive Engineering[J]. CIRP Annals-manufacturing Technology, 2009, 58: 608—627.
- [8] 李红轩, 胡丽天, 陈建敏. 化学气相沉积金刚石薄膜的摩擦学性能研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 143—146.

## 欢迎订阅 《电镀与精饰》——电镀与精饰工作者必读刊物

《电镀与精饰》是天津市电镀工程学会主办的电镀专业技术刊物, 创刊于 1973 年。本刊主要介绍电镀及其它表面处理技术领域的动态、水平、发展趋势、科研成果及专题资料; 贯彻科学技术为国民经济服务、理论与实践结合、普及与提高并重的方针, 强调应用技术与探讨, 并以适当的篇幅对青年技工和初级技术人员进行辅导, 适于从事电镀与精饰工作的工程技术人员、科学工作者、高等院校师生及广大技术工人、生产管理者阅读参考。

本刊连续多年被评为天津市一级科技期刊, 是中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊), 《中国学术期刊综合评价数据库》统计源刊, 《中国学术期刊文摘》收录期刊, 《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊, 《万方数据—数字化期刊群》收录期刊, 中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊, 《CA》(美)、俄罗斯《文摘杂志》收录用刊。

《电镀与精饰》为月刊, 每月 15 日出版, 国内外公开发行, 全国各地邮局均可订阅。邮发代号: 18-145, 2011 年全年定价: 72.00 元。如与编辑部联系补订, 加邮寄挂号费 36.00 元/年。

编辑部地址: 天津市河东区新开路美福园 2 号楼 1 门 102 室 (300011)

电话、传真: 022-24410599 24322003 24410281

E-mail: DDYJS@126.com, TJDDXH@126.com

http: //www. pfoc. cn