

等离子体刻蚀前处理对碳基薄膜结合力的影响

李振东¹, 詹华¹, 王亦奇^{1,2}, 汪瑞军^{1,2}, 王伟平^{1,2}

(1.中国农业机械化科学研究院, 北京 100083; 2.北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083)

摘要: 目的 通过等离子刻蚀处理使基体表面更洁净, 从而提高薄膜与基体的结合力。方法 采用阳极层离子源, 通过不同的离子源功率和处理时间对 M50 轴承钢样品进行处理, 并在处理过的样品表面制备钨掺杂类金刚石薄膜。利用原子力显微镜对等离子刻蚀处理前后的样品表面形貌进行研究, 利用 Raman 光谱分析薄膜的微观结构, 利用划痕仪对薄膜与基体的结合力进行研究。结果 不同的离子源功率和刻蚀时间, 得到了不同的基体微观表面粗糙度; 钨掺杂类金刚石薄膜的 D 峰和 G 峰分别在 1350 cm^{-1} 附近和 1580 cm^{-1} 附近, 为典型的类金刚石结构, I_D/I_G 值在 1.5 左右; 未经等离子刻蚀前处理样品的膜/基结合力是 23 N; 而优化等离子刻蚀前处理参数样品的膜/基结合力高达 69 N, 最佳的离子源功率和刻蚀时间为 2 kW、60 min。结论 等离子刻蚀前处理能够有效提高薄膜与基体的结合力。

关键词: 等离子刻蚀; 阳极层离子源; M50 轴承钢; 钨掺杂类金刚石薄膜; 离子源功率

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)01-0064-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.011

Effects of Plasma Etching Pretreatment on Adhesion of Carbon-based Film

LI Zhen-dong¹, ZHAN Hua¹, WANG Yi-qi^{1,2}, WANG Rui-jun^{1,2}, WANG Wei-ping^{1,2}

(1.Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China;

2.Beijing Golden Wheel Special Machine Co., Ltd, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to improve adhesion between film and substrate by studying the effects of plasma etching pretreatment on and the substrate. Anode-layer ion source was used to treat the M50 steel sample provided with different ion source power and treatment time, and tungsten doped DLC film was prepared on surface of the treated sample. Surface morphology of the sample before and after plasma etching treatment was studied by virtue of an atomic force microscope; microstructure of the film was analyzed by using a Raman spectroscopy; adhesion between film and substrate was studied by using a scratch tester. Different ion source power and plasma etching time led to different substrate micro surface roughness; with D peak and G peak values close to 1350 cm^{-1} and 1580 cm^{-1} , Tungsten doped DLC film was typical diamond like carbon structure, its I_D/I_G value was nearly 1.5; adhesion between film and substrate not subject to plasma etching pretreatment was 23 N while that of the sample subject to plasma etching pretreatment was up to 69 N; the best ion source power and etching time were 2 kW and 60 min respectively. Plasma etching pretreatment can improve the adhesion between the film and substrate effectively.

KEY WORDS: plasma etching; anode-layer ion source; M50 steel; Tungsten doped DLC; ion source power

收稿日期: 2016-06-08; 修订日期: 2016-10-20

Received: 2016-06-08; Revised: 2016-10-20

作者简介: 李振东 (1983—), 男, 博士生, 主要研究摩擦学与表面工程。

Biography: LI Zhen-dong(1983—), Male, Ph.D. candidate, Research focus: tribology and surface engineering.

随着现代工业的快速发展,对金属材料的性能提出了更高的要求,尤其是在硬度、耐高温、耐磨性等方面。通过在材料表面 PVD 制备耐磨自润滑薄膜,不仅可以有效地提高材料的耐磨性和使用寿命^[1-5],降低基体材料的使用量,节省材料成本,同时也有效地解决基体材料的耐磨性和韧性之间的矛盾。

如何使薄膜与基体结合得更牢靠,使薄膜达到最优的性能,是镀膜技术研究的关键问题。薄膜的粘附性主要取决于基体特性(材料、表面质量和硬度)和薄膜特性(结构、硬度和弹性模量)。如果镀膜前不能将材料表层的切削液残留、防锈油和金属氧化层等杂质层去除干净,那么薄膜的结合力会受很大的影响,最终影响薄膜的使用寿命。传统的化学清洗机能够去掉切削液、防锈油等残留物,但无法完成对金属氧化层的准确、有效地去除。

等离子刻蚀技术是一种高效、环保的清洗技术,能够完成对金属表面氧化物的去除^[6-10]。传统的辉光放电产生的气体离子密度低、能量较弱不能起到有效的清洗刻蚀作用;真空电弧所产生的金属离子虽然等离子密度高、能量强,但金属离子轰击材料表面无法避免液滴残留,从而引入了新的颗粒物影响薄膜性能,同时电弧轰击能量高给工件带来较大的加热效应,对于很多低温回火零件无法承受如此高的热输入。气体离子源能够产生较高的等离子密度,同时并不会对零件产生明显的加热效应,是温度敏感钢基体表面一种有效的前处理手段。

1 试验

1.1 设备

采用多功能离子镀膜系统,见图 1。该系统可实

现多种镀膜技术(诸如阴极电弧、非平衡磁控溅射和等离子增强化学气相沉积)的复合使用。该设备配置 2 对柱状非平衡磁控溅射靶、1 组阴极电弧源和 1 个矩形阳极层气体离子源。系统配套使用的气体包括纯度 99.99% 的氩气和 99.9% 的甲烷气体。

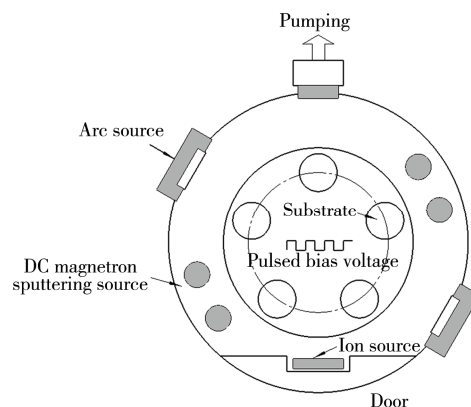


图 1 多功能离子镀膜系统

Fig.1 Multi-functional ion plating system

1.2 样品制备

采用 $\phi 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ M50 轴承钢片作为基体材料。制备样品前先对样品进行机械研磨和镜面抛光,采用七槽工业清洗机进行超声波清洗 30 min,清洗吹干后放入 80°C 的烘箱内进行烘干,烘干后在空气中暴露 48 h。样品的初始表面形貌见图 2,表面平均粗糙度见图 3。

为研究等离子刻蚀对表面性能影响,基体偏压选择直流电压 -400 V ;刻蚀气体选用氩气,气体流量为 200 mL/min 等离子清洗过程的真空度控制 1 Pa 左右,选取了离子源功率和时间作为影响因素设计试验方案,见表 1。

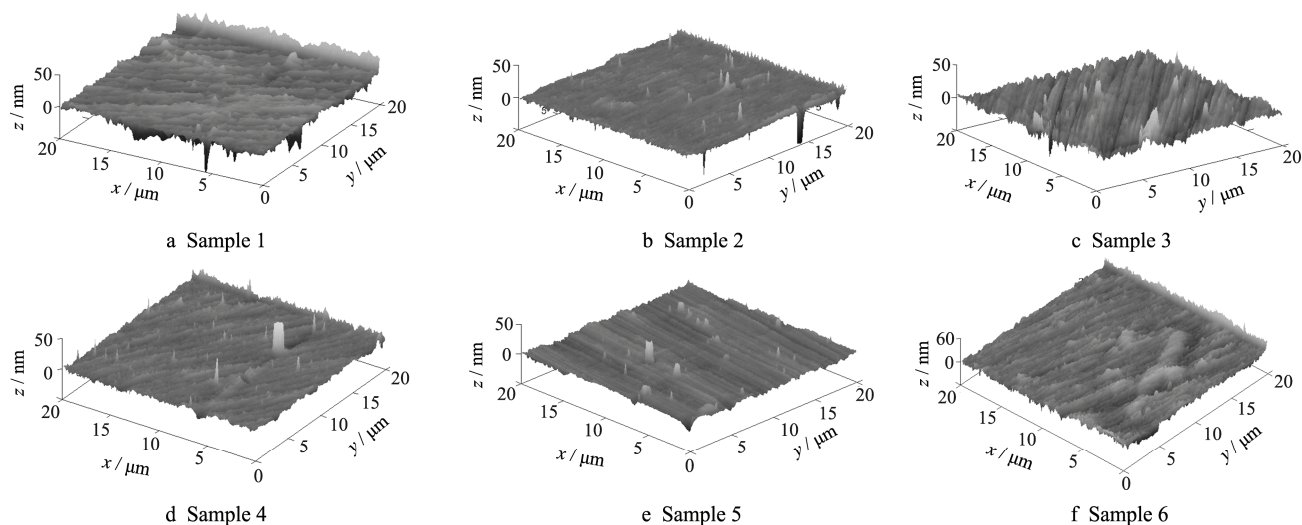


图 2 样品初始表面三维形貌

Fig.2 Three-dimensional AFM images of the untreated substrate surfaces

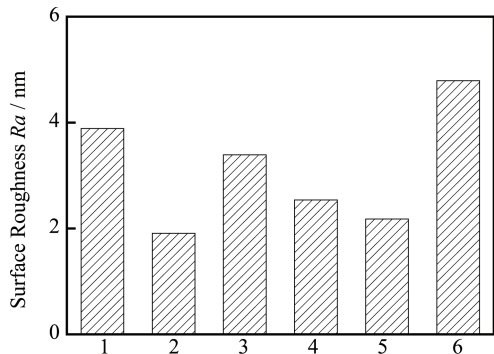


图 3 样品初始表面粗糙度

Fig.3 Surface roughness of the samples before plasma etching

表 1 前处理等离子刻蚀试验方案

Tab.1 The experimentation scheme of plasma etching

Samples	Bias-voltage /V	Flow rate/(mL·min ⁻¹)	Total gas pressure /Pa	Ion source power /kW	Plasma etching time /min
1	—	—	—	—	—
2	-400	200	1	1	30
3	-400	200	1	2	30
4	-400	200	1	1	60
5	-400	200	1	2	60
6	-400	200	1	3	60

1.3 分析表征

采用 VEECO Nanoscope V 型原子力显微镜对等离子刻蚀前后样品表面形貌进行研究。采用 HORIBA Jobin Yvon Lab Ram HR Evolution 新一代高分辨拉曼光谱仪显微镜分析膜层的成分组成；用 MFT-4000 型多功能材料表面性能试验仪测量膜基结合力，设定加载速度为 100 N/min，终止载荷为 100 N，划痕长度为 5 mm。

2 结果与表征

2.1 基体特性

经等离子刻蚀处理后样品的 AFM 三维形貌见图 4a—f。可以明显地看出，经过不同时间和功率处理的样品的微观表面粗糙度表现出明显的差异。在离子源功率为 1 kW，前处理时间为 30 min 时，引起样品的微观表面粗糙度 (R_a) 增加仅为 1.31 nm，见图 4b；随着离子源功率达到 3 kW，前处理时间达到 60 min 时，样品的微观表面粗糙度增值已经达到了 $R_a=13.71$ nm，见图 4f。处理后样品的微观表面粗糙度见图 5， R_a 分别为 3.22, 5.36, 4.68, 7.16, 18.5 nm。

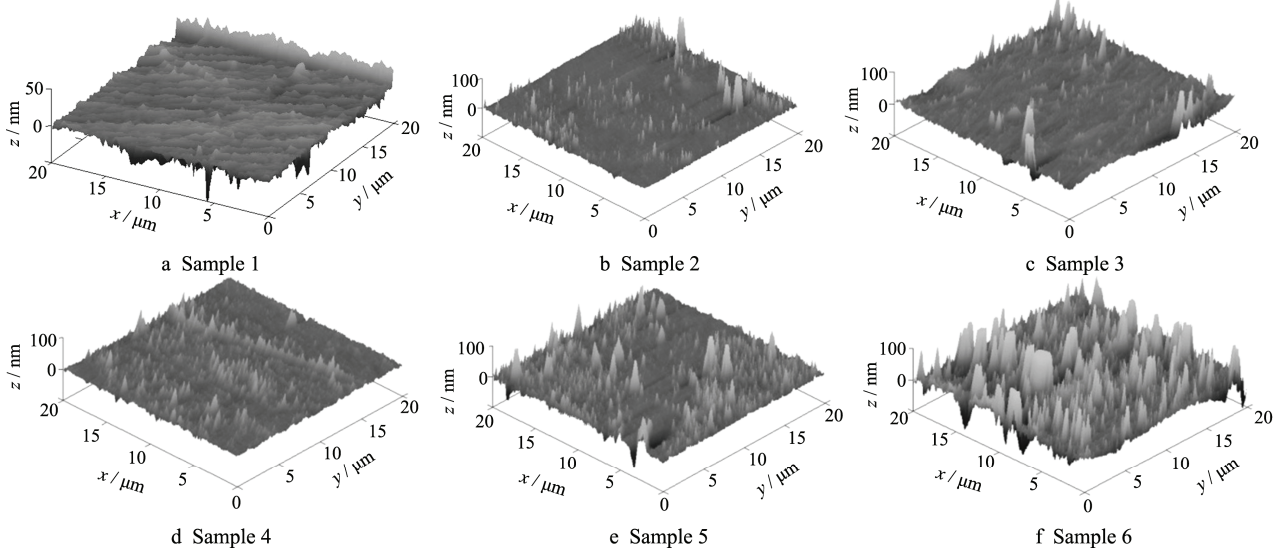


图 4 等离子刻蚀前处理后样品的表面形貌

Fig.4 Three-dimensional AFM images of the pretreated substrate surfaces with plasma etching

2.2 薄膜特性

拉曼光谱是基于测量分子振动能级变化的散射光谱，是研究碳键合状态的有效实验手段。DLC 薄膜的原子结构和键合特征介于金刚石和石墨之间，可见光激发的 DLC 薄膜的拉曼光谱是在拉曼位移为 1100~1700 cm^{-1} 附近的一个不对称的宽峰，可利用洛伦兹或高斯函数将该宽峰分解为 2 个峰，分别对应 1350 cm^{-1} 附近的 D 峰和 1580 cm^{-1} 附近的 G 峰^[11]。

在完成等离子刻蚀前处理之后，将 6 个样品在同一炉工艺下完成薄膜制备。样品表面 W 掺杂 DLC 薄膜的 Raman 光谱见图 6，样品 G 峰的峰位、D 峰的峰位，以及 I_D/I_G 的比值见表 2，G 峰是由晶体石墨光学允许的 E_{2g} 区中心振动模式产生的，D 峰来源于 T_{2g} 对称振动模式，可归因于布里渊区边界声子的散射，表示薄膜中存在的 sp^3 C—C 杂化键^[12-14]。通常 D 峰的突出是 sp^2 杂化键组成石墨环的，而且 I_D/I_G 可用作估算 sp^3 杂化键含量的参数，小比值意味着薄膜中 sp^3

杂化键含量高,因此认为所制备的薄膜为典型的类金刚石结构,由于样品的 I_D/I_G 的比值差异不大,所以 6 个样品的 sp^3 杂化键含量也基本一致。

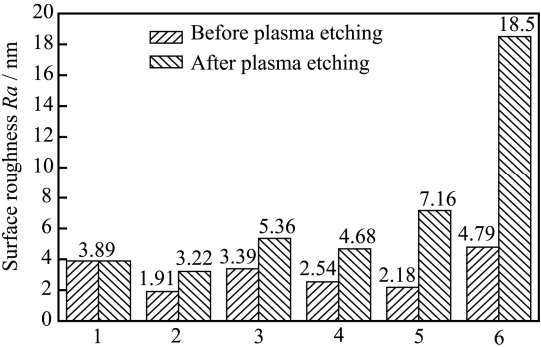


图 5 等离子刻蚀前处理后表面粗糙度对比
Fig.5 Comparison of surface roughness after various plasma etching

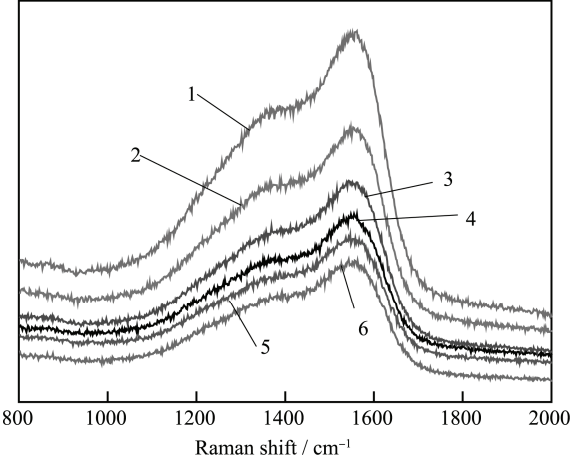


图 6 不同样品 W-DLC 薄膜的 Raman 光谱
Fig.6 Raman spectra of the W-DLC of different samples

表 2 不同样品 G 峰的峰位、D 峰的峰位和 I_D/I_G
Tab.2 G peak, D peak and I_D/I_G of different samples

Samples	Position/ cm^{-1}		Width/ cm^{-1}		Integral area/ cm^{-2}		I_D/I_G
	D	G	D	G	D	G	
1	1345.78	1557.62	287.994	160.67	88923.2	73479.5	1.21
2	1365.05	1548.73	307.967	152.864	88574.1	56614	1.56
3	1365.5	1548.16	337.796	149.465	564902	378351	1.49
4	1348.48	1553.83	297.015	158.041	145157	102079	1.42
5	1348.48	1561.72	297.662	158.653	205360	140447	1.46
6	1367.14	1542.72	349.275	151.981	487786	313343	1.55

2.3 膜基结合力

不同的离子源功率和处理时间形成了样品不同的微观表面粗糙度,而表面粗化加固了薄膜与基体的界面,提高了薄膜与基体的结合力。划痕测试被广泛用于膜基结合力的测量,它能够简单、快速的判断薄膜与基体结合力的优劣^[15-18]。经不同等离子刻蚀前处理的基体表面沉积薄膜的划痕形貌和划痕数值,见图 7 和表 3。根据 ASTM C1624-2005 标准定义膜层内第一次出现裂纹为 L_{c1} ,随着加载力的增大,膜层和基底之间发生连续的薄膜剥落的点为 L_{c2} ,即为薄膜与基体的结合力。样品 1 为未经等离子刻蚀前处理样品,划痕测试结果最差, L_{c1} , L_{c2} 分别为 16, 23 N; 经 1 kW 离子源功率轰击 30 min 的 2 号样品划痕结果提升明显, L_{c1} , L_{c2} 分别达到 39, 48 N。其余 3 号、4 号、5 号、6 号样品的 L_{c2} 分别为 61, 58, 69, 71 N。6 号样品划痕测试结果最好,但由于 6 号样品的等离子轰击过于强烈,表面粗糙度变化较大,已经破坏了基体材料原有的表面光洁度,并且样品出现了明显的边缘效应,影响了零件的外观,不能被用于零件表面制备薄膜的生产。5 号样品采用的离子源功率和轰击时间最为合适,膜基结合力达到了 69 N,并且基体材料的粗糙度变化并未影响到零件的外观。

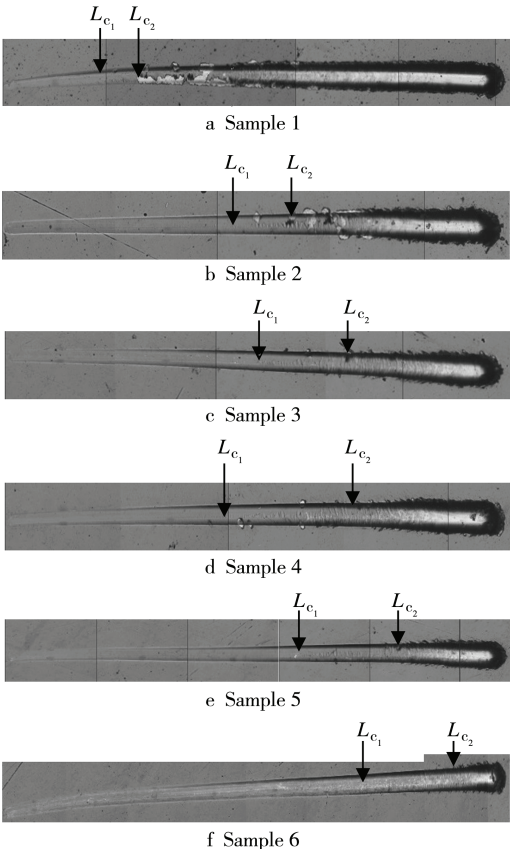


图 7 不同等离子刻蚀前处理样品的划痕形貌
Fig.7 Scratch morphologies of samples with different plasma etching

表 3 划痕失效模式结果
Tab.3 Failure mode results for the progressive load scratch tests

Samples	Failure modes/N	
	L_{c_1}	L_{c_2}
1	16	23
2	39	48
3	45	61
4	37	58
5	52	69
6	60	71

3 结语

1) 气体离子源能够产生较高的等离子密度,采用不同的离子源功率和刻蚀时间对基体材料表面进行清洗刻蚀,得到了不同的基体微观表面粗糙度。

2) 不同功率和时间的气体离子轰击虽然得到了不同的基体表面形貌,但从拉曼光谱分析结果表明样品的 D 峰和 G 峰分别在 1350 cm^{-1} 附近和 1580 cm^{-1} 附近,为典型的类金刚石结构,并且样品的 I_D/I_G 值均在 1.5 左右,可以认为样品 sp^3 杂化键的含量也基本一致。

3) 未经等离子刻蚀前处理的样品,膜/基结合力是 23 N,而优化的参数等离子刻蚀前处理样品,膜/基结合力高达 69 N。等离子刻蚀前处理对膜基结合力的提高起到了良好的效果。通过对离子源功率和刻蚀时间的优化,得到了最佳的离子源功率和刻蚀时间分别为 2 kW, 60 min。

参考文献

- [1] FUß H G, FRANK M. Industrial Production of DLC Coatings[C]//In: Donnet C, Erdemir A. Tribology of Diamond-like Carbon Films, New York: Springer, 2008: 457—468.
- [2] VAN G J, KOLK D. Wear Resistance of Amorphous DLC and Metal Containing DLC in Industrial Applications [C]//In: Donnet C, Erdemir A, Tribology of Diamond-like Carbon Films, New York: Springer, 2008: 484—493.
- [3] BARAGETTI S. Fatigue Resistance of Steel and Titanium PVD Coated Spur Gears[J]. International Journal of Fatigue, 2007, 29(9/10/11): 1893—1903.
- [4] 汪瑞军, 詹华, 李振东, 等. 轴承表面钨掺杂类金刚石薄膜性能研究[J]. 轴承, 2015(7): 41—44.
WANG Rui-jun, ZHAN Hua, LI Zhen-dong, et al. Study of Properties on Bearings Coated with Tungsten Doped Diamond-Like Carbon Films[J]. Bearing, 2015(7): 41—44.
- [5] 詹华, 李振东, 汪瑞军, 等. 硬质合金钻具表面制备 W-DLC 薄膜性能研究[J]. 新技术新工艺, 2015(6): 122—124.
ZHAN Hua, LI Zhen-dong, SHA Di, et al. Study of W-DLC Film Properties on Carbide Drill. New Technology & New Process, 2015(6): 122—124.
- [6] KANG T K. Plasma Cleaning Technology in the Dual Damascene Process[J]. Microelectronic Engineering, 2004, 71(1): 21—27.
- [7] FESSMANN J, GRUNWALD H. Plasma Treatment for Cleaning of Metal Parts[J]. Surf Coat Technol 1993, 59(1): 290—294.
- [8] HSIEH J H, FONG L H, YI S B, et al. Plasma Cleaning of Copper Lead Frame with Ar and Ar/H₂ Gases[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112(1): 245—249.
- [9] YI C H, LEE Y H, YEOM G Y. The Study of Atmospheric Pressure Plasma for Surface Cleaning[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 171(1): 237—240.
- [10] BARSHILIA H C, ANANTH A, KHAN J, et al. Ar⁺/H₂ Plasma Etching for Improved Adhesion of PVD Coatings on Steel Substrates[J]. Vacuum, 2012, 86(8): 1165—1173.
- [11] ROBERTSON J. Diamond Like Carbon[J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37(4/5/6): 129—281.
- [12] FERRARI A C, ROBERTSON J. Resonant Raman Spectroscopy of Disordered, Amorphous, and Diamond Like Carbon[J]. Physical Review B, 2001, 64(7): 1—13.
- [13] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon[J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095—14107.
- [14] FERRARI A C. Determination of Bonding in Diamond Like Carbon by Raman Spectroscopy[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(3—6): 1053—1061.
- [15] BULL S J. Failure Mode Maps in the Thin Film Scratch Adhesion Test[J]. Tribology International, 1997, 30(7): 491—498.
- [16] HARRY E, ÂROUZAUD A, JULIET P, et al. Adhesion and Failure Mechanisms of Tungsten-Carbon Contain in Multilayered and Graded Coatings Subjected to Scratch Tests[J]. Thin Solid Films, 1999, 342(3): 207—213.
- [17] STEBUT J V. Multi-mode Scratch Testing—a European Standards, Measurements and Testing Study[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200: 346—350.
- [18] BULL S J, BERASETEGUI E G. An Overview of the Potential of Quantitative Coating Adhesion Measurement by Scratch Testing[J]. Tribology International, 2006, 33(2): 99—114.