

# MPCVD 类金刚石膜抗氧化和摩擦性能的研究

龚耀庭<sup>1</sup>, 彭先<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学邮电与信息工程学院, 武汉 430073; 2. 中国人民解放军 63981 部队, 武汉 430311)

**摘要:** **目的** 研究 MPCVD 法制备的 DLC 膜的抗氧化和摩擦性能。**方法** 使用石英钟罩式 MPCVD 装置, 在  $\text{CH}_4\text{-H}_2$  体系中, 通过不同微波功率和沉积气压的正交实验, 在载玻片上沉积 DLC 膜。通过 X 射线光电子能谱和拉曼光谱对 DLC 膜表面的化学组成进行测试分析, 采用场发射扫描电镜对 DLC 膜的表面形貌进行观察分析, 采用摩擦磨损仪对 DLC 膜的摩擦性能进行测试研究。**结果** 同一沉积气压下,  $I_{\text{O}1\text{s}}/I_{\text{C}1\text{s}}$  和  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  的比值随着微波功率的上升而下降; 同一微波功率下,  $I_{\text{O}1\text{s}}/I_{\text{C}1\text{s}}$  和  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  的比值随着沉积气压的上升而上升。DLC 膜的抗氧化性能随着  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  比值的下降而上升。场发射扫描电镜结果表明, 微波功率由 500 W 上升至 700 W 时, DLC 膜表面的团聚现象明显受到抑制, 摩擦系数下降。当微波功率上升至 900 W 时, DLC 膜表面出现明显裂痕, 摩擦系数上升。微波功率为 700 W、沉积气压为 8.0 kPa 时, 可得到氧化性能较好、摩擦系数最低为 0.14 的 DLC 膜。**结论** MPCVD 法制备的 DLC 膜的抗氧化性能受  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  比值的影响, 比值越低, 抗氧化性能越好。摩擦性能同时受  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  比值和其表面粗糙度的影响, 比值越小, 表面越平整, 摩擦系数越小。

**关键词:** MPCVD; DLC; XPS; 抗氧化; 摩擦系数

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0136-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.022

## Anti-oxidation and Tribology Properties of MPCVD DLC Films

GONG Yao-ting<sup>1</sup>, PENG Xian<sup>2</sup>

(1. School of Post and Telecommunication of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;  
2. 63981 People's Liberation Army Troops Chinese, Wuhan 430311, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the anti-oxidation and tribology properties of the DLC films deposited by MPCVD method. By using a flat-top bell jar MPCVD device, DLC films were deposited on glass with different microwave power and gas pressure. Surface chemical structures were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectra. The surface morphologies were observed and analyzed by EFSEM and the friction coefficients were tested and researched by using conventional mechanical probes. Ratios of  $I_{\text{O}1\text{s}}/I_{\text{C}1\text{s}}$  and  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  decreased with increasing of microwave power and increased with increasing of gas pressure. The anti-oxidation property was enhanced when the  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  ratio decreased. The results of EFSEM showed that when microwave power was increased from 500 W to 700 W, the agglomeration appearance of the DLC film cluster could be limited and this was accompanied with decline of the friction coefficient. When the microwave power reached 900 W, the surface of the DLC film showed cracks and this made the friction coefficient increase. When the microwave power was 700 W and the gas pressure was 8.0 kPa, DLC film with lowest friction coefficient and good anti-oxidation could be deposited. The anti-oxidation property of DLC film made by MPCVD method is affected by the ratio of the  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ . The lower the ratio is, the better the anti-oxidation property is. Ratio of  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  and the roughness of the DLC surface are both factors that

收稿日期: 2017-08-19; 修订日期: 2017-09-20

Received: 2017-08-19; Revised: 2017-09-20

作者简介: 龚耀庭 (1984—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为新材料合成与应用。

**Biography:** GONG Yao-ting (1984—), Female, Master, Lecturer, Research focus: synthesis and application of advanced materials.

obviously affect the friction coefficient. The lower ratio and the more flat surface lead to lower friction coefficient.

**KEY WORDS:** MPCVD; DLC; XPS; anti-oxidation; friction coefficient

类金刚石膜(DLC)是新型无定形碳材料的一种,由于含有大量的  $sp^3$  型碳原子,因此在许多性能上可以与金刚石膜相媲美,例如高硬度、高弹性模量、较好的化学惰性<sup>[1]</sup>。金刚石膜的制备温度较高,通常在 800 °C 以上<sup>[2]</sup>,而已报道的 DLC 膜最低沉积温度为 100~150 °C<sup>[3]</sup>,这使得 DLC 膜可被应用在加工温度低于 400 °C 的集成电路领域<sup>[1]</sup>。同时由于好的红外透光率、良好的化学惰性和低摩擦系数等优良的物理化学品质,DLC 膜被广泛应用于光学、生物医学及机械加工等领域<sup>[1]</sup>。

DLC 膜的制备方法较多,主要包括离子束辅助沉积<sup>[4]</sup>、磁控溅射<sup>[5]</sup>和化学气相沉积<sup>[6]</sup>这 3 种,沉积方法和沉积条件对 DLC 膜的性能均有明显影响。美国 Guardian 公司<sup>[7]</sup>采用一种新型线性离子束沉积法在最大直径为 1 m 的玻璃上实现了 DLC 膜的沉积,但采用离子束辅助法所沉积的 DLC 膜具有较大的应力<sup>[8]</sup>,而采用磁控溅射所制备的 DLC 膜存在均匀性较差的问题<sup>[1]</sup>,均不适合运用在工业化生产中。

H. Mori 等<sup>[9]</sup>使用直流等离子体对 Si 基底上所沉积的 DLC 膜的摩擦性能进行了研究;H. C. Thejasmini 等<sup>[10]</sup>采用微波微等离子法在大气压条件下沉积 DLC 膜,并对性能进行了研究;M. H. Oliveira Jr. 等<sup>[11]</sup>采用射频等离子体法在 Si 基底上沉积了 DLC 膜并对其作为反射膜的相关性能进行了研究。目前对于使用微波等离子化学气相沉积(MPCVD)法制备 DLC 膜的相关报道则较少。MPCVD 法具有沉积环境洁净、沉积体系多样性、操作简单等优势<sup>[12]</sup>,这些优势使 MPCVD 法成为低应力、高均匀性及高速率沉积 DLC 膜的首选方法之一。

附着力的好坏、摩擦系数的大小、光学性能的优劣一直是 DLC 膜性能的研究热点。Huang 等<sup>[12]</sup>使用纳米压痕技术对不同载荷下 DLC 膜的形变和脱落情况进行了归纳和分析。Yu 等<sup>[13]</sup>通过 Cr 掺杂制备了维氏硬度为 1560 kg/mm<sup>2</sup>、厚度为 6 mm 的 DLC 厚膜。Lin 等<sup>[14]</sup>对 D263T 上 DLC 膜的沉积情况及光学性能进行了研究,得到了 400~700 nm 可见光范围内、光透过率为 81% 以上的 DLC 膜。Ronkainen 等<sup>[15]</sup>对含氢及无氢 DLC 膜在不同环境下的力学表现进行了研究,结果表明,含氢 DLC 在负载增加时摩擦系数下降,但在潮湿环境中具有更好的表现。由此可见,由于应用领域和工作环境不同,需要对 DLC 膜各项性能进行更深入的研究。

本研究采用 MPCVD 法,在  $CH_4/H_2$  沉积体系中

和玻璃基底上沉积 DLC 膜。采用 XPS 和拉曼光谱对所沉积的 DLC 膜表面化学结构进行分析,并对其抗氧化能力进行研究。采用场发射扫描电镜对 DLC 膜表面形貌进行表征,并对其摩擦性能进行相关研究。最后得到了采用 MPCVD 法在玻璃基底上沉积较好抗氧化能力且低摩擦系数 DLC 膜的沉积参数。

## 1 实验

图 1 为本研究所使用的石英钟罩式微波等离子体装置示意图,最高输出功率为 1.0 kW,频率为 2.45 GHz。微波沿矩形波导传播,经三销钉调配器调节后耦合进入谐振腔,在基片上方激发等离子。该 MPCVD 装置的谐振腔和基片均采用空气冷却,因此主要通过等离子体撞击实现基片加热,以达到设定温度。从装置示意图可以看出,反应气体从腔体底部的一端进入,经过沉积区域上方,再用机械泵将反应过后的气体从腔体底部另一侧抽出,这一特殊的设计使得反应气体可得到充分的离解和应用。实验中使用红外测温仪对基片温度进行实时监控。

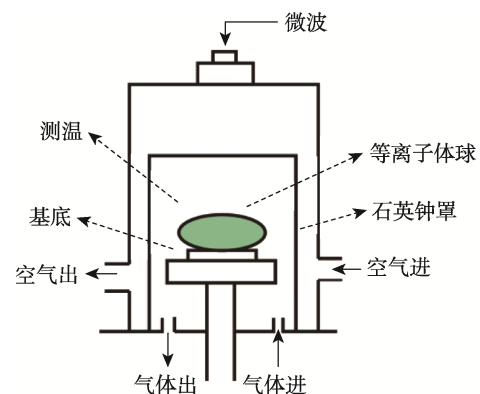


图 1 石英钟罩式 MPCVD 装置示意图  
Fig.1 Sketch of the flat-top bell jar MPCVD device

本实验使用的沉积基片为硅酸盐玻璃,尺寸为 20 mm×20 mm×10 mm。沉积基片首先在洗洁精溶液中超声处理 30 min,以去除沉积基底上的有机杂质,再使用去离子水去除表面残留的洗洁精液体,然后依次使用丙酮、酒精及去离子水分别超声处理 5、5、10 min,最后使用  $N_2$  吹干后立即放入沉积腔体中,抽真空存放。实验中保持  $H_2 : CH_4 = 100 \text{ mL/min} : 6 \text{ mL/min}$  (气体流量均为标准状态下的值,全文同),温度为 600 °C。对不同功率及气压(表 1)下所得到的 DLC 膜的表面形貌、表面化学结构、光透过率及

力学性能进行相关研究,从而得到使用 MPCVD 法沉积 DLC 膜的最佳参数。

沉积温度是影响 DLC 膜质量和结构的重要因素之一,其主要由微波功率和沉积气压的耦合作用所决定。为了保证不同微波功率和沉积气压下沉积温度均相同,采用特殊的基片台设计(如图 2 所示),使得不同条件下的基底温度一致。采用图 2a 中的基片台设计可使基片温度较低时有效地提高基片温度,达到设定值;而当沉积温度过高时,则采用图 2b 中的中间带有凹槽设计的基片台,以降低基片温度达到设定值。这主要是利用了沉积基片与等离子体的接触方式不同来实现。

表 1 DLC 沉积参数

Tab.1 Parameters of the DLC film deposition

样品编号	气压/kPa	功率/W
a	4.0	500
b	8.0	500
c	4.0	700
d	8.0	700
e	4.0	900
f	8.0	900

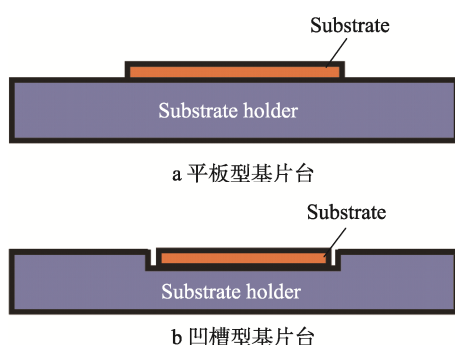


图 2 不同沉积条件下所使用的基片台

Fig.2 Sketch of the different substrate holders under different deposition parameters: a) the flat-top type substrate holder, b) the groove type substrate holder

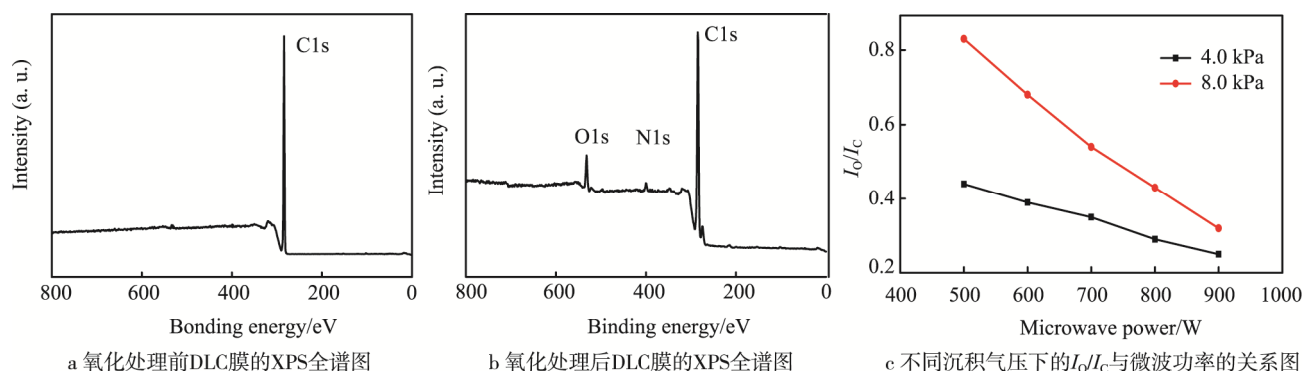


图 3 样品 a 氧化前后的 XPS 全谱及分析图

Fig.3 XPS spectra: a) XPS spectrum of DLC film before oxidation process; b) XPS spectrum of DLC film after oxidation process; c) IO/IC value as a function of microwave power with different gas pressures

## 2 结果与讨论

### 2.1 XPS 分析

所有沉积样品沉积结束后,在真空环境中冷却至室温,然后放入温度为 60 °C 的烘箱内 24 h,进行氧化处理。对氧化处理前后的 DLC 膜进行 XPS 测试。本研究 XPS 测试使用的是 ESCALAB 250i 型光电能谱仪(Thermo Fisher 公司),采用 AlK $\alpha$  单色光源进行测量,扫描面积为 500  $\mu\text{m}^2$ ,全谱扫描能量为 1.0 eV,高分辨率元素扫描能量为 0.1 eV。测试结果以样品 a 为例,如图 3 所示。在未进行氧化处理前,DLC 膜只在 250 eV 处存在明显的 C1s 峰<sup>[16]</sup>(图 3a);进行氧化处理后,DLC 膜在 400 eV 和 532 eV 处分别存在 N1s 和 O1s 峰<sup>[17]</sup>(图 3b),O1s 峰和 N1s 峰均是由高温氧化处理产生。根据 O1s 峰和 C1s 峰的强度比,即  $I_{\text{O1s}}/I_{\text{C1s}}$  比值的大小,对不同沉积条件下的 DLC 膜抗氧化能力进行讨论。从图 3c 可知,同一沉积气压下,随着微波功率的升高, $I_{\text{O1s}}/I_{\text{C1s}}$  比值减小,说明微波功率的提高可以有效地提高沉积得到的 DLC 膜的抗氧化能力。而同一微波功率下,沉积气压的提高会降低 DLC 膜的抗氧化能力,使得  $I_{\text{O1s}}/I_{\text{C1s}}$  比值上升。同时由图 3c 可知,与低气压下相比,高气压下升高微波功率, $I_{\text{O1s}}/I_{\text{C1s}}$  比值下降的速率较高。

为了进一步了解氧化后 DLC 膜表面的化学组成,使用 Lorentzian-Gaussian 方程对高分辨率下所测得的 C1s 和 O1s 峰进行分峰拟合处理,其结果分别如图 4a 和图 4b 所示。C1s 拟合图(图 4a)显示,氧化处理后的 DLC 膜由 4 种组分组成:  $\text{sp}^2$  杂化的石墨和无定形  $\text{C}=\text{C}$  键、 $\text{sp}^3$  杂化的金刚石相  $\text{C}-\text{C}$  键、酒精或乙醚型的  $\text{C}-\text{O}$  键和羰基  $\text{C}=\text{O}$  键<sup>[17]</sup>。对不同化学组分的百分含量比进行计算,其结果如表 2。从表 2 可知,沉积气压不变时,微波功率升高, $\text{sp}^2$  杂化的  $\text{C}=\text{C}$  键含量减小;微波功率不变时,随着沉积气压的上升, $\text{sp}^2$  杂化的  $\text{C}=\text{C}$  键含量增大。

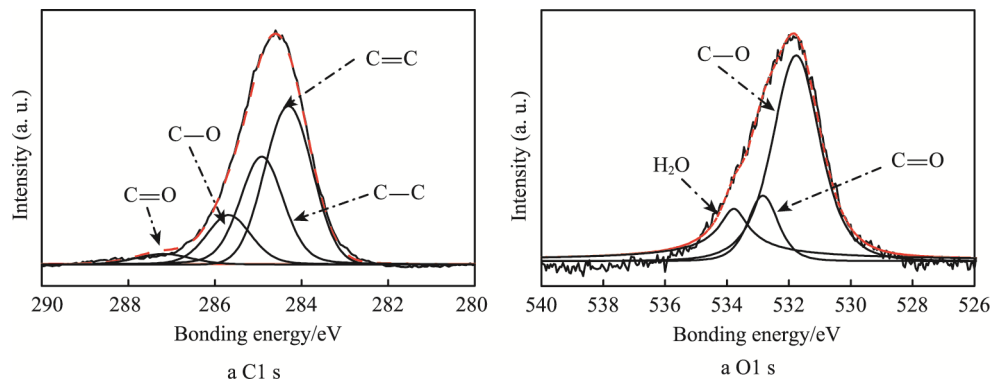


图 4 DLC 膜 XPS 分峰拟合处理图  
Fig.4 Processing graph of XPS peak-differentiating and imitating of DLC film

表 2 C1s 和 O1s 分峰拟合结果  
Tab.2 Peak-differentiating and imitating of C1s and O1s

样品编号	C1s				O1s		
	(C=C)/%	(C—C)/%	(C—O+C=O)/%	sp <sup>2</sup> /sp <sup>3</sup>	(C—O)/%	(C=O)/%	H <sub>2</sub> O
a	47.67	32.76	19.57	1.46	63.43	12.94	23.63
b	62.24	17.07	20.69	3.65	50.41	25.43	24.16
c	39.65	42.13	18.22	0.94	66.14	11.03	23.83
d	54.14	31.51	18.76	1.72	55.85	20.62	23.53
e	32.43	51.42	16.15	0.63	67.02	9.82	23.16
f	39.63	46.21	17.63	0.86	61.21	14.72	24.07

同时，C—O 和 C=O 含量之和占有所有化学组分的百分比，即 DLC 膜的氧化程度，随着  $sp^2/sp^3$  值的上升而上升，随着  $sp^2/sp^3$  值的下降而下降。需要指出的是，DLC 膜在备测期间暴露在空气中，可能存在被空气中氧气氧化的可能性，但考虑到本研究中对 DLC 膜抗氧化能力测试时采用的是温度较高的恒温箱，同时为了减小误差，每个样品在制备完成后都尽快对其进行相关的 XPS 测试，因此在备测过程中发生的氧化现象可忽略不计。

微波功率的上升使得等离子体球获得更高的能量，可以促进等离子体内部基团的离解，提高 DLC 膜内  $sp^3$  键碳原子的含量，从而提高其抗氧化能力。而同一微波功率下，沉积气压的提高会减短等离子体内部活性基团的自由程，同时使得单位时间内到达沉积表面的含碳基团增多，H 原子的刻蚀效率降低，从而所沉积的 DLC 膜内部  $sp^2$  键的碳原子含量上升，使其抗氧化能力降低。

DLC 膜的氧化过程为：具有一定能量的含氧基团与 DLC 膜表面接触后形成不同的氧化基团，氧化基团离解后形成 CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等含氧物质，含氧物质离开 DLC 膜表面后氧化反应继续进行。氧化过程中会在 DLC 膜表面形成不同的氧化基团，对氧化后的 DLC 的 O1s 峰进行分峰拟合，其结果如图 4b 所示。从该图可以看出，氧化后的 DLC 膜表面组分主要是以下 3 种：醚键型 C—O、羰基 C=O 和表

面吸收水<sup>[18]</sup>。Jeffery 等<sup>[19]</sup>的研究结果表明，石墨的氧化过程同时发生在石墨表层和内层，而（111）和（100）取向的金刚石氧化过程首先要进行金刚石的表面碳化。经过过度氧化后形成的 C=O 键，分解形成 CO、CO<sub>2</sub> 等气体，离开氧化表面。因此，DLC 膜表面 C=O 键的含量代表了 DLC 膜的氧化程度。从表 2 的拟合结果可以看出，C=O 键的含量随着沉积气压的上升而增加，随着微波功率的上升而下降，说明提高微波功率有利于提高 DLC 膜的抗氧化能力，过高的沉积气压则会降低 DLC 膜的抗氧化能力。该结果与 C1s 的分峰拟合结果一致。这是由于，当无定形碳型的  $sp^2$  碳含量较高时，氧化能较低，更容易形成环氧化物，通过氧化物的迁移和分解形成 CO 和 CO<sub>2</sub> 等气体分子，离开氧化表面。

### 2.2 拉曼光谱分析

可见光拉曼光谱是一种对  $sp^2$  型碳原子十分敏感且对测试样品无破坏的检测手段<sup>[20]</sup>，本研究采用 RM-1000 型拉曼光谱仪（DXR，USA），使用波长为 632 nm 的 Ar<sup>+</sup> 激光对测试样品进行测试。采用 linear 模式对所得拉曼光谱进行去背景处理，然后使用洛伦兹-高斯拟合对不同沉积条件下得到的样品进行可见光拉曼光谱测量，并对测量结果进行拟合分析，其结果如图 5 所示。从图中可以看出，所有拉曼光谱都由位于 1360  $cm^{-1}$  附近的 D-峰和位于 1580  $cm^{-1}$  处的 G-峰组成<sup>[14]</sup>。



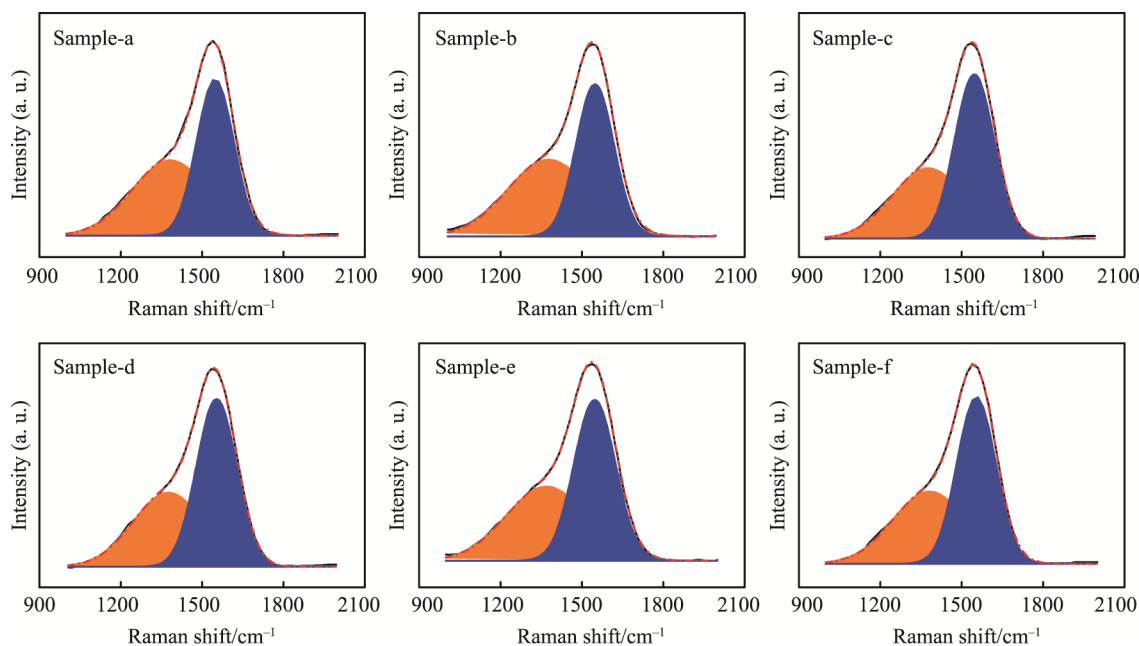


图 5 可见光拉曼光谱图  
Fig.5 Raman spectra of visible light

图 6 为不同沉积气压下 D-峰和 G-峰的峰位及  $I_D/I_G$  值与微波功率的关系图, 峰位和峰强比值的改变均是由于沉积条件的不同使得 DLC 膜内部结构发生变化。从图中可以看出, 随着微波功率的上升, D-峰和 G-峰的位置均是先下降后上升, 而  $I_D/I_G$  值则是先上升后下降。G-峰峰位的上升是由内部环形石墨碳向烯类  $C=C$  键型碳转变引起的<sup>[20,14]</sup>, 因此, G-峰峰位上升说明 DLC 膜内部有序性降低, 而峰位降低则说明其内部有序性提高。同时  $I_D/I_G$  值的上升说明 DLC 膜内形成了  $sp^3$  键型碳原子, 内部有序性提高; 而  $I_D/I_G$  值的下降说明 DLC 膜内的有序性下降<sup>[21,22]</sup>。综上所述可知, 同一沉积气压下, 微波功率的上升首

先有利于 DLC 膜内部  $sp^3$  碳含量的增加, 提高其内部有序性, 但微波功率进一步增加,  $sp^3$  碳含量降低, DLC 膜的有序性下降。

DLC 膜的抗氧化能力与其表层的化学组成紧密相关, 相关研究表明<sup>[19]</sup>, 氧化首先发生在有较多的  $sp^2$  型碳的晶界和团簇形碳原子表层, 因此  $sp^2$  碳原子含量增加时, DLC 膜的抗氧化能力降低。微波功率的提高有助于降低 DLC 膜内  $sp^2$  碳含量以及提高  $sp^3$  碳含量, 但从图 6 可以看出,  $sp^3$  碳含量并没有随着微波功率的上升而不断上升, 这是由于玻璃基底上, DLC 膜内  $sp^3$  碳含量过高会造成其附着力变差。

## 2.3 场发射扫描电镜分析

采用 Sirion200 型场发射扫描电镜 (FEI, 荷兰) 对所制备的 DLC 膜进行表面形貌表征, 结果如图 7 所示。从图中可以看出, 微波功率和沉积气压的改变对 DLC 膜的表面形貌有明显的影响。当沉积气压为 4.0 kPa、微波功率为 500 W 时, DLC 膜表面存在少量的团聚体。提高微波功率至 700 W 后, 团聚体消失, DLC 膜表面平整。进一步提高微波功率, DLC 膜表面出现裂痕。提高沉积气压至 8.0 kPa 时, 低沉积功率下, 团聚体直径增大的同时数量增多 (见图 7-Sample d)。提高微波功率, 团聚体消失但是 DLC 膜表面粗糙, 且存在明显裂痕。提高微波功率至 900 W (见图 7-Sample f), DLC 膜表面出现高低不同的片状结构, 使其表面更为粗糙, 同时裂痕长度更长。

团聚体的出现是由于微波功率较低, 无法有效地离解含碳气体, 从而形成较多的  $C_2$  基团,  $C_2$  基团是

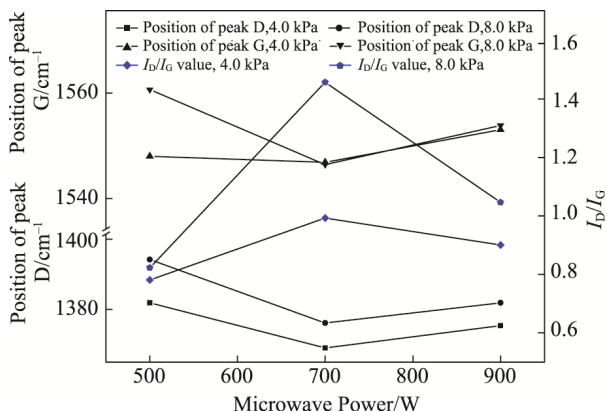


图 6 不同沉积气压下拉曼光谱 D-峰、G-峰峰位和  $I_D/I_G$  比值与微波功率关系图

Fig.6 Position of D-peak, position of G-peak and the  $I_D/I_G$  value as a function of the microwave power with different gas pressure

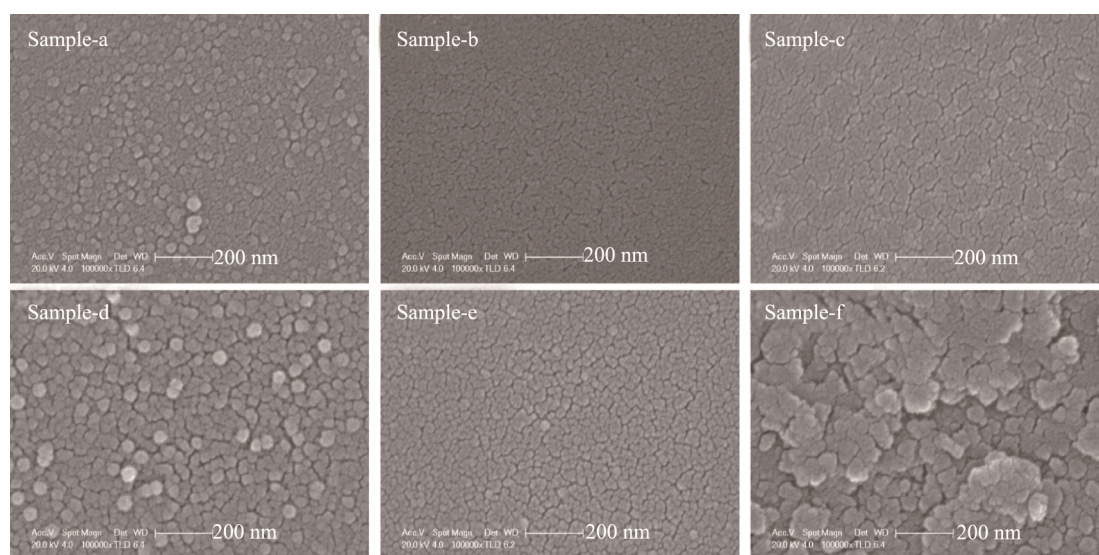


图 7 不同沉积条件下 DLC 膜的表面形貌

Fig.7 Morphology of DLC films with different deposition parameters

有利于石墨相碳原子沉积的含碳基团<sup>[23]</sup>。同时,由于微波能量较低,降低了 H 原子的刻蚀能力,这进一步促进了 DLC 膜表面团聚现象的出现。而同一微波功率下,提高沉积气压则表示单位时间内能聚集在沉积表面的活性基团增多,会使得团聚现象加剧。微波功率的提高,一方面可以促进含碳基团离解,降低 C<sub>2</sub> 基团的含量;另一方面可提高 H 原子的刻蚀能力,从而抑制团聚体的出现,使得 DLC 膜表面更为平整。而微波功率过高时,所沉积的 DLC 膜内 sp<sup>3</sup> 型碳含量过高,结晶度提高,从而降低了 DLC 膜与沉积基底间的晶格匹配,提高了 DLC 膜的内应力。当内应力过高时会出现裂痕,严重时 DLC 膜会直接脱落。

## 2.4 摩擦系数

图 8 为不同沉积条件下所得 DLC 膜的摩擦测试表征图,所有样品的测试均采用 MS-T3000 型摩擦磨损仪,加载速度均为 35 N/min。从图 8 可以看出,与未沉积 DLC 膜的载玻片相比,沉积 DLC 膜的载玻片的表面摩擦系数明显降低,说明 DLC 膜的沉积可以有效地降低载玻片表面的摩擦系数。

摩擦系数与微波功率的关系如图 9 所示。从图中可以看出,不同沉积气压下,随着微波功率的上升,摩擦系数均为先下降后上升。沉积气压为 8.0 kPa、微波功率由 500 W 上升至 700 W 时,摩擦系数的下降更为剧烈。相关研究表明, sp<sup>3</sup> 键含量的升高,即 sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 比值的降低,有助于降低 DLC 膜的摩擦系数,但过高含量的 sp<sup>3</sup> 使得沉积的 DLC 膜取向性变高, DLC 膜表面的团聚体增加,从而使得摩擦系数上升<sup>[24]</sup>。XPS 和拉曼光谱的拟合结果均表明,同一沉积气压下,微波功率的上升有效地提高了 DLC 膜内的 sp<sup>3</sup> 键含量,这有利于摩擦系数的降低,该结果与图 9 所

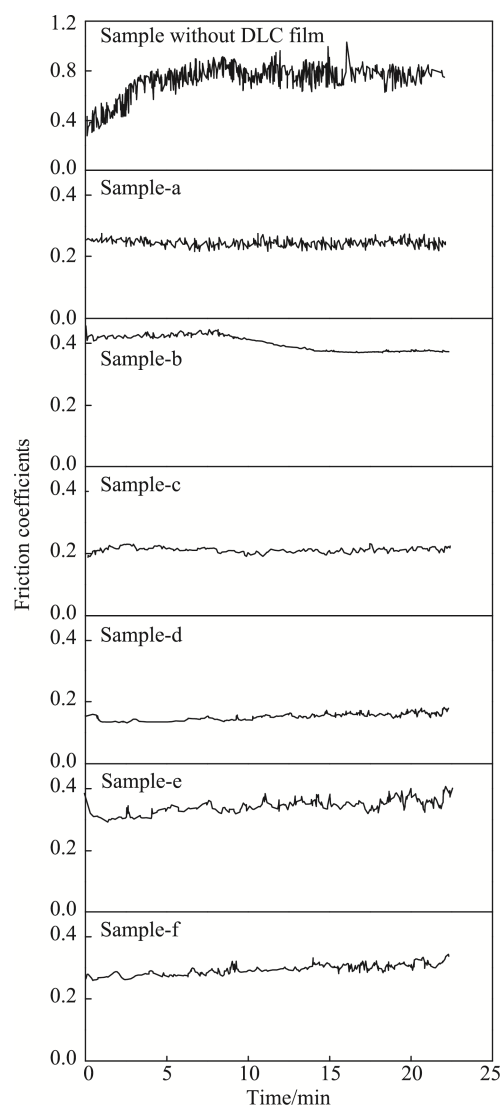


图 8 摩擦系数与时间关系图

Fig.8 Friction coefficients as a function of time

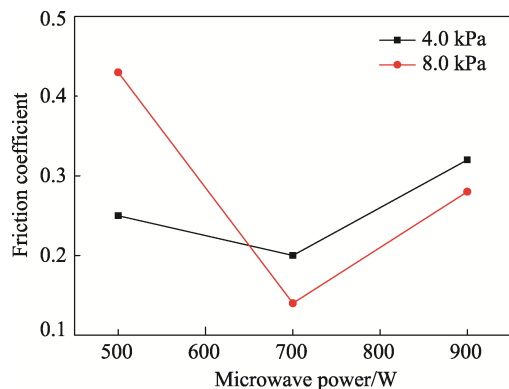


图9 不同沉积气压下摩擦系数与微波功率的关系

Fig.9 Friction coefficients as a function of microwave power with different gas pressure

示结果一致。微波功率的持续升高使得  $sp^3$  键的含量继续增加,但摩擦系数却升高,这一现象是由 DLC 膜表面平整度的改变所导致的。从图 7 也可以看出,沉积气压为 4.0 kPa 时,过高的微波功率导致 DLC 膜表面出现明显的裂痕,粗糙度上升,从而使得摩擦系数上升。而沉积气压为 8.0 kPa、微波功率为 900 W 时, DLC 膜表面出现高低不同的片状排列晶粒,表面粗糙度明显上升,摩擦系数升高。

### 3 结论

1) XPS 和拉曼光谱拟合结果表明, DLC 膜的抗氧化能力与其内部  $sp^2$  键的含量相关,  $sp^2$  含量越低,抗氧化能力越好。同一沉积气压下,微波功率的提高有助于 DLC 膜抗氧化能力的增强;同一微波功率下,提高沉积气压则会降低 DLC 膜的抗氧化能力。

2) 场发射扫描电镜结果表明,同一沉积气压下,微波功率的提高可以有效地抑制 DLC 膜表面的团聚现象,有效地降低 DLC 膜的表面粗糙度。低气压、微波功率过高时,由于晶格不匹配, DLC 膜表面会出现明显裂痕。

3) 与未沉积 DLC 膜的载玻片相比,沉积 DLC 膜的载玻片的摩擦系数明显下降。 DLC 膜的摩擦性能同时受  $sp^2/sp^3$  比值和表面粗糙度的影响,低  $sp^2/sp^3$  比值及低表面粗糙度对应着低摩擦系数。

4) 采用本研究中的微波等离子体装置,在微波功率为 700 W、沉积气压为 8.0 kPa 时,可得到具有较好抗氧化能力和摩擦系数最低为 0.14 的 DLC 膜。

#### 参考文献:

[1] GRILL A. Diamond-like Carbon: State of the Art[J]. Diamond & Related Materials, 1999, 8(2-5): 428-434.  
[2] MAY P W. Diamond Thin Films: A 21st-Century Material[J]. Philosophical Transactions Mathematical

Physical & Engineering Sciences, 2000, 358(1766): 473-495.

- [3] TITHER D, AHMED W, AHMED E. Hybrid Plasma CVD of Diamond-like Carbon (DLC) at Low Temperatures[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(7): 1931-1936.  
[4] LI D J, CUI F Z, GU H Q. Studies of Diamond-like Carbon Films Coated on PMMA by Ion Beam Assisted Deposition[J]. Applied Surface Science, 1999, 137 (137): 30-37.  
[5] HUANG Y, WANG Q, WANG M, et al. Characterization and Analysis of DLC Films with Different Thickness Deposited by RF Magnetron PECVD[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 31(2): 198-203.  
[6] WEI C, YEN J Y. Effect of Film Thickness and Inter-layer on the Adhesion Strength of Diamond Like Carbon Films on Different Substrates[J]. Diamond & Related Materials, 2007, 16(4): 1325-1330.  
[7] VEERASAMY V S, LUTEN H A, PETRMICHL R H, et al. Diamond-like Amorphous Carbon Coatings for Large Areas of Glass[J]. Thin Solid Films, 2003, 442(1): 1-10.  
[8] BULL S J, JONES A M, MCCABE A R. Residual Stress in Ion-assisted Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1992, s54-55(Part 1): 173-179.  
[9] MORI H, TACHIKAWA H. Increased Adhesion of Diamond-like Carbon-Si Coatings and Its Tribological Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 149(2-3): 224-229.  
[10] THEJASWINI H C, HOSKINSON A R, AGASANAPURA B, et al. Deposition and Characterization of Diamond-like Carbon Films by Microwave Resonator Microplasma at One Atmosphere[J]. Diamond & Related Materials, 2014, 48(3): 24-31.  
[11] JR M H O, SILVA D S, CORTES A D S, et al. Diamond Like Carbon Used as Antireflective Coating on Crystalline Silicon Solar Cells[J]. Diamond & Related Materials, 2009, 18(5): 1028-1030.  
[12] HUANG L Y, XU K W, LU J, et al. Analysis of Nano-scratch Behavior of Diamond-like Carbon Films[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 154(2-3): 232-236.  
[13] YU X, YANG Z, CAI S, et al. Influence of Parameters on Al/Ti-DLC/DLC Selective Absorber Film[J]. Surface Engineering, 2017, 33: 827-834.  
[14] LIN C R, CHANG H M, CHANG C K. Fabrication of High Transparency Diamond-like Carbon Film Coating on D263T Glass at Room Temperature as an Antireflection Layer[J]. International Journal of Photoenergy, 2013, 2013(17): 249-252.

- [15] RONKAINEN H, VARJUS S, KOSKINEN J, et al. Differentiating the Tribological Performance of Hydrogenated and Hydrogen-free DLC Coatings[J]. *Wear*, 2001, 249(3-4): 260-266.
- [16] DONG H, YONG Z, TANG Y, et al. Oxidative Unzipping of Stacked Nitrogen-doped Carbon Nanotube Cups[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(20): 10734.
- [17] RYBIN M, PEREYASLAVTSEV A, VASILIEVA T, et al. Efficient Nitrogen Doping of Graphene by Plasma Treatment[J]. *Carbon*, 2016, 96: 196-202.
- [18] TORRENGO S, CANTERI R, DELL A R, et al. XPS and ToF-SIMS Investigation of Nanocrystalline Diamond Oxidized Surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276(5): 101-111.
- [19] PACI J T, MINTON T K, SCHATZ G C. Hyperthermal Oxidation of Graphite and Diamond[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(11): 1973.
- [20] KAI H, HU X, HUI X, et al. The Oxidization Behavior and Mechanical Properties of Ultra Nanocrystalline Diamond Films at High Temperature Annealing[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317(14): 11-18.
- [21] CUI W G, LAI Q B, ZHANG L, et al. Quantitative Measurements of  $sp^3$  Content in DLC Films with Raman Spectroscopy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): 1995-1999.
- [22] FERRARI A C, RODIL S E, ROBERTSON J, et al. Is Stress Necessary to Stabilise  $sp^3$  Bonding in Diamond-like Carbon[J]. *Diamond & Related Materials*, 2002, 12(8): 1439.
- [23] ELLIOTT M A, MAY P W, PETHERBRIDGE J, et al. Optical Emission Spectroscopic Studies of Microwave Enhanced Diamond CVD Using  $CH_4/CO_2$  Plasmas[J]. *Diamond & Related Materials*, 2000, 9(3): 311-316.
- [24] 杨莉, 陈强, 张受业. PECVD 法沉积类金刚石膜的结构及其摩擦学性能[J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29(3): 292-297.
- YANG Li, CHEN Qiang, ZHANG Shou-ye. Microstructures and Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(3): 292-297.