



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110423989 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201910794859.7

(22)申请日 2019.08.27

(71)申请人 重庆文理学院

地址 402160 重庆市永川区双竹镇

(72)发明人 徐照英 刘垚 张腾飞 苏永要
王锦标

(74)专利代理机构 重庆晶智汇知识产权代理事
务所(普通合伙) 50229

代理人 李靖

(51) Int. Cl.

C23C 14/34(2006.01)

C23C 14/06(2006.01)

C23C 14/16(2006.01)

C23C 14/02(2006.01)

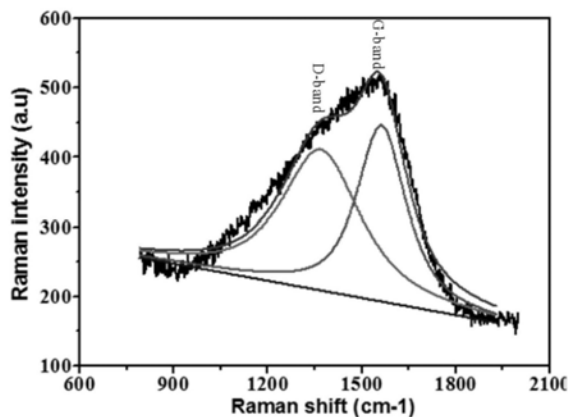
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法

(57)摘要

一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,依次包括清洗、预处理、沉积纯Ti层、沉积TiC层、沉积DLC复合层和后处理步骤,其特征在于:所述沉积DLC复合层,是依次沉积第一层DLC层、TiC层和第二层DLC层。膜的内应力通过Ti层、TiC层过渡缓冲得到释放,增强了Ni-Ti合金基材与膜的结合力,以及膜层与膜层之间的结合力,制得的类金刚石膜均匀性好、表面平整,采用Si、Cu非金属与金属的共掺杂,减小体系弹性能,从而减小膜的内应力,同时增强了膜的热传导能力、膜的石墨化温度到600℃以上,保证了其机械性能,增强其稳定性,整个制备过程中增加了膜中sp³键的比例,也提高了膜的硬度、弹性模量。



1. 一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,依次包括清洗、预处理、沉积纯Ti层、沉积TiC层、沉积DLC复合层和后处理步骤,其特征在于:所述沉积DLC复合层,是依次沉积第一层DLC层、TiC层和第二层DLC层,具体是在真空室中通入氩气和甲烷,压强为 $0.65 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ pa,设定温度为250~300°C以内,在沉积了纯Ti层和TiC层的基材上加-150~-400V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,用直流电压溅射Si靶,在基材上沉积出含Si、Cu的第一层DLC薄膜层,制备一层TiC层,然后,再在基材上加-50V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,用直流电压溅射Si靶,再沉积出第二层DLC薄膜层。

2. 如权利要求1所述的一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述DLC复合层中,TiC层厚度为80~140nm,第一层DLC膜层、TiC层和第二层DLC膜层厚度比例为2:1:2。

3. 如权利要求1或2所述的一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述沉积TiC层和沉积DLC复合层时,在进行各膜层的溅射沉积之前都要预先对基材进行氩等离子体轰击,具体是调节氩气压强为10Pa,氩气气流为118sccm,打开偏压电源,在Ni-Ti合金机体材料上施加-150V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min。

4. 如权利要求1、2或3所述的一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述预处理包括混合酸液预处理和溅射预处理,其中混合酸液预处理是先将清洗后基材用重铬酸钾、浓硫酸和无水乙醇组成的混合酸液浸泡10min。

5. 如权利要求1-4任一项所述的一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述混合酸液具体是重铬酸钾、98wt%的浓硫酸和无水乙醇按照13:7:10的质量比配置。

6. 如权利要求1-5任一项所述的一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述溅射预处理具体是抽真空室内真空至 3.0×10^{-3} pa后,通入氩气,使真空室中的气压达到2~3Pa,打开偏压电源,在Ni-Ti合金机体材料上施加-100V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min;以石墨、Ti、Si和Cu作为靶材,打开靶电源,施加2A的电流对靶材进行预溅射5min,氩气气体流量为90sccm。

7. 如权利要求1-6任一项所述的一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述后处理是对完成溅射沉积类金刚石复合薄膜后的基材进行后处理,具体是在氮气氛围中,对完成溅射镀膜的基材加上-300~-400V的偏压后,进行激光辐照,辐照功率密度为 112 W/cm^2 ,辐照时间为3~5s。

一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备硬质类金刚石薄膜的方法,具体涉及一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 类金刚石薄膜(Diamond-like Carbon, DLC)是一类主要由金刚石结构的sp³杂化碳原子和石墨结构的sp²杂化碳原子相互混杂构成的亚稳态非晶材料。由于具有与金刚石膜相类似的性能类金刚石薄膜具有很多接近金刚石膜的优异性能,如硬度高、摩擦系数低、电阻率高、热导率高以及化学稳定性好、耐高温、耐腐蚀。除此之外, DLC薄膜与金刚石薄膜相比沉积温度低、沉积面积大、膜光滑平整,在许多领域得到广泛青睐,尤其是机械电子、医学等领域。残余应力是指消除外力或不均匀的温度场等作用后,仍留在物体内的内应力。残余应力一般是有害的,残余应力的存在严重影响工件的疲劳强度、耐腐蚀性能以及工件的精度,使工件在服役过程中产生变形和开裂,进而影响工件的使用寿命,因此对工件残余应力的测量以及消除,对于进一步完善工件制造工艺以及保证工件使用安全具有重大意义。在制备单层DLC薄膜的过程中由于存在很大内部应力,不仅导致薄膜与基体之间结合强度低、容易剥落,还会限制类金刚石薄膜的厚度。当薄膜厚度增大时,残余应力会相应增大,导致在使用中因残余应力过大而发生破裂,又因DLC膜与基底间结合强度低而导致膜过早失效。这些缺点均严重地制约了类金刚石薄膜优越性能的发挥和其在工业领域的大规模应用。而增大类金刚石的硬度和减小残余应力就十分重要了。硬度可以增加工件的使用寿命,而残余应力会影响薄膜的硬度和耐腐蚀性能,出现覆膜的开裂和剥落,甚至会引起工件的变形。而制备金属的含氢多层类金刚石薄膜,可以减小残余应力,从而增加膜基结合力,然而掺杂金属都是以牺牲膜的硬度为代价。因此,缓解和控制薄膜的残余应力,增强膜基之间的结合力,同时又保持薄膜优异的性能是目前DLC薄膜在应用上需要解决的关键问题。

发明内容

[0003] 为克服上述技术问题,本发明提供了一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法。

[0004] 本发明是通过如下技术方案实现:

[0005] 一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,依次包括清洗、预处理、沉积纯Ti层、沉积TiC层、沉积DLC复合层和后处理步骤,其特征在于:所述沉积DLC复合层,是依次沉积第一层DLC层、TiC层和第二层DLC层,具体是在真空室中通入氩气和甲烷,压强为 $0.65 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ pa,设定温度为250~300℃以内,在沉积了纯Ti层和TiC层的基材上加-150~-400V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,用直流电压溅射Si靶,在基材上沉积出含Si、Cu的第一层DLC薄膜层,制备一层TiC层,然后,再在基材上加-50V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,用直流电压溅射Si靶,再沉积出第二层DLC薄膜层。

[0006] 进一步,上述基材为Ni-Ti合金。

[0007] 进一步,上述DLC复合层中,TiC层厚度为80~140nm,第一层DLC膜层、TiC层和第二层DLC膜层厚度比例为2:1:2。

[0008] 进一步,上述氩气气流量为5~10sccm、甲烷的气流量为10~20sccm。

[0009] 进一步,上述脉冲电压为-600~-1000V,占空比为20%,直流电压为100~250V。

[0010] C-C-C畸变键角和C-C畸变键长的含量的减少可以使得应力大幅降低;在溅射膜层过程中,容易出现畸变键角含量变化不明显,但畸变键长含量反而增加,或者畸变键长无明显变化,但是畸变键角含量增加,最终协同导致应力增加,本发明采用Cu与Si金属与非金共双掺杂,结合多层膜的复合结构,不仅协同弛豫薄膜中畸变键角和高度畸变键长的含量,使得键角畸变引起的体系弹性能减小,从而减小内应力,而且Cu的弱成键特征极大改善膜的内应力和热传导能力,从而使得膜基结合力增强,Si的掺杂使得膜的石墨化温度达到提升到600℃以上,增强了膜的稳定性,这种Si和Cu掺杂的复合体系不仅可大幅降低应力,且能更好保持薄膜优异机械性能。

[0011] 进一步,所述沉积TiC层和沉积DLC复合层时,在进行各膜层的溅射沉积之前都要预先对基材进行氩等离子体轰击,具体是调节氩气压强为10Pa,氩气气流为118sccm,打开偏压电源,在Ni-Ti合金机体材料上施加-150V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min。

[0012] 在制备过程中,通常氩等离子体轰击与膜层溅射沉积是同时进行的,本发明预先进行氩等离子体轰击基材表面膜层,提高膜层表面活性,使得沉积膜层时,应力得到很好的释放,降低膜层之间应力,增加界面的结合力;同时溅射沉积时碳原子更容易进入亚表面,提高膜层密度,从而有利于生成sp³键,保证了膜的硬度。

[0013] 进一步,所述预处理包括混合酸液预处理和溅射预处理,其中混合酸液预处理是先将清洗后基材用重铬酸钾、浓硫酸和无水乙醇组成的混合酸液浸泡10min。

[0014] 进一步,所述混合酸液具体是重铬酸钾、98wt%的浓硫酸和无水乙醇按照13:7:10的质量比配置。

[0015] 进一步,上述溅射预处理具体是抽真空室内真空至 3.0×10^{-3} pa后,通入氩气,使真空室中的气压达到2~3Pa,打开偏压电源,在Ni-Ti合金机体材料上施加-100V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min;以石墨、Ti、Si和Cu作为靶材,打开靶电源,施加2A的电流对靶材进行预溅射5min,氩气气体流量为90sccm。

[0016] 由于Ni-Ti合金的化学惰性,其与膜层的结合力弱,膜层不易附着在基材上,在对基材进行表面预处理时,采用混合酸液预处理与溅射预处理配合,改变了基材表面的物理性能,增强了基材表面活性,从而增强了基材与膜层的结合力。

[0017] 进一步,上述后处理是对完成溅射沉积类金刚石复合薄膜后的基材进行后处理,具体是在氮气氛围中,对完成溅射镀膜的基材加上-300~-400V的偏压后,进行激光辐照,辐照功率密度为112W/cm²,辐照时间为3~5s。

[0018] 在制备过程中,容易出现自由氢的含量过高,导致膜的压应力过大,从而导致膜的内应力增大,通过激光辐照处理,氢使得C=C键饱和,将sp²=C键转化成sp³=CH₂键,使得sp³与sp²比例上升,增加了膜层硬度,同时减少氢的含量,降低了膜的内应力。

[0019] 一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,其特征在于,按如下步骤进行:

[0020] (1):清洗

[0021] 对Ni-Ti合金基体材料用丙酮和无水乙醇超声清洗15min,然后再放入去离子水中漂洗2min,用氮气吹干;

[0022] (2):预处理

[0023] a.将重铬酸钾、98wt%的浓硫酸和蒸馏水按质量比为13:7:10混合,将Ni-Ti合金基体材料表面用细砂纸抛光,然后浸入混合酸液中,10min后取出,重复步骤(1)后放到真空室的样品台上;

[0024] b.关闭真空室,抽真空至 3.0×10^{-3} pa后,通入氩气,使真空室中的气压达到2~3Pa,打开偏压电源,在Ni-Ti合金基体材料上施加-100V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min;以石墨、Ti、Si和Cu作为靶材,打开靶电源,施加2A的电流对靶材进行预溅射5min,氩气气体流量为90sccm;

[0025] (3):沉积Ti过渡层

[0026] 调整真空室中的氩气压强为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa,将基体材料加热至250~280℃,以金属Ti靶(99.99%)作为阴极,电源功率为600W,负偏压为-500V,沉积时间为20min,在基材上沉积40~140nm的Ti层,然后关闭靶溅射电源;

[0027] (4):沉积TiC缓冲层

[0028] a.调节氩气压强为10Pa,氩气气流为118sccm,打开偏压电源,在Ni-Ti合金基体材料上施加-150V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min;

[0029] b.在两个阴极上分别安装纯石墨靶(99.99%)和Ti靶(99.99%)作为溅射材料,调节氩气压强为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa,打开靶溅射源,设定溅射电流为2A,温度为250℃在Ni-Ti表面沉积厚度为80~140nm的TiC过渡层,关闭靶电源;

[0030] (5):沉积DLC复合层重复步骤(4)-a,然后真空室中通入氩气和甲烷,氩气的气流量为5~10sccm、甲烷的气流量为10~20sccm,调节压强为 $0.65 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ pa,设定温度为250~300℃以内,在基材上加-150~-400V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,电压为-600~-1000V,占空比20%,用直流电压溅射Si靶,电压为100~250V,在基材上沉积出厚度为80~280nm含Si、Cu的第一层DLC膜层,重复步骤(4),然后,重复步骤(4)-a,再在基材上加-50V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用与上述相同的脉冲电压溅射Cu靶,用与上述相同的直流电压溅射Si靶,再沉积出厚度为80~280nm的第二层DLC薄膜,其中第一层DLC膜层、TiC层和第二层DLC膜层厚度比例为2:1:2;

[0031] (6)后处理

[0032] 在氮气氛围中,对溅射镀膜完成的基材加上-300~-400V的偏压后,进行激光辐照,辐照功率密度为112W/cm²,辐照时间为3~5s。

[0033] 在制备过程中,多层膜交替沉积,在增强膜与膜之间结合力时,容易使得膜中sp³键中的C=C键转化成sp²键中的C=C结构,导致sp³含量降低,从而降低膜的硬度;另外,由于Si和Cu非金属与金属的共掺杂,使得在沉积过程中膜容易出现不均匀、起皱现象,无法保证膜表面的均匀性,平整度,从而导致其应力增大,同时硬度也会受到影响。本发明克服了上述技术问题,在降低膜的内应力,提高膜与基材、膜与膜之间的结合力的同时,保证了膜

的硬度。

[0034] 本发明具有如下有益效果：

[0035] 本发明依次采用纯Ti层、TiC层作为缓冲层，第一层DLC层、TiC层、第二层DLC层复合而成的DLC复合层，使得膜的内应力通过Ti层、TiC层过渡缓冲得到释放，增强了Ni-Ti合金基材与膜的结合力，以及膜层与膜层之间的结合力，制得的类金刚石膜均匀性好、表面平整，采用Si、Cu非金属与金属的共掺杂，减小体系弹性能，从而减小膜的内应力，内应力低至4.16GPa，同时增强了膜的热传导能力、提高了膜的石墨化温度，达到600℃以上，保证了其机械性能，增强其稳定性，整个制备过程中增加了膜中sp³键的比例，提高了膜的硬度、弹性模量。

附图说明

[0036] 图1: Ni-Ti合金基材预处理后表面形貌电镜图；

[0037] 图2: 本发明实施例1类金刚石薄膜内应力值测试图；

[0038] 图3: 本发明实施例2类金刚石薄膜结合力压痕图；

[0039] 图4: 本发明实施例3类金刚石膜的摩擦系数曲线及膜痕相貌图；

[0040] 图5: 本发明实施例3中制备的类金刚石膜的拉曼光谱图。

具体实施方式

[0041] 下面通过实施例并结合附图对本发明作进一步详细描述，有必要在此指出的是，以下具体实施方式只用于对本发明进行进一步的说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的普通技术人员可以根据上述发明内容对本发明作出一些非本质的改进和调整。

[0042] 实施例1

[0043] 一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法，按如下步骤进行：

[0044] (1): 清洗

[0045] 对Ni-Ti合金基体材料用丙酮和无水乙醇超声清洗15min，然后再放入去离子水中漂洗2min，用氮气吹干；

[0046] (2): 预处理

[0047] a. 将重铬酸钾、98wt%的浓硫酸和蒸馏水按质量比为13:7:10混合，将Ni-Ti合金基体材料表面用细砂纸抛光，然后浸入混合酸液中，10min后取出，重复步骤(1)后放到真空室的样品台上；

[0048] b. 关闭真空室，抽真空至 3.0×10^{-3} pa后，通入氩气，使真空室中的气压达到3Pa，打开偏压电源，在Ni-Ti合金基体材料上施加-100V的偏压，辉光放电形成氩等离子体，对基材进行氩等离子体溅射10min；以石墨、Ti、Si和Cu作为靶材，打开靶电源，施加2A的电流对靶材进行预溅射5min，氩气气体流量为90sccm；

[0049] (3): 沉积Ti过渡层

[0050] 调整真空室中的氩气压强为 10^{-2} Pa，将基体材料加热至280℃，以金属Ti靶(99.99%)作为阴极，电源功率为600W，负偏压为-500V，沉积时间为20min，在基材上沉积140nm的Ti层，然后关闭靶溅射电源；

[0051] (4):沉积TiC缓冲层

[0052] a. 调节氩气压强为10Pa, 氩气气流为118sccm, 打开偏压电源, 在Ni-Ti合金机体材料上施加-150V的偏压, 辉光放电形成氩等离子体, 对基材进行氩等离子体溅射10min;

[0053] b. 在两个阴极上分别安装纯石墨靶(99.99%)和Ti靶(99.99%)作为溅射材料, 调节氩气压强为 10^{-1} Pa, 打开靶溅射源, 设定溅射电流为2A, 温度为250°C在Ni-Ti表面沉积厚度为80nm的TiC过渡层, 关闭靶电源;

[0054] (5):沉积DLC复合层重复步骤(4)-a, 然后真空室中通入氩气和甲烷, 氩气的气流量为10sccm、甲烷的气流量为20sccm, 压强为 0.65×10^{-3} pa, 设定温度为250°C以内, 在基材上加-150V负偏压, 同时设置Si、Cu两个靶材, 并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°, 打开靶溅射电源, 用脉冲电压溅射Cu靶, 电压为-800V, 占空比20%, 用直流电压溅射Si靶, 电压为200V, 在基材上沉积出厚度为160nm的含Si、Cu的第一层DLC膜层, 重复步骤(4), 然后, 重复步骤(4)-a, 再在基材上加-50V负偏压, 同时设置Si、Cu两个靶材, 并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°, 打开靶溅射电源, 用脉冲电压溅射Cu靶, 电压为-800V, 占空比20%, 用直流电压溅射Si靶, 电压为200V, 再沉积出厚度为160nm的第二层DLC膜层。

[0055] (6) 后处理

[0056] 在氮气氛围中, 对溅射镀膜完成的基材加上-300V的偏压后, 进行激光辐照, 辐照功率密度为112W/cm², 辐照时间为5s。

[0057] 对本发明实施例1中制备的类金刚石多层薄膜进行应力测试, 图2为使用AMBIOS XP-2型台阶仪扫描得到形变曲线, 表面轮廓仪测得的沉积薄膜后的曲率, 所制备的薄膜均处于压应力状态。本实验利用AMBIOS XP-2型台阶仪扫描自带的应力计算功能, 通过Stoney公式计算得到薄膜的内应力值在4.16GPa左右。

[0058] 实施例1薄膜硬度测试采用DUH-211S岛津动态超显微硬度计, 压头为金刚石显微维氏压头, 实验载荷10mN, 最大载荷保持时间5sec。多层膜的硬度达38GPa, 弹性模量220GPa。

[0059] 实施例2

[0060] 一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法, 按如下步骤进行:

[0061] (1):清洗

[0062] 对Ni-Ti合金基体材料用丙酮和无水乙醇超声清洗15min, 然后再放入去离子水中漂洗2min, 用氮气吹干;

[0063] (2):预处理

[0064] a. 将重铬酸钾、98wt%的浓硫酸和蒸馏水按质量比为13:7:10混合, 将Ni-Ti合金基体材料表面用细砂纸抛光, 然后浸入混合酸液中, 10min后取出, 重复步骤(1)后放到真空室的样品台上;

[0065] b. 关闭真空室, 抽真空至 3.0×10^{-3} pa后, 通入氩气, 使真空室中的气压达到2Pa, 打开偏压电源, 在Ni-Ti合金机体材料上施加-100V的偏压, 辉光放电形成氩等离子体, 对基材进行氩等离子体溅射10min; 以石墨、Ti、Si和Cu作为靶材, 打开靶电源, 施加2A的电流对靶材进行预溅射5min, 氩气气体流量为90sccm;

[0066] (3):沉积Ti过渡层

[0067] 调整真空室中的氩气压强为 10^{-1} Pa, 将基体材料加热至280°C, 以金属Ti靶

(99.99%)作为阴极,电源功率为600W,负偏压为-500V,沉积时间为20min,在基材上沉积40nm的Ti层,然后关闭靶溅射电源;

[0068] (4):沉积TiC缓冲层

[0069] a.调节氩气压强为10Pa,氩气气流为118sccm,打开偏压电源,在Ni-Ti合金机体材料上施加-150V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min;

[0070] b.在两个阴极上分别安装纯石墨靶(99.99%)和Ti靶(99.99%)作为溅射材料,调节氩气压强为 10^{-2} Pa,打开靶溅射源,设定溅射电流为2A,温度为250°C在Ni-Ti表面沉积厚度为140nm的TiC过渡层,关闭靶电源;

[0071] (5):沉积DLC复合层重复步骤(4)-a,然后真空室中通入氩气和甲烷,氩气的气流量为5sccm、甲烷的气流量为15sccm,压强为 5×10^{-3} pa,设定温度为300°C以内,在基材上加-400V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,电压为-1000V,占空比20%,用直流电压溅射Si靶,电压为100V,在基材上沉积出厚度为280nm的含Si、Cu的第一层DLC膜层,重复步骤(4),然后,重复步骤(4)-a,再在基材上加-50V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,电压为-1000V,占空比20%,用直流电压溅射Si靶,电压为100V,再沉积出厚度为280nm的第二层DLC膜层。

[0072] (6)后处理

[0073] 在氮气氛围中,对溅射镀膜完成的基材加上-400V的偏压后,进行激光辐照,辐照功率密度为 $112\text{W}/\text{cm}^2$,辐照时间为3s。

[0074] 采用5N的载荷对实施例2中制备的类金刚石多层薄膜进行结合力测试,由图3可知,薄膜和基体的结合力好,整体观测几乎无裂纹,未出现任何薄膜剥落现象,通过压痕实验得出本发明DLC多层薄膜具有优异的膜基结合强度。

[0075] 薄膜硬度测试采用DUH-211S岛津动态超显微硬度计,压头为金刚石显微维氏压头,实验载荷10mN,最大载荷保持时间5sec。多层膜的硬度达38.3GPa,弹性模量228GPa。

[0076] 实施例3

[0077] 一种低残余应力的硬质类金刚石薄膜的制备方法,按如下步骤进行:

[0078] (1):清洗

[0079] 对Ni-Ti合金基体材料用丙酮和无水乙醇超声清洗15min,然后再放入去离子水中漂洗2min,用氮气吹干;

[0080] (2):预处理

[0081] a.将重铬酸钾、98wt%的浓硫酸和蒸馏水按质量比为13:7:10混合,将Ni-Ti合金基体材料表面用细砂纸抛光,然后浸入混合酸液中,10min后取出,重复步骤(1)后放到真空室的样品台上;

[0082] b.关闭真空室,抽真空至 3.0×10^{-3} pa后,通入氩气,使真空室中的气压达到2.5Pa,打开偏压电源,在Ni-Ti合金机体材料上施加-100V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min;以石墨、Ti、Si和Cu作为靶材,打开靶电源,施加2A的电流对靶材进行预溅射5min,氩气气体流量为90sccm;

[0083] (3):沉积Ti过渡层

[0084] 调整真空室中的氩气压强为 5×10^{-1} Pa,将基体材料加热至250-280°C,以金属Ti靶

(99.99%)作为阴极,电源功率为600W,负偏压为-500V,沉积时间为20min,在基材上沉积60nm的Ti层,然后关闭靶溅射电源;

[0085] (4):沉积TiC缓冲层

[0086] a.调节氩气压强为10Pa,氩气气流为118sccm,打开偏压电源,在Ni-Ti合金机体材料上施加-150V的偏压,辉光放电形成氩等离子体,对基材进行氩等离子体溅射10min;

[0087] b.在两个阴极上分别安装纯石墨靶(99.99%)和Ti靶(99.99%)作为溅射材料,调节氩气压强为 0.5×10^{-2} Pa,打开靶溅射源,设定溅射电流为2A,温度为250℃在Ni-Ti表面沉积厚度为100nm的TiC过渡层,关闭靶电源;

[0088] (5):沉积DLC复合层重复步骤(4)-a,然后真空室中通入氩气和甲烷,氩气的气流量为8sccm、甲烷的气流量为10sccm,压强为 2×10^{-3} pa,设定温度为280℃以内,在基材上加-300V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,电压为-600V,占空比20%,用直流电压溅射Si靶,电压为250V,在基材上沉积出厚度为200nm的含Si、Cu的第一层DLC膜层,重复步骤(4),然后,重复步骤(4)-a,再在基材上加-50V负偏压,同时设置Si、Cu两个靶材,并且使两个靶材与水平面的夹角都为45°,打开靶溅射电源,用脉冲电压溅射Cu靶,电压为-600V,占空比20%,用直流电压溅射Si靶,电压为250V,再沉积出厚度为200nm的第二层DLC膜层。

[0089] (6)后处理

[0090] 在氮气氛围中,对溅射镀膜完成的基材加上-350V的偏压后,进行激光辐照,辐照功率密度为112W/cm²,辐照时间为4s。

[0091] 本发明中制备的薄膜与SiC球对磨,载荷2N,测试周次3万循环,转动角速度为95.49rpm,磨损半径为3.00mm。摩擦系数在0.15左右,如图4-(a)所示。在整个磨损过程中主要是SiC球的挤压,无明显犁沟,磨痕表面也没有明显的磨屑,磨痕较窄且浅,薄膜表面保持完整如图4-(b)。多层薄膜的残余应力较低,TiC层能够有效阻止DLC复合层的失效对薄膜的影响,同时DLC复合层在薄膜中仍然起到承载压力的作用,因此其摩擦性能较好。

[0092] 正常的金刚石中仅含有sp³键,其拉曼光谱为单峰结构(G峰),类金刚石膜则是双峰结构,D峰强度相对G峰强度很低,峰型不明显,拉曼光谱的D峰相对于G峰越高,峰型越明显,则越接近于石墨结构,反之则约接近金刚石结构。Sp³键的比例多少的估算是由I_D/I_G来说明的,I_D和I_G由分峰后的D峰和G峰面积积分运算而得,在一定范围内,I_D/I_G的值越小,证明sp³键的比例越大,类金刚石膜中的金刚石特性增强,石墨特性减弱。实施例3制备的类金刚石膜的拉曼光谱如图5所示,其D峰出现在1369.539cm⁻¹,G峰出现在1563.237cm⁻¹,I_D/I_G的值为1.265,薄膜硬度测试采用DUH-211S岛津动态超显微硬度计,压头为金刚石显微维氏压头,实验载荷10mN,最大载荷保持时间5sec。多层膜的硬度达38.6GPa,弹性模量230GPa。

[0093] 表1:实施例3拉曼光谱中ID与IG的比例关系

D-band		G-band		I _D /I _G
position wD(cm-1)	FWHM Δ wD(cm-1)	position WG(cm-1)	FWHM ΔwG(cm-1)	
1369.539	299.427	1563.237	189.148	1.265

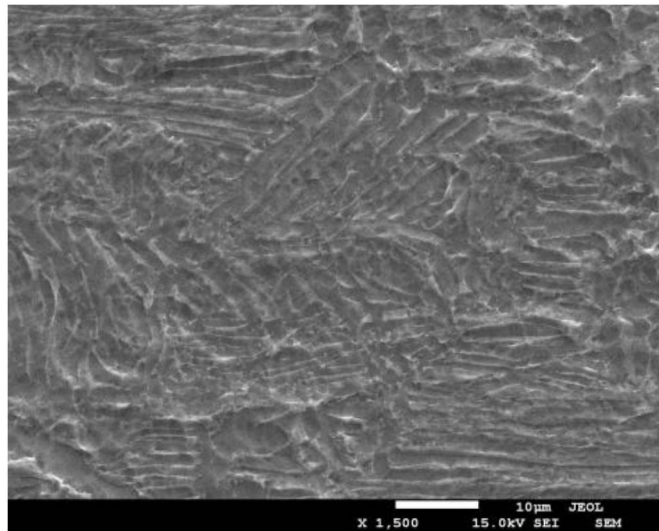


图1

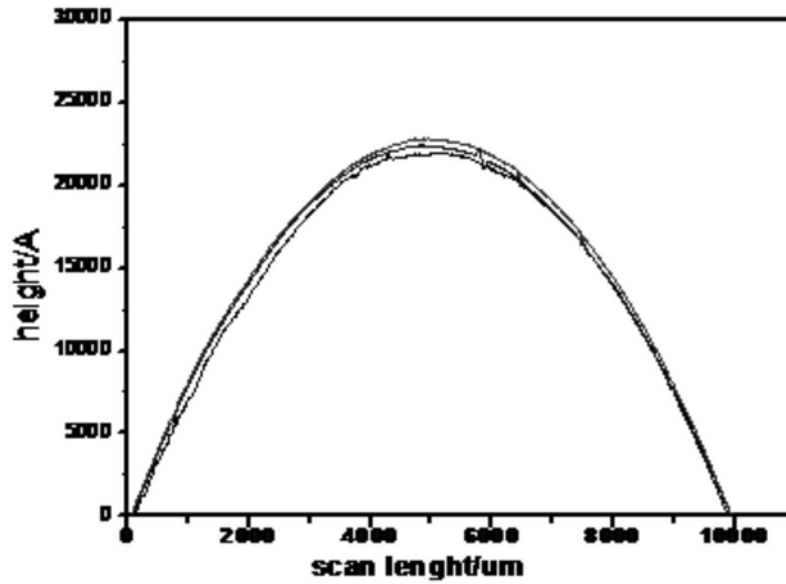


图2

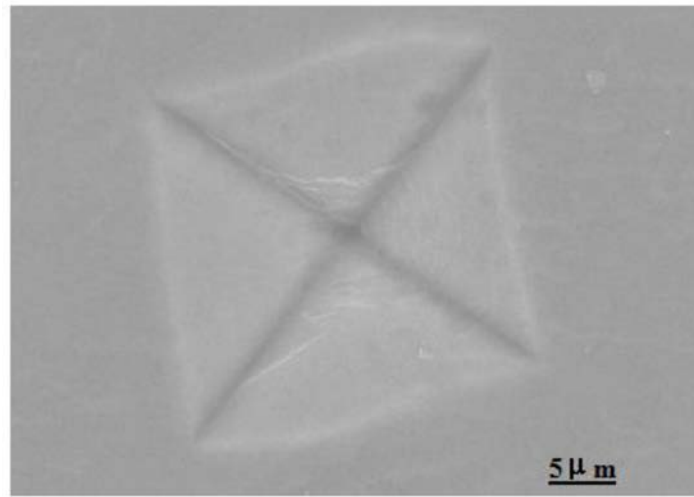
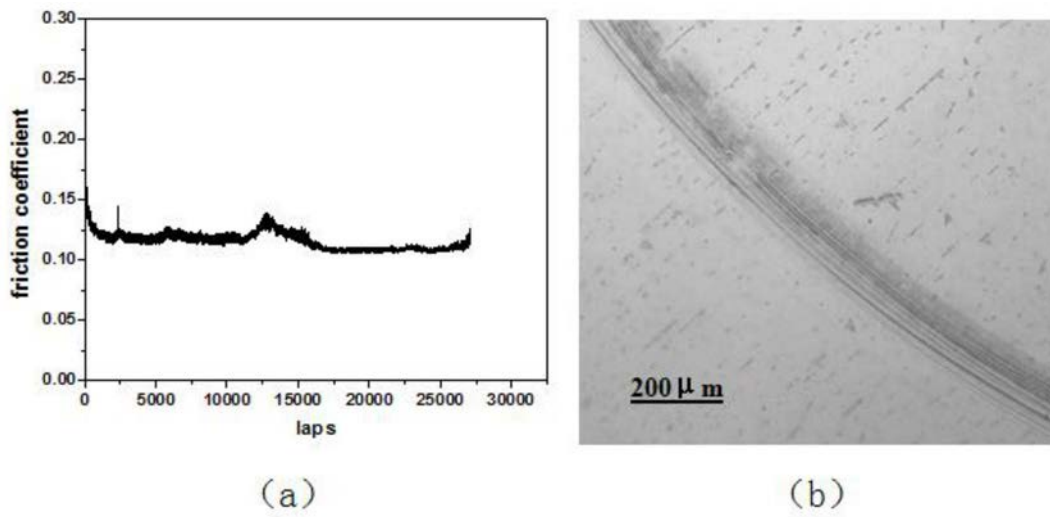


图3



(a)

(b)

图4

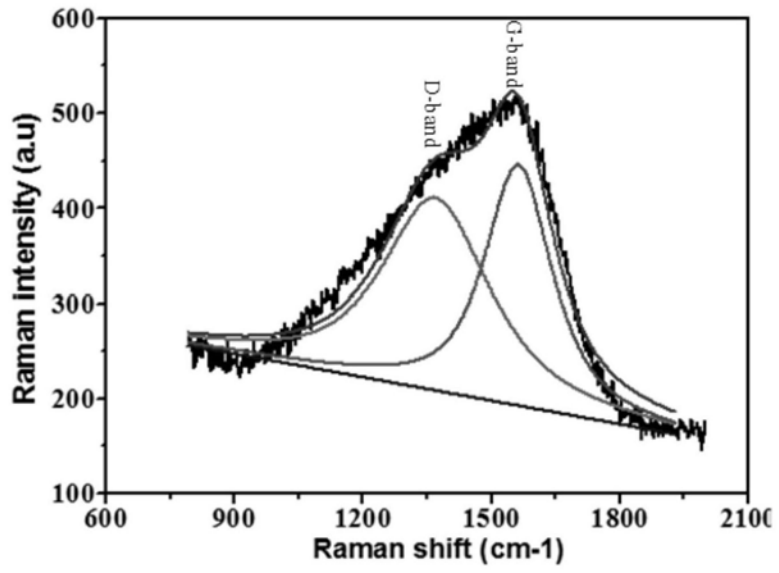


图5