

# 类金刚石膜的制备技术及应用领域概况

张碧云, 曲燕青, 谢红梅, 聂朝胤  
(西南大学材料科学与工程学院, 重庆 400715)

[摘要] 简要介绍了类金刚石膜的结构, 综述了类金刚石膜的传统制备方法以及其制备方法的基本原理和优缺点, 同时介绍了几种近年发展起来的新兴制备方法, 与传统制备方法相比, 它更能提高膜的沉积速率和质量。总结了类金刚石膜在机械、电子、光学、医学、航空等领域的应用状况。同时指出, 随着 DLC 技术上的成熟, 其必将在更多领域发挥越来越大的作用。

[关键词] 类金刚石; 薄膜; 制备; 应用; 沉积技术

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0070-04

## Review of Preparation and Application of Diamond-like Carbon Films

ZHANG Bi-yun, QU Yan-qing, XIE Hong-mei, NIE Chao-yin

(Materials Science and Engineering College of Southwest University, Chongqing 400715, China)

[Abstract] The structure of the diamond-like carbon (DLC) film is briefly discussed. The conventional preparation methods of DLC films and their basic principles, the merits and defects were reviewed. Some new preparation methods which were developing recently were introduced. Compared with the conventional methods, it can increase the deposition speed and quality. The applications of the films in the fields of machinery, electronics, optics, medicine and aviation, etc were summarized. And point out, with the developing of the technology of the DLC, it will exploit the particular advantages in more and more fields.

[Key words] DLC; Film; Preparation; Application; Deposition process

## 0 引言

类金刚石膜是一种性能非常类似于金刚石膜的非晶碳膜, 它具有极高的硬度、电阻率、电绝缘强度和热导率、高红外透射性和光学折射率, 同时具有良好的化学稳定性和生物相容性等特点, 因此, DLC 膜在机械、电子、光学、声学、计算机以及医学等领域得到了广泛的应用。

1971 年 Aisenberg<sup>[1]</sup> 等人首次报道了在不同基体上合成了类金刚石薄膜, 随后 Pencen 也以同样的方法获得了类金刚石薄膜, 从而发现类金刚石薄膜生产工艺简单、易于大面积沉积、并且沉积速度快、沉积温度低等许多优点。因而引起了广大科研工作者研究类金刚石薄膜的热潮<sup>[2]</sup>, 美国已经将类金刚石薄膜材料作为 21 世纪的战略材料之一。

## 1 DLC 膜的结构

类金刚石是一种非晶态结构, 它是以  $sp^3$  键碳共价结合为

主体并混合有  $sp^2$  键碳的远程无序立体网状结构<sup>[3]</sup>。内部的这些杂化键呈短程有序排列, 一般由  $sp^2$  键连接成单个的或者破碎的环, 构成类似于石墨层状结构的小“聚束”, 在这些聚束的边界存在无规则排列的具有碳-碳电子轨道的  $sp^3$  键杂化结构<sup>[4]</sup>。

制备方法不同结构也表现出一定的差异, 可以分为含氢和不含氢两种, 前者被称为含氢非晶碳膜 ( $\alpha$ -C:H), 后者称为无氢非晶碳膜 ( $\alpha$ -C)。

## 2 DLC 膜的制备方法

制备类金刚石主要是用各种气相沉积法, 根据原理不同, 可以分为物理气相沉积和化学气相沉积。

### 2.1 物理气相沉积 (PVD)

#### 2.1.1 真空蒸发

真空蒸发沉积薄膜是薄膜制备中最为广泛使用的技术, 具有简单便利、操作容易、成膜速度快、效率高优点, 但这一技术的缺点是形成的薄膜与基片结合较差<sup>[5]</sup>, 工艺重复性不好。重要的蒸发方法有电阻加热蒸发、闪烁蒸发、电子束蒸发、激光熔融蒸发、弧光蒸发和射频加热蒸发。

#### 2.1.2 直流磁控溅射法

磁控溅射是 20 世纪 70 年代发展起来的新兴溅射技术, 目前已在工业生产中实际应用。它具有高速、低温、低损伤等优

[收稿日期] 2006-10-31

[基金项目] 重庆市自然科学基金 (CSTC, 2006BB4050); 校发展基金 (SWNUF2005001)

[作者简介] 张碧云 (1981-), 男, 湖南益阳人, 硕士, 研究方向: 类金刚石薄膜的制备工艺。

点。其原理如图1所示,受磁场控制的电子使Ar原子离子化成Ar离子,Ar离子轰击石墨靶面,溅射出的碳原子在基体上成膜。Christophe<sup>[6]</sup>用此法沉积过DLC膜,硬度为5390~7350N/mm<sup>2</sup>。

### 2.1.3 射频溅射法

20世纪60年代利用射频辉光放电,可以制取从导体到绝缘体任意材料的薄膜,20世纪70年代得到普及。其原理如图2所示,射频振荡控制的电子使Ar离子轰击石墨靶面,溅射出的碳原子在基体上成膜。

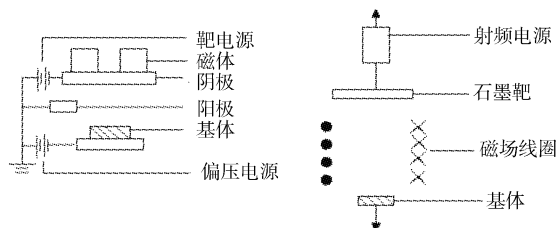


图1 直流磁控溅射原理图

图2 射频溅射原理图

Figure 1 Schematic diagram of direct current-magnetron sputtering

Figure 2 Schematic diagram of radio frequency sputtering

它的沉积温度较低、设备简单、沉积面积大,但沉积速率低,不能克服基体过热的缺点<sup>[7]</sup>。

### 2.1.4 空阴极放电离子镀

放电很容易达到自持,在同样的气压和电压条件下,它的电流密度比直流辉光放电高得多<sup>[5]</sup>,而且在空阴极放电过程中,比异常辉光放电具有较高的离化率,因此基片表面可以免受溅射,得到的薄膜更加均匀。图3为其示意图。

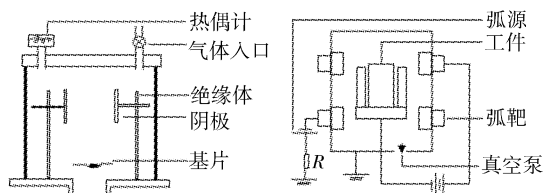


图3 空阴极放电离子镀示意图

图4 多弧离子镀原理图

Figure 3 Void cathode ion plating diagram

Figure 4 Multiple arc ion plating diagram

### 2.1.5 多弧离子镀

多弧放电蒸发源是在20世纪70年代由前苏联发展起来的。其原理如图4,阳极与阴极触发引燃电弧,弧光放电仅在靶材表面一个或几个密集的弧斑处进行,弧斑在阴极靶表面以每秒几十米的速度做无规则运动,整个靶面均匀消耗。

其特点是从阴极直接产生等离子体,不用溶池,阴极靶可根据工件形状在任意方向布置,使夹具大为简化。但目前存在的主要问题是弧斑喷射的液滴飞溅到膜层上会使膜层粗糙,因此膜层结构疏松,空隙很多,降低了薄膜的抗摩擦和耐磨损性能。

### 2.1.6 阴极电弧等离子体沉积

阴极电弧等离子体沉积是相对较新的一种薄膜沉积技术,它在许多方面类似于离子镀。

主要优点是:在发射的粒子流中离化率高,而且离子具有较高的动能(40~100eV)<sup>[5]</sup>,沉积率高,涂层均匀性好,基片温度

低。目前已用于沉积各种金属、化合物和其他合金薄膜。

### 2.1.7 离子束沉积

离子束沉积是最早用来尝试制备类金刚石薄膜的方法,其示意图如图5,碳氢气体充入离子源中,高能电子使原子电离,离子经质量分析磁场后,单一价态的C离子沉积到基体上成膜。Morihiro Okada<sup>[8]</sup>曾用此法沉积DLC膜。

其特点是沉积过程易于控制,可快速沉积高质量的DLC膜。但其主要缺点是所用的离子能量受到限制,因而对于大面积的沉积,沉积率太低。

### 2.1.8 离子束增强沉积法

示意图如图6,它采用两套独立的离子源,溅射离子源轰击石墨靶,碳原子沉积到基体上,同时另一束离子源轰击生长的膜。此方法获得的膜致密度高,但沉积速率太低。Weissman<sup>[9]</sup>最先采用此方法沉积DLC膜。

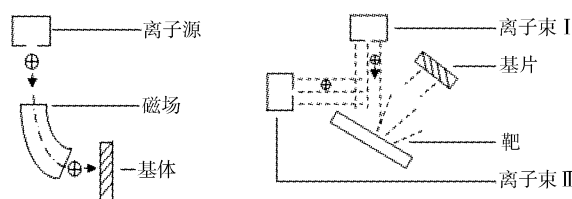


图5 离子束沉积示意图

图6 离子束增强沉积示意图

Figure 5 Schematic diagram of ion-beam deposition

Figure 6 Reinforced ion-beam deposition diagram

### 2.1.9 真空电弧法

真空电弧法是近年来发展起来的物理气相沉积方法<sup>[10]</sup>,其特点是沉积速度快,易于实现工业化。原理如图7所示,电弧装置点燃电弧,在电源的维持磁场的推动下,碳被离化,在基体负偏压作用下沉积到基体上。Simone Anders<sup>[11]</sup>发现若外加聚焦磁场和管偏压可提高沉积速率,最大等离子体输出可提高20~30倍。

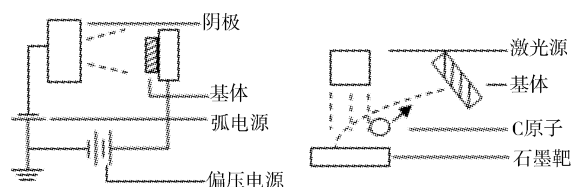


图7 真空电弧沉积原理图

图8 激光电弧沉积原理图

Figure 7 Vacuum arc deposition diagram

Figure 8 Laser arc deposition diagram

### 2.1.10 激光电弧法

它具有与真空电弧法类似的特点:沉积速度快,膜的含氢量低。图8为其示意图,高能激光束射向石墨靶面,蒸发出的碳原子在脉冲电流作用下产生电弧,形成的离子轰击基体并沉积成膜。

## 2.2 化学气相沉积(CVD)

化学气相沉积主要的方法有:金属有机化学气相沉积(MOCVD)、等离子体辅助化学气相沉积(PVCD)和激光化学气相沉积(LCVD)等。而最主要的是等离子体辅助化学气相沉积,近年来出现的新技术主要有以下几种。

### 2.2.1 直流辉光放电法(DG)

其原理如图9所示。它是通过直流辉光放电来分解碳氢气体,从而激发形成等离子体,等离子体与基体表面发生相互作用,形成DLC膜。Whitnell<sup>[12]</sup>等首次报道用甲烷气体辉光放电,产生等离子,在直流阴极板上沉积成膜,但膜的厚度小,速率低,相对应用较少。

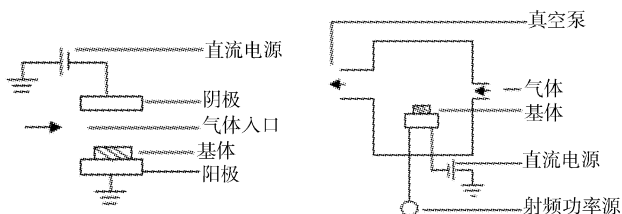


图9 直流辉光放电原理图

Figure 9 Schematic of  
direct current-glow

图10 射频辉光放电原理图

Figure 10 Schematic of radio  
wave frequency-glow

### 2.2.2 射频辉光放电法(RFG)

其原理如图10所示,通过射频辉光放电来分解碳氢气体,再沉积到基体上而形成DLC。它又分为感应圈式和平行板电容偶合式,而感应圈式沉积速率小,膜层质量也较差,因此现在应用较少。目前国内已设计生产了直径为420mm钟罩式(热壁、单双炉)射频放电PCVD装置。

### 2.2.3 双射频辉光放电法(RF-RF)

双射频辉光放电法和射频辉光放电法相比,可以提高碳氢气体的离化率和沉积速率。二者原理图类似,双射频辉光放电法只是在电极的另一端通过 $\pi$ 网络电阻匹配器接到另一个射频发生器上。采用这种方法制备的DLC膜致密,压应力低。Nyaiesh<sup>[13]</sup>用此法制备的DLC膜沉积速率为10~20nm/min。

### 2.2.4 热丝放电法(HFG)

热丝放电法是在直流放电法的基础上发展而来的,改进的热丝放电法设备和工艺比较简单,稳定性较好,易于放大,比较适合于类金刚石自支撑膜的工业化生产。但由于易受灯丝污染和气体活化温度较低的原因,不适合于极高质量类金刚石膜的制备<sup>[14]</sup>。

### 2.2.5 射频-直流法(RF-DC)

射频-直流法就是在射频辉光放电法的基础上加一直流电源。原理如图11所示,等离子体在直流负偏压和射频自偏压的共同作用下轰击基体表面。其优点是能在很大范围内调节轰击离子的能量,获得的膜质量高,沉积速率较快。郭立军<sup>[15]</sup>等采用这种方法沉积的DLC膜速率达9~35nm/min,几乎是射频辉光放电的两倍。

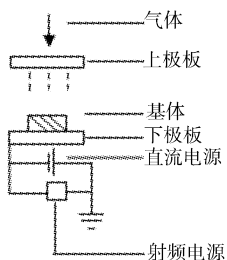


图11 射频(RF)-直流(DC)沉积原理图

Figure 11 RF-DC deposition diagram

### 2.2.6 微波-射频法(MW-RF)

微波-射频法与直流辉光放电相比具有设备结构简单,容易起辉,耦合效率高,工作稳定,无气体污染及电极腐蚀,工作频带宽等优点,因此,特别适合于高质量类金刚石薄膜(涂层)的制备。其缺点是沉积速率较低,设备昂贵,制备成本较高。采用高功率微波等离子体CVD系统(目前国外设备最大功率为75kW,国内为5kW),也可实现类金刚石膜大面积、高质量、高速沉积。但高功率设备价格极其昂贵(超过100万美元)<sup>[14]</sup>。

## 3 DLC膜的应用

### 3.1 机械领域

由于其高的硬度和低摩擦因数,因此,可适用于轴承、齿轮等易损机件的抗磨损镀层,尤其适合作为刀具、量具表面的耐磨涂层,能显著提高刀具的寿命,减少刃磨时间,节约成本。在印制电路板上钻孔的微型硬质合金钻头上镀DLC膜后可在提高钻削速度50%的情况下,提高寿命5倍。在制造易拉罐时,用高速钢模具对铝板冲压,若无保护膜,只冲压几次工件的孔边就出现毛刺。而镀上DLC膜后冲压5000次也不会出现毛刺<sup>[16]</sup>。

### 3.2 光学和电子学领域

DLC膜具有良好的透光性能,可作为GaAs器件的减反射膜和保护层,在红外光学透镜上镀制DLC膜可以起到增透和保护作用。在80℃镀高硬度的DLC膜,能够作镁铝合金机件、光盘、磁带等的保护层。另外,由于其介电常数低、容易在较大基体上成膜,可望代替SiO<sub>2</sub>成为下一代集成电路介质材料<sup>[17-19]</sup>。

### 3.3 医学领域

由于其具有较高的抗磨损性和化学惰性,可以将其用在一些医用材料上增加其使用寿命,如在聚乙烯的人工骨骼关节上镀一层DLC膜,其抗磨损性能可以和镀陶瓷和金属的制品相比;镀有TiN/Ti/DLC多层膜的钛制人工心脏瓣膜,由于其疏水性和光滑表面,也取得了较好的效果<sup>[17-20]</sup>。

### 3.4 航空航天领域

类金刚石膜作为耐磨硬质膜在太空中的应用研究也已经展开<sup>[17,21]</sup>。由于其低的摩擦因数,可较好地使用在高温、高真空等不适于液体润滑的情况以及有清洁要求的环境中。欧洲空间中心摩擦实验室于1990年在评价了空间使用的各种固体材料之后推荐类金刚石薄膜作为未来的空间润滑摩擦表面的涂层<sup>[17]</sup>。

## 4 结 语

虽然DLC膜具有较高的压应力,制备的膜与基体结合性还不是很好,但总的说来,DLC在技术上已经成熟,在部分领域的应用已经达到了实用化阶段。在国外已经达到半工业化水平,形成具有一定规模的产业。深圳雷地公司在DLC的产业化应用方面走在国内前列。不少单位,如北京师范大学、中科院上海冶金所、北京科技大学、清华大学、广州有色院等都正在进行或曾经进行过DLC的研究和应用开发工作。因此可以预见,在不远的将来随着类金刚石膜的应用技术的逐渐成熟,其必将在更

多领域发挥越来越大的作用。

[参 考 文 献]

- [1] Aisenberg S, Ronald. Chabot. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon[J]. Journal of Applied Physics, 1971, 42(7): 2953-2959
- [2] 朱纪军, 左敦稳, 王珉. 过滤式阴极电弧沉积类金刚石薄膜工艺研究[J]. 航空精密制造技术, 1998, 34(6): 23-26
- [3] 李芳, 刘东平, 甲翠英.  $\alpha$ -C:H 薄膜组成及结构[J]. 真空与低温, 2001, 7(2): 85-88
- [4] 李刘合, 夏立芳, 张海泉, 等. 类金刚石碳膜的摩擦学特性及其研究发展[J]. 摩擦学报, 2001, 21(1): 76-79
- [5] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 47-107
- [6] Christophe Wyon, Rene Gillel, Louis Lambard. Properties of amorphous carbon films produced by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 1984, 122(3): 203-206
- [7] Deshpandey C V, Bunshah R F. Plasma-assisted deposition techniques for hard coatings[J]. Vacuum, 1990, 41(9): 2190-2195
- [8] Morihiro Okada, Takumi Kono, Koki Tanaka. Properties and structure of carbon films prepared by ion-beam deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 47(1): 233-243
- [9] Chr. Weissmantel. Reactive film preparation [J]. Thin Solid Films, 1976, 32(1): 11-18
- [10] 袁镇海, 邓其森, 罗广南, 等. 类金刚石膜的制备、性能和应用[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(4): 32-38
- [11] Simone Anders, Daniel L Callahan, George M Pharr, et al. Multilayers of amorphous carbon prepared by cathodic arc deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94(10): 189-194
- [12] Whitmell D S, Williamson R. The deposition of hard surface layers by hydrocarbon cracking in a glow discharge[J]. Thin Solid Films, 1976, 35(2): 255-261
- [13] Nyaiesh A R. Target profile change during magnetron sputtering[J]. Vacuum, 1986, 36(6): 307-309
- [14] 吕反修. 超硬材料薄膜涂层研究进展及应用[J]. 热处理, 2004, 19(4): 1-6
- [15] 郭立军, 许念坎, 刘正堂, 等. 极板负偏压对类金刚石薄膜性质的影响[J]. 材料研究学报, 1994, 8(1): 67-70
- [16] 朱怀义. 类金刚石碳膜的制备和性能及其在工具和模具中的应用[J]. 新技术新工艺, 2005, (8): 25-28
- [17] 李敬财, 何玉定, 胡社军. 类金刚石薄膜的应用[J]. 新材料产业, 2004, 124(3): 39-42
- [18] 张敏, 程发良, 姚海军, 等. 类金刚石膜的性质和制备及应用[J]. 表面技术, 2006, 35(2): 4-7
- [19] 满卫东, 汪建华, 王传新, 等. 金刚石薄膜的性质、制备及应用[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 62-70
- [20] Jones M I, McColl I R, Grant D M, et al. Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132(2): 143-151
- [21] Vercammen K, Meneve J, Dekempeneer E, et al. Study of RF PACVD diamond-like carbon coatings for space mechanism applications[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 121(11): 612-617
- (上接第52页)
- [8] 朱来宾, 李永清, 程海峰, 等. 磁性多层薄膜微波吸收剂的制备[J]. 航空材料学报, 2005, 25(1): 36-39
- [9] 董星龙, 钟武波, 左芳, 等. 镍/碳复合纳米粒子的制备及电磁性能研究[J]. 功能材料, 2005, 4(36): 519-521
- [10] 杜光旭, 王旭辉, 涂国荣, 等. 陶瓷粉末的镍钴复合镀工艺研究及其吸波性能的测试[A]. 中国化学会第二届隐身功能材料学术研讨会论文集[C]. 山东: 中国化学会, 2004. 195-200
- [11] 刘家琴, 吴玉程, 薛茹君. 空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金[J]. 物理化学学报, 2006, 22(2): 239-243
- [12] 李岳, 陶冶, 刘培英, 等. 纳米表面改性纤维增强树脂基复合材料吸波性能及机理研究[J]. 材料工程, 2004, (1): 46-48
- [13] 胡传妍. 隐身涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 125-126
- [14] 崔晓冬, 李长茂, 刘顺华. 双层雷达波吸收平板吸波特性研究[J]. 材料开发与应用, 2006, 21(4): 8-10
- [15] 何燕飞, 龚荣洲, 李享成, 等. 多层复合吸波材料的制备及其吸波性能[J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1449-1453
- [16] 罗洁, 徐国亮, 蒋刚, 等. 双层结构碳团簇型微波隐身材料的吸波性能研究[J]. 功能材料, 2004, 33(4): 401-402
- [17] 骆武, 胡传妍. 涂层与镀层复合雷达波吸收性能研究[J]. 材料工程, 2005, 增刊1: 128-131
- [18] 吴键, 李兵, 张焰. 超薄吸波结构材料的制备[J]. 中国塑料, 2003, 17(7): 45-48
- [19] 唐宏, 赵晓鹏, 邢丽英, 等. 多层吸波材料的数值优化设计[J]. 微波学报, 2003, 19(3): 55-58
- [20] 袁杰, 肖刚, 曹茂盛. 用遗传算法计算设计多薄层雷达吸波材料的程序实现技术[J]. 材料工程, 2005, (6): 13-16
- [21] 亓家钟, 陈倍京, 陈利民. 多层吸波材料反射损失计算机模拟[J]. 金属功能材料, 2006, 13(2): 33-36
- [22] 王科委, 时家明, 樊祥. 宽频带吸波材料的设计方法[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 29(6): 42-45
- [23] Park Myung joon, Kim Sung soo. Control of complex permeability and permittivity by air cavity in ferrite-tubber composite sheets and their wide-band absorbing characteristics [J]. IEEE Transactions on Magnetism, 1999, 35(5): 3181-3183
- [24] 孙娜, 胡传妍. 伪装网表面工艺与结构的研究[J]. 中国表面工程, 2004, (4): 46-48
- [25] 段玉平, 刘顺华, 管洪涛, 等. 非连续体吸波平板的设计制备及吸波机理分析[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 37-43
- [26] 赵彦波, 刘顺华, 管洪涛. 水泥基多孔复合材料吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(2): 225-228