

# 含氮氟化类金刚石(FN-DLC)薄膜的研究(Ⅲ)疏水性能分析

肖剑荣<sup>1,2)†</sup> 徐慧<sup>1)</sup> 邓超生<sup>2)</sup> 王焕友<sup>2)</sup> 李燕峰<sup>1)</sup>

1) 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083)

2) 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

(2006 年 10 月 11 日收到, 2006 年 12 月 7 日收到修改稿)

不同沉积条件下, 在单晶硅基底上沉积了含氮氟化类金刚石(FN-DLC)薄膜, 用静滴接触角/表面张力测量仪测量了水与 FN-DLC 膜表面的接触角. 用 X 射线光电子能谱、Raman 光谱和傅里叶变换吸收红外光谱(FTIR)分析了薄膜的组分和结构. 用原子力显微镜观测了薄膜的表面形貌. 结果表明, FN-DLC 薄膜疏水性能主要取决于薄膜表面的化学结构、薄膜表面极化强度的强弱、以及薄膜的表面粗糙度的大小.  $sp^3/sp^2$  的比值减小,  $CF_2$  基团含量增加, 薄膜粗糙度增加, 接触角增大; 反之, 则接触角减小. 在工艺上, 沉积温度和功率的减小, 气体流量比  $r(r = CF_4/[CF_4 + CH_4])$  的增加, 都会使水的浸润性变差, 接触角增大.

关键词: 氟化类金刚石膜, 疏水性, 接触角

PACC: 8115H, 6810C

## 1. 引言

类金刚石(DLC)膜是一种非晶碳膜, 具有许多类似于金刚石的优良性能, 如高硬度、低摩擦系数、高耐磨、导热、电绝缘、透光以及良好的化学稳定性和生物相容性等, 能广泛应用于机械、电子、化学、军事、航空航天、生物医学等领域, 长期以来一直受到研究者的青睐<sup>[1]</sup>. 含氮氟化类金刚石薄膜(FN-DLC)是基于传统类金刚石膜的基础上发展起来的一种改性材料, 该膜具有许多比金刚石薄膜更为优越的性能, 近年来引起了人们的极大关注<sup>[2,3]</sup>. 对于 FN-DLC 薄膜的研究, 以前研究者大多把注意力集中在其电学和光学性质上、或是其性质与结构和工艺的关系上探讨, 也得到了很多有益的结论<sup>[2-4]</sup>. 但是, 对 FN-DLC 薄膜有望在医学领域得到应用的其他特性(如疏水性、生物相容性等)的研究就很少涉及. 在疏水性能方面, FN-DLC 和聚四氟乙烯(PTFE)很相似, 有  $C-F_x(x = 1, 2, 3)$  基团, 而现在 PTFE 已经成功应用于临床医疗领域, 但是在特定情况下(如心管支架, 外科手术刀等), 由于 PTFE 的机械性能较

差、与基体结合不牢固, 限制了其广泛的应用<sup>[5-7]</sup>. FN-DLC 薄膜由于具有良好的与基体黏附性、优异的生物相容性、抗细菌黏附、良好的机械性能、低的表面能、高的疏水性能, 已经成为研究的一个新热点<sup>[8-10]</sup>, 有望取代 PTFE 成为新一代生物改性材料, 表现出非常诱人的开发应用前景.

研究不同沉积条件下制备 FN-DLC 薄膜的结构与疏水性能, 以及它们之间的内在关系, 对于 FN-DLC 能否真正应用于临床医疗有重要的参考价值. 但是国内外有关该方面的报道却很少, 本文对不同沉积条件下制备的 FN-DLC 膜结构与疏水性能进行了研究, 进一步探讨了薄膜结构及制备工艺对疏水性能的影响.

## 2. 实 验

本文实验设备在文献[11]已做了详细介绍. 采用  $CH_4$ ,  $CF_4$  和  $N_2$  为源气体, Ar 为工作气体, 气体的总流量为 50 sccm,  $N_2$  和 Ar 分别保持在 8 sccm 和 2 sccm 不变, 不同实验条件下, 改变气体流量比  $r(r = CF_4/[CH_4 + CF_4])$ , 沉积气压在 5.5 Pa 左右. 基片

† E-mail: csu\_xiaojianrong@yahoo.com.cn

采用单晶硅(100)面,基片依次浸泡在丙酮、酒精和去离子水中用超声波清洗 10 min,除去表面的有机污染和天然氧化层.清洗后,立即用烘箱烘干,放入真空室中,尽量减少尘埃污染.实验中,沉积功率  $P$  在 100 W—300 W 之间选取,沉积温度  $T$  在室温至 200℃ 之间选取,室温时,基片没有加热,但由于粒子的轰击,基片温度会达到 50℃ 左右.每次实验本底压强不低于  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa.沉积前,在 Ar 环境中先用 100 W 的功率轰击基片表面 10 min,进一步清洁其表面.

薄膜表面组分用 Microlab 310-F 型 X 射线光电电子能谱(XPS)仪测量;用 Dilor LabRam-INFINITY 型 Raman 光谱仪测试了不同流量比下样品的散射光谱;用 NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪对薄膜的化学键结构进行了分析;用 JC2000C3 型静滴接触角/表面张力测量仪测量薄膜的接触角;利用

SOLVER P47 型多模式扫描探针显微镜(AFM)观察不同流量比下薄膜形貌的变化.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 接触角的测量

固体被水浸润的难易程度是固体疏水性能优劣的体现,而接触角大小是疏水性能优劣的表征,接触角的大小由物质表面的物理性质决定的.图 1 显示了水在 DLC 和两个不同条件下制备的 FN-DLC 样品表面的接触角,其值分别为 61.3°、82.2°和 97.6°.可见,在 DLC 膜中掺 F 后,接触角显著增大,这说明其疏水性能有了明显的改善.并且不同条件下制备的 FN-DLC 薄膜,由于其内部组分、结构和表面特性的不同,它的疏水性也发生了明显变化.



图 1 不同样品表面形成的接触角 (a)DLC (b)FN-DLC(150 W, 200℃,  $r = 0.75$ ) (c)FN-DLC(100 W, 100℃,  $r = 0.75$ )

当液体与固体互相接触时,附着层中的液体分子,受到液体内部的作用力(内聚力)和受到固体分子的作用力(附着力),因此液体能否很好地浸润固体,则根据内聚力和附着力的大小来决定.从表面能的角度考虑,它由固液两相界面自由能高低来决定,界面自由能越高,固体越难被浸润.水是极性分子液体,极化强度较大.所以,对于被浸润的固体,极化强度越大,就越容易被浸润,反之,则越难被浸润.对于 FN-DLC 薄膜,由于 F 的掺入,使之含有极性较强的 C-CF 和 C-F 亲水基团和极性较弱的  $CF_2$  疏水基团,只要能合理调制膜中亲、疏水基团的含量,可获得所需特性的 FN-DLC 膜.

#### 3.2. 沉积温度对接触角的影响

不同沉积温度  $T$  下沉积的 FN-DLC 薄膜的 FTIR 谱,如图 2 所示.可见,由于沉积温度改变,薄膜的红外谱线发生了明显变化.随着沉积温度的升高,曲线变得平坦.在  $1160\text{ cm}^{-1}$ 、 $1450\text{ cm}^{-1}$  和  $1718\text{ cm}^{-1}$  处分别对应  $CF_2$  对称伸缩峰、 $CF_2$  不对称伸缩峰和  $CF_2=C$  伸缩峰明显减弱<sup>[12]</sup>,这说明  $CF_2$  基团含量减

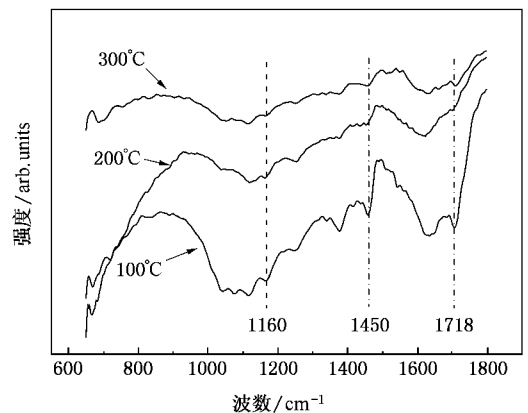


图 2 不同温度下薄膜的 FTIR 谱(波数 600—1800  $\text{cm}^{-1}$ )

少.在  $980\text{ cm}^{-1}$  处的  $CF_3$  伸缩峰比较弱,说明薄膜中  $CF_3$  基团含量较低.薄膜中  $CF_2$ 、 $CF_3$  基团含量的减少,说明薄膜内 F 的含量随着沉积温度的增加而降低.而在  $1580\text{—}1620\text{ cm}^{-1}$  处对应 C=C 伸缩峰的相对含量变化较小,这说明膜内 C=C 受温度的影响不大,相对比较稳定.在  $1200\text{ cm}^{-1}$  附近,主要对应 C- $F_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) 键<sup>[13]</sup>,该处由于峰间的强烈耦合,很

难指出由于温度的变化引起哪一个峰加强或哪一个峰减弱,要了解各峰具体强弱的变化,只有用高斯拟合的办法.但我们可以通过薄膜的红外吸收带,应用 Beer 公式<sup>[14,15]</sup>获得薄膜内 F 原子的相对浓度

$$n_x = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega,$$

其中  $n_x$  为  $x$  原子的浓度,  $A$  为常数,  $\alpha(\omega)$  是在频率为  $\omega$  时的吸收系数.这样我们得到 FN-DLC 薄膜与水接触角随沉积温度及膜内 F 含量相对浓度的变化,如表 1 所示.可见,接触角随沉积温度的增加,先略有增加后减小.我们分析可能是在适当的温度下(100℃左右)有利于 F 与 C 结合成膜,因此,在温度开始升高时薄膜内 F 的浓度增加,此时  $CF_2$  基团的相对含量也随之增加,而  $CF_2$  基团极性较弱,极化强度较小,当含量增加时, FN-DLC 薄膜表面的极性减弱,则与水的浸润性变差,接触角变大.当沉积温度继续升高时,薄膜内部分 F 以 HF 的形式从膜内逸出,导致薄膜内 F 的含量降低,  $CF_2$  基团的含量也随着减少,接触角变小.

表 1 沉积温度, F 的相对浓度与接触角大小

温度/℃	50	100	150	200
F 相对浓度	0.21	0.24	0.18	0.13
接触角/(°)	95.2	97.6	89.1	82.2
其他条件 $P = 150 \text{ W}$		$r = 0.75$		

### 3.3. 流量比对接触角的影响

图 3 是不同气体流量比  $r$  下 FN-DLC 薄膜的 Roman 光谱,图中显示两个散射峰,1355  $\text{cm}^{-1}$  处的 D 峰和 1575  $\text{cm}^{-1}$  处的 G 峰, D 峰是膜内  $sp^3$  结构的体现, G 峰膜内  $sp^2$  结构的体现.我们知道,  $sp^3$  结构中的四个价电子形成  $\sigma$  键,而  $sp^2$  结构中的三个价电

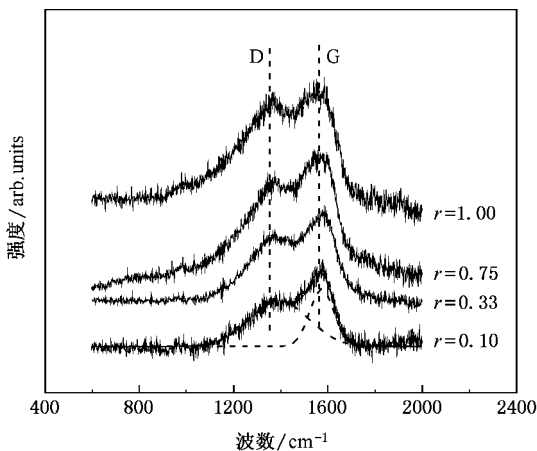


图 3 不同气体流量比  $r$  下 FN-DLC 薄膜的 Roman 光谱

子形成  $\sigma$ , 第四个价电子形成  $\pi$  键,  $\pi$  键是一个弱键.这两个峰的出现说明该膜是由  $sp^2$  和  $sp^3$  结构组成的包含  $\sigma$  键和  $\pi$  键的混合网络.随着流量比的增加,膜内 F 的含量增加<sup>[16,17]</sup>,氟元素的引入使得 D 峰及 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  逐渐增加, G 峰宽度变窄,而峰的强度比  $I_D/I_G$  与  $sp^3/sp^2$  的比值成反比关系<sup>[18]</sup>,即峰的强度比  $I_D/I_G$  逐渐加强, G 峰变窄意味着  $sp^3/sp^2$  的比值减小,可见氟掺杂导致薄膜中的  $sp^3$  杂化金刚石键的含量相对减少,而  $sp^2$  杂化石墨的含量相对增加.当碳氟原子之间形成  $-CF_2-$ ,  $-CF_3$  键时,链状或线性的  $-CF_x$  ( $x = 2, 3$ ) 键将会破坏薄膜的三维网状交联结构,薄膜从典型的三维类金刚石状交联结构向二维聚合物状结构转变<sup>[19]</sup>,极性减弱,极化强度减小.众多研究结果表明,随着流量比  $r$  的增加,薄膜内 F 的含量增加,介电常数减小<sup>[16,18]</sup>.由于极化强度  $P = k\chi E$ ,可知极化强度  $P$  与介电常数  $k$  成正比关系.因此,随着流量比的增加,薄膜的极化强度减小.

FN-DLC 薄膜与水的接触角随气体流量比的变化以及与  $I_D/I_G$  的关系,如表 2 所示,可见,接触角很大程度上依赖气流比  $r$  的变化.在流量比 0—0.75 范围内,接触角随流量比的增大而增大,而介电常数随气流比的增大而减小,极化强度也减小,则不易被水浸润,接触角变大.但是当流量比大于 0.75 时,接触角随流量比的增大有所降低,这是由于此时薄膜表面的粗糙度增加,使得薄膜易于被水浸润,具体见下文分析.

表 2 流量比  $r$ ,  $I_D/I_G$  与接触角大小

流量比 $r$	0.10	0.33	0.75	1.0
$I_D/I_G$	3.38	4.71	5.65	6.30
接触角/(°)	84.7	88.1	95.4	94.2
其他条件 $P = 150 \text{ W}$		$T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$		

### 3.4. 沉积功率对接触角的影响

对不同功率下沉积的 FN-DLC 薄膜的 XPS 谱见图 4,我们对其  $C1s$  峰进行了高斯拟合.  $C1s$  峰解叠为了 3 个峰,它们是<sup>[20,21]</sup>287 eV, 289 eV, 292 eV;分别对应  $C-CF$ ,  $C-F$ ,  $CF_2$ .把各拟合峰面积进行归一化计算,三键的组分比例是  $C-CF:C-F:CF_2 = 0.4812:0.4140:0.0385$ .由此可见,  $CF$ ,  $C-CF$  是薄膜主要键组成,而  $CF_2$  键基团在薄膜中含量相对较少.当沉积功率增加时,膜内 F 的浓度降低,薄膜氟化程度降低,  $CF$  和  $CF_2$  基团则减少,  $C-CF$  基团相对增加.沉

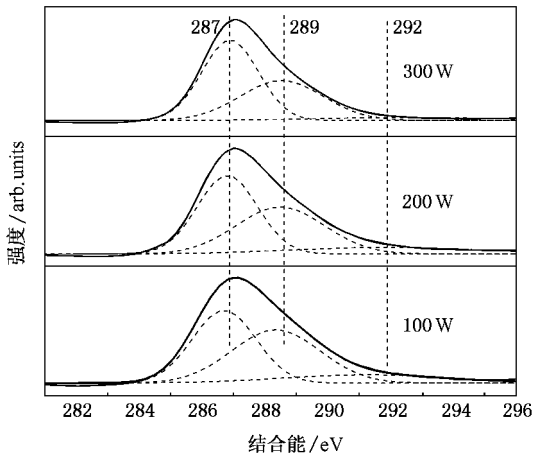


图4 不同功率下沉积的 FN-DLC 薄膜 XPS 的 C1s 谱峰

表3 沉积功率,  $CF_2$  相对浓度与接触角大小

功率/W	100	150	200	300
$CF_2$ 浓度	0.23	0.21	0.18	0.12
接触角/(°)	101.3	97.6	90.8	85.0
其他条件 $T = 100^\circ C$		$r = 0.75$		

积功率、薄膜内  $CF_2$  键基团的相对含量与接触角的变化关系如表3所示。可见,沉积功率的增大,薄膜易被水浸润,接触角变小。这是由于薄膜内强极性基团 C—CF 的含量相对增加,弱极性基团  $CF_2$  的含量相对减少,即膜内亲水基团 C—CF 的含量增加,疏

水基团  $CF_2$  的含量减少,导致接触角减小。

### 3.5. 表面粗糙度对接触角的影响

荷叶效应的机理是因为荷叶表面细胞形态具有微/纳米双重尺度的乳突结构,在其表面微结构中包含有疏水蜡质体<sup>[22]</sup>。因此,从仿生学的角度来说,通过构建出特有的微/纳米复合结构,也就是调制薄膜表面的粗糙度,有利于改善薄膜的疏水性。图5是不同气体流量比下制备的 FN-DLC 薄膜样品在  $2 \mu m \times 2 \mu m$  范围内 AFM 表面形貌图。可见,在较低流量比下制备的薄膜都比较致密,由非晶颗粒堆积团簇而成,但是随着氟含量增大时,非晶颗粒大小出现不均匀,薄膜有较多凹凸以及缺陷。首先,随着流量比的增加,薄膜的颗粒度先略微减小,再明显增大。当  $r$  为 0.10 时, FN-DLC 薄膜颗粒较均匀,粒径平均尺寸为在 40 nm 左右。当流量比  $r = 0.33$  时,薄膜颗粒大小很均匀,颗粒尺寸约为 60 nm 左右。当  $r = 0.75$  时,薄膜颗粒尺寸继续增大,颗粒大小又趋向不均。总的来说,在  $r = 0.1-0.75$  之间,随着  $r$  的增大,薄膜颗粒逐渐增大,粗糙度增加,与水的接触角也随着变大。但当流量比  $r = 1.0$  时,薄膜质量急剧下降,出现严重的凹凸不平,颗粒变大而且很不均匀,粗糙度也明显变大,在所观察范围内,薄膜的表面粗糙度由

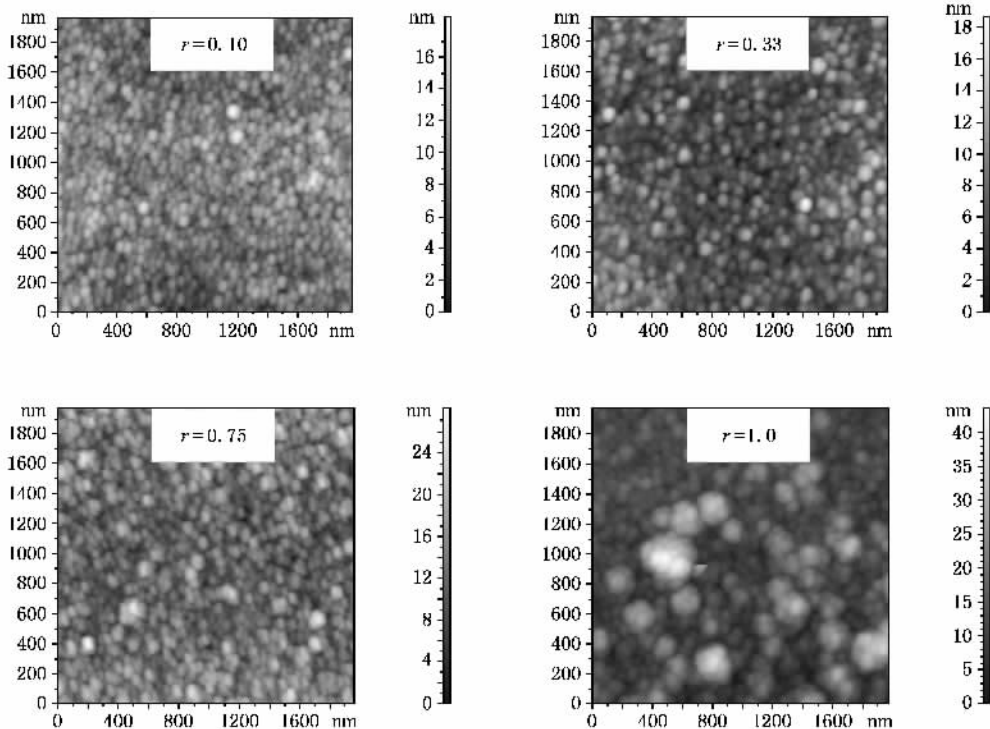


图5 不同气流比下制备的 FN-DLC 薄膜 AFM 表面形貌

2.057 nm( $r = 0.33$ )增加至 7.180 nm( $r = 1.0$ ),且薄膜的最高峰由 18.14 nm( $r = 0.33$ )增大到 43.25 nm( $r = 1.0$ ).这是由于流量比很大时,F 原子的浓度很高,对表面的刻蚀作用很强<sup>[23]</sup>,使得薄膜表面的粗糙度增大,薄膜表面明显出现较多的凹凸不平和缺陷,粗糙度增大,接触角反而比  $r = 0.75$  时要小.

## 4. 结 论

FN-DLC 薄膜疏水性能主要取决于薄膜表面的

化学结构、薄膜表面极化强度的强弱、以及薄膜的表面粗糙度的大小.

1. F 含量的增加, $sp^2$  含量增加,薄膜极化强度减小,与水的浸润性变差,接触角增大.

2. 弱极化基团  $CF_2$  含量增加,薄膜极化强度降低,或薄膜表面粗糙度增大,接触角增大.

3. 在工艺上,沉积温度、功率减小,或气体流量比增加,都不利于水的浸润,接触角增大.

感谢中南大学材料科学与工程学院余志明教授的指导.

- [ 1 ] Robertson J 2002 *Mat. Sci. Eng. R* **37** 129
- [ 2 ] Jiang M F, Ning Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3220 (in Chinese) [ 江美福、宁兆元 2004 物理学报 **53** 3220 ]
- [ 3 ] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H, Yu X 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 191
- [ 4 ] Jiang M F, Ning Z Y 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3682
- [ 5 ] McLaughlin J A, Meenan B, Maguire P *et al* 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 486
- [ 6 ] Butter R S, Waterman D R, Lettington A H *et al* 1997 *Thin Solid Films* **311** 107
- [ 7 ] Donnet C 1998 *Surf. Coat. Technol.* **100-101** 180
- [ 8 ] Hakovita M, Verda R, He X M *et al* 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 1486
- [ 9 ] Hauert R, Muller U, Franz G *et al* 1997 *Thin Solid Films* **308-309** 191
- [ 10 ] Bray D J, Venkatraman C, Outten C A *et al* 2002 *U. S. Patent* **468** 64
- [ 11 ] Liu X F, Xiao J R, Jian X Z *et al* 2004 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **14** 426
- [ 12 ] Marra DC, Aydil E S 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 2508
- [ 13 ] Jeong W Y, Young H L, Bakhtier F 2003 *Thin Solid Films* **423** 97
- [ 14 ] Xin Y, Ning Z Y, Ye Z *et al* 2003 *Surf. Coat. Technol.* **173** 172
- [ 15 ] Liu S, Gangopadhyay S, Sreenivas G *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13020
- [ 16 ] Yokomichi H, Masuda A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2468
- [ 17 ] Valentini L, Braca E, Kenny J M *et al* 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1100
- [ 18 ] Jung H, Park H 2002 *Thin Solid Films* **420-421** 248
- [ 19 ] Yao Z Q, Sun P, Wang J *et al* 2005 *J. Inorg. Mater.* **20** 731 (in Chinese) [ 姚志强、孙 萍、王 进等 2005 无机材料学报 **20** 731 ]
- [ 20 ] Freire J F L, Maiada C M E H, Jacobsohn L G *et al* 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 125
- [ 21 ] Valentini L, Braca E, Kenny J M *et al* 2001 *Mater. Lett.* **51** 514
- [ 22 ] Ball P 1999 *Nature* **400** 507
- [ 23 ] Xin Y, Ning Z Y, Gan Z Q, Lu X H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2492 (in Chinese) [ 辛 煜、宁兆元、甘肇强、陆新华 2001 物理学报 **50** 2492 ]

# Study on FN-DLC thin films ( III ) hydrophobic nature analysis

Xiao Jian-Rong<sup>1,2)†</sup> Xu Hui<sup>1)</sup> Deng Chao-Sheng<sup>2)</sup> Wang Huan-You<sup>2)</sup> Li Yan-Feng<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> School of Physics Science and Technology , Central South University , Changsha 410083 ,China )

<sup>2)</sup> School of Material Science and Engineering , Central South University , Changsha 410083 ,China )

( Received 11 October 2006 ; revised manuscript received 7 December 2006 )

## Abstract

Nitrogen doping of fluorinated diamond-like carbon ( FN-DLC ) films were deposited on p-type ( 100 ) silicon wafers at different deposition condition. The contact angle of water on the FN-DLC films surfaces was measured by a sessile-drop method. The surface morphology of films was characterized by atomic force microscopy ( AFM ). The Raman spectrum , infrared spectrum and X-ray photoelectron spectrum ( XPS ) demonstrate that the hydrophobic nature of FN-DLC films lies on chemistry structure , polarization intensity and roughness of films surface. As the ratio of  $sp^3/sp^2$  decreases , the quantity of  $CF_2$  and roughness of film surface increases , thus contact angle increases. Otherwise , contact angle decreases. The contact angle is correlated with the deposition condition , which low temperature , low radio frequency power and high flux ratio  $r$  (  $r = CF_4 / [ CF_4 + CH_4 ]$  ) brings the contact angle to ascend.

**Keywords** : fluorinated diamond-like carbon films , hydrophobic nature , contact angle

**PACC** : 8115H , 6810C

† E-mail : csu\_xiaojianrong@yahoo.com.cn