

## SiC 过渡层对氟化类金刚石薄膜附着特性的影响

潘越<sup>1)</sup> 赵强<sup>1)</sup> 江舸<sup>2)</sup> 周杨<sup>1)</sup> 江美福<sup>1)†</sup> 杨亦赏<sup>1)</sup>

1) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

2) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(2012年7月7日收到; 2012年8月6日收到修改稿)

采用射频反应磁控溅射法在 316L 不锈钢基片上分别沉积了两种薄膜: 一种是氟化类金刚石薄膜 (F-DLC), 另一种是先镀上一定厚度的 SiC 过渡层再沉积 F-DLC. 着重研究了薄膜的附着力随过渡层制备条件的变化规律. 结果显示, 增加 SiC 过渡层后薄膜的附着力明显增加, 且附着力随 SiC 过渡层的制备条件有所变化, 在射频输入功率为 200 W, 沉积时间 5 min 制备出的 SiC 过渡层上再沉积 F-DLC 时, 附着力可达 8.7 N, 远高于未加过渡层时 F-DLC 膜的附着力 (4 N). 通过研究 SiC 的沉积速率曲线、表面形貌和红外光谱, 探讨了 SiC 过渡层及其制备条件影响薄膜附着力的相关机制.

关键词: F-DLC, SiC 过渡层, 红外光谱, 附着力

PACS: 52.80.Pi, 52.80.Vp, 81.05.U-, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.015209

## 1 引言

316L 不锈钢因其具有良好的机械力学性能、易加工性和可塑性, 被广泛应用于医用材料植入体内<sup>[1-4]</sup>. 但是人体有天然的排异功能, 以及金属本身具有的血栓源性、耐腐蚀性差和伴随的离子析出等不良特性<sup>[5-10]</sup>, 316L 不锈钢需要与生物体直接接触, 但其生物相容性并不理想. 目前有许多工程研究如何改善它的血液相容性, 包括掺杂、附着表面涂层等手段. 现今, 表面涂层工艺受到极其广泛的关注, 增强涂层的结合强度成为不容忽视的研究方向.

研究表明, 氟化类金刚石薄膜 (F-DLC) 的血液相容性较优良, 但其附着性能有待提高<sup>[11-15]</sup>. 考虑到 SiC 本身优异的特性, 如良好的膜基结合性和耐磨特性以及较高的硬度<sup>[16]</sup>, 特别是 SiC 可能进一步与 F-DLC 薄膜形成 Si—C, C—C 等键, 增加 SiC 过渡层从而增强薄膜的附着力. 值得一提的是 SiC, 即使析出也不会血液中形成毒性, 在 316L 不锈钢基片和 F-DLC 薄膜之间增加一层 SiC 过渡层可能是增强膜基附着力一个有效途径. 本文采用增加 SiC 过渡层的方法, 改变射频输入功率和时间参

数, 制备出不同条件下的过渡层, 再沉积 F-DLC; 使用划痕法测量样品的附着力, 找到附着性能最优的制备参数; 通过研究 SiC 过渡层的制备条件, 分析过渡层的表面形貌, 对比红外图谱, 探讨引入过渡层增加 F-DLC 附着力的相关机制.

## 2 实验条件

实验采用 JGP-450A8 高真空多功能磁控溅射仪制备 SiC 及 F-DLC 薄膜, 射频频率为 13.56 MHz, 极间距设定在 4.5 cm, 本底真空为  $2.5 \times 10^{-3}$  Pa, 工作气压保持 2.0 Pa. SiC 薄膜是通过在高纯石墨靶上按一定面积比放置单晶 Si 片, Ar 为源气体, 采用共溅射方法在 316L 不锈钢和 NaCl 单晶片 (测试红外谱用) 基片上制备. 分别研究了维持 5 min 沉积时间不变、改变射频输入功率, 以及保持 170 W 射频输入功率不变、改变沉积时间, 相应 SiC 薄膜结构和特性的演变.

SiC 过渡层上的 F-DLC 薄膜是采用高纯石墨作靶, CHF<sub>3</sub> 和 Ar 的混合气体为源气体通过反应磁控溅射法制备的, 工作气压维持在 2 Pa, 射频输入功率为 180 W, CHF<sub>3</sub> 和 Ar 的流量比为 1:2, 沉积时

† 通讯作者. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn

间为 30 min.

实验用 316L 不锈钢基片 ( $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ) 清洗流程如下: 用去离子水清洗两遍后, 使用  $0.1\text{ mol/L}$  稀盐酸对基片进行超声波清洗以去除基片表面的氧化层; 再经去离子水清洗两遍后, 放入丙酮中进行超声波洗涤, 进一步清除基片表面的油污; 取出经去离子水清洗两遍后放入无水乙醇中保存待用.

采用 JASCO 600PLus 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测量 NaCl 基片上 SiC 薄膜和 SiC+F-DLC 薄膜的红外透射光谱, 波数范围为  $400\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$ ; 用 ET-350 台阶仪测量膜厚; 用 NT-MDT Solver P47-PRO 型原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜表面形貌.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SiC 过渡层对 F-DLC 薄膜的附着力的影响

本小组在前期的相关研究中直接在不锈钢基片上沉积 F-DLC 薄膜, 结果发现薄膜的附着力不尽如人意, 经测试, 其膜基附着力只有  $4\text{ N}$ <sup>[17]</sup>. 考虑到 SiC 本身优异的特性, 如良好的膜基结合性和耐磨特性以及较高的硬度, 特别是 SiC 可能进一步与 F-DLC 薄膜形成 Si—C, C—C 等键, 增加 SiC 过渡层从而增强薄膜的附着力. 值得一提的是 SiC 即使析出也不会再在血液中形成毒性, 利用 SiC 过渡层提高 F-DLC 薄膜的附着力值得关注.

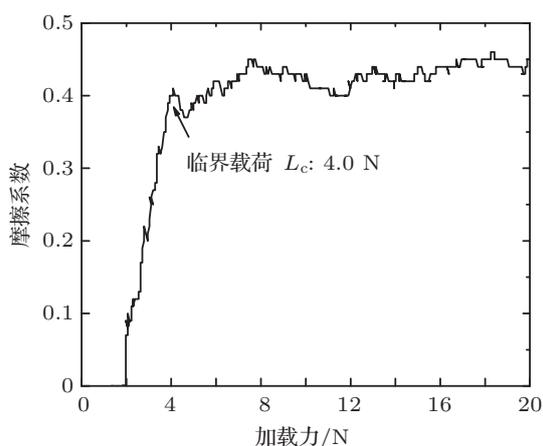


图 1 F-DLC 薄膜的加载力 - 摩擦系数曲线

样品的附着力是通过中国科学院兰州化学研究所的 WS-2005 型划痕测试仪测量得出的. 测试时, 半球形金刚石压头在膜表面上滑动, 同时加载

在压头上的垂直压力以  $20\text{ N/min}$  的速度均匀增加, 当压头完全划穿膜层, 薄膜从基底上开始连续剥落时的载荷压力即为临界载荷  $L_c$ , 该值可用来度量膜/基结合强度的大小<sup>[18]</sup>, 划痕的长度为  $3\text{ mm}$ .

未加过渡层的 F-DLC 薄膜的加载力 - 摩擦系数曲线如图 1 所示.

##### 3.1.1 附着力随制备 SiC 时输入功率的变化

维持工作气压  $2\text{ Pa}$ , Ar 流量为  $10\text{ sccm}$  ( $1\text{ sccm} = 1\text{ mL/min}$ ) 不变, 射频输入功率分别为  $110, 140, 170, 200$  和  $230\text{ W}$  下控制沉积时间得到厚度在  $60\text{ nm}$  左右的 SiC 薄膜, 然后在相同条件下 (高纯石墨作靶,  $180\text{ W}$  射频输入功率,  $\text{CHF}_3$  和 Ar 作为源气体, 且  $\text{CHF}_3 : \text{Ar} = 1 : 2$ ,  $2\text{ Pa}$  工作气压) 再沉积  $30\text{ min}$  得到  $120\text{ nm}$  左右的 F-DLC 薄膜, 相应样品的附着力随制备 SiC 过渡层射频输入功率的变化曲线如图 2 所示.

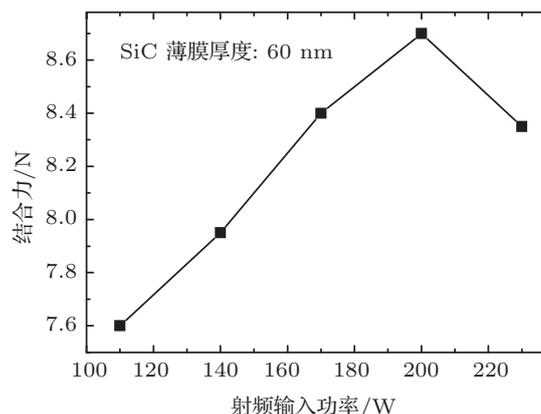


图 2 附着力随制备过渡层的输入功率的变化

图 2 显示, SiC+F-DLC 薄膜的附着力明显高于没有 SiC 过渡层时 F-DLC 薄膜的附着力 ( $4\text{ N}$ ). 随着制备 SiC 时射频输入功率的增加相应薄膜的附着力由  $7.6\text{ N}$  ( $110\text{ W}$ ) 快速增加至  $8.7\text{ N}$  ( $200\text{ W}$ ), 进一步增大功率, 附着力呈下降趋势, 在  $230\text{ W}$  时, 附着力下降至  $8.3\text{ N}$  左右.

##### 3.1.2 附着力随 SiC 沉积时间的变化

保持  $170\text{ W}$  输入功率及其他条件不变, 设定 SiC 过渡层时沉积时间分别为  $3, 4, 5, 6, 7\text{ min}$ , 各样品的附着力随 SiC 沉积时间的变化曲线如图 3 所示. 不难看出, 薄膜的附着力随 SiC 沉积时间增加而增大, 在  $5\text{ min}$  左右 (膜厚大概为  $60\text{ nm}$ ) 存在一突变, 达到最大值  $8.4\text{ N}$ .

实际上, 在不同的射频输入功率下通过控制沉积时间可以制备出厚度基本相同的 SiC 过渡层, 但

相应 SiC 的键结构、颗粒大小、表面粗糙度等会有所不同;在相同输入功率下制备出的 SiC 过渡层的厚度、表面粗糙度等也会有所差别,这些因素必将影响薄膜的附着力.

一般来讲,薄膜与基体之间的结合力受以下几个作用力的影响:1) 范德华力(分子间吸引力);2) 氢键结合力;3) 共价键结合力;4) 离子键结合力;5) 机械力,如薄膜渗入基体表面“肚大口小”的微孔固化后形成的无数微铆钉的作用力.其中,1) 是弱力;2) 是中等强力;3) 和 4) 是强力,但一般涂层或粘结剂均较难形成这两种力;5) 可以是强力,也可以是弱力,主要与基体表面产生微铆钉的多少有关 [19].

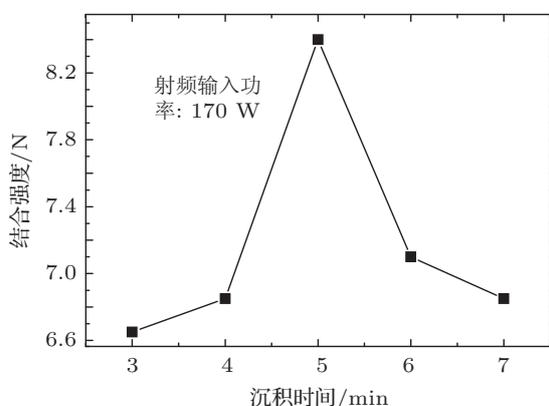


图3 附着力随沉积时间的变化

本文通过 SiC 薄膜的表面 AFM, FTIR 等的演变分析 SiC 过渡层的沉积条件对薄膜的结构和特性的影响,进而探讨薄膜附着力变化的微观机理.

## 3.2 SiC 过渡层的沉积速率曲线

### 3.2.1 SiC 过渡层的膜厚随射频输入功率的变化

图 4 显示,沉积时间固定为 5 min 时,随着射频输入功率的增加,薄膜厚度也随之增加,但增速先快后缓,200 W 以后膜厚增加明显减缓,沉积速率趋于饱和.究其原因是因为射频输入功率增大时,会提高反应气体的离解率,空间  $\text{Ar}^+$  浓度将增加,同时靶阴极表面的自偏压升高,轰击靶材的离子能量加大,溅射产额随之增加.但一定条件下,射频输入功率增加到一定值时,溅射产额存在一个极大值,且极值附近变化相对缓慢,同时影响到达基片表面粒子的表面迁移能;沉积速率达到最大值附近时,说明相关粒子在基片表面结合成核、成膜与解析、

返回空间接近平衡,此时膜中粒子间结合较为紧密,缺陷、空洞应该最少,附着力接近极值.可见,改变射频输入功率,薄膜的沉积速率随之变化,影响了粒子在基片表面的结合、成核,最终将对薄膜结构和性能产生影响.

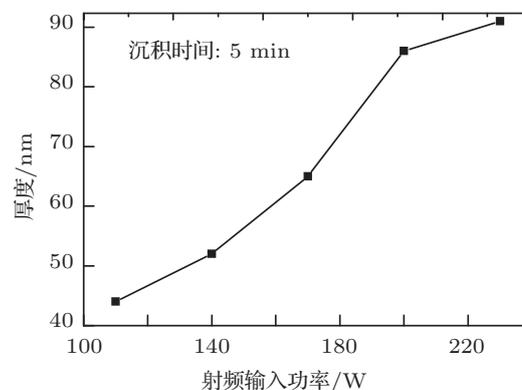


图4 膜厚随射频输入功率的变化

### 3.2.2 SiC 过渡层的膜厚随沉积时间的变化

170 W 的射频输入功率下, SiC 过渡层的膜厚随沉积时间的变化曲线如图 5 所示.

图 5 显示,膜厚随着沉积时间的增加先快速增加,5 min 以后增速明显下降,沉积速率趋于稳定,此时成膜与解析接近平衡,薄膜中的空洞、缺陷等将逐步减少,表面粗糙度有望减小,薄膜更加致密.

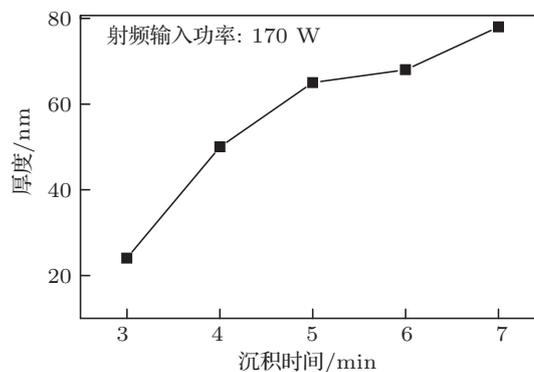


图5 膜厚随沉积时间的变化

## 3.3 SiC 过渡层的表面形貌

经 AFM 观察、计算,在本文设置的条件下(不同功率、厚度接近)制备出的 SiC 薄膜表面形貌、表面均方粗糙度相差不大.图 6 是输入功率 200 W,沉积 5 min 制备的 SiC 薄膜的 AFM 图谱,可以看出 SiC 薄膜的表面起伏在 6 nm 左右,形成了许多明显的铆钉状突起,可以与后续 F-DLC 薄膜之间形成很

好的机械附着, 而虽经机械抛光处理的不锈钢基片表面起伏也将达几十纳米左右, 这就不难解释 SiC 薄膜的确承担起了过渡层的作用, 往下与不锈钢基片形成有效啮合, 往上也有望与 F-DLC 薄膜之间产生有效的物理及化学结合, 从而导致镀上 SiC 过渡层后附着力显著增大.

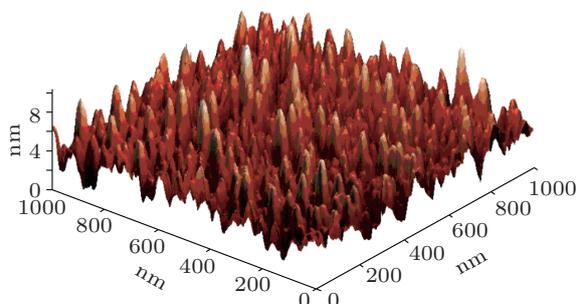


图6 SiC 过渡层的 AFM 图谱

### 3.4 薄膜的红外吸收光谱

为了验证 SiC 过渡层与 F-DLC 薄膜之间有无化学键形成, 本文用 NaCl 单晶作为基底, 先后测试了 SiC 薄膜上续镀 F-DLC 薄膜前后的红外吸收光谱, 结果如图 7 和图 8 所示.

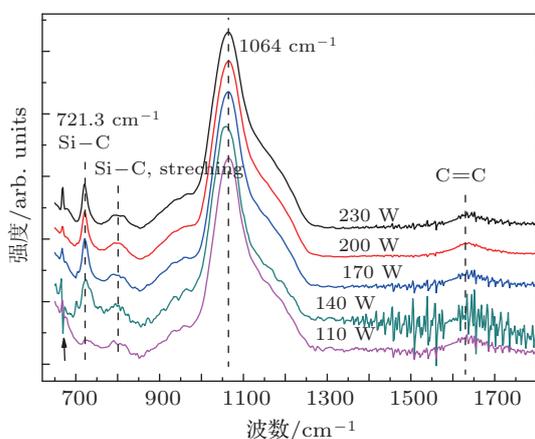


图7 SiC 过渡层的红外吸收光谱图

#### 3.4.1 SiC 过渡层的红外吸收光谱

图 7 中波数为  $721\text{ cm}^{-1}$  和  $800\text{ cm}^{-1}$  附近是 SiC 伸缩振动的特征吸收峰<sup>[20]</sup>, 表明薄膜中已形成了 Si—C 键, 且随着射频输入功率的增加, SiC 伸缩振动明显加强. 图中  $1650\text{ cm}^{-1}$  附近也出现了明显的 C=C 吸收峰, 且在 200 W 附近 C=C 峰相对强度接近最大, SiC 伸缩振动也最为显著, 到 230 W 时, C=C 峰呈减弱趋势.

值得注意的是图 7 中  $1064\text{ cm}^{-1}$  附近出现了很强的对应于 Si—C—O 振动的吸收峰, 此峰可能由镀膜过程中真空室中残留的  $\text{O}_2$ , 以及在 SiC 表面续镀 F-DLC 薄膜前暴露于大气时在薄膜表面形成的一层  $\text{SiO}_2$  所致.  $669\text{ cm}^{-1}$  附近的小峰对应于 Si—H 振动, 此峰可能来自于镀膜过程中真空室中少量的水气残留.  $1650\text{ cm}^{-1}$  附近 C=C 吸收峰和  $1064\text{ cm}^{-1}$  附近对应于 Si—C—O 振动的强吸收峰说明过渡层中除了 SiC 键外, 还存在较大比例的 Si 原子以及 C=C, 这为后续过渡层与 F-DLC 薄膜之间形成较强键合奠定了基础.

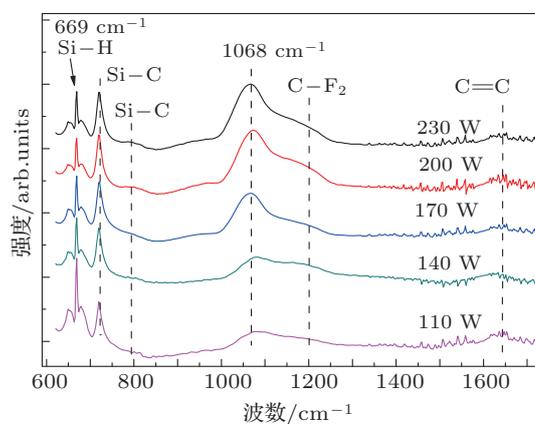


图8 SiC 过渡层上沉积 F-DLC 后的红外吸收谱

SiC 过渡层上再镀 F-DLC 薄膜相关样品的红外吸收谱如图 8 所示, 与图 7 相比, 发生了两个明显变化.

第一,  $721\text{ cm}^{-1}$  处的 Si—C 伸缩振动峰和  $669\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si—H 振动明显加强, 这归因于放电空间由于  $\text{CHF}_3$  的分解补充了不少 C 和 H 的活性基团, 导致相应振动加强. 随着输入功率的增加, 两者的相对强度此消彼长,  $721\text{ cm}^{-1}$  处的 Si—C 伸缩振动显著加强, 这可能是由于射频输入功率的增加,  $\text{CHF}_3$  的分解越彻底, 空间 F 的活性基团密度增加, 消耗了更多的 H, 形成气态的 HF 后被抽出真空室. Si—C 伸缩振动显著加强说明过渡层中相当的 Si 与 F-DLC 薄膜之间重新形成了 SiC, 形成了化学连接, F-DLC 薄膜中有关 F 的活性基团也会与过渡层中的 C 基团成键, 进一步加强了两者的关联, 与前文中增加输入功率薄膜的附着力增加正好相互印证.

第二,  $980\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$  区域出现了大量的较强的 C—F 振动模式, 如  $1050\text{ cm}^{-1}$  附近的 C—F<sub>2</sub> 振动,  $1070\text{ cm}^{-1}$  处的 C—F 振动,  $1160\text{ cm}^{-1}$  处的

C—F<sub>2</sub> 对称伸缩, 1220 cm<sup>-1</sup> 处的 C—F<sub>2</sub> 反对称伸缩, 1450 cm<sup>-1</sup> 所对应的 C—F<sub>2</sub> 非对称伸缩等<sup>[21,22]</sup>. 相应的 SiO<sub>2</sub> 吸收峰显著减小, 中心峰也移至 1068 cm<sup>-1</sup> 附近. 1500—1800 cm<sup>-1</sup> 范围内 C=C 振动依然存在, 且随着功率的增加, 其相对强度明显增强, 但在 230 W 时稍微减弱. 可见 SiC 过渡层的加入并未改变薄膜主体仍为 F-DLC.

值得一提的是用来测试附着力的所有样品是采用不锈钢基片, 采取双靶交替溅射镀膜的, 不必拿出真空室, 可以认为薄膜中形成 SiO<sub>2</sub> 的可能性是很小的. 相应薄膜的 F-DLC 结构特征将更明显.

## 4 结论

1) 在 316L 不锈钢上溅射 SiC 过渡层, 再沉积 F-DLC 薄膜, 膜基附着力得到明显提高, 从不加过

渡层时的 4 N 可以增大到 8.7 N 左右;

2) SiC 过渡层的制备条件 (功率、沉积时间等) 直接影响薄膜的沉积速率, 进而影响薄膜的致密度、颗粒大小、缺陷率、表面粗糙度等, 选择合适的制备条件 (200 W 附近, 沉积 5 min 左右) 可使最终的膜基附着力达到最佳;

3) AFM 图谱和红外光谱显示, SiC 过渡层形成了 6 nm 左右的铆钉状突起, 增大了与不锈钢基片以及 F-DLC 的机械附着, 是附着力增大的一个原因; 与 F-DLC 薄膜之间形成了新的 Si—C 键、C—F<sub>x</sub> 键等, 是膜基附着力显著增加的另一个重要原因;

4) 增加 SiC 过渡层后, 并未改变 F-DLC 薄膜的类金刚石主体结构, 对薄膜的血液相溶性影响的相关研究正在继续.

- [1] Yu Y T, Zhang X D 2000 *Biomedical Material* (Tianjin: Tianjin University Press) p20 (in Chinese) [俞耀庭, 张兴栋 2000 生物医用材料 (天津: 天津大学出版社) 第 20 页]
- [2] Shi C X, Li H D, Zhou L 2004 *Material Science and Engineering Manuals* (Art.12) (Beijing: Chemical Industry Press) p130 (in Chinese) [师昌绪, 李恒德, 周廉 2004 材料科学与工程手册 (第 12 篇) (北京: 化学工业出版社) 第 130 页]
- [3] Gu H Q, Xu G F 1993 *Biomedical Materials* (Tianjin: Tianjin Science and Technology Press) p30 (in Chinese) [顾汉卿, 徐国风 1993 生物医学材料学 (天津: 天津科技翻译出版社) 第 30 页]
- [4] Black J, Hastings G 1998 *Handbook of Biomaterial Properties* (London: Chapman & Hall) p32
- [5] Park J B, Kim Y K 2003 *Biomaterials Principles and Applications* (Boca Raton: CRC Press) p1
- [6] Brunski J B 2004 *Biomaterials Science on Introduction to Materials in Medicine* (San Diego: Elsevier Academic Press) p137
- [7] Gorbet M B, Sefton M V 2004 *Biomaterials* **25** 5681
- [8] Armitage D A, Parker T L, Grant D M 2003 *Biomed. Mater. Res. A* **66** 129
- [9] Gutensohn K, Beythien C, Bau J, Fenner T, Grewe P, Koester R, Padmanaban K, Kuehnl P 2000 *Thrombosis Research* **99** 577
- [10] Ding M H, Wang B L, Li L, Zheng Y F 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 2519
- [11] Wang P J, Jiang M F, Xin Y, Du J L, Dai Y F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8902 (in Chinese) [王培君, 江美福, 辛煜, 杜记龙, 戴永丰 2010 物理学报 **59** 8902]
- [12] Dai Y F, Jiang M F, Yang Y S, Zhou Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 118101 (in Chinese) [戴永丰, 江美福, 杨亦赏, 周杨 2011 物理学报 **60** 118101]
- [13] Hakovirta M, He X M, Nastasi M 2000 *Appl. Phys.* **88** 1456
- [14] Hasebe T, Yohena S, Kamijo A, Okazaki Y, Hotta A, Takahashi K, Suzuki T 2007 *Biomed. Mater. Res. A* **83** 1192
- [15] Hasebe T, Ishimaru T, Kamijo A, Yoshimoto Y, Yoshimura T, Yohena S, Kodama H, Hotta A, Takahashi K, Suzuki T 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 1343
- [16] Cooper J A, Agarwal A K, Hara K 1999 *IEEE Trans. Electron Dev.* **46** 442
- [17] Yang Y S, Jiang G, Zhou Y, Jiang M F 2012 *J. Suzhou Univ.* **82** 51 (in Chinese) [杨亦赏, 江舸, 周杨, 江美福, 苏州大学学报 **82** 51]
- [18] Ollendorf H, Schneider D 1999 *Surf. Coat. Technol.* **113** 86
- [19] Yuan Y, Yin M 2006 *Chin. J. Biomed. Eng.* **25** 95 (in Chinese) [袁媛, 尹民 2006 中国生物医学工程学报 **25** 95]
- [20] He J, Xin Y, Ye C, Ning Z Y, Sun G 2006 *J. Funct. Mater.* **37** 2010 (in Chinese) [贺洁, 辛煜, 叶超, 宁兆元, 孙钢 2006 功能材料 **37** 2010]
- [21] Jiang M F, Ning Z Y 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3682
- [22] Jiang M F, Ning Z Y 2005 *J. Non-Cryst. Solids.* **351** 2462

# Influence of SiC intermediate layer on adhesion property of F-DLC film

Pan Yue<sup>1)</sup> Zhao Qiang<sup>1)</sup> Jiang Ge<sup>2)</sup> Zhou Yang<sup>1)</sup>  
Jiang Mei-Fu<sup>1)</sup>† Yang Yi-Shang<sup>1)</sup>

1) (School of Physical Science and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 7 July 2012; revised manuscript received 6 August 2012)

## Abstract

Two kinds of films are deposited on 316L stainless steel substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering technique. One is fluorinated diamond-like carbon film (F-DLC) deposited on the 316L stainless steel substrate directly and the other is F-DLC with SiC intermediate layer. This paper focuses on the changing regulation of film adhesion with preparation condition. As the result, the adhesion of fluorinated diamond-like carbon film with SiC intermediate layer is obviously much better than that of F-DLC, and the adhesion is dependent on preparation condition of preparation SiC intermediate layer. The adhesion of F-DLC can reach 8.7 N with 200 W RF input power and 5 min deposition time, which is much bigger than the adhesion of F-DLC without intermediate layer (4 N). The mechanism of the preparation condition of SiC influencing the adhesive force of F-DLC is studied by investigating the deposition rate curve, surface morphology and infrared spectrum.

**Keywords:** F-DLC, SiC intermediate layer, infrared spectrogram, adhesion

**PACS:** 52.80.Pi, 52.80.Vp, 81.05.U–, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.62.015209

---

† Corresponding author. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn