

射频反应磁控溅射法制备的氟化类金刚石 薄膜摩擦特性研究

王培君 江美福[†] 杜记龙 戴永丰

(苏州大学物理系, 苏州 215006)

(2009 年 12 月 17 日收到; 2010 年 5 月 6 日收到修改稿)

以高纯石墨做靶, CHF_3 和 Ar 气为源气体, 采用射频反应磁控溅射法在不同流量比条件下制备了氟化类金刚石 (F-DLC) 薄膜. 利用原子力显微镜、纳米压痕仪、拉曼光谱和红外光谱、摩擦磨损测试仪对薄膜的表面形貌、硬度、键结构以及摩擦性能做了具体分析. 表面形貌测试结果表明, 制备的薄膜整体均匀致密, 表现出了良好的减摩性能. 当 CHF_3 与 Ar 气流量比 r 为 1:6 时, 所得薄膜的摩擦系数减小至 0.42, 而纳米压痕结果显示, 此时薄膜的硬度也最高. 拉曼和红外光谱显示, 随着 r 的增加, 薄膜中的 F 浓度呈上升趋势, 薄膜中的芳香环比例减小. 研究表明, F 原子的键入方式是影响 F-DLC 薄膜摩擦系数的一个重要因素, CF_2 反对称伸缩振动强度的减弱和 $\text{C}=\text{C}$ 中适量碳氢键的形成都能导致薄膜具有相对较低的摩擦系数.

关键词: 摩擦性能, 射频反应磁控溅射, 氟化类金刚石薄膜

PACC: 8115C, 7830L, 3365F, 8140P

1. 引言

类金刚石薄膜 (DLC) 是一种含有较大 sp^3 键比例的非晶碳薄膜, 它具有高硬度、低摩擦系数以及良好的耐磨性、化学稳定性、热稳定性和生物兼容性等优异特性, 同时还具有高的电阻率、电绝缘强度和热导率, 在机械加工、电子、光学等领域已有广泛的应用^[1-3].

研究发现, 在制备过程中 DLC 膜存在着内应力高、薄膜与基片结合性差等问题^[4], 从而严重影响了薄膜的性能, 尤其是摩擦性能. 掺杂已被认为是改善 DLC 薄膜内应力及附着性的一条有效途径^[5-8]. Zhang 等^[6] 利用等离子体增强化学气相沉积方法制备得到了 DLC 膜, 通过在 N_2 和 O_2 环境下进行的摩擦测试发现, N 的掺入可以有效减小薄膜整体的摩擦系数, 提高其耐磨性能. Bares 等^[8] 采用等离子体浸没离子注入与沉积方法制备了掺 Si 和掺 F 的 DLC 薄膜, 并与 Si_3N_4 球对磨得出摩擦系数分别为 0.04 和 0.65 的结果.

近年来, F 掺杂的 DLC 薄膜 (F-DLC) 在材料领

域已受到了广泛关注. 研究表明, F 的掺入可以有效降低材料表面自由能, $\text{C}-\text{F}_x$ 的形成还有助于降低薄膜的介电常数. 值得注意的是, 由于 $\text{C}-\text{C}$ 键交联方式的改变, 掺 F 后往往也会带来薄膜硬度的降低^[9,10].

本研究小组曾采用射频反应磁控溅射法制备了具有低介电常数的 F-DLC 薄膜, 研究了各种工艺条件对 F-DLC 薄膜成分、结构的影响, 并在此基础上研究了薄膜键结构和疏水性之间的关系^[11,12]. 本文工作是在前期工作的基础上, 采用原子力显微镜 (AFM)、纳米压痕仪测试了薄膜的表面形貌以及硬度, 利用 F-DLC 薄膜的拉曼光谱、红外光谱分析了薄膜的结构及性质, 着重关注 F 的掺入对 DLC 薄膜摩擦系数的影响, 探讨了不同流量比下制备的薄膜键结构等与摩擦系数的关系. 该研究对于推广 F-DLC 薄膜的应用是十分必要的.

2. 实验安排

实验采用 JGP-450A8 型高真空多功能磁控溅射仪制备 F-DLC 薄膜, 射频频率为 13.56 MHz. 实验选

[†] 通讯联系人. E-mail: dxwlb@suda.edu.cn

用 CHF_3 和 Ar 气作为源气体, 采用纯度为 99.99%、半径为 50 mm 的高纯石墨作为靶材, 使用单面抛光 [100] 取向的 p 型单晶硅作为基片, 在放入真空室前分别用盐酸、氨水、双氧水以及去离子水对基片依次进行超声波清洗. 本底真空为 8×10^{-4} Pa. 沉积时工作气压为 1 Pa, CHF_3 和 Ar 气由两路流量计独立控制后进入混气室先期混合再进入真空室, 源气体 CHF_3 与 Ar 的流量比 r 由两路流量计的示数得出, 实际沉积时, r 控制在 4:1—1:6 范围.

薄膜的摩擦特性通过 UMT-2 型球-盘摩擦磨损实验仪在室温下测量得出. 由于在一定相对空气湿度下薄膜亲水基团在膜表面形成的水膜可能会起到润滑作用, 所以一般要求摩擦时球与薄膜的相对滑行速度不宜太高^[13]. 另外, 考虑到制备的薄膜整体硬度偏小, 所以要求载荷不宜过大. 本试验是在常规实验室环境下测试的, 选用的对偶件材料是半径为 3 mm 的不锈钢球, 对磨方式采用旋转运动, 试验所加载荷为 0.12 N, 回转半径为 5—6 mm, 转速为 100 rad/min, 对磨时间大于 120 s.

采用 G200 型纳米压痕仪测量了薄膜的纳米硬度和杨氏模量. 观察薄膜的表面形貌是通过 NT-MDT Solver P47-PRO 型 AFM 实现的. 拉曼光谱测量采用 JY-HR800 型拉曼光谱仪, 相应的 Ar^+ 激光器的激发波长为 514.5 nm. 利用 JASCO 670Plus 型傅里叶变换红外光谱仪测量了 F-DLC 薄膜的红外吸收光谱.

3. 结果及讨论

3.1. 薄膜的摩擦特性

在射频输入功率、工作气压不变的条件下, 源气体中 CHF_3 相对流量的变化将引起等离子体空间 CF_x 基团的种类和浓度的变化. 这些变化直接影响着薄膜的沉积速率以及表面粗糙度, 进而影响薄膜的摩擦特性.

图 1 示出了 [100] 单晶硅衬底和在该衬底上制备的典型 F-DLC 薄膜 ($r = 4:1, 1:4$) 与不锈钢球对磨时的摩擦性能测试结果. 从图 1 不难发现, F-DLC 薄膜相对于单晶硅衬底显示出了良好的减摩性能, 摩擦系数在 0.5 以下. 分析图 1 可以进一步得出: 在滑行的初始阶段, 摩擦系数波动较大; 随着滑行时间的延长, 一方面薄膜逐渐向偶件表面转移并形成

稳定的转移膜, 起到润滑作用, 另一方面, 随着滑行过程中热量的产生和碎屑的堆积, 摩擦系数呈上升趋势; 当对磨时间达到 60 s 左右时, 摩擦系数趋于稳定.

图 2 为不同源气体流量比条件下制备得到的 F-DLC 薄膜摩擦系数的变化曲线. 各流量比下的摩擦系数数值是通过 60—120 s 内不同时刻点对应的数值进行平均后得到. 由图 2 可以看出, 对应于流量比 $r = 1:6$, 薄膜的摩擦系数为 0.42, 随着 r 的增加, 薄膜的摩擦系数呈显著增加趋势, 当 $r = 4:1$ 时摩擦系数最大可达到 0.5. 值得注意的是, 在滑行的初始阶段薄膜的摩擦系数随 r 的增加而增加的趋势十分明显, 随着滑行时间的增加, 摩擦系数趋于稳定.

流量比 r 较小时空间中 Ar^+ 较多, CHF_3 可能分解得更充分, 空间乃至薄膜中小基团成分会占优势, 薄膜中的空隙有望减少, 表面会较平滑. 随着 r 的增加, 等离子体空间含 F 的大基团会随之增多, 到达基片表面后的迁移率会降低, 薄膜中的空隙增多, 致密度将下降, 表面粗糙度可能增加, 薄膜中的 F 含量会明显增长.

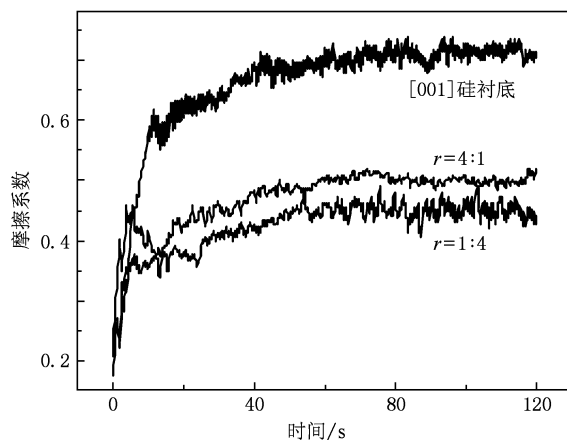


图 1 典型的 F-DLC 薄膜和单晶硅衬底的摩擦系数

3.2. 薄膜的表面形貌

现代摩擦理论认为, 当物体间发生弹性或弹-塑性干摩擦时, 摩擦表面接触几何性质是决定薄膜摩擦系数的关键. 可以认为, 表面粗糙度值越大, 机械变形所起作用越大, 摩擦系数也越大. 反之, 表面粗糙度值越小, 实际接触面积越大, 也使摩擦系数变大^[14]. 为此, 本实验采用 AFM 对不同条件下制备得到的 F-DLC 薄膜的表面形貌进行了观察研究.

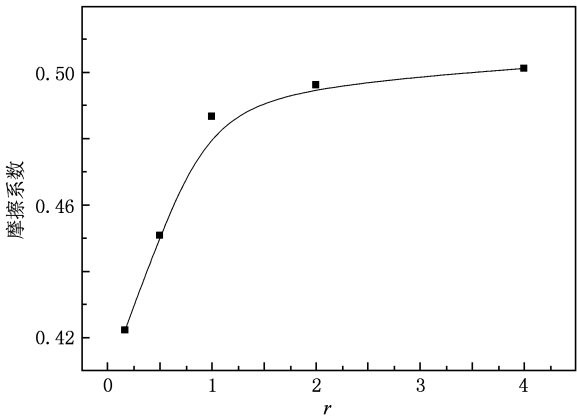


图2 不同流量比下 F-DLC 薄膜的摩擦系数

图3为AFM下观察得到的流量比 r 为2:1和1:2下F-DLC薄膜的三维表面形貌.图4为薄膜表面均方根粗糙度 R_{RMS} 随流量比 r 的变化关系.结合图3和图4可以看出,在较高流量比条件($r=2:1$)下制备的薄膜微结构中颗粒尺寸较大,表面均匀性较差,粗糙度值较大, $R_{\text{RMS}}=3.93\text{ nm}$.而在较低流量比条件($r=1:2$)下制备的F-DLC薄膜表面相对比较均匀致密, $R_{\text{RMS}}=2.19\text{ nm}$.

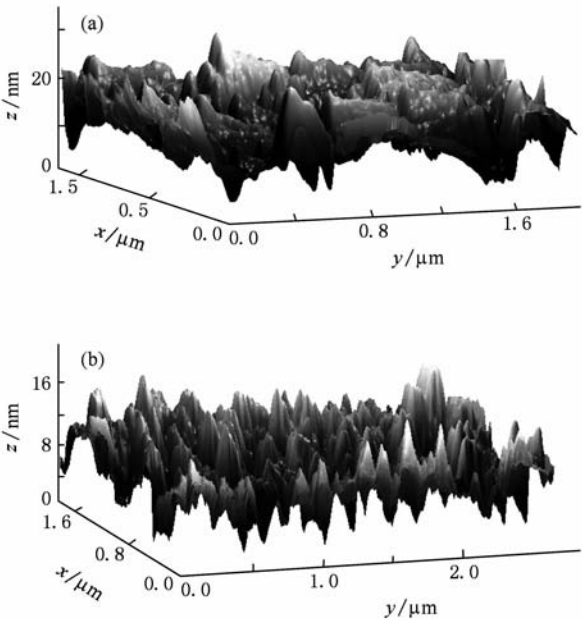


图3 流量比 $r=2:1$ 和 $1:2$ 下制备得到的F-DLC薄膜表面形貌 (a) $r=2:1$, (b) $r=1:2$

由图2可知,当 $r=2:1$ 时,对应的薄膜平均摩擦系数为0.49,当 $r=1:2$ 时,对应的薄膜平均摩擦系数为0.45.结合图4不难发现,在较低流量比条件下制备的薄膜表面粗糙度较小,对应的薄膜摩擦系

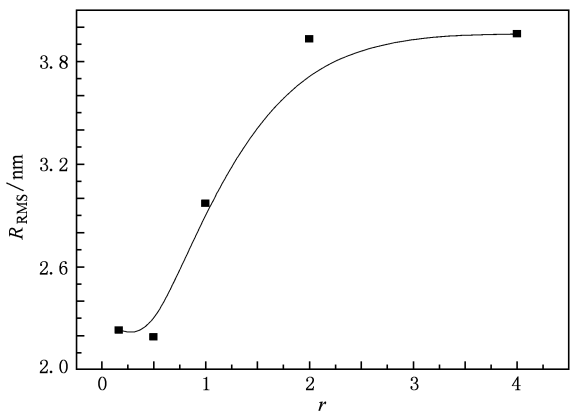


图4 F-DLC薄膜表面粗糙度 R_{RMS} 随流量比 r 的变化关系

数也较小.

分析上述现象可能的原因如下:随着流量比 r 的增加,等离子体空间中对 CHF_3 分解起主要作用的 Ar^+ 密度相对减少, CHF_3 进一步分解成小基团的概率将明显降低,空间 CF_x 和 CHF_x 基团密度将加大,到达基片表面的大基团将增加.这些大基团在基片表面的横向迁移能力较差,部分基团到达基片表面后来不及扩散就会被后续到达的基团所掩埋,薄膜中的空隙和缺陷将增多,整体均匀性下降,导致 R_{RMS} 增加.

3.3. 薄膜的硬度和弹性模量

除了表面形貌和粗糙度外,薄膜的硬度也是影响其摩擦系数的一个重要因素,因为薄膜的硬度和弹性模量将直接影响实验过程中薄膜向偶件表面的转移以及转移膜的形成过程,也影响摩擦过程中碎屑的产生和堆积量.

F-DLC薄膜的硬度和弹性模量采用纳米压痕仪测试得到.测试过程中,为了避免基底对测量数据的影响,金刚石压头压入薄膜的深度控制在薄膜厚度的1/10左右,本实验样品的厚度在600 nm左右,因此实际测试时金刚石压头压入薄膜的深度控制在60 nm左右.图5为不同流量比下制备得到的F-DLC薄膜的硬度和弹性模量变化曲线.由图5可以看出,F-DLC薄膜的硬度和弹性模量随流量比 r 呈现出一致的变化趋势,开始时都随着 r 的增加而减小,当 r 达到1时,两者变化基本趋于平稳.

比较图5和图2不难发现,F-DLC薄膜的硬度和弹性模量与薄膜的摩擦系数表现出完全相反的趋势.薄膜的硬度和弹性模量较大时,对应薄膜的

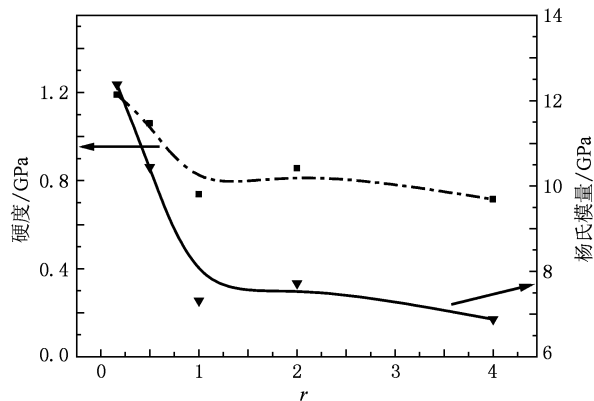


图5 F-DLC 薄膜的硬度和弹性模量随流量比 r 的变化

摩擦系数较小. 由此可知, 薄膜的硬度和弹性模量确实是影响薄膜摩擦系数的一个重要因素.

F-DLC 薄膜的硬度往往受薄膜结构中 C—C 键网络的交联程度和 sp^3 态比例的影响^[9,15], 因此, 研究分析 F-DLC 薄膜拉曼光谱和红外光谱的演变就显得不可缺少.

3.4. 薄膜的拉曼光谱

拉曼光谱是表征 C 原子杂化态特别是 sp^2 键态的最有效方法之一. 通常情况下, 金刚石单晶的特征峰在 1332 cm^{-1} 附近, 表征 C 的 sp^3 态, 石墨单晶的特征峰在 1575 cm^{-1} 附近, 表征 C 的 sp^2 键态的所有伸缩振动模式(芳香环和烯烃结构), 称为 G 峰. 微晶石墨在 1355 cm^{-1} 处有个特征峰, 该峰是由于精细的晶体尺寸被无序激发的, 仅源于芳香环式结构, 称为 D 峰^[12,16]. 另外, 在 965 cm^{-1} 附近较强的谱峰为硅衬底的二级拉曼谱峰^[17].

图6 是不同流量比 r 下制备得到的 F-DLC 薄膜的拉曼光谱. 由图6 可见, 各谱线都存在着很明显的 D 峰和 G 峰, 证实了薄膜的 DLC 结构. 为了进一步研究拉曼光谱随 r 的演变, 我们对各谱峰进行了高斯拟合, 并计算出 D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 在 r 为 1:6, 1:1 和 2:1 时分别为 2.11, 0.95 和 0.90. 由此可知, 随着 r 值的增加, I_D/I_G 呈下降趋势. I_D/I_G 的减小, 意味着薄膜结构中芳香环式(sp^2 键态为主)比例降低, 链式(烯烃)结构比例上升(sp^3 含量增加). 因为沉积过程中作为封端元素的 F 原子的掺入更易于 CF_x 和 CHF_x 链式结构的形成, 从而在一定程度上抑制了 C=C 键(sp^2 环式结构)的增加^[11]. 另外, F 的掺入可能会引起薄膜无序化程度

的增加^[18]. 可以推断, CHF_3 相对流量的增加可能是导致 F-DLC 薄膜整体结构均匀度和致密度下降的原因.

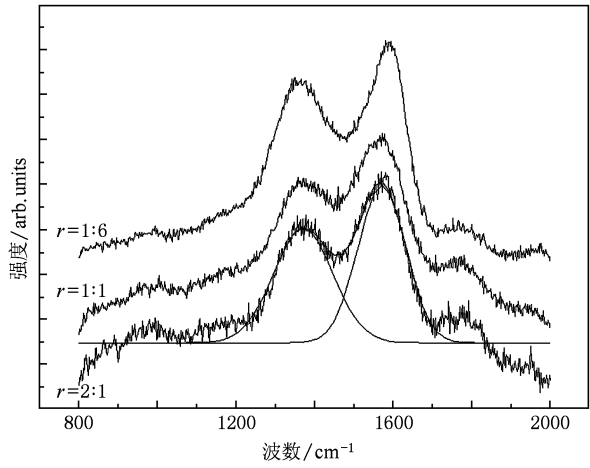


图6 不同流量比下制备得到的 F-DLC 薄膜的拉曼光谱及高斯拟合曲线 溅射功率为 160 W, 沉积气压为 1 Pa

3.5. 薄膜的红外吸收光谱

为了进一步揭示不同流量比条件下 F 与 C 的交联形式和 F 的掺入对薄膜结构的影响, 我们对薄膜进行了红外吸收光谱分析.

图7 为扣除了薄膜厚度的影响后不同流量比条件下沉积得到的 F-DLC 薄膜的红外吸收光谱. 从图7 容易看出, 薄膜的吸收光谱主要包括两种振动模式, 即 $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 范围的 C—F_x ($x=1,2,3$) 伸缩振动和 $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 范围的 C=C 伸缩振动.

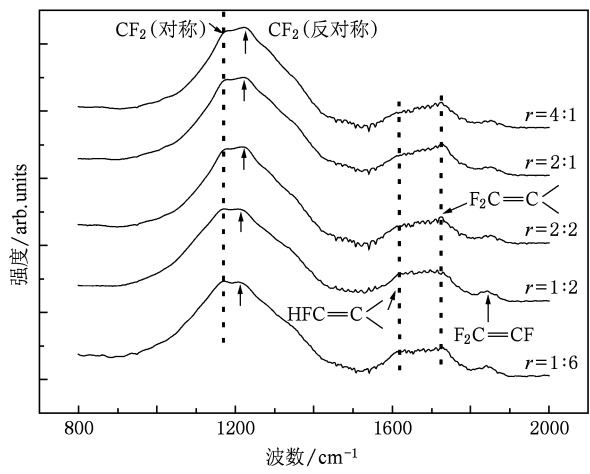


图7 不同流量比下 F-DLC 薄膜的红外吸收光谱

图7 显示, 薄膜中的 CF_x ($x=1,2,3$) 振动模式

主要由 1170 cm^{-1} 附近的 CF_2 对称伸缩振动和 1230 cm^{-1} 附近的 CF_2 反对称伸缩振动组成. 另外还有 1020 cm^{-1} 附近和 1340 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{F}$ 伸缩振动, 1460 cm^{-1} 附近的含 F 芳香环振动. 而 $\text{C}=\text{C}$ 振动模式主要包括 $1540\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ 区域的无 F 芳香环振动, 1620 cm^{-1} 附近的 $\text{HFC}=\text{C}<$ 振动和 1720 cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}<$ 振动, 另外还有 1860 cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}$ 振动^[11,14].

薄膜中的 F 含量变化趋势可由图 7 中 $800\text{--}1500, 1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ 区域的面积比 $S_{\text{C}-\text{F}_x}/S_{\text{C}=\text{C}}$ 得到定性的反映. $S_{\text{C}-\text{F}_x}/S_{\text{C}=\text{C}}$ 随 r 的变化关系曲线如图 8 所示. 从图 8 不难看出, 随着 r 的增加, 到达薄膜中的 F 含量也呈递增趋势. 另外, 随着 r 的增加, 1170 cm^{-1} 附近的 CF_2 对称伸缩振动峰逐渐减弱, 相反, 1230 cm^{-1} 附近的 CF_2 反对称伸缩振动峰逐渐加强, 并随着 r 的增加向高频方向偏移(蓝移). 从这个变化可以证实薄膜中 F 含量随 CHF_3 相对流量的增加而上升, 因为 F 原子具有很强的电负性, 与 C 原子键合后的键长会缩短, 相应的振动频率会增加^[12].

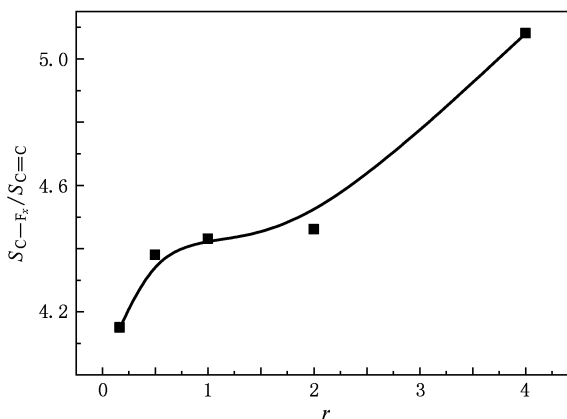


图 8 $S_{\text{C}-\text{F}_x}/S_{\text{C}=\text{C}}$ 随流量比 r 的变化曲线

1620 cm^{-1} 附近的 $\text{HFC}=\text{C}<$ 振动和 1860 cm^{-1} 附近的 $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}$ 振动均来自以芳香环为骨架结构的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动模式. 由图 7 可以看出, 它们都随着 r 的增加而呈减弱趋势. 另外, 1720 cm^{-1} 附近的以芳香环结构为终端的 CF_2 链式振动模式在 CHF_3 相对流量较低时强度较弱, 当 $r > 1$ 时, 其振动强度随 CHF_3 相对流量增加而减弱的趋势更加明显. 这些现象与拉曼光谱分析得出的 CHF_3 相对流量增加, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值减小, 芳香环结构比例下降的推论相符.

图 9 给出了 CF 振动区域的两个主峰 CF_2 反对称伸缩振动与 CF_2 对称伸缩振动的相对强度比 $I_{\text{CF}_2(\text{AS})}/I_{\text{CF}_2(\text{S})}$ 以及 $\text{C}=\text{C}$ 振动区域的两个主峰 $\text{F}_2\text{C}=\text{C}<$ 振动与 $\text{HFC}=\text{C}<$ 振动的相对强度比 $I_{\text{F}_2\text{C}=\text{C}<}/I_{\text{HFC}=\text{C}<}$ 随 r 的变化趋势曲线. 从图 9 不难看出, 随着 r 的增加, $I_{\text{CF}_2(\text{AS})}/I_{\text{CF}_2(\text{S})}$ 和 $I_{\text{F}_2\text{C}=\text{C}<}/I_{\text{HFC}=\text{C}<}$ 都呈增加趋势. 值得注意的是, 当 r 较小 ($r = 1:6, 1:2$) 时, $I_{\text{CF}_2(\text{AS})}/I_{\text{CF}_2(\text{S})}$ 与 $I_{\text{F}_2\text{C}=\text{C}<}/I_{\text{HFC}=\text{C}<}$ 变化趋势并非一致, 且比值相对较小. 可以推断, F-DLC 薄膜的摩擦系数不仅取决于薄膜中 F 的含量, 也受 F 原子的键入方式影响. 观察图 2 和图 9 可以得出, CF_2 反对称振动强度的减弱和 $\text{C}=\text{C}$ 链中适量的碳氢氟键的键入都能得到相对较低的薄膜摩擦系数. 然而, 对于其中的具体关联值需进一步研究.

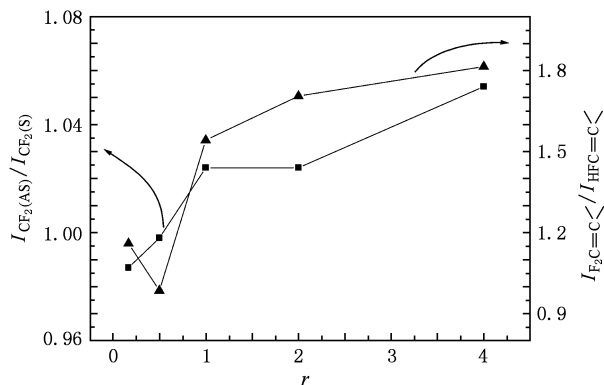


图 9 $I_{\text{CF}_2(\text{AS})}/I_{\text{CF}_2(\text{S})}$ 和 $I_{\text{F}_2\text{C}=\text{C}<}/I_{\text{HFC}=\text{C}<}$ 随流量比 r 的变化

4. 结 论

采用射频反应磁控溅射法可以沉积出 F-DLC 薄膜. 研究表明, 当流量比 $r = 1:6$ 时, 薄膜的摩擦系数可小至 0.42, 但随着 CHF_3 相对流量的增加, 摩擦系数呈上升趋势. F-DLC 薄膜的摩擦特性与薄膜表面粗糙度以及硬度有着直接的关联. 表面粗糙度较小, 硬度较大的薄膜具有相对较小的摩擦系数. 薄膜的摩擦特性与薄膜的 F 浓度以及 $\text{C}-\text{F}$ 键的键态结构和强度密切相关. 由拉曼光谱可以得出, 随着 CHF_3 相对流量的增加, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 呈减小趋势, 意味着薄膜中的芳香环结构比例下降. 红外光谱显示, 随着 CHF_3 相对流量的增加, 到达膜表面的 F 含量增加, $I_{\text{CF}_2(\text{AS})}/I_{\text{CF}_2(\text{S})}$ 和 $I_{\text{F}_2\text{C}=\text{C}<}/I_{\text{HFC}=\text{C}<}$ 也呈递增趋势, 说明薄膜的摩擦系数不仅与 F 含量有关, 同时也与 F 原

子的键入方式有关,CF₂ 反振动强度的减弱和C=C 链中适量的碳氢氟键的形成都能得到相对较低的

薄膜摩擦系数. 因此,控制薄膜的制备条件,进而将薄膜的摩擦系数控制在较低范围内是可以实现的.

[1] Hirakuri K K, Yoshimuraa M, Friedbacherb G 2003 *Diam. Relat. Mater.* **12** 1013

[2] Zhong M, Zhang C H, Luo J B, Lu X C 2009 *Appl. Surf. Sci.* **256** 322

[3] Hauert R 2004 *Tribol. Int.* **37** 996

[4] Ban M, Hasegawa T, Fujii S, Fujioka J 2003 *Diam. Relat. Mater.* **12** 47

[5] Jan D J, Ai C F 2001 *Mater. Chem. Phys.* **72** 158

[6] Zhang W, Tanaka A 2004 *Tribol. Int.* **37** 979

[7] Wang P, Wang X, Xu T, Liu W M, Zhang J Y 2007 *Thin Solid Films* **515** 6899

[8] Bares J A, Sumant A V, Grierson D S, Carpick R W, Sridharan K 2007 *Tribol. Lett.* **27** 82

[9] Bendavid A, Martin P J, Randeniya L, Amin M S 2009 *Diam. Relat. Mater.* **18** 66

[10] Trippe S C, Mansano R D, Costa F M, Silva R F 2004 *Thin Solid Films* **446** 85

[11] Jiang M F, Ning Z Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1588 (in Chinese) [江美福、宁兆元 2004 物理学报 **53** 1588]

[12] Zhu L, Jiang M F, Ning Z Y, Du J L, Wang P J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6430 (in Chinese) [朱 丽、江美福、宁兆元、杜记龙、王培君 2009 物理学报 **58** 6430]

[13] Zhang X J, Dong Y K, Liu Y H, Schaefer J A 2009 *Chin. Phys. B* **18** 236

[14] Liu Z M 2009 *Principles and Design of Tribology* (Wuhan: Wuhan University of Technology Press) p67 (in Chinese) [刘佐民 2009 摩擦学理论与设计(武汉:武汉理工大学出版社) 第 67 页]

[15] Jiang M F, Ning Z Y 2006 *Surf. Coat. Technol.* **200** 3682

[16] Sui J H, Zhang Z G, Cai W 2009 *Nucl. Instrum. Meth. B* **267** 2477

[17] Jung H S, Park H H 2002 *Thin Solid Films* **420—421** 250

[18] Yu G Q, Tay B K, Sun Z, Pan L K 2003 *Appl. Surf. Sci.* **219** 235

Frictional properties of fluorinated diamond-like carbon films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering

Wang Pei-Jun Jiang Mei-Fu[†] Du Ji-Long Dai Yong-Feng

(*Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China*)

(Received 17 December 2009; revised manuscript received 6 May 2010)

Abstract

The fluorinated diamond-like carbon (F-DLC) films are prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering with different flow ratios of CHF_3 and Ar as a source gas and pure graphite as a target. Surface morphology, hardness, bonding configuration and tribological properties are investigated by atomic force microscope, nanoindenter, Raman spectra, Fourier transform infrared (FTIR) spectra and a ball-on-disk test rig, respectively. The results show that the F-DLC films are distributed compactly and homogeneously and exhibit good friction-reducing behaviors. The minimum of friction coefficient reaches about 0.42 at $r = 1:6$ while the hardness of films is highest. Raman spectra and FTIR spectra reveal that with the increase of r , the fluorine content gradually increases. However, the intensity ratio I_D/I_G of Raman bands of disordered graphite (D-band) and graphite (G-band) of F-DLC films decreases, which is indicative of the decrease of the fraction of aromatic ring. The results also show that the F content is another significant factor which affects the friction coefficient. The weakening of $-\text{CF}_2$ asymmetric stretch vibration intensity and the formation of CFH in $\text{C}=\text{C}$ chains may result in a lower friction coefficient of F-DLC films.

Keywords: frictional properties, radio frequency reactive magnetron sputtering, fluorinated diamond-like carbon films

PACC: 8115C, 7830L, 3365F, 8140P

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