(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118234886 A
(43)申请公布日 2024.06.21

(21)申请号 202280070795.6
(22)申请日 2022.10.04
(30)优先权数据
102021005266.8 2021.10.22 DE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/000088 2022.10.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/066510 EN 2023.04.27
(71)申请人 欧瑞康表面解决方案股份公司,普费菲孔
地址 瑞士普费菲孔
(72)发明人 J·凯劳迪 S·吉蒙德 S·克拉斯尼策
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 石克虎 张华
(51)Int.Cl.
*C23C 14/06*(2006.01)
*C23C 14/34*(2006.01)
*C23C 14/35*(2006.01)
*H01J 37/32*(2006.01)
*H01J 37/34*(2006.01)

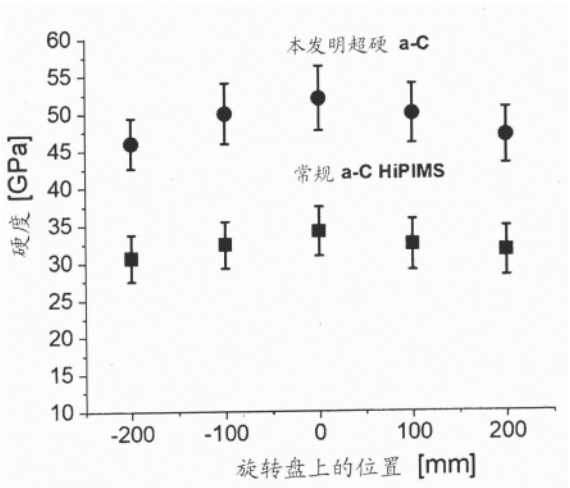
权利要求书1页 说明书10页 附图10页

(54)发明名称

# 通过溅射形成坚硬且超光滑a-C的方法

(57)摘要

本发明涉及借助涂覆装置和用于提供非反应性离子的装置在基材上形成涂层的方法,其特征在于,向基材施加负偏压以对沉积在基材上的材料进行离子轰击,从而增加沉积材料的密度。




CN 118234886 A

1.一种在基材上形成涂层的方法,其包括以下步骤:

-将基材安装在真空室内的载体装置上;

-提供涂覆装置,所述涂覆装置包括邻近所述载体装置定位的沉积装置形式的至少第一装置,并适于将选定的材料沉积到所述基材上,以及

-提供第二装置,所述第二装置适于提供正非反应性离子,和

-操作所述涂覆装置以在所述基材上形成选定的涂层,同时沿着选定的路径使所述载体装置和所述涂覆装置中的至少一个相对于彼此周期性地移动,以便为多个类似配置的间隔开的基材提供基本相等的沉积速率,其特征在于,向所述基材施加负偏压以对沉积在所述基材上的选定材料进行离子轰击,从而增加沉积材料的密度。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述涂覆装置是用于执行物理气相沉积装置(PVD)的装置,并且操作所述涂覆装置是进行物理气相沉积。

3.根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述PVD装置包括磁控溅射装置,并且操作所述涂覆装置是进行磁控溅射。

4.根据权利要求3所述的方法,其特征在于,磁控溅射以脉冲方式进行,并且脉冲中的最大功率密度为至少0.08kW.$cm^{-2}$

5.根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述最大功率密度为至多0.5kW.$cm^{-2}$。

6.根据权利要求5所述的方法,其特征在于,至少一些脉冲的占空比、优选脉冲的平均占空比、最优选所有脉冲的占空比可选择为高于10%。

7.根据权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述方法包括在涂层沉积之前预清洁所述基材的步骤,其中使用提供正离子的第二装置来进行这种预清洁,并且优选所述第二装置包括等离子体源。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述第二装置提供的离子是质量比碳大的离子。

9.根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述离子包括氩离子和/或选自稀有气体元素例如Ne、Ar、Kr、Xe的元素和/或其混合物。

# 通过溅射形成坚硬且超光滑a-C的方法

[0001] 本发明涉及一种耐磨硬碳涂层以及一种与现有技术相比在不牺牲高表面质量的情况下提高其机械性能的方法。更具体地,本发明涉及一种在a-C膜生长期间操作脉冲等离子体碳溅射源与相邻辅助等离子体源的方法,提供周期性但强烈的离子轰击处理,使得涂层的机械性能即使在低温下也接近于高sp3比例ta-C膜的机械性能。

[0002] 硬碳涂层,例如氢化掺杂(a-C:H)或无氢非晶类金刚石碳(DLC),后者通常根据sp3键比例称为a-C或ta-C,如今被认为是改善苛刻的切削和成型操作期间的基材工具或在极端负载条件下操作或经受与其它滑动配合伴件(partner)的极端摩擦和接触压力的精密组件(即汽车行业的发动机部件或机械工程组件)的表面上耐磨性的最有效的保护解决方案之一。

[0003] 公知的是高质量硬碳涂层表现出多种性质,例如高硬度、在干运行和润滑不良条件下的高耐磨性、低摩擦系数和化学惰性的优异组合,其可以通过专门定制(例如通过调节sp3/sp2杂化比、通过调整氢含量或通过选择额外的金属和非金属掺杂元素)来满足不同操作条件下的性能要求。关于DLC涂层的特征和工业应用的更多细节可以在书面材料中找到,其中在J.Vetter所著的"Surface&Coatings Technology 257(2014)213-240"和A.Grill所著的"Diamond and Related Materials 8(1999)428-434"中找到。

[0004] 已知的是与a-C:H涂层相比,无氢非晶碳涂层例如a-C和ta-C提供更高的硬度,且因此具有更高的耐磨性,同时保持非常低的摩擦系数。在sp3比例至多85%的情况下,ta-C涂层被归类为超硬涂层,其纳米压痕硬度为约40-60GPa,这使其成为长期暴露在极端热和机械条件下的组件(包括必须在严酷的摩擦学环境中工作的轴和密封件或活塞销)的绝佳解决方案。

[0005] 高质量ta-C碳涂层通常借助物理气相沉积(PVD)在适当的热力学和动力学生长条件下沉积。a-C中高sp3比例的形成通常归因于由C原子(撞击原子)位移产生的亚表面致密化,导致周围碳-碳键从sp2转变为sp3并进入亚表面位置。这种位移是由于通过离子物类轰击生长中的膜而将能量和动量转移到靠近离子撞击位点的原子所致。通常认为,这种致密化过程是在适当的动力学条件下获得的,使得高能离子以能量≤100eV(高于约25eV的碳原子位移阈值能量),并且最重要的是以高的离子与中性粒子通量比(Φi/Φn)入射到基材。后者是实现致密且坚硬的ta-C涂层形成的关键参数,并且对此需要高度电离的沉积过程。

[0006] 本领域中公知的实现高度电离的等离子体以在相对高的产率下生产坚硬、致密且耐磨的ta-C涂层的方法是真空电弧蒸发法。真空电弧蒸发法产生高度电离的碳等离子体,其特别有吸引力,因为它例如通过使用基材偏压来控制沉积碳离子通量的动能。

[0007] US20190040518A1公开了借助低压脉冲电弧在真空室内通过石墨阴极在基材上形成耐磨硬碳层。耐磨硬碳层具有由四面体非晶碳(ta-C)构成的耐磨层,以及位于基材和磨损保护层之间的钛粘附层。粘附层也通过低压脉冲电弧施加。

[0008] 然而,电弧蒸发工艺的一个缺点是在涂层中产生并且并入大量大颗粒或所谓的液滴,从而导致涂层缺陷,并因此导致涂层中出现不合意的不均匀性、不利的高涂层粗糙度,以及对于某些应用而言较低的涂覆性能。在摩擦学应用中,这会导致更高的反体(counter

body)磨损。

[0009] 改善电弧蒸发ta-C的表面质量的可行解决方案是后期精加工方法,例如刷涂或磨光。然而,这些方法需要额外的生产步骤,这会对涂覆过程的经济性产生不利影响。

[0010] 已知的是已经提出了过滤掉这些液滴的方法。例如,WO2014177641A1提出了一种借助激光电弧法在不需要任何机械和/或化学机器精加工的情况下生产更光滑的无氢四面体非晶碳(ta-C)的耐磨层的方法,其中经由脉冲操作的激光束在真空中点燃电弧放电,并由此等离子体的电离组分可以通过涂覆室的单独部分中的磁过滤器向基材偏转。然而,这些系统的设计复杂且相应的价格昂贵,使得难以经济地操作涂覆过程。此外,使用这种系统去除液滴通常伴随着沉积速率的显著降低,从而进一步影响涂覆过程的经济性。

[0011] 即使碳离子比例极小,通过使用替代性的高能物类源的其它沉积方法,例如在离子辅助溅射沉积中,其中高通量高能Ar离子在膜生长工艺中同时轰击热C原子,也可以产生高密度无氢ta-C涂层。

[0012] 例如,J.Schwan等人在Journal Applied physics 79(1996)1416中的“Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating”,通过适当调节溅射源不平衡磁场强度、使用RF激励、低气压(＜10-3mbar)和靶材与基材之间的小距离(~3cm)而实现了10的非常高入射离子/碳通量比Φi/Φn,从而能够产生sp3比例为约87％的ta-C涂层,与真空电弧蒸发的水平相似。这样,基材足够靠近靶材附近的致密等离子体,使得高密度Ar离子同时向石墨靶材提供溅射通量并在生长中的膜上提供高入射离子通量,以促进膜生长期间的撞击亚植入,从而导致周围的碳从sp2转变为sp3并进入亚表面位置,并且生长出高密度ta-C膜。

[0013] 作为参考,常规工业溅射沉积方法,例如dc或RF溅射,通常具有离子与碳通量比Φi/Φn＜1,因为基材周围的等离子体密度非常低,最终导致形成低密度(1.8-2.3g.cm-3)和软(＜20GPa)的a-C涂层。

[0014] 然而,公知的是由于从目标表面发射的蒸发通量的视线特性,通过在沉积过程中调整其沿阴极轴线的z位置来控制具有不同曲率的基材上的膜厚度均匀性。具有如J.Schwan等人使用的较短距离会大大减少该工艺能够处理的尺寸和基材的范围。因此,建议采用灵活度和涂覆均匀性更高的方法,以便在具有平坦和弯曲表面的小型和大型部件上沉积高质量的ta-C涂层。

[0015] 一种公知的可实现与电弧蒸发法类似的高度电离的等离子体、溅射层的密度和硬度,而不会损害表面质量的替代性方法是所谓的HiPIMS方法(HIP-IMS＝高功率脉冲磁控溅射)。

[0016] Kouznetsov等人在Surface and Coatings Technology 122(1999),290-293中的“A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities”中描述了实验室水平的方法,而Krassnitzer在WO201243091A1中公开了该工业化方法。

[0017] 在HiPIMS中,通过向阴极靶材的赛道区域(以cm-2为单位)施加非常高的峰值功率来实现溅射材料的高度电离通量,这也被定义为峰值功率密度(Ppeak,以W.cm-2为单位)。由于峰值功率密度非常高,因此实现了高密度等离子体。为了保持低于靶材/磁控管损坏的功率极限,以重复脉冲方式施加高HiPIMS功率,这样,平均功率密度(PAv)保持在常规磁控

溅射水平,以将目标温度限制在熔点以下。HiPIMS脉冲以限定的脉冲长度(tpulse)施加,通常在几微秒(~μs)至几毫秒(~ms),并且重复频率通常在几赫兹至几千赫兹,导致占空比(施加脉冲的时间百分比)通常在0.5至30%。由于高脉冲功率密度,实现了高等离子体密度,从而增加了溅射材料的电离比例。如果对要涂覆的工件施加负电压,这些离子就会向工件方向加速,并因此可以用来生产非常致密的涂层;Samuelsson等人在Journal of Vacuum Science&Technology A 30(2012),031507中的"Influence of ionization degree on film properties when using high power impulse magnetron sputter-ing"对此进行了描述。

[0018] 尽管HiPIMS放电产生高的等离子体密度,但已知的是HiPIMS产生的碳表现出非常低的碳电离度。碳电离困难的原因部分是由于自溅射和气体溅射的收率低、第一电离能势高(11.3eV)和截面电子撞击电离低,导致碳溅射通量电离的概率非常低。

[0019] WO2012138279A1公开了一种溅射工艺,与标准HiPIMS工艺相比,该工艺可导致更多的溅射碳原子被电离。该工艺主要涉及利用HiPIMS溅射碳,使用氖(Ne)或至少含有60%氖的气体混合物作为溅射气体来提高电子温度,从而提高电子撞击电离率系数,进而提高溅射碳原子被电子撞击电离的概率。

[0020] 尽管碳离子通量有所改善,但作者报告称,通过这一工艺,可以无氢a-C的生长具有最大2.57g.cm.3的膜密度。尽管K.Bobzin等人在Surface&Coating Technology 308(2016)80中的"Synthesis of a-C coatings by HPPMS using Ar,Ne and He as process gases"最近报道了利用这种氖气HiPIMS工艺生长涂层硬度为约45GPa的a-C涂层,但材料表征证据并不普遍一致,而且关于实现高密度四面体键的最佳条件的报道也相互矛盾。

[0021] 在大多数情况下,使用氖气HiPIMS的研究没有发现任何产生高sp3比例的操作条件,并且结果是涂层硬度为约20-30GPa。这是溅射工艺本身的结果,其中在HiPIMS碳放电中在生长中的膜处的入射离子与碳通量比Φi/Φn发现最多接近5-6。

[0022] 通过将溅射的碳原子转化为碳离子来增加离子与碳通量比的策略需要大幅提高等离子体密度和电子温度,而这只能通过在每个脉冲期间施加非常高的峰值功率来实现。

[0023] EP2587518B1公开了一种借助HiPIMS溅射方法在金属或陶瓷材料的基材上沉积无氢ta-C涂层的方法。在EP2587518B1中,作者报道了硬度为50GPa的无氢ta-C涂层可以很容易地沉积在金属或陶瓷表面上。为了实现这些性质,每次脉冲期间施加的峰值功率至多2兆瓦。

[0024] 正如Vitelaru等人在journal Materials 13(2020)1038中的"A strategy for Alleviating Micro Arcing during HiPIMSDeposition of DLC coatings"中所强调的那样,碳溅射中的一个常见问题是微电弧的出现。电弧频率主要取决于溅射工艺中靶材的质量及其表面状态,也取决于溅射所用的峰值功率。由于可以通过增加靶材的峰值功率实现电离度的提高,因此进一步提高硬度的代价是在表面上不合意的更高缺陷密度。EP2587518B1没有提供任何数据来反驳这一假设。因此,我们可以假设EP2587518B1中描述的硬ta-C涂层具有不利的高涂层粗糙度,并且需要使用后期精加工方法来提高实际应用中的性能。

[0025] 因此,需要一种替代性的HIPIMS溅射方法来沉积硬碳涂层,该涂层由至少一种无氢四面体非晶碳(ta-C)形成,具有超光滑表面,其同时表现出高硬度(约50GPa)和非常好的

滑动摩擦性能,并且优选最简单和更灵活的工业方法,具有高度的工艺可靠性和均匀性。

[0026] 因此,本发明的目的是借助HiPIMS提供一种耐磨硬碳涂层,与现有技术相比,该涂层具有改进的机械性能,且同时具有非常好的滑动摩擦性能,且不会牺牲高表面质量。

[0027] 本发明的另一个目的是提供一种替代性的适合工业的涂覆方法,用于生产涂覆有上述高性能超光滑ta-C涂层的工具或组件。

[0028] 在他们借助HiPIMS提高机械性能并进而促进a-C层中形成更大比例的sp3键的实验中,本发明人一方面注意到由脉冲功率等离子体产生的入射到生长中的基材表面的粒子通量包含中性粒子(Φn)物类和离子(Φi)物类。中性粒子通量Φn由具有相当低动能的碳原子组成,这是由于溅射工艺的能量分布所致,且其量仅为几eV(约5eV)。通过原位质谱分析对离子能量分布函数(IEDF)的分析表明,除了连续的C中性粒子通量之外,生长中的膜还暴露于由约95%的$Ar^+$离子和约百分之几的$C^+$离子组成的离子通量Φi。

[0029] 这种在低温下(Ts＜150℃)沉积的入射通量生成具有高硬度(H＝30-40GPa)、干燥条件下与钢的低摩擦(CoF＝0.1-0.2)、超光滑表面、低至～10-4Ω.$cm^{-1}$的电阻率以及2.6-2.8g.cm-3的膜密度的适当组合的a-C膜。评估sp3比例为约50-60%。通过HiPIMS生长高致密a-C膜在很大程度上取决于入射离子物类的质量和能量,并且非常重要的是取决于轰击离子物类与沉积原子的通量比。

[0030] 根据J.Schwan等人在Journal Applied physics 79(1996)1416中“Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating”的研究,生产sp3比例为约87%的ta-C涂层,与真空电弧蒸发水平相似,需要一种能够在碳膜生长期间提供非常高的入射离子/碳通量比Φi/Φn(10或更高)的工艺条件。然而,已知HiPIMS放电的离子/中性粒子通量比Φi/Φn通常为2至6。

[0031] 增加离子/中性粒子通量的一种策略可以是增加HiPIMS脉冲的峰值功率密度,同时保持所有其它工艺参数不变。这样,等离子体密度就会增强,从而有利于提高等离子体的电离度,并且最终增加膜生长期间离子对中性粒子的贡献。有趣的是在增加峰值功率密度的同时观察到a-C涂层的机械性能改进。

[0032] 不幸的是,增加HiPIMS脉冲期间的峰值功率对增加石墨靶材表面处的电弧频率具有显著作用,如图1中所示。这些电弧事件部分是由于大的宏观粒子的发射造成的,这致使不合意的表面缺陷的收集(见图$_2$),从而导致涂层粗糙度高,以及可能在施加过程中涂覆性能较低。为了获得最佳的表面质量,需要较低的峰值功率,低于0.5kW.$cm^{-2}$。然而,降低HiPIMS脉冲期间的峰值功率将显著降低a-C膜生长期间的离子轰击,从而产生耐磨性较差的涂层。因此,应用替代性离子源来使碳涂层致密化是至关重要的。

[0033] 另一方面,本发明人在他们的实验中令人惊讶地发现,在a-C膜生长期间同时操作相对低的峰值功率密度(0.5kW.$cm^{-2}$)的HiPIMS源和相邻的辅助等离子体源时,a-C膜的机械性能显著提高到接近真空电弧蒸发法的水平,同时将表面质量保持在非常高的水平,类似于溅射法。

[0034] 本发明人发现,令人惊讶的是通过同时操作相对低的峰值功率密度(0.5kW.cm-2)的HiPIMS源和相邻的辅助等离子体源,可以在工业涂覆系统中生产出由非晶碳制成的超硬材料的耐磨涂层,同时具有非常高的表面质量,其中两个等离子体源的工艺参数以通过强烈但周期性的离子轰击处理来增加溅射a-C层的密度的方式进行适当调整,从而使涂层性

能即使在低温下(在本发明的上下文中,术语“低温”用于是指基材表面处的温度为最高150℃且优选低于150℃)也接近于高sp3比例的ta-C膜。

[0035] 如上所述,溅射方法可以根据占空比(脉冲开启的时间百分比)和目标赛道处供应的峰值功率密度进行分类。为了本发明的目的,我们定义了术语“常规磁控溅射法”,在该工艺操作中,单个脉冲的功率密度通常低于80W.cm$^{-2}$,并且脉冲频率在0至250kHz。在HIPIMS方法中,单个脉冲的功率密度大于0.50kW.cm$^{-2}$,占空比在0.5%至10%。所有高于常规磁控溅射功率密度极限且低于HiPIMS范围的放电操作都被称为中等功率脉冲磁控溅射方法,称为InPIMS。InPIMS方法在中等功率密度0.08-0.50kW.cm$^{-2}$下运行,占空比高于10%。这些定义将贯穿整个说明书使用。

[0036] 为了使涂覆系统在低温涂覆工艺下保持适合达到本发明的最佳sp3键比例,真空涂覆室配备有特殊的防护罩,例如,其可以以在不影响沉积速率的情况下可以进行高效的低温涂覆工艺的方式增加散热。相应的涂覆装置在WO2019025559中有更详细的描述。真空涂覆室没有辐射加热器。然而,真空涂覆室还可以包括一个或多个辐射加热器,其可以用作在室内引入热量的热源,以便加热待涂覆的基材。

[0037] 根据本发明,硬碳层可以包括至少一个超硬无氢非晶碳层,其借助混合InPIMS/辅助等离子体源方法形成,其中,为了沉积超硬碳层,使用至少一种包含C的靶材,例如石墨靶材,作为一次离子(一定程度上为$Ar^+$和$C^+$)以及碳中性粒子的来源,所述靶材用于在涂覆室中溅射并且使用InPIMS电源在具有至少一种惰性气体(优选氩气)的惰性气氛下操作,并且使用至少一个辅助等离子体源,例如通常用于在涂覆沉积之前预清洁基材的等离子体ARC(参见例如WO2014090389A1),作为附加离子轰击源,参见图3。该上下文中的术语“超硬”是指硬度高于40GPa的任何涂层。

[0038] 供给石墨靶材的电InPIMS功率优选以脉冲形式递送,脉冲长度(tpulse)小于10ms,优选小于1ms,特别优选小于0.1ms,峰值功率密度和占空比优选在中等脉冲方法的范围内,以在InPIMS脉冲期间实现足够的高度电离的Ar等离子体,适合于促进致密且坚硬的a-C的生长,但能量不足以在石墨靶材表面引起电弧事件,参见图1,从而沉积具有较少表面液滴的光滑a-C层。

[0039] 本发明人令人惊讶地发现,为了生产本发明的超硬a-C层,优选获得具有高离子/中性粒子通量比$\Phi i/\Phi n$的生长条件。根据本发明的一个实施方案,该条件是通过同时应用低峰值功率的InPIMS等离子体源和等离子体ARC来实现的。在这里,基材旋转导致每个石墨靶上沉积至几纳米的厚度,然后该膜暴露于来自相邻辅助等离子体源的强烈$Ar^+$离子流。当暴露于相邻的辅助等离子体源时,$Ar^+$离子会轰击和/或植入a-C层中,并在基材面向辅助等离子体源的时间期间提供致密化以获得高sp3的a-C膜。

[0040] 尽管本发明人不希望受任何特定理论的束缚,但据信,通过辅助等离子体源的$Ar^+$离子进行周期性离子处理对于进一步致密化通过InPIMS形成的生长中的a-C膜非常有效,这是因为与在连续暴露于InPIMS源之间沉积的a-C层厚度相比,强烈的近表面互混区要宽得多。因此,在这种条件下,$Ar^+$离子深入渗透到近表面区域,诱导周围的碳从sp2转变为sp3,从而使涂层性能更接近于通常通过真空电弧沉积法观察到的高sp3比例的ta-C膜。

[0041] 本发明人令人惊讶地发现,为了沉积上述超硬a-C涂层,必须适当调节带有待涂覆的基材的旋转盘(carousel)的旋转速度和向靶材施加的功率,以使每次在石墨靶材前面通

过沉积的a-C层厚度等于或低于Ar+离子在a-C中的渗透深度。沉积前需要适当调节沉积速率与旋转速度。

[0042] 该过程可以在例如约0.3至0.5Pa的Ar压力下进行。

[0043] 负偏压可以是连续的,也可以与施加在石墨靶材或辅助等离子体源上的InPIMS脉冲同步,其中偏压值在-50V至-150V,更优选在-50V至-100V,以使入射离子的动能适合促进sp2到sp3的转变。

[0044] 等离子体ARC产生的电弧电流优选是连续的或脉冲的,其平均电流值优选高于10A,最优选高于30A,进一步优选高于50A。

[0045] 在沉积过程期间,基材的温度可以保持低于150℃,最优选低于120℃,并且进一步优选甚至低于100℃,使得避免膜生长期间碳的石墨化。该过程无需外部加热即可进行。

[0046] 无氢非晶的硬度优选高于40GPa。非晶碳层的硬度优选范围为20GPa至60GPa。

[0047] 无氢非晶层的弹性模量优选高于300GPa。非晶碳层的弹性模量的优选范围为200至450GPa。

[0048] 无氢非晶碳中sp3键的比例优选高于50％,进一步优选高于70％,例如为50％至85％。

[0049] 优选地,所述至少一种无氢非晶碳表现出非常光滑的表面,其特征在于$R_z$＜0.5μm。

[0050] 优选地,所述至少一个无氢非晶碳层中的氩气浓度优选低于10at.％,例如5at.％。

[0051] 优选地,所述至少无氢非晶碳层的电阻率低于10-3Ω.$cm^{-1}$,优选低于10-4Ω.$cm^{-1}$。

[0052] 优选地,无氢非晶碳层具有50至55的无烟煤灰度值L*(根据基于D65标准照明的CIE 1976 L*a*b*颜色空间)。

[0053] 优选地,所述至少无氢非晶碳层的磨粒磨损率(根据DIN EN ISO 1071-6的球坑微磨损试验)低于2.0.10-16m3/Nm。

[0054] 优选地,所述至少一层无氢非晶碳层的总厚度大于0.1μm,优选大于0.5μm,最优选大于1.0μm。对于特定应用(例如燃料电池双极板),选择0.01μm至0.1μm的厚度(包括该范围的限值)可以是有意义的。

[0055] 尽管上文描述了氩离子轰击和/或植入,但本发明的实施方案也可应用于植入质量大于碳的其它元素,包括惰性气体元素,例如(Ne、Ar、Kr、Xe。

[0056] 尽管上文描述了通常用于在涂层沉积之前预清洁基材的辅助等离子体源Plasma ARC,但是本发明的实施方案还可以包括离子源,例如HiPIMS源、真空阴极电弧、离子束和本领域已知的其它源。

[0057] 采用如上所述的本发明方法生产碳涂层具有特别的优点。然而,本发明人认为,本发明还可用于生产其它高质量超硬涂层,例如基于氮化物的涂层(例如AlTiN、AlCrN、TiN、SiN、BN)和/或基于碳化物的涂层(例如SiC、HfC、WC、MoC、BC)和基于氧化物的涂层(例如Al2O3、Y2O3、AlCrO、Cr2O3、AlTiO)。氮氧化物和多组分材料(也称为高熵合金)也可以利用这种新方法。

[0058] 现在将参考工艺描述和附图通过实例并详细解释本发明。

[0059] 附图简述

[0060] 图1:每个HiPIMS脉冲期间提供给赛道区域的峰值功率密度对靶材表面处电弧率的影响。

[0061] 图2:每个HiPIMS脉冲期间提供给赛道区域的峰值功率密度对所沉积的a-C涂层的表面质量的影响。

[0062] 图3:采用和未采用本发明方法沉积的碳涂层沿涂覆室(基材旋转盘上)的高度在不同位置处的涂层硬度比较。

[0063] 图4:本发明无氢超硬a-C碳涂层的横截面SEM显微照片

[0064] 图5:工艺条件的优化:(a)投射离子范围与离子动能的关系。以及b)旋转速度对每次通过沉积的a-C层厚度的影响。

[0065] 图6:基于球坑微磨损试验(根据DIN EN ISO 1071-6)选择的几种碳基涂层的磨粒磨损率。

[0066] 图7:选定的无氢碳涂层:(a)a-C(38GPa),(b)本发明的超硬a-C涂层(52GPa),以及(c)阴极电弧ta-C(60GPa)的平面光学显微照片。

[0067] 图8:几种选定的无氢碳涂层:(a)本发明超硬a-C涂层(52GPa)和(b)阴极电弧ta-C(60GPa)的表面轮廓仪轮廓。

[0068] 图9:几种选定的碳基涂层:(a)本发明的超硬a-C涂层(52GPa)和(b)阴极电弧ta-C(60GPa)的摩擦系数与滑动距离的关系。

[0069] 实施例1:

[0070] 为了生产根据本发明的碳涂层体系,将由硬度为62HRC的钢制成的工件放置在配备有三个铬靶材和三个石墨靶材的Oerlikon Balzers INGENIA s3p真空处理室内,随后将真空室抽真空至约$10^{-5}$mbar的压力。

[0071] 为了证明周期性离子致密化处理在本发明的a-C生长期间的有效性,沉积了两个样品,一个样品经过周期性离子致密化处理,而一个样品没有经过周期性离子致密化处理,所有剩余的工艺步骤均采用相同的参数,包括沉积金属粘附促进层和金属碳化物过渡层。

[0072] 作为该工艺的第一部分,进行30分钟的等离子体加热过程,以使待涂覆的基材升高至约170℃的温度,并去除基材表面和真空室壁上的挥发性物质,这些挥发性物质被真空泵吸出。在此预处理步骤中,借助电离室和辅助阳极之间的Plasma ARC点燃Ar氢等离子体。

[0073] 通过激活低压电弧电离方法启动20分钟持续时间的Ar离子等离子体蚀刻过程。

[0074] 借助120V的负偏压将Ar离子从Plasma ARC中吸引到待清洁的基材上,其主要目的是经由弹道去除(ballistic removal)(即通过强烈的Ar+离子轰击溅射蚀刻天然氧化物和杂质)去除杂质,以确保离子清洁后发生的粘合金属层的好的层粘附性。

[0075] 作为下一工艺步骤,借助根据本发明的HIPIMS方法在待涂覆的基材表面上直接沉积300nm厚的粘附促进Cr层,沉积工艺参数如下:单个脉冲的功率密度为700W.$cm^{-2}$,氩气总压力为0.3Pa,以及恒定偏压为-50V,在低于180℃的涂覆温度下达30分钟。

[0076] 然后,紧接着通过共溅射法沉积200nm厚的分级CrC过渡层,沉积工艺参数如下:三个石墨靶材以平均功率Pav从80W.$cm^{-2}$开始至161W.$cm^{-2}$进行操作,以逐渐增加C含量,其中铬靶材以20W.$cm^{-2}$的恒定平均功率$P_{ay}$进行操作。根据本发明供给到石墨靶材上的单个脉冲的功率密度和占空比处于中等脉冲方法范围内。对于铬靶材,单个脉冲的功率密度选择为

600W.cm$^{-2}$,以便在膜生长期间提供合适的金属离子辐照。

[0077] 最后,根据本发明沉积了0.7μm厚的耐磨无氢a-C层,其中三个石墨靶的操作条件为:平均功率$P_{Av}$为60W.cm$^{-2}$,并且单个脉冲的功率密度为0.3kW.cm$^{-2}$,其中$t_{pulse}$为0.05ms,总压力为0.3Pa,并且恒定偏压为-100V,在120℃的涂覆温度下达196分钟的总沉积持续时间。在仅InPIMS等离子体源下沉积的相关样品被列为“InPIMS a-C”。

[0078] 根据本发明采用混合InPIMS/Plasma ARC方法沉积第二a-C层,其中,这次除了InPIMS石墨源之外,同时应用相邻的Plasma ARC,其参数如下:连续离子源电压为50V,连续电弧电流为30A。在混合InPIMS/Plasma ARC方法下沉积的相关样品被标记为“本发明超硬a-C”。

[0079] 令人惊讶的是,在混合InPIMS/Plasma ARC方法下沉积a-C层过程中,在基材位置处测量的电流比仅使用InPIMS源沉积a-C过程测量的电流几乎高出4倍。通过忽略在基材处测量的总电流中的电子的贡献,对于混合方法,更高的电流对应于在a-C膜生长期间发生更强烈的离子轰击的工艺条件。此外,由于在“常规InPIMS a-C”和“本发明超硬a-C”的生长期间,沉积速率和入射碳中性粒子通量相似,因此很明显在“本发明超硬a-C”的生长期间实现了更高的入射离子/碳通量比。

[0080] 在Fischerscope Instruments纳米压痕仪上使用10mN负载对两个a-C样品沿涂覆室高度的涂层硬度(HIT)进行评估。结果如图3中所示。在当前条件下,以0.3kW.cm$^{-2}$的中等HiPIMS峰值脉冲功率沉积的常规无氢a-C表现出32±2GPa的平均涂层硬度,并且膜机械性能沿涂覆室高度具有优异的分布。令人惊讶的是,本发明的超硬a-C涂层的平均涂层硬度(HIT)高得多,在48±2GPa的范围证实了a-C在膜生长期间的增强致密化。

[0081] 图4中所示的是本发明的超硬a-C涂层的横截面扫描电子显微镜图像,该图像证实了本发明的硬碳涂层的非常致密且紧凑的微观结构。

[0082] 尽管发明人不希望受任何特定理论的束缚,但据信,通过来自辅助等离子体源的补充Ar离子的定期辐照对于致密化生长中的膜非常有效,这是因为由100eV $Ar^+$离子的碰撞级联范围决定的强烈近表面互混区为~0.7-0.8nm(见图5(a)),其远大于在石墨靶材上连续暴露之间沉积的a-C层厚度。例如,如图5(b)中所示,考虑到用于沉积a-C膜的基材支架的最大旋转速度为100%,基于沉积速率校准,在供给有峰值功率为0.3kW.cm$^{-2}$的石墨靶材下每次通过沉积的a-C层厚度为~0.1nm。因此,在这种条件下,$Ar^+$离子深入渗透到近表面区域并产生大量反冲物,以确保增强的膜致密化,并可能将周围的碳从sp2转变为sp3并进入亚表面位置。

[0083] 为了进一步证实本发明超硬a-C涂层的机械性能的改进,应用球坑微磨损法来评价几种选定碳涂层的抗磨粒磨损性能,这几种碳涂层分别是“InPIMS a-C”、采用混合InPIMS/Plasma Arc法沉积的“本发明超硬a-C”以及通过阴极真空电弧蒸发沉积的60GPa的1.0μm厚的无氢硬碳涂层。图6中显示了这3种碳涂层中每一个的计算磨损系数。观察到一个明显的趋势,硬度值越高,磨粒磨损系数越低。此外,与InPIMS a-C层相比,可以观察到本发明的超硬a-C涂层的磨损系数降低了-67%,这再次证实了周期性但强烈的离子辐照对于a-C膜致密化的重要性。

[0084] 本发明的超硬a-C涂层的表面质量也与之前介绍的其它碳涂层进行了比较。图7中展示了这三种碳涂层的光学平面图像。如图7(c)中所观察到的,通过阴极电弧蒸发沉积的

ta-C涂层表现出大量大颗粒。令人惊讶的是,通过InPIMS沉积的两种a-C涂层都表现出优异的表面质量,几乎没有表面缺陷,证实了大颗粒的来源是来自石墨靶材表面处发生的电弧事件。

[0085] 如图8中所示,本发明的超硬a-C与阴极电弧蒸发制备的ta-C的表面粗糙度的比较,也证实了通过混合InPIMS/低压电弧法生长的a-C在光滑度方面具有非常高的质量(换言之,低粗糙度Ra和/或Rz和/或Rpk)。

[0086] 采用销盘试验(销盘摩擦计,CSM Instruments)测试了本发明的超硬a-C涂层的摩擦力。测试在22℃的温度和43%的相对湿度下在干燥空气条件下进行。将样品与直径为3mm的未涂覆100Cr6钢球进行摩擦。钢球用作静摩擦配合部件,并且经涂覆的样品在其下方转动(半径5mm,速度0.3m/s)。在球上施加30N的负载。这相当于施加在硬碳层表面上的2.2GPa的瞬时接触压力。将本发明涂层的测量结果与通过阴极电弧蒸发法沉积的60GPa的1.0μm厚无氢硬碳涂层进行比较。图9中绘制了这两种涂层在33分钟干滑动后的代表性摩擦系数。

[0087] 令人惊讶的是,本发明层的稳态摩擦系数处于低水平,COF～0.2,证明了本发明硬碳涂层非常好的摩擦行为。另一方面,电弧蒸发的ta-C涂层的摩擦系数处于较高水平,最可能是因为前面提到的表面轮廓仪测量加重了较高的表面粗糙度。

[0088] 非常令人惊讶的是,试验后对磨损表面的检查表明,与粗糙得多的电弧蒸发的ta-C涂层相比,本发明层大体上层的磨损明显较少且反体部件的磨损也略少(本发明层和电弧蒸发的ta-C的涂层磨损部分宽度分别为249μm vs 669μm,球磨损区域直径分别为270μm vs 984μm),与现有技术的超硬碳涂层相比,本发明硬碳涂层展示出增强的耐磨性、低摩擦和改进的表面质量的适当组合。对于未涂覆的反体球的磨粒磨损令人惊讶的较低,一个可能的解释可能是由于通过混合InPIMS/Plasma ARC方法沉积的本发明的超硬a-C层所提供的光滑度和低缺陷密度。

[0089] 公开了一种在基材上形成涂层的方法,该方法包括以下步骤:

[0090] -将基材安装在真空室内的载体装置上;

[0091] -提供涂覆装置,该涂覆装置包括邻近载体装置定位的沉积装置形式的至少第一装置,并适于将选定的材料沉积到基材上,以及

[0092] -提供第二装置,该第二装置适于提供正非反应性离子,和

[0093] -操作涂覆装置以在基材上形成选定的涂层,同时沿着选定的路径使载体装置和涂覆装置中的至少一个相对于彼此周期性地移动,以便为多个类似配置的间隔开的基材提供基本相等的沉积速率。向基材施加负偏压以对沉积在基材上的选定材料进行轰击,从而增加沉积材料的密度。

[0094] 涂覆装置可以是用于执行物理气相沉积(PVD)的装置,并且操作涂覆装置为进行物理气相沉积。

[0095] PVD装置可以包括磁控溅射装置,并且操作涂覆装置是进行磁控溅射。

[0096] 磁控溅射可以脉冲方式进行,并且脉冲中的最大功率密度为至少0.08kW.cm$^{-2}$

[0097] 优选地,最大功率密度选择为最多0.5kW.cm$^{-2}$。

[0098] 至少一些脉冲的占空比、优选脉冲的平均占空比、最优选所有脉冲的占空比可选择为高于10%。

[0099] 该方法可以包括在涂层沉积之前预清洁基材的步骤,其中使用提供正离子的第二

装置来进行这种预清洁,并且优选第二装置包括等离子体源。

[0100] 第二装置提供的离子优选是质量比碳大的离子。

[0101] 所述离子优选包括氩离子和/或选自稀有气体元素(例如Ne、Ar、Kr、Xe)中的元素和/或其混合物。

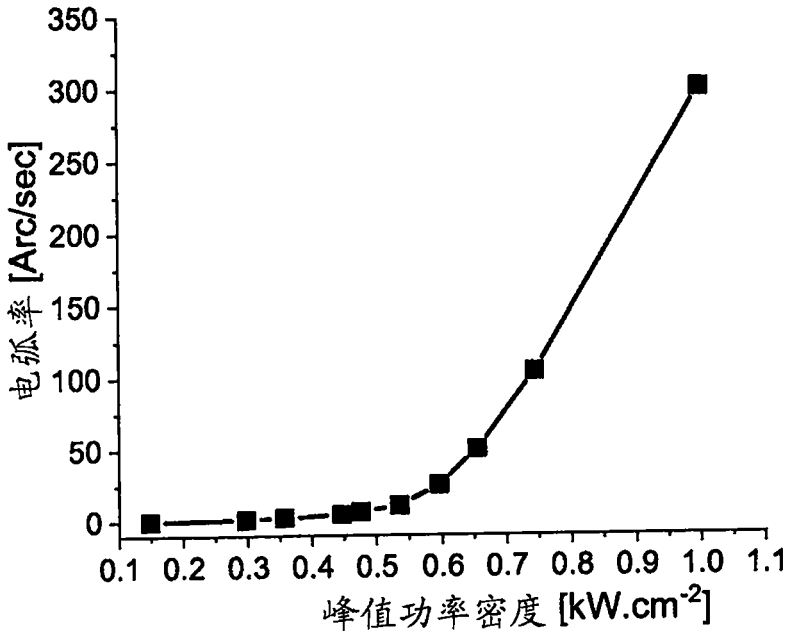

350
300
250
200
150
100
50
0
电弧率 [Arc/sec]
0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1
峰值功率密度 [kW.cm-2]

图1


峰值功率 -0.3 kW/cm²
a-C硬度 =32 ± 2 GPa
峰值功率 -0.5 kW/cm²
a-C硬度 =35 ± 2 GPa
峰值功率 -0.8 kW/cm²
a-C硬度 =40 ± 3 GPa

图2

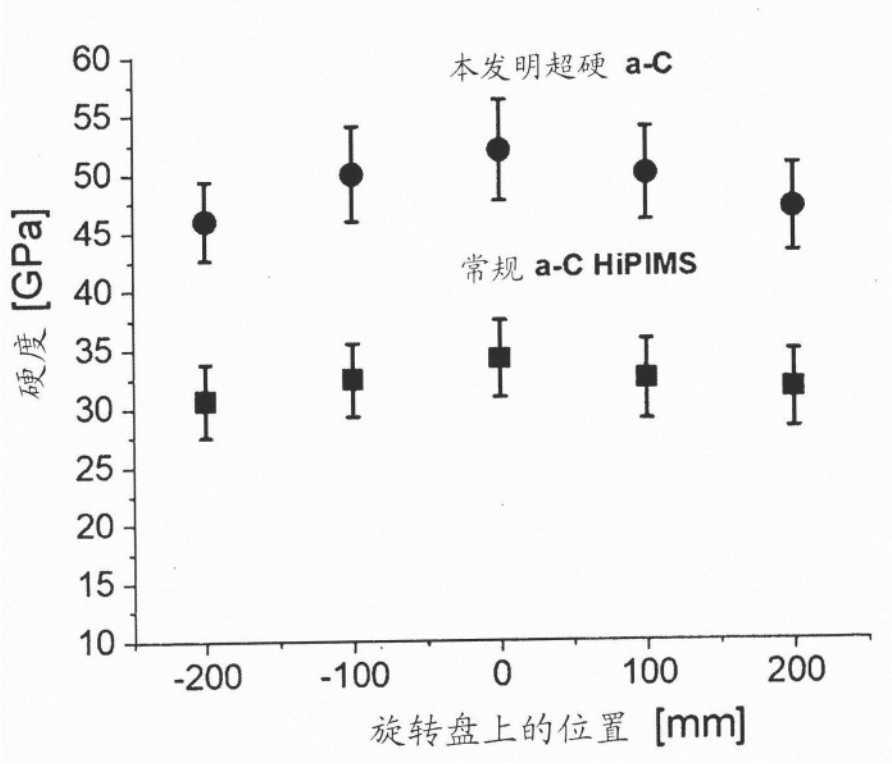

本发明超硬 a-C
常规 a-C HiPIMS
硬度 [GPa]
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
-200
-100
0
100
200
旋转盘上的位置 [mm]

图3

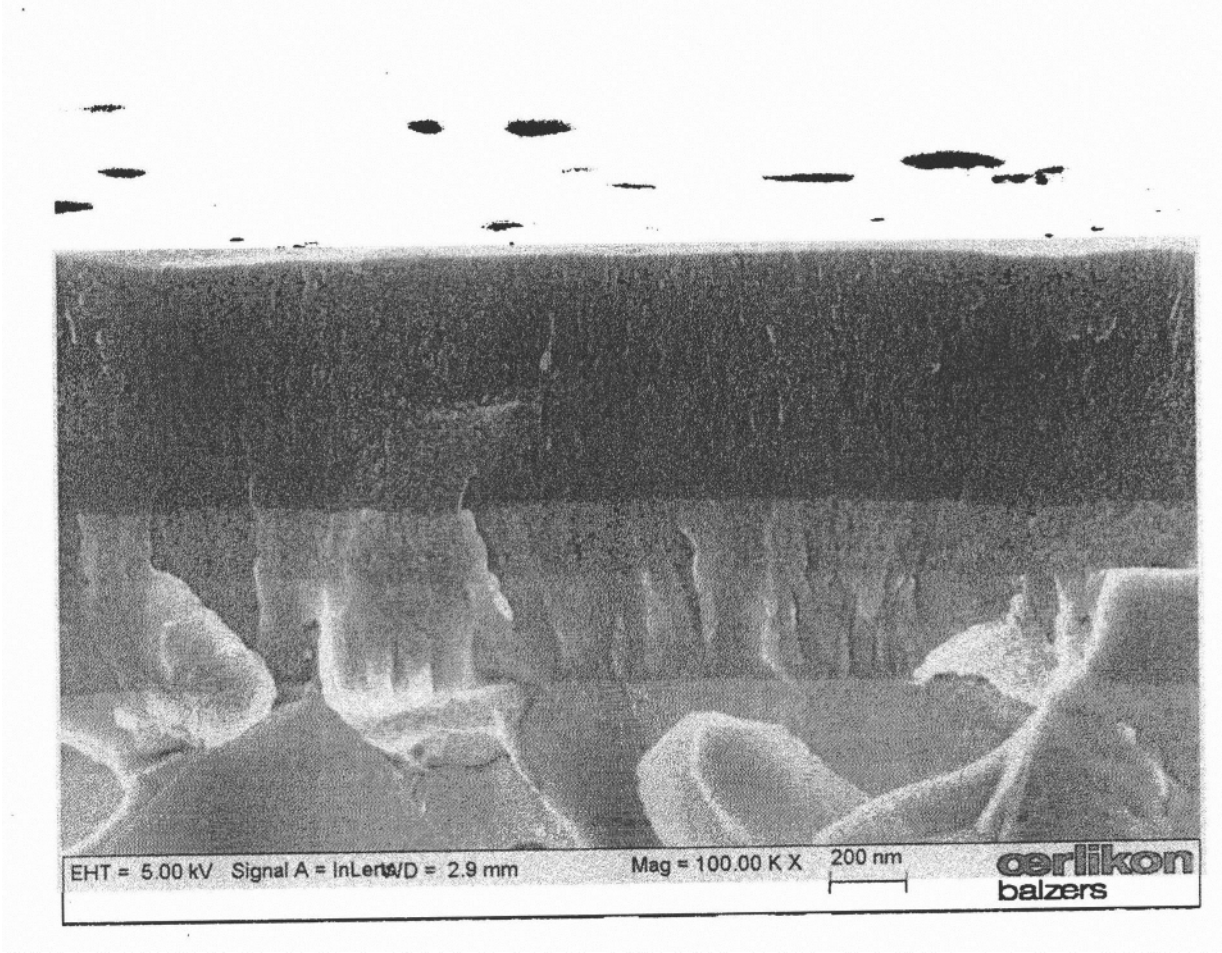

EHT = 5.00 kV Signal A = InLens WD = 2.9 mm
Mag = 100.00 K X
200 nm
oerlikon
balzers

图4

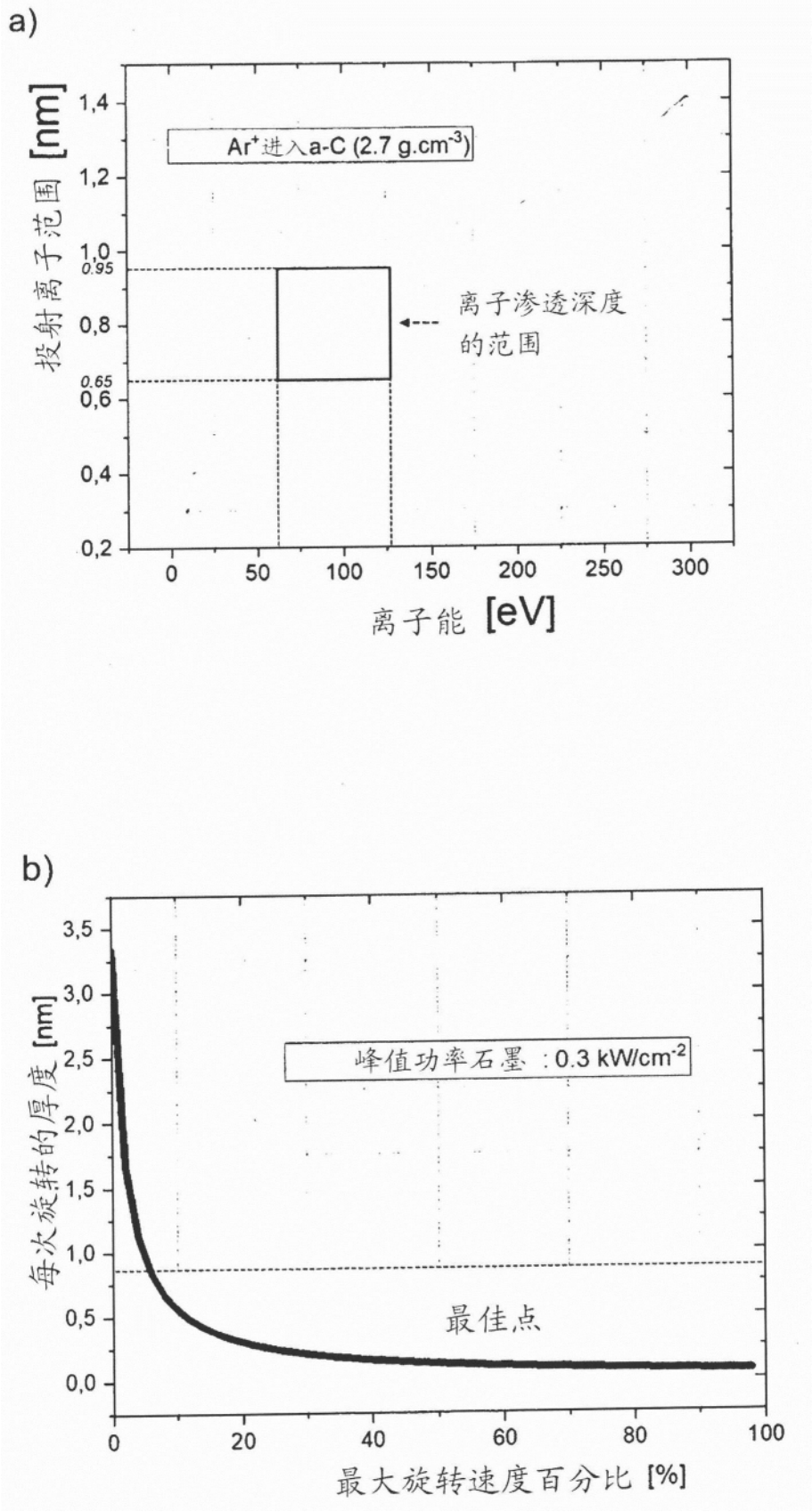

a)
投射离子范围 [nm]
Ar+进入a-C (2.7 g.cm-3)
离子渗透深度
的范围
离子能 [eV]
b)
每次旋转的厚度 [nm]
峰值功率石墨 : 0.3 kW/cm-2
最佳点
最大旋转速度百分比 [%]

图5

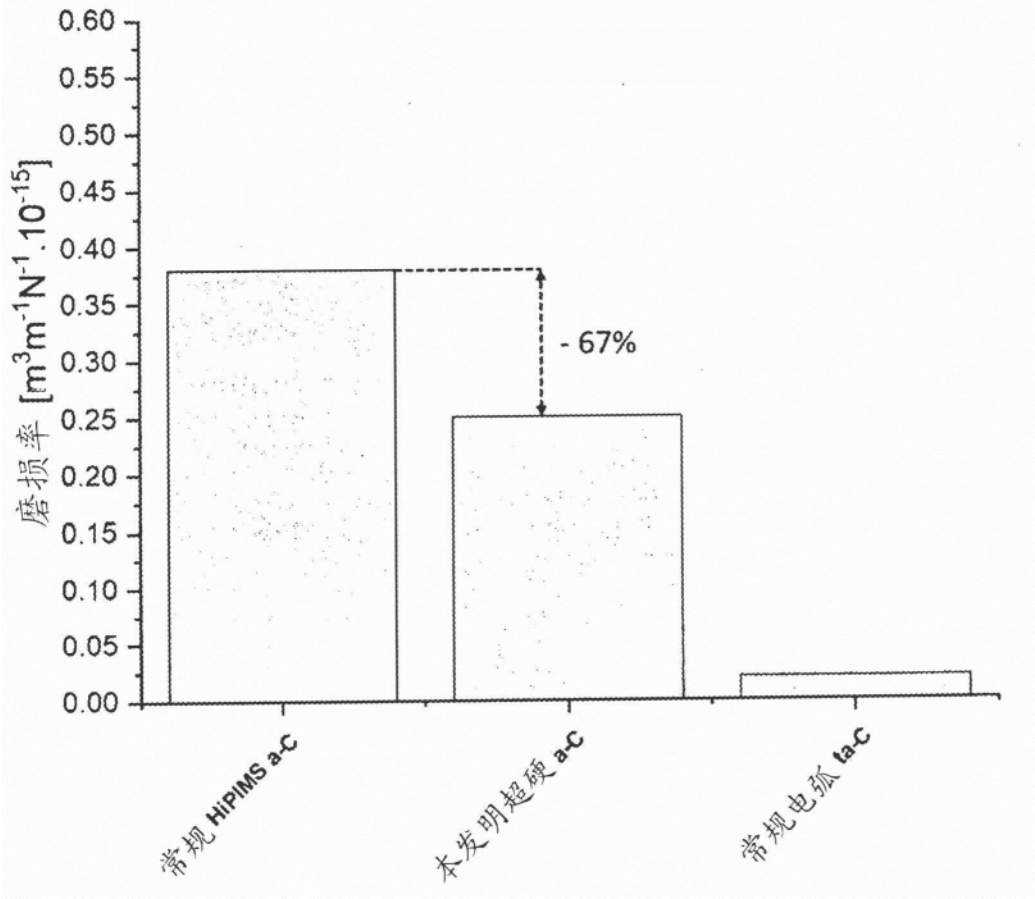

磨损率 [m3m-1N-1.10-15]
0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
- 67%
常规 HiPIMS a-C
本发明超硬 a-C
常规电弧 ta-C

图6

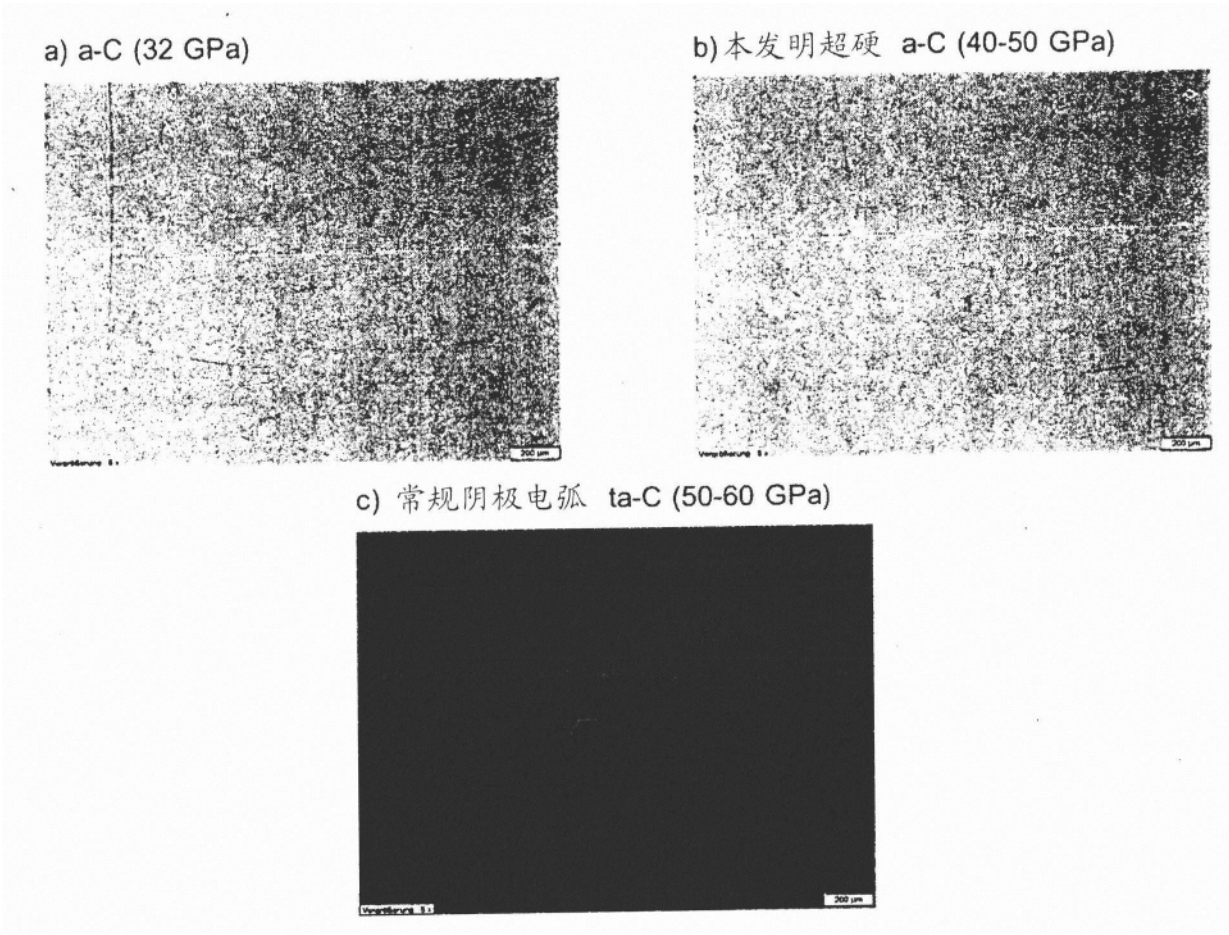



图7

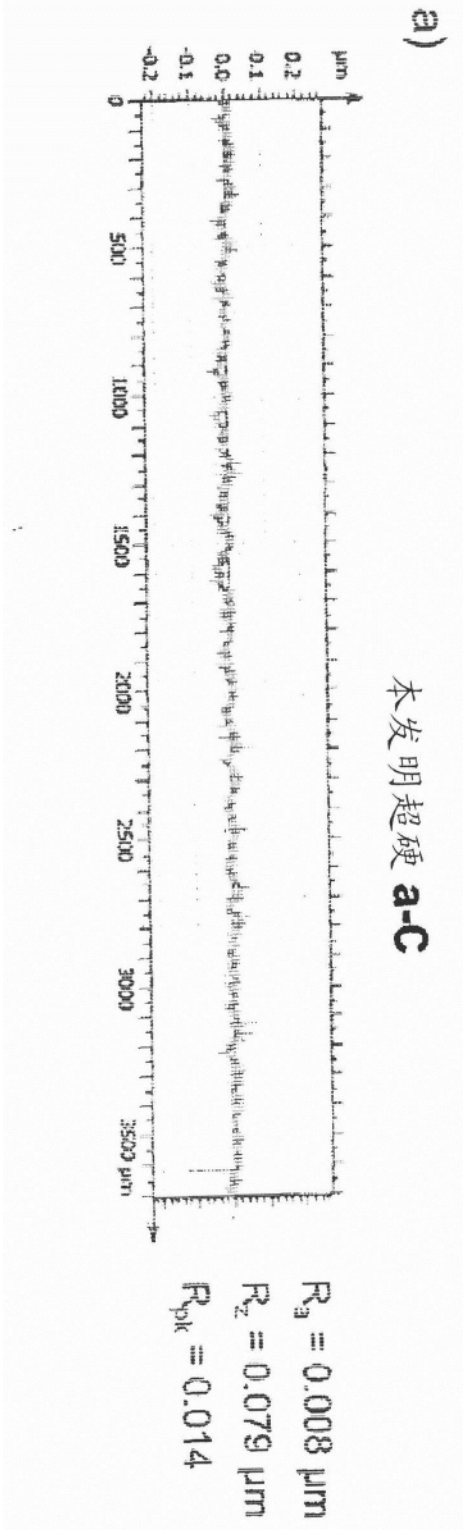

a)
本发明超硬 a-C
µm
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500 µm
$R_a$ = 0.008 µm
$R_z$ = 0.079 µm
$R_{pk}$ = 0.014

图8

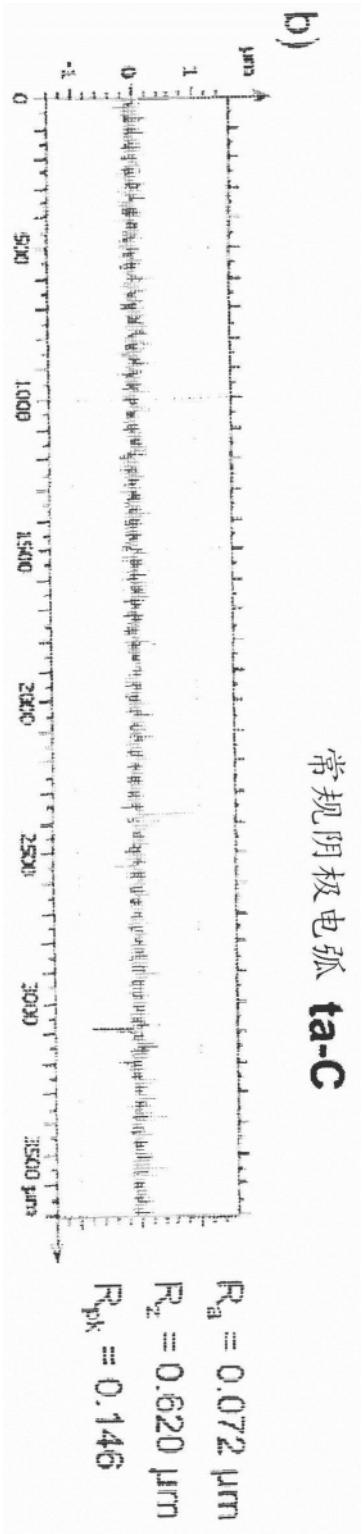



图8续

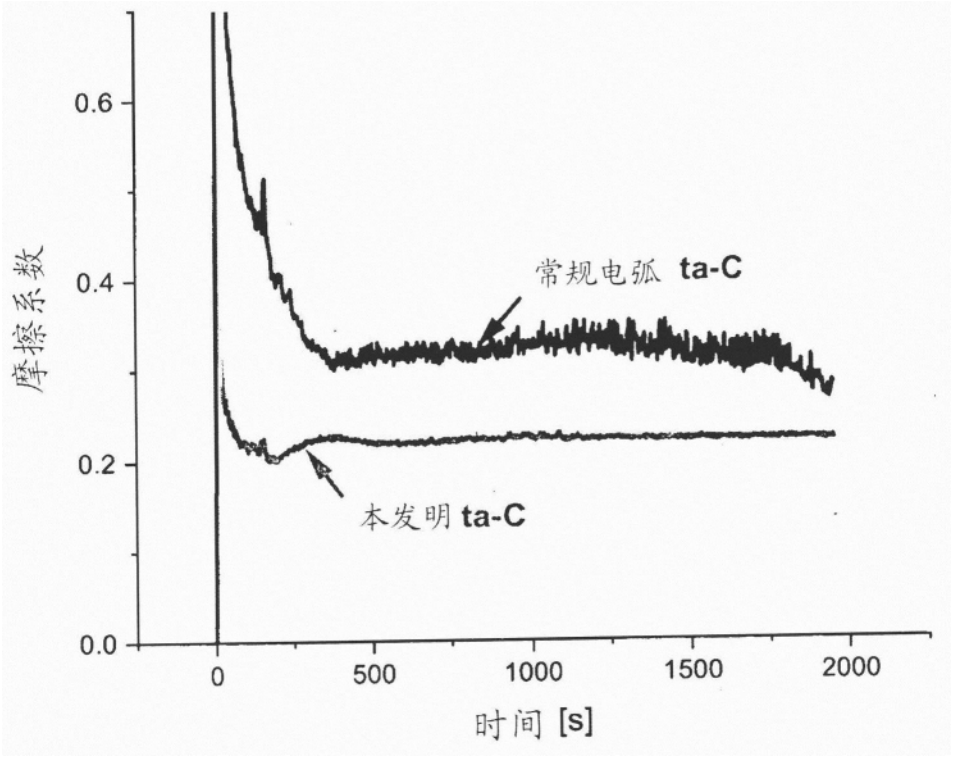



图9