

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C23C 14/06

C23C 16/30



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97180588.1

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1226445C

[22] 申请日 1997. 12. 10 [21] 申请号 97180588.1

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 13 [33] GB [31] 9625916.3

[86] 国际申请 PCT/GB1997/003406 1997. 12. 10

[87] 国际公布 WO1998/026106 英 1998. 6. 18

[85] 进入国家阶段日期 1999. 6. 11

[71] 专利权人 金科有限公司

地址 英国利物浦

[72] 发明人 V·比里多-科萨勒茨

审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

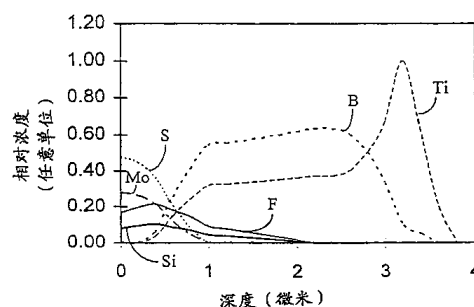
代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 8 页

[54] 发明名称 低摩擦镀层

[57] 摘要

公开了一种式为  $M_X Si_Y R_Z S_F W$  的金属硫化物镀层组合物, 其中: M 是选自于 Mo、Ti、W、Nb、Ta、Zr 和 Hf 中之一或多种金属; Si 是硅; R 是选自于 C、B、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Sm、Au、Cu、Zn、Sn、Pb、N、H 和 O 中之一或多种元素; S 是硫; F 是氟; X 为 0.2 - 1.5; Y 为 0.02 - 3; Z 为 0 - 4; W 为 0.01 - 6, 并且其中 X, Y, Z, V 和 W 均以原子比给出, 所述组合物具有良好的非粘附性、低的亲水性和高的稳定性。



1. 一种金属硫化物镀层组合物, 其特征在于所述组合物还含有硅和氟, 所述组合物具有式  $M_xSi_yR_zS_zF_w$ , 其中:

M 是选自于 Mo、Ti、W、Nb、Ta、Zr 和 Hf 中之一种或多种金属;

Si 是硅;

R 是选自于 C、B、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Sm、Au、Cu、Zn、Sn、Pb、N、H 和 O 中之一种或多种元素;

S 是硫;

F 是氟;

X 为 0.2-1.5;

V 为 0.02-3;

Y 为 0-4;

Z 为 0.2-6; 以及

W 为 0.01-6, 并且其中, X、Y、Z、V 和 W 按原子比给出。

2. 如权利要求 1 所述的金属硫化物镀层组合物, 还含有选自于 C、B、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Sm、Au、Cu、Zn、Sn、Pb、N、H 和 O 中之一种或多种元素。

3. 一种采用真空离子或等离子技术在一沉积装置中将一低摩擦的金属硫化物镀层组合物沉积在基材上的方法, 其特征在于将硅和氟或它们的前体引入到所述沉积装置中, 所述组合物具有式  $M_xSi_yR_zS_zF_w$ , 其中:

M 是选自于 Mo、Ti、W、Nb、Ta、Zr 和 Hf 中之一种或多种金属;

Si 是硅;

R 是选自于 C、B、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Sm、Au、Cu、Zn、Sn、Pb、N、H 和 O 中之一种或多种元素;

S 是硫;

**F 是氟;**

**X 为 0.2-1.5;**

**V 为 0.02-3;**

**Y 为 0-4;**

**Z 为 0.2-6; 以及**

**W 为 0.01-6, 并且其中, X、Y、Z、V 和 W 按原子比给出。**

**4. 一种镀覆有如权利要求 1 或 2 所述的金属硫化物镀层组合物的产品。**

## 低摩擦镀层

### 技术领域

本发明涉及一种低摩擦镀层以及采用真空离子和等离子技术沉积低摩擦镀层的方法。所述镀层具有非粘附性、低亲水性和高稳定性。

### 背景技术

已知元素如 Mo 和 W 的二硫化物, 由于其独有的化学键合和结构, 它们具有低摩擦的性能。目前, 采用真空离子和等离子技术如磁控溅射 ( MS ), 等离子辅助化学气相沉积 ( PACVD ) 和离子束辅助沉积 ( IBAD ) 来沉积  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  镀层。  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  镀层已在摩擦学领域得到应用, 如作为固体润滑剂用于航空产品 [M.R.HILTON, P.D. FLEISCHAUER, Surface and Coating Technology, 68/69 (1994) 398; J.S. PRZYBYSZEWSKI, T.SPALVINS, Nasa TN D-5349, July 1969] 和其它工程领域如用于切割 [J. RECHBERGER, R. DUBACH, Surface and Coating Technology, 60(1993) 393]。

所述沉积方法总是存在重现性差的问题。已采用不同技术来改善镀层性能的重现性, 其中包括在所述结构中引入其它元素 [M.R.HILTON, Surface and Coating technology, 68/69(1994)407; B.S.STUPP, Thin Solid Films, 84(1981)257]。在某些场合, 其它元素的引入改善了镀层性能。

所述镀层系列固有的一般问题是它们的热和大气不稳定性。所述镀层与水蒸汽和氧反应, 使硫化物转变为摩擦学性能大不相同的氧化物。除这些问题之外, 镀层的最大可用厚度始终低于  $2\mu\text{m}$ 。更厚的镀层在工作压力条件下会发生严重开裂。

通过脉冲激光沉积将  $\text{CF}_x$  混入到钨和硫的混合物中, 可改善二硫化钨膜的摩擦学性能 [Surface and coatings Technology col 76-77, 1995 400-406]。

同样地, 将含 10 - 40 % 氟的氟化石墨加入到  $\text{MoS}_2$  的混合物中, 可改善其耐磨性[SU601306]。

然而, 仍然需要克服目前组合物限制的具有改善的性能的镀层。

#### 发明内容

本发明提供一种金属硫化物镀层组合物, 其特征在于所述组合物还含有硅和氟。

本发明的另一方面是提供一种采用真空离子或等离子技术在基材上沉积低摩擦金属硫化物镀层的方法, 其特征在于硅和氟或者它们的前体被引入到沉积装置中。

本发明的又一个方面是提供一种镀覆有本发明的金属硫化物镀层组合物的产品或者采用本发明的方法所获得的产品。

优选地, 采用真空离子或等离子技术例如 MS, PACVD、IBAD, 电子回旋共振 ( ECR ), 电弧蒸发 ( AE ), 电子束蒸发 ( EBE ), 激光烧蚀 ( LA ), 离子注入 ( II ), 或者这些技术的联合来进行镀层的沉积。

特别是, 所述镀层含有:

(a) 下述元素: Mo、W、Nb、Ta、Ti、Zr、Hf 中之一或多种

(b) 硫

(c) 氟

(d) 硅

以及, 任选地,

(e) 下述元素: C、B、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Sm、Au、Cu、Zn、Sn、Pb、N、H、O 中之一或多种。

在一个实施方案中, 本发明涉及一种膜的沉积, 该膜中, 至少一部分, 不管其尺寸大小如何, 包含一种以单相或多相形式存在的化学组合物, 该化学组合物具有如下表达式:



其中, M 代表如(a)中所述的一种或几种元素

S 代表硫元素

Si 代表硅元素

F 代表氟元素

以及, R 代表(e)中所述的一种或多种元素。

x, y, z, v 和 w 的取值范围为 (以原子比计):

$x=0.2-1.5$

$y=0.01-4$

$z=0.2-6$

$v=0.02-3$

$w=0.01-6$

本发明镀层的化学组成实例包括:

$\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{0.5}\text{S}_{2.0}\text{F}_{2.0}$   $\text{Mo}_{1.0}\text{B}_{0.05}\text{Si}_{0.5}\text{S}_{2.2}\text{F}_{2.0}$   $\text{W}_{0.8}\text{Si}_{1.0}\text{B}_{0.5}\text{S}_{2.0}\text{F}_{2.0}$

$\text{Mo}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}\text{Si}_{0.5}\text{S}_{2.2}\text{F}_{2.5}$   $\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{Ta}_{0.4}\text{B}_{0.6}\text{Si}_{0.5}\text{S}_{2.5}\text{F}_3$

$\text{W}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{C}_{1.0}\text{B}_{0.5}\text{Si}_{0.6}\text{S}_{2.0}\text{F}_{3.1}$

此外, 所述方法可以在气体和压力不同的真空条件下进行。在沉积过程中, 可以使用稀有气体 (He、Ar、Kr、Xe、Rn) 或反应性气体 (例如,  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ ) 或该两种气体的混合物。所述方法也可以在超高真空中, 在没有任何的或者非常有限的气体或蒸汽源帮助下实施。

(a)中所列的金属元素可以借助不同的手段加以引入, 例如热蒸发、电弧蒸发、电子束蒸发、激光烧蚀、磁控溅射、等离子辅助化学气相沉积, 离子束辅助沉积, 离子注入, 这些方法可以使用所述元素不同的源, 如纯金属靶 (如, Mo、W、Nb、Ta、Zr、Hf、Si), 合金 (如, Mo/W, Mo/Ti/Zr, Mo/Ti、Zr/Ti) 以及固态化合物 (如,  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{WC}-\text{Co}$ ,  $\text{WC}-\text{Ni}$ ), 液态化合物 (如  $\text{WF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ) 或气相化合物 (如,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ) 或者上述物质的任意组合。

硫可以借助与(a)中元素所述相同或不同的方法引入, 这些方法可以使用不同的源如纯硫 (例如,  $\text{S}_8$ )、金属硫化物 (例如,  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{MoWS}$ ) 或其它硫的化合物 (例如,  $\text{SF}_6$ ) 或者上述物质的任意组合。

氟可以采用不同的方法引入，所述方法可使用不同的前体如  $F_2$ 、 $SF_6$ 、 $C_2F_4$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $WF_6$ 、 $MoF_6$ 、 $Si_2F_6$ 、 $BF_3$ 、 $NF_3$ 、或者上述物质的任意组合。

硅的引入形式可以是纯元素或者是化合物如  $Si_2F_6$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiC$  或者是上述物质的任意组合。

(e)中所述元素可以采用与(a)、(b)、(c)和(d)类似的方法，通过适当的源（例如，C由C靶或 $C_2H_2$ 、 $C_2F_4$ 气提供，N由 $N_2$ 或 $NF_3$ 提供）或者它们的任意组合来进行引入。

本发明镀层中存在的所有元素可以以均匀或不均匀的方式混入所述镀层中。本发明所述镀层可以是整个沉积膜的部分或全部。镀层的组成从表面至镀层与基材的界面自始至终都可能是均匀的。所述镀层可以沉积在采用相同、类似或不同的方法沉积的其它层上和相同、相似或不同的化学组合物和/或结构上。从表面到界面所述镀层的组成可以变化。所述镀层可以部分或全部地是不同层的周期性重复。所述镀层也可以是由没有周期性重复的不同层构成。所述镀层也可以进行进一步的真空和非真空处理，这可能意味着所述镀层初始沉积的化学组成和/或结构会发生变化（例如，热处理、化学或电化学处理、辐照或烧蚀处理）。这些处理也可以作为总的沉积过程的一部分而被包括其中。

所述镀层的制备可以在一个或几个一字排列式沉积装置或者一个或几个隔离的沉积装置中进行。

所述沉积装置可以包含一个或多个镀覆设备和/或镀覆源。待镀覆的试样在沉积装置中可以静止不动或者是做动态运动。

本发明所述的镀层具有低的摩擦系数。

与以前所制备的标准的金属二硫化物镀层相比，本发明所述的镀层具有更低的亲水性。

与其它的二硫化物镀层相比，本发明所述镀层具有改善的良好的热和大气稳定性。

本发明所述镀层具有非粘附性。

本发明所述镀层具有良好的摩擦学性能。

本发明所述镀层在承受工作压力期间不会发生严重开裂，从而改善了实际，二硫化物镀层所受到的实际限制。

所有这些性能使得本发明所述镀层可以在下述场合中使用：

光和磁记录设备介质。

飞机和航天飞机轴承。

滚珠轴承、滚珠丝杆(ball screw)、齿轮、凸轮轴、阀门、燃料喷嘴、油和燃烧泵，气缸和活塞环，均作为在汽车和其它发动机工业中的应用实例。

切削和成形工具如钻头、端面铣刀、刀片、锯以及其它工具，所述工具用于加工铝、铝合金、铜和铜合金、插件、是金属（如金、银、钽、铌、铂、钨、铪和钼），钢、不锈钢、碳纤维、玻璃纤维、陶瓷、金属基复合材料，有机基复合材料，木材、纸板、塑料和聚合物（例如塑料填料）或者这类材料的组合诸如纸板与聚合物的组合（例如四角砖(tetrabrick)形填料）、铝与聚合物的组合（例如饮料罐）、钢与聚合物的组合（例如食物白铁罐）。

对前述各种材料的模锻、冲制及适应性操作。

模具组件如模具、喷射器、喷嘴和阀门的镀覆用于例如增加脱模性和磨损防护。

纺织和造纸工业中与导向、滑动、机加工、切削、模压、印制有关的操作，以改进工具和部件的质量和耐磨性。

借助实施例对本发明进行进一步描述，下面的附图仅仅作作为参考，其中：

图 1 示出的是制备本发明镀层的总体沉积装置。

图 2 为展示了制备本发明的镀层的一字排列式沉积装置的一个实例。

图 3 示出的是一根据本发明的 PACVD 沉积装置，其中试样是固定的。

图 4 示出的是一基于 MS 的沉积装置，其中试样在产生根据本发明的镀层沉积的磁控管前面旋转。



图 5 示出的是基于制备根据本发明的沉积镀层的 MS 和 ECR 源的沉积装置。

图 6 示出的是制备根据本发明的沉积镀层的离子注入 (II) 和 MS 的实例。

图 7 示出的是一根据本发明的分级镀层的组成实例; 以及

图 8 示出的是根据本发明的经过镀层后处理的多层镀层的实例 (镀层 + 金)。

参见图 1, 沉积装置包括真空室 1, 该真空室借助泵系统 2 来实现真空化。本发明中所涉及的不同元素可以采用相同的方式或装置引入或单独引入。一般地, 通过单个或多个装置 3 可以单独引入(a)中所述的元素或者与其它元素共同引入。硫可以通过单个或多个装置 4 单独引入或者与其它元素共同引入。氟可以由单个或多个装置 5 单独引入或者与其它元素共同引入。一般而言, 硅可以由单个或多个装置 6 单独引入或与其它元素共同引入。任何其它的任选元素都可以采用类似的方式引入。借助单个或多个装置 7 可以将一种或多种稀有气体单独引入或者与其它气体或蒸汽相共同引入。在本发明所述的系统中, 待镀覆的试样 8 一般位于试样支架 9 上。在本系统范围内, 通常存在一个或几个线、面和体积激发区 10。不同元素与所述线、面或体区反应, 从而在所述试样和其它部件的表面形成最终的镀层。激发区 10 可以是由不同的方法, 粒子加速器、温度加热器、辐照波或辉光放电过程所产生的等离子体。试样通常为单个或不同的激发源 11 所偏转, 以控制沉积膜的性能。

参见图 2, 该一字排列式系统中, 沿 12 至 13 的方向在试样支架 9 上运送试样 8。三个室 15, 1 和 16 包括其中。所述室均由门 14 真空隔离开来。每个室均由各自的泵系统 2 抽成真空。室 15 中, 在进行主要的沉积之前, 由三个镀覆装置 20 实施表面处理。该表面处理可以包括腐蚀和/或沉积一个或几个中间层。镀覆装置 20 一般由主体 18 和靶材 19 构成。最普通的镀覆装置 20 之一是磁控管, 其中 18 是磁控管本体, 19 是所谓的靶。惰性气体由 7 引入, 也可以通过 7 引入反应性气体。室 1 负责沉积本发明的镀层。所述图中包括有三个磁控管。所述磁控管包含磁

控管本体 21 和靶材 22。例如，所述靶材可以是  $\text{MoS}_2$ 。管路 4，5 和 6 可以通入气体如  $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$  和  $\text{Si}_2\text{F}_6$ 。管路 7 可以引入惰性气体如 Ar。室 16 作为一后沉积处理单元，其中辐照源 23 辐照试样 8，以使沉积镀层发生转变。

参见图 3，沉积室 1 利用泵系统 2 抽真空。试样 8 位于试样支架 9 上。试样支架 9 与高频电源 24 相连。在试样支架 9 与一接地 26 的阳极 25 间产生等离子放电。通过 3、4、5、6 和 7 将反应物引入沉积室中。

图 4 为包含三个磁控管 20 的沉积室 1 的顶视图。试样位于试样支架 9 上，该支架有两个旋转轴 27 和 28，以便通过在所有三个磁控管 20 前面旋转，使所述试样具有均匀的镀层。

图 5 表示的是包含一个磁控管 20 和一个电子回旋共振 (ECR) 装置 29 的室 1。高度离子化的物质产生包围着试样 8 的等离子体 10。试样位于支架 9 上，所述支架围绕 27 旋转，以使沉积的均匀性更高。

图 6 表示的是包含磁控管装置 20 和一离子注入 (II) 装置 30 的室 1。使用一适当的磁性装置 31 可以将经过选择的一组离子加速。膜的生长主要由磁控管 20 完成。等离子体 10 包围着试样 8，所述试样为围绕 27 旋转的支架 9 所支撑。II 装置将离子加速至足够高能量，以使离子能够进入到生长的膜中。通过这一能量的输入和新元素的引入来控制最终沉积膜的性能如组成和结构。

图 7 中的曲线是以任意单位(a.u.)表示的，根据本发明的分级镀层中不同元素的相对浓度。

图 8 表示的是一根据本发明的多层镀层的横截面。基材 32 首先被镀覆一中间层 33，该中间层可使多层镀层与基材间存在良好的粘附。所述多层镀层由层 34 和 35 交替构成。层 34 可以具有任何组成和结构。层 35 具有由本发明中所公开的  $\text{M}_x\text{Si}_y\text{R}_y\text{S}_z\text{F}_w$  确定的任何组成。最后一层 36 通过处理后形成，所述后处理可以使最终的镀层具有更好的美学效果，例如，形成一镀金层。

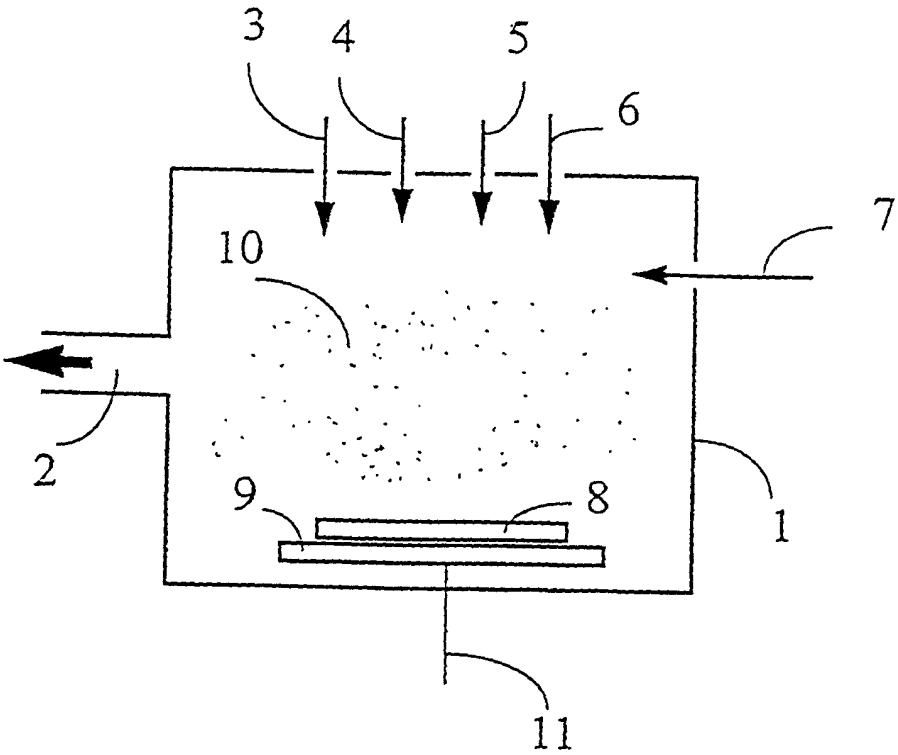


图 1

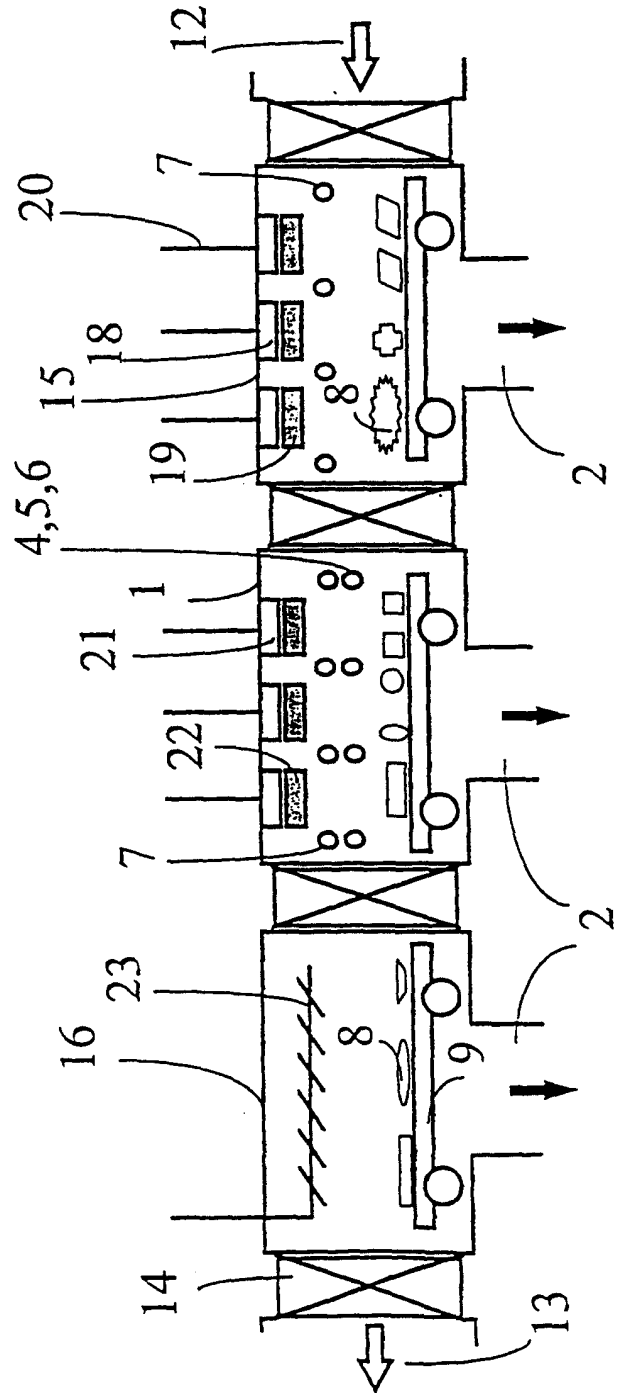


图 2

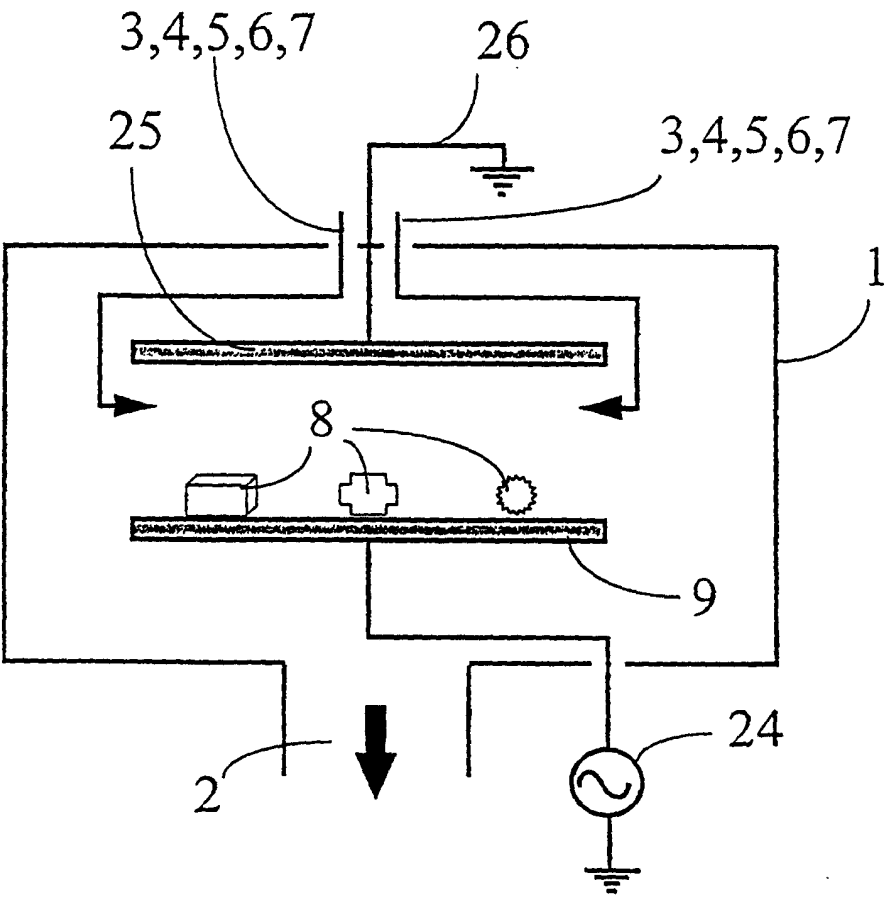


图 3

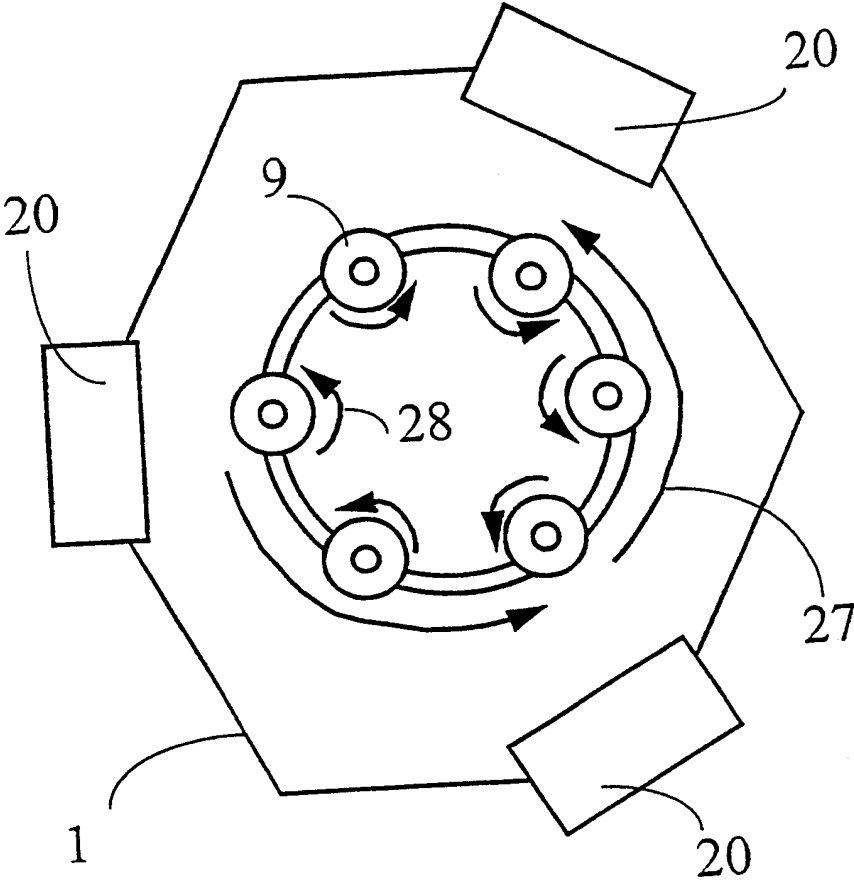


图 4

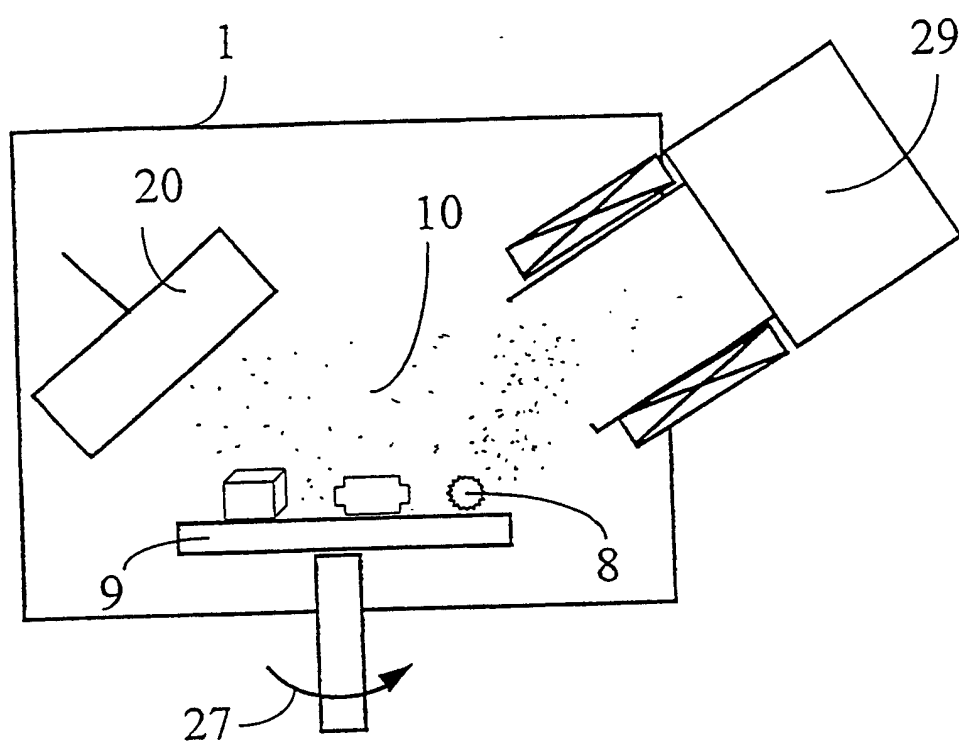


图 5

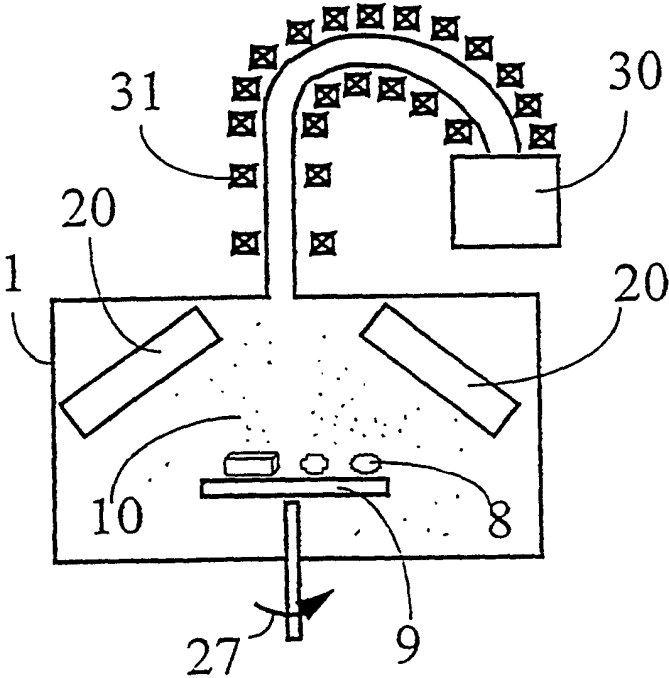


图 6



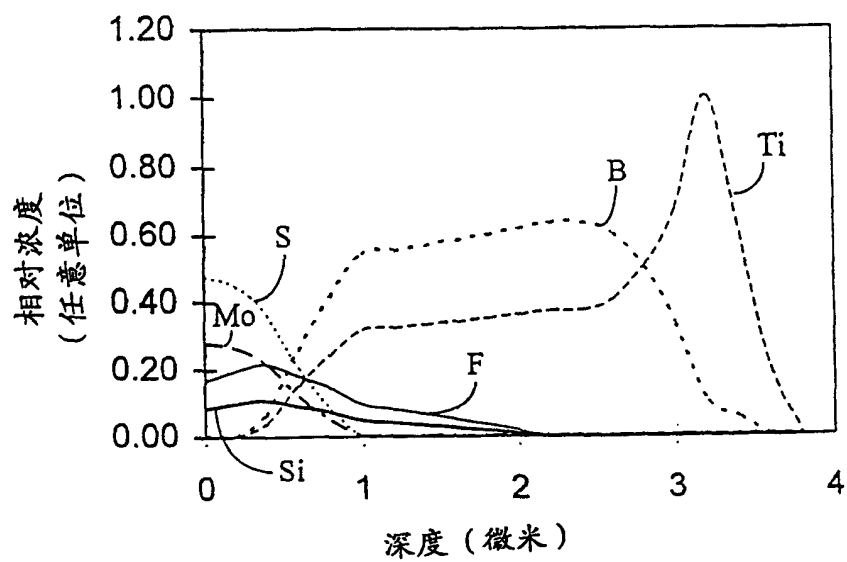


图 7

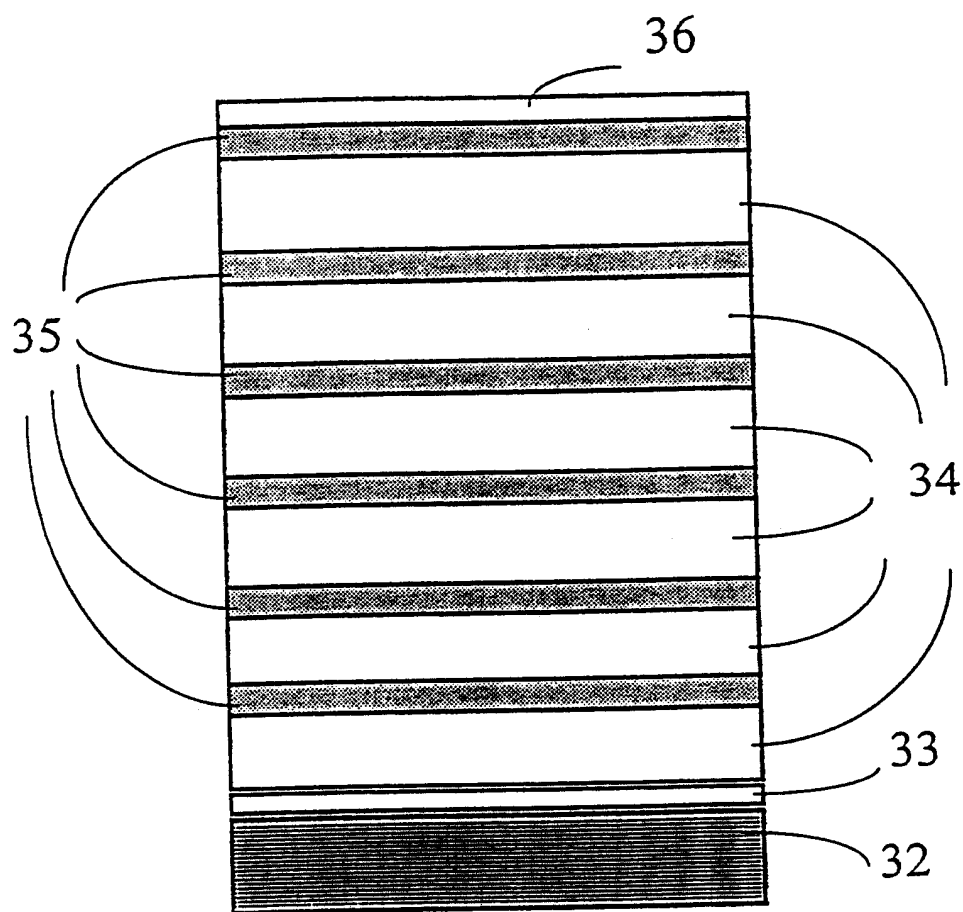


图 8