



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111485212 A

(43)申请公布日 2020.08.04

(21)申请号 202010497699.2

(22)申请日 2020.06.04

(71)申请人 兰州文理学院

地址 730000 甘肃省兰州市城关区北面滩
400号

(72)发明人 魏晓莉 高凯雄

(74)专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限
公司 62002

代理人 曹向东

(51) Int. Cl.

C23C 14/35(2006.01)

C23C 14/06(2006.01)

C23C 14/48(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层
薄膜制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,该方法是指:对处理后的基底部件采用高功率脉冲非平衡磁控溅射方法制备二硫化钼层,再利用高压等离子体浸没离子注入技术,将纯度大于99.99%的CH₄等离子体中注入到所述二硫化钼层上形成碳层,循环反复40~80个周期,且每层的厚度控制在10nm以下,即在所述基底部件上交替沉积形成亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。本发明工艺简单,所制备的10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜具有超低摩擦系数、超低磨损、高弹性回复、高结合力等优异的综合性能,可大幅度提高空间部件的质量及使用寿命。

1. 一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,其特征在于:对处理后的基底部件采用高功率脉冲非平衡磁控溅射方法制备二硫化钼层,再利用高压等离子体浸没离子注入技术,将纯度大于99.99%的CH₄等离子体中注入到所述二硫化钼层上形成碳层,循环反复40~80个周期,且每层的厚度控制在10nm以下,即在所述基底部件上交替沉积形成亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。

2. 如权利要求1所述的一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,其特征在于:所述处理后的基底部件是指将基底部件在清洗装置中用丙酮经超声波清洗10min后N₂干燥,然后装入真空腔中;将所述真空腔的真空气度抽至 1.0×10^{-3} Pa,利用纯度大于99.99%的Ar气体离子进行轰击清洗即得。

3. 如权利要求2所述的一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,其特征在于:所述基底部件材质是指单晶硅片;或者是指热处理回火温度大于150℃、表面光洁度Ra<0.6μm,表面无锈点和凹坑的不锈钢、轴承钢、模具钢、碳素钢、铸铁中的一种。

4. 如权利要求2所述的一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,其特征在于:所述轰击清洗的条件是指真空腔内气压为0.5~0.8Pa,离子源电流强度为3~5A,高压离子源电压为3000~5000V,轰击时间为15min。

5. 如权利要求1所述的一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,其特征在于:所述高功率脉冲非平衡磁控溅射方法制备二硫化钼层是指在纯度大于99.99%的Ar气条件下,先采用高功率脉冲磁控溅射电源对所述处理后的基底部件进行高能钼金属离子轰击,轰击过程中保持腔内气压为0.5~0.8Pa,轰击的高能钼金属离子源为纯度大于99.99%的钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为900~1200V,直流脉冲偏压为300~500V,轰击时间为10~20min;再采用高功率脉冲磁控溅射电源对所述处理后的基底部件进行高能二硫化钼轰击,轰击过程中保持腔内气压在0.5~0.8Pa,轰击的高能二硫化钼为纯度大于99.99%的二硫化钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为900~1200V,直流脉冲偏压为300~500V,轰击时间为0.5~1min。

6. 如权利要求1所述的一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,其特征在于:所述高压等离子体浸没离子注入技术的条件是指腔内气体压强为0.5~1Pa,高压电源电压为5000~8000V,轰击时间为0.5~1min。

一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种空间用固体润滑薄膜的制备,尤其涉及一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法。

背景技术

[0002] 空间技术关键运动部件在真空及辐照环境中的润滑失效已经成为制约空间技术装备寿命和可靠性的瓶颈。目前空间机械正朝着大型化、长时间运行的方向发展,对润滑材料的性能要求日益提高。传统的空间固体润滑材料摩擦系数较高(0.1左右),硬度低,易产生磨屑和磨损,对于一些高精度、高可靠性、无污染的空间运动部件,尚不能满足系统有效润滑的要求。近些年,世界航天强国都在致力于研制新型空间润滑材料,其中真空环境中的超低摩擦和长寿命是关键技术。因此,发展适用于真空环境的高可靠性、长寿命的润滑材料与技术,将对改善空间技术运动件的润滑状态、解决制约空间技术可靠性和寿命的瓶颈问题、发展长寿命在轨飞行器具有十分重要的意义。

[0003] 目前,二硫化钼薄膜和碳薄膜是国内外固体润滑领域的主要研究方向之一。二硫化钼薄膜具有较低的摩擦系数、较高的抗压强度和抗氧化性,适用于空间活动部件,但是二硫化钼薄膜承载差、硬度低、易磨损,在高速、高载作用下磨损率较大、寿命短,无法满足空间活动部件使用要求。碳薄膜在大气和真空下均表现出了低摩擦系数和耐磨损特性,但在真空原子氧等辐照条件下,碳薄膜容易气化失效。因此,对于二硫化钼薄膜来说,需提高其耐磨性;对于碳薄膜来说,需提高其耐辐照性能,进而满足空间活动部件的对固体润滑需求,实现空间活动部件长寿命的目的。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种工艺简单、所得产品性能优异的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法。

[0005] 为解决上述问题,本发明所述的一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,其特征在于:对处理后的基底部件采用高功率脉冲非平衡磁控溅射方法制备二硫化钼层,再利用高压等离子体浸没离子注入技术,将纯度大于99.99%的 CH_4 等离子体中注入到所述二硫化钼层上形成碳层,循环反复40~80个周期,且每层的厚度控制在10nm以下,即在所述基底部件上交替沉积形成亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。

[0006] 所述处理后的基底部件是指将基底部件在清洗装置中用丙酮经超声波清洗10min后 N_2 干燥,然后装入真空腔中;将所述真空腔的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa,利用纯度大于99.99%的Ar气体离子进行轰击清洗即得。

[0007] 所述基底部件材质是指单晶硅片;或者是指热处理回火温度大于 150°C 、表面光洁度 $\text{Ra} < 0.6\mu\text{m}$,表面无锈点和凹坑的不锈钢、轴承钢、模具钢、碳素钢、铸铁中的一种。

[0008] 所述轰击清洗的条件是指真空腔内气压为0.5~0.8Pa,离子源电流强度为3~5A,高压离子源电压为3000~5000V,轰击时间为15min。

[0009] 所述高功率脉冲非平衡磁控溅射方法制备二硫化钼层是指在纯度大于99.99%的Ar气条件下,先采用高功率脉冲磁控溅射电源对所述处理后的基底部件进行高能钼金属离子轰击,轰击过程中保持腔内气压为0.5~0.8Pa,轰击的高能钼金属离子源为纯度大于99.99%的钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为900~1200V,直流脉冲偏压为300~500V,轰击时间为10~20min;再采用高功率脉冲磁控溅射电源对所述处理后的基底部件进行高能二硫化钼轰击,轰击过程中保持腔内气压在0.5~0.8Pa,轰击的高能二硫化钼为纯度大于99.99%的二硫化钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为900~1200V,直流脉冲偏压为300~500V,轰击时间为0.5~1min。

[0010] 所述高压等离子体浸没离子注入技术的条件是指腔内气体压强为0.5~1Pa,高压电源电压为5000~8000V,轰击时间为0.5~1min。

[0011] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

1、本发明以亚10纳米仿生多层结构【即:仿生结构(贝壳珍珠层)的初级结构为较硬的文石层和较软的有机层的堆叠,而文石片又由类鹅卵石多边形纳米晶聚集而成,这就形成了复杂的仿生“砖泥”结构,显然这种仿生“砖泥”结构也提供了额外的增韧渠道。】的思路,来提高薄膜的综合性能。另外,对于多层结构来说,每层的厚度控制在10nm以下,会表现出更低的应力,有利于薄膜在苛刻环境下服役。因此,对于二硫化钼和碳薄膜来说,通过采用亚10纳米仿生结构可以实现软硬交替的有机堆叠(如图2所示),达到低应力、低摩擦、耐磨损、耐辐照的目的。

[0012] 2、本发明通过高功率脉冲非平衡磁控溅射与高压等离子体浸没离子注入结合的一体化技术,通过二硫化钼和碳反复交替沉积,来实现亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜的制备。同时,高功率脉冲非平衡磁控溅射与高压等离子体浸没离子注入结合的一体化技术可大面积低成本制备表面光洁致密、平滑细腻,性能优异的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。

[0013] 3、本发明采用高功率脉冲非平衡磁控溅射技术,可提高薄膜的均一性和一致性;采用高压脉冲离子源来提高镀膜区域的等离子体密度技术,提高了膜/基结合力;二硫化钼具有优异的润滑和抗空间辐照性能,碳膜具有很高的强度耐磨性和高承载性,采用高压等离子体浸没离子注入亚10nm多层形成高承载的低摩擦薄膜,克服二硫化钼薄膜承载和耐磨差以及碳薄膜不耐辐照的缺点,同时降低了内应力,有利于膜层在各类部件表面生长;所制备亚10纳米级仿生结构二硫化钼/碳多层薄膜具有低摩擦系数、低磨损等优异的综合性能,可大幅度提高空间活动部件使用寿命。

[0014] 4、本发明工艺简单,可实现亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜在空间各类活动部件上应用。

附图说明

[0015] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明。

[0016] 图1为本发明亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜在真空环境下摩擦系数测试的示意图。

[0017] 图2为本发明亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜断面结构的示意图。

具体实施方式

[0018] 一种亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜制备方法,该方法是指:对处理后的基底部件采用高功率脉冲非平衡磁控溅射方法制备二硫化钼层,再利用高压等离子体浸没离子注入技术,将纯度大于99.99%的CH₄等离子体中注入到二硫化钼层上形成碳层,循环反复40~80个周期,且每层的厚度控制在10nm以下,即在基底部件上交替沉积形成亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。

[0019] 其中:基底部件材质是指单晶硅片;或者是指热处理回火温度大于150℃、表面光洁度Ra<0.6μm,表面无锈点和凹坑的不锈钢、轴承钢、模具钢、碳素钢、铸铁中的一种。

[0020] 实施例1 将单晶硅片在清洗装置中用丙酮经超声波清洗10min后N₂干燥,然后装入真空腔中;先用机械泵将真空腔抽至800Pa,其次打开罗茨泵将真空腔抽至10Pa,再开分子泵和低温水汽泵将真空腔的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;通入100sccm的纯度大于99.99%的Ar气,气压为0.60Pa;打开高压离子源电源,将高压离子源电流调至4A;高压离子源电压为5000V,轰击时间为15min;去除待镀部件表面的氧化(钝化)层、污物和毛刺等,即得处理后的基底部件。

[0021] 通入80sccm的纯度大于99.99%的Ar气,先采用高功率脉冲磁控溅射电源对处理后的基底部件进行高能钼金属离子轰击,轰击过程中保持腔内气压为0.50Pa;打开金属钼靶高功率脉冲磁控溅射电源,轰击的高能钼金属离子源为纯度大于99.99%的钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为900V,直流脉冲偏压为300V,轰击时间为15min;再通入80sccm的纯度大于99.99%的Ar气,采用高功率脉冲磁控溅射电源对处理后的基底部件进行高能二硫化钼轰击,轰击过程中保持腔内气压在0.50Pa;打开二硫化钼靶高功率脉冲磁控溅射电源,轰击的高能二硫化钼为纯度大于99.99%的二硫化钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为1000V,直流脉冲偏压为300V,轰击时间为1min。

[0022] 通入100 sccm纯度大于99.99%的CH₄气体,气体压强为0.60Pa;此时进行等离子体浸没离子注入技术操作,将高压电源电压调为8000V,轰击时间为1min,最后关闭CH₄气体,使得CH₄等离子体中注入到二硫化钼层上形成碳层。循环反复60个周期至结束,且每层的厚度控制在10nm以下,即在基底部件上交替沉积形成亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。将沉积完成后的基底部件真空密封保存。

[0023] 与纯碳薄膜相比(内应力0.8GPa),本发明所得的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜内应力显著降低,仅为0.3GPa。

[0024] 采用空间真空环境摩擦实验装置对本发明所得的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜进行性能评价,摩擦条件采用球-盘旋转模式,转速为200r/min,法向载荷为2N,摩擦对偶为Φ3mm的钢球,测试环境为 1.0×10^{-5} Pa。测试结果如图1所示:单晶硅片上制备的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜摩擦系数稳定在0.01,磨损率低至 2.5×10^{-10} m³/Nm,显示出薄膜具有超低摩擦系数和高抗磨性能。

[0025] 采用空间环境原子氧辐照装置对本发明所得的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜进行性能评价,辐照时间2小时,并测试辐照前后薄膜的厚度、硬度、弹性恢复和弹性模量等变化。结果如表1所示:所制备的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜厚度几乎没有变化(约1微米),硬度从9.8GPa提高到10.5GPa,弹性恢复从80%提高到82%,弹性模量从98GPa变化到94GPa,显示出薄膜具有良好的抗原子氧性能。

[0026] 表1本发明所得的亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜真空原子氧辐照后的性能变化结果

	辐照前	辐照后
厚度	1.02 微米	1.01 微米
硬度	9.8GPa	10.5 GPa
弹性恢复	80%	82%
弹性模量	98GPa	96GPa

实施例2 将单晶硅片在清洗装置中用丙酮经超声波清洗10min后N₂干燥,然后装入真空腔中;先用机械泵将真空腔抽至800Pa,其次打开罗茨泵将真空腔抽至10Pa,再开分子泵和低温水汽泵将真空腔的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;通入100sccm的纯度大于99.99%的Ar气,气压为0.50Pa;打开高压离子源电源,将高压离子源电流调至3A;高压离子源电压为3000V,轰击时间为15min;去除待镀部件表面的氧化(钝化)层、污物和毛刺等,即得处理后的基底部件。

[0027] 通入80sccm的纯度大于99.99%的Ar气,先采用高功率脉冲磁控溅射电源对处理后的基底部件进行高能钼金属离子轰击,轰击过程中保持腔内气压为0.60Pa;打开金属钼靶高功率脉冲磁控溅射电源,轰击的高能钼金属离子源为纯度大于99.99%的钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为1000V,直流脉冲偏压为400V,轰击时间为20min;再通入80sccm的纯度大于99.99%的Ar气,采用高功率脉冲磁控溅射电源对处理后的基底部件进行高能二硫化钼轰击,轰击过程中保持腔内气压在0.60Pa;打开二硫化钼靶高功率脉冲磁控溅射电源,轰击的高能二硫化钼为纯度大于99.99%的二硫化钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为900V,直流脉冲偏压为400V,轰击时间为0.8min。

[0028] 通入100 sccm纯度大于99.99%的CH₄气体,气体压强为0.50Pa;此时进行等离子体浸没离子注入技术操作,将高压电源电压调为5000V,轰击时间为0.8min,最后关闭CH₄气体,使得CH₄等离子体中注入到二硫化钼层上形成碳层。循环反复80个周期至结束,且每层的厚度控制在10nm以下,即在基底部件上交替沉积形成亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。将沉积完成后的基底部件真空密封保存。

[0029] 实施例3 将单晶硅片在清洗装置中用丙酮经超声波清洗10min后N₂干燥,然后装入真空腔中;先用机械泵将真空腔抽至800Pa,其次打开罗茨泵将真空腔抽至10Pa,再开分子泵和低温水汽泵将真空腔的真空度抽至 1.0×10^{-3} Pa;通入100sccm的纯度大于99.99%的Ar气,气压为0.80Pa;打开高压离子源电源,将高压离子源电流调至5A;高压离子源电压为4000V,轰击时间为15min;去除待镀部件表面的氧化(钝化)层、污物和毛刺等,即得处理后的基底部件。

[0030] 通入80sccm的纯度大于99.99%的Ar气,先采用高功率脉冲磁控溅射电源对处理后的基底部件进行高能钼金属离子轰击,轰击过程中保持腔内气压为0.80Pa;打开金属钼靶高功率脉冲磁控溅射电源,轰击的高能钼金属离子源为纯度大于99.99%的钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为1200V,直流脉冲偏压为500V,轰击时间为10min;再通入80sccm的纯度大于99.99%的Ar气,采用高功率脉冲磁控溅射电源对处理后的基底部件进行高能二硫化钼轰击,轰击过程中保持腔内气压在0.80Pa;打开二硫化钼靶高功率脉冲磁控溅射电源,轰击的高能二硫化钼为纯度大于99.99%的二硫化钼靶,高功率脉冲磁控溅射电源电压为

1200V,直流脉冲偏压为500V,轰击时间为0.5min。

[0031] 通入100 sccm纯度大于99.99%的CH₄气体,气体压强为1.0Pa;此时进行等离子体浸没离子注入技术操作,将高压电源电压调为6000V,轰击时间为0.5min,最后关闭CH₄气体,使得CH₄等离子体中注入到二硫化钼层上形成碳层。循环反复40个周期至结束,且每层的厚度控制在10nm以下,即在基底部件上交替沉积形成亚10纳米级仿生结构二硫化钼-碳多层薄膜。将沉积完成后的基底部件真空密封保存。

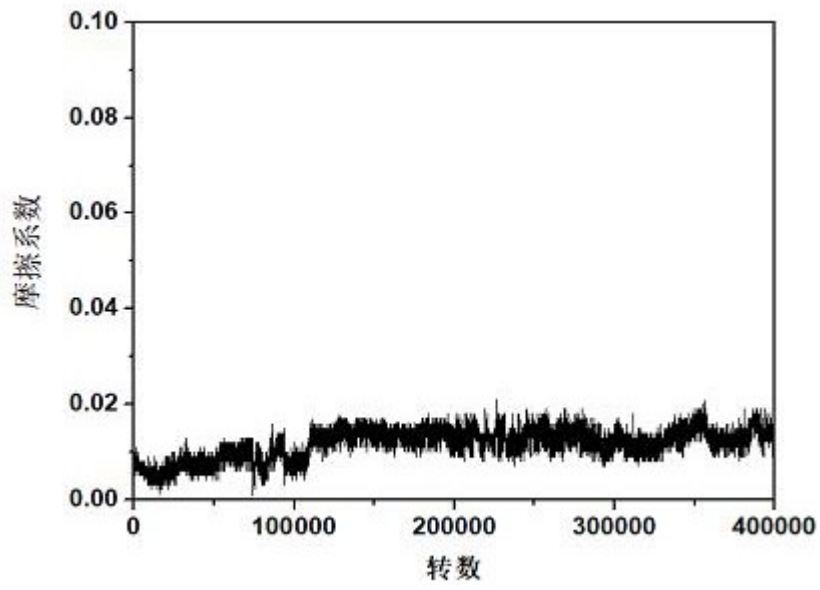


图1

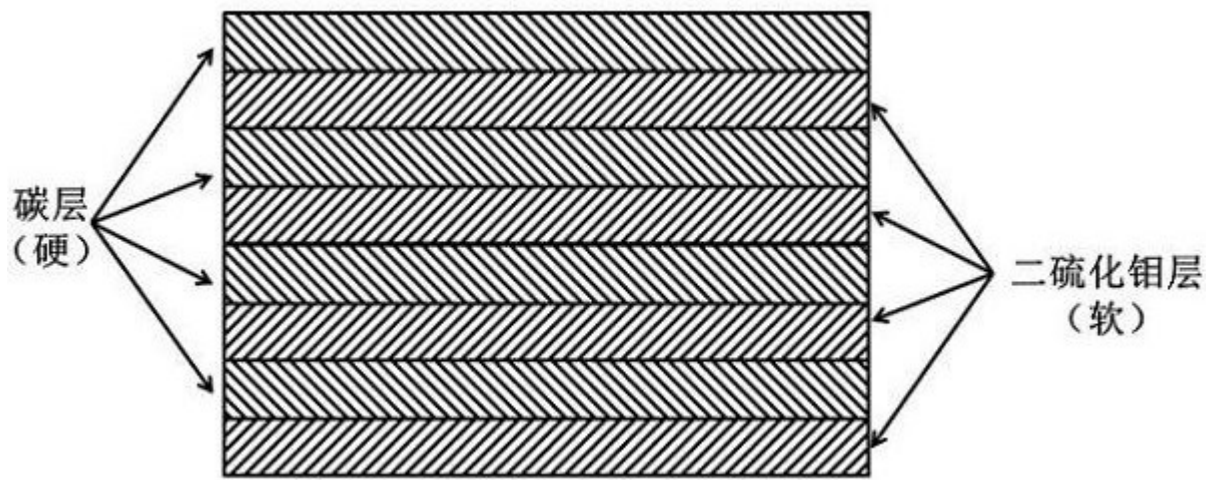


图2