

# 沉积时间对聚醚醚酮表面类金刚石薄膜的结构和性能的影响

崔丽<sup>1</sup> 孙丽丽<sup>1</sup> 郭鹏<sup>1</sup> 马鑫<sup>1,3</sup> 王舒远<sup>1,2</sup> 汪爱英<sup>1,2</sup>

1 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室 宁波 315201

2 中国科学院大学 材料与光电研究中心 北京 100049

3 西安交通大学 机械制造系统工程国家重点实验室 西安 710049

**摘要** 采用直流磁控溅射技术在聚醚醚酮(PEEK)表面制备不同厚度的类金刚石(DLC)薄膜,研究了沉积时间对其表/界面结构、组分、疏水、力学和光透过性能的影响。结果表明,在平均沉积速率为5.71 nm/min的条件下,随着沉积时间的延长DLC薄膜的厚度线性增大、碳原子的致密性提高、界面互锁结构增强,而界面结合强度逐渐降低。沉积时间 $\leq 15$  min时,基体结构的影响使拟合计算出的 $I_D/I_G$ 值为0.23~0.25和 $sp^2/sp^3$ 比值较小(0.58~0.74);沉积时间 $> 15$  min时基体的影响较小, $I_D/I_G$ 值突增大至0.81, $sp^2/sp^3$ 值也比较大(0.96~1.12)。沉积时间的延长使PEEK基体的温度逐渐升高,使膜内的 $sp^2/sp^3$ 值逐渐增大。薄膜表面的氧含量先降低然后趋于平缓,部分C=O转化为C-O。随着沉积时间的延长,PEEK/DLC复合薄膜的硬度、弹性模量及防紫外线和阻隔红外线性能都逐渐提高,其表面粗糙度和疏水性的变化趋势是先提高后降低。沉积时间为32 min的薄膜,其表面粗糙度和水接触角达到最大值,分别为495 nm和108.29°。

**关键词** 材料表面与界面,聚醚醚酮,类金刚石薄膜,表面改性,沉积时间,界面结合

中图分类号 O484

文章编号 1005-3093(2022)11-0801-10

## Effect of Deposition Time on Structure and Performance of Diamond-like Carbon Films on PEEK

CUI Li<sup>1</sup>, SUN Lili<sup>1</sup>, GUO Peng<sup>1</sup>, MA Xin<sup>1,3</sup>, WANG Shuyuan<sup>1,2</sup>, WANG Aiying<sup>1,2</sup>

1 Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

2 Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3 State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Correspondent: WANG Aiying, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

Supported by K C Wong Education Foundation Lujiaxi International Team Project (No. GJTD-2019-13), Natural Science Foundation of Zhejiang Province (No. LQ20E020004), Science and Technology 2025 Innovation Project of Ningbo (Nos. 2020Z023 & 2018B10012)

Manuscript received 2021-05-19, in revised form 2021-07-19

**ABSTRACT** Diamond-like carbon (DLC) films with different thickness (11.26~230.93 nm) were pre-

**资助项目** 王宽诚率先人才计划卢嘉锡国际团队项目(GJTD-2019-13),浙江省自然科学基金(LQ20E020004),宁波市科技创新2025重大专项(2020Z023,2018B10012)

**收稿日期** 2021-05-19 **定稿日期** 2021-07-19

**作者简介** 崔丽,女,1989年生,硕士

**通讯作者** 汪爱英,研究员, aywang@nimte.ac.cn,研究方向为表面强化涂层材料与功能改性

**DOI** 10.11901/1005.3093.2021.315

pared on polyether ether ketone (PEEK) *via* direct current magnetron sputtering in the time ranging from 2 to 40 min. The effect of deposition time on the structure and composition of surface and interface, as well as the surface hydrophobic, the mechanical and optical transmittance properties of composite films PEEK/DLC were systematically studied. Results show that with the increase of deposition time the film thickness will be enhanced linearly with an average deposition rate of 5.71 nm/min. The density of C atoms and the interface interlocking structure gradually increase, while the interface adhesion decreases with time. By fitting peaks of Raman and XPS spectra, it is found that when the time  $\leq 15$  min, the  $I_D/I_G$  value by data fitting remains at 0.23~0.25 and the ratio of  $sp^2/sp^3$  is low (0.58~0.74) due to the influence of substrate. When the time  $> 15$  min, as the substrate effect becomes weak the  $I_D/I_G$  value has a great increase (to 0.81), and the  $sp^2/sp^3$  value turns to be high (0.96~1.12). Prolonging the time will lead to the rise of substrate temperature inducing the ascending of  $sp^2/sp^3$  ratio. While O content at the surface presents a low-flat trend and part of C=O bonds transformed into C-O bonds. The hardness, elastic modulus, the anti-ultraviolet and infrared barrier properties of PEEK/DLC composite films will rise over time, while the surface roughness and hydrophobicity both have a trend from high to low, reaching a maximum surface roughness and water contact angle of 495 nm and  $108.29^\circ$  at 32 min, respectively.

**KEY WORDS** surface and interface in the materials, polyether ether ketone, diamond-like carbon films, surface modification, deposition time, interface adhesion

聚醚醚酮(Polyether ether ketone, PEEK)是一种全芳香族半结晶的热塑性特种工程材料,其结构规整,尺寸稳定性好<sup>[1]</sup>。PEEK的机械强度、耐腐蚀性、阻燃性和耐蠕变较高,在航空航天、汽车工业、电子信息 and 食品加工等领域得到了广泛的应用<sup>[2]</sup>。但是,PEEK基材及其薄膜制品的力学性能和耐磨性不高。采用等离子体技术在PEEK表面沉积类金刚石(Diamond-like carbon, DLC)薄膜,可提高其力学和表面性能且使其具有新性能,如防紫外线和阻隔红外线。等离子体技术的工艺简单、无污染并可在低温下操作,只作用于基体表面而不影响基体内部结构和本征性能<sup>[3]</sup>。

DLC薄膜由金刚石相的 $sp^3$ 和石墨相的 $sp^2$ 杂化碳键组成,具有高硬度、良好耐磨性、化学惰性和光学特性等优异性能<sup>[4]</sup>。PEEK材料与DLC薄膜复合,可互补两者的性能优势并拓宽其应用领域。但是,DLC薄膜的内应力较高且其力学、热膨胀系数等物化性能与PEEK的差别较大。这使两者的界面结合力较弱、协同形变能力差,使薄膜易剥落、抗弯压疲劳能力差<sup>[5,6]</sup>。DLC薄膜的厚度、界面结构和化学键态,是影响两者粘结强度的关键因素。改变沉积时间,可调控薄膜的厚度和界面状态<sup>[7]</sup>。同时,柔性基材改性后的表面结构和性能,也随等离子体刻蚀或DLC薄膜的沉积时间而变化<sup>[8,9]</sup>。本文采用直流磁控溅射技术,以石墨为阴极靶材,改变沉积时间在PEEK表面制备不同厚度的DLC薄膜,研究沉积时间对PEEK/DLC复合材料的表/界面结构、组分,以及疏水、力学和光透过性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 DLC薄膜的制备

使用直流磁控溅射(Direct current magnetron sputtering, DCMS)设备在PEEK表面沉积DLC薄膜。以99.999%石墨为阴极靶材,使用高纯Ar为工作气体,基体为PEEK(厚度0.1 mm)。沉积薄膜前,先使用乙醇对PEEK基体超声清洗15 min,其表面风干后置于腔内旋转基架上并关闭腔室。在实验过程中,使用 $20^\circ\text{C}$ 的循环冷却水使腔体降温。将腔体真空抽至 $2.7 \times 10^{-3}$  Pa,设置基体偏压为-450 V(350 kHz, 1.1  $\mu\text{s}$ ),工作气压为1.06 Pa,用 $\text{Ar}^+$ 刻蚀清洗PEEK基体表面20 min,腔体的温度为 $20\sim 29^\circ\text{C}$ 。沉积DLC薄膜时将基架转向正对靶材位置,设置靶材与基体距离为10 cm,基架自转速度为6 r/min。通入75 mL/min的Ar气体并打开磁控溅射电源,设置溅射电流为3.0 A(功率2.1 kW),基体脉冲偏压为-200 V(350 kHz, 1.1  $\mu\text{s}$ )。DLC薄膜沉积系统的示意图,如图1所示。在沉积过程中腔体的温度为 $29\sim 47^\circ\text{C}$ ,压力为0.30 Pa,沉积时间分别为2、8、15、20、32和40 min。

### 1.2 薄膜的表征

使用Hitachi S-4800型的场发射扫描电镜(SEM)和FEI Tecnai F20型的高分辨透射电镜(HRTEM)表征薄膜表面和横截面微观形貌。用聚焦离子束(FIB)方法制备HRTEM样品。用X切割法评估PEEK与DLC薄膜的界面结合强度:用刀片将样品表面的DLC薄膜切成X型,交叉线的角度为 $30^\circ\sim 45^\circ$ 。在10 N恒压条件下将3 M胶带(粘附力为47 N/100 mm)粘结在薄膜表面并在2 min后将胶带沿 $180^\circ$ 撕开,用

SEM 观察 X 切割区域处表面 DLC 薄膜的裂纹和剥离程度<sup>[10]</sup>。使用 Renishaw inVia Reflex 拉曼(Raman)谱仪表征薄膜碳原子键结构。使用 Axis Ultradld 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测薄膜表面化学成分和元素结合状态。使用 Dimension 3100V 型扫描探针显微镜中的原子力显微镜(AFM)模块测试薄膜表面的粗糙度。用 OCA 20 接触角测量仪测试薄膜表面疏水性。用 MTS-G200 型的纳米压痕仪测试 PEEK/DLC 复合薄膜硬度和弹性模量。用 Lambda 950 型紫外/可见/近红外分光光度计测试 PEEK/DLC 复合薄膜的光透过率。

## 2 结果和讨论

### 2.1 DLC 薄膜表/界面形貌

图 2 给出了沉积时间不同的 PEEK/DLC 复合薄

膜表面的 SEM 照片。可以看出,沉积 2 min 的薄膜表面呈现出稀疏的小圆柱条状堆积状态(图 2b)。沉积时间增加至 40 min,薄膜表面出现团簇状结构,且这种结构呈现增大和致密化趋势。这种现象,可用 DLC 薄膜沉积过程中的“亚表面注入模型”解释,即入射碳粒子有足够的能量穿透生长薄膜外层,沉积时间的增加使更多的碳粒子轰击薄膜表面,从而引起局部致密化<sup>[11,12]</sup>。

图 3 给出了不同沉积时间 PEEK/DLC 复合薄膜横截面的 HRTEM 照片。图 3g 给出了沉积 DLC 薄膜的 HRTEM 放大图,沉积时间为 2~40 min 的 DLC 薄膜均有与此相同的结构。从选区电子衍射图可见,沉积的薄膜具有典型的非晶结构。沉积时间为 2~20 min 的 DLC 薄膜较薄,PEEK 基体的影响和碳粒子刻蚀较为明显,使复合薄膜表面的弯曲度较大。

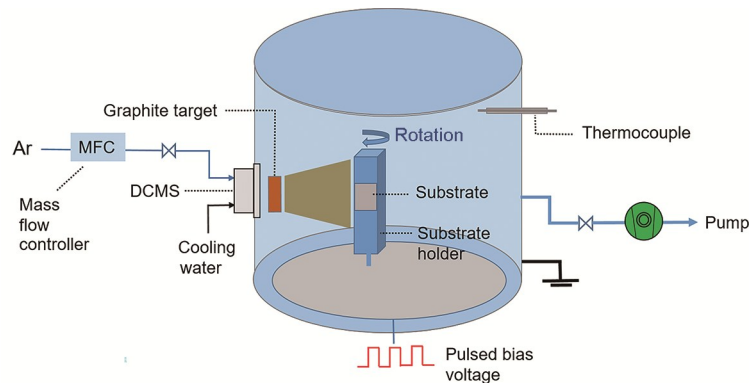


图 1 DLC 薄膜沉积系统的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the deposition system for DLC films

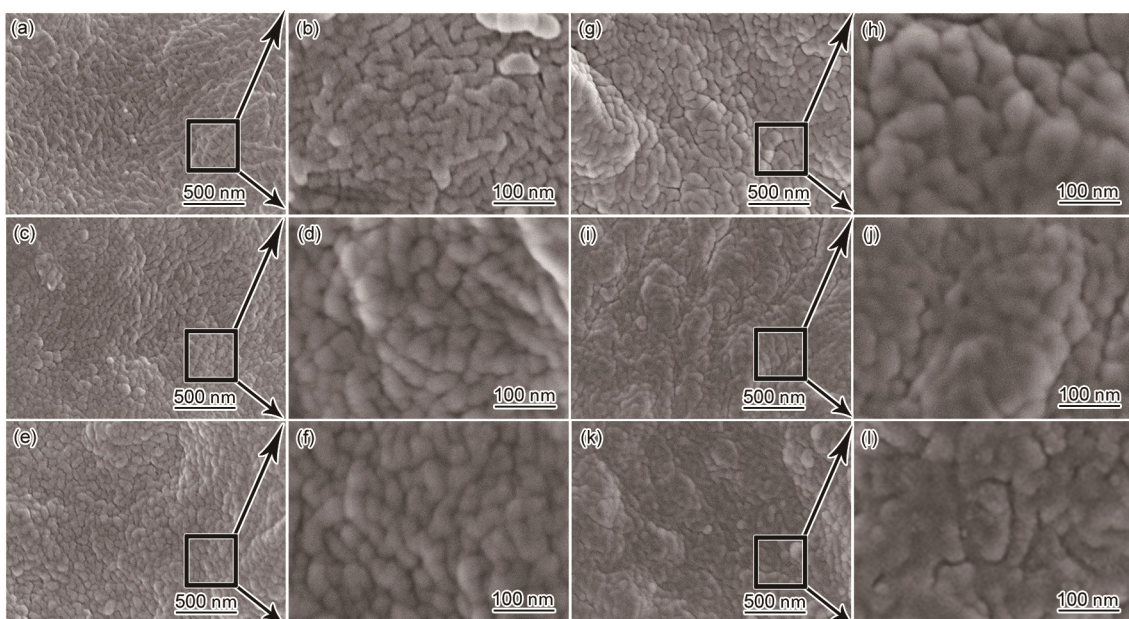


图 2 不同沉积时间 PEEK/DLC 复合薄膜表面的 SEM 照片

Fig.2 Surface SEM images of PEEK/DLC composite films with different time (a, b) 2 min, (c, d) 8 min, (e, f) 15 min, (g, h) 20 min, (i, j) 32 min, (k, l) 40 min

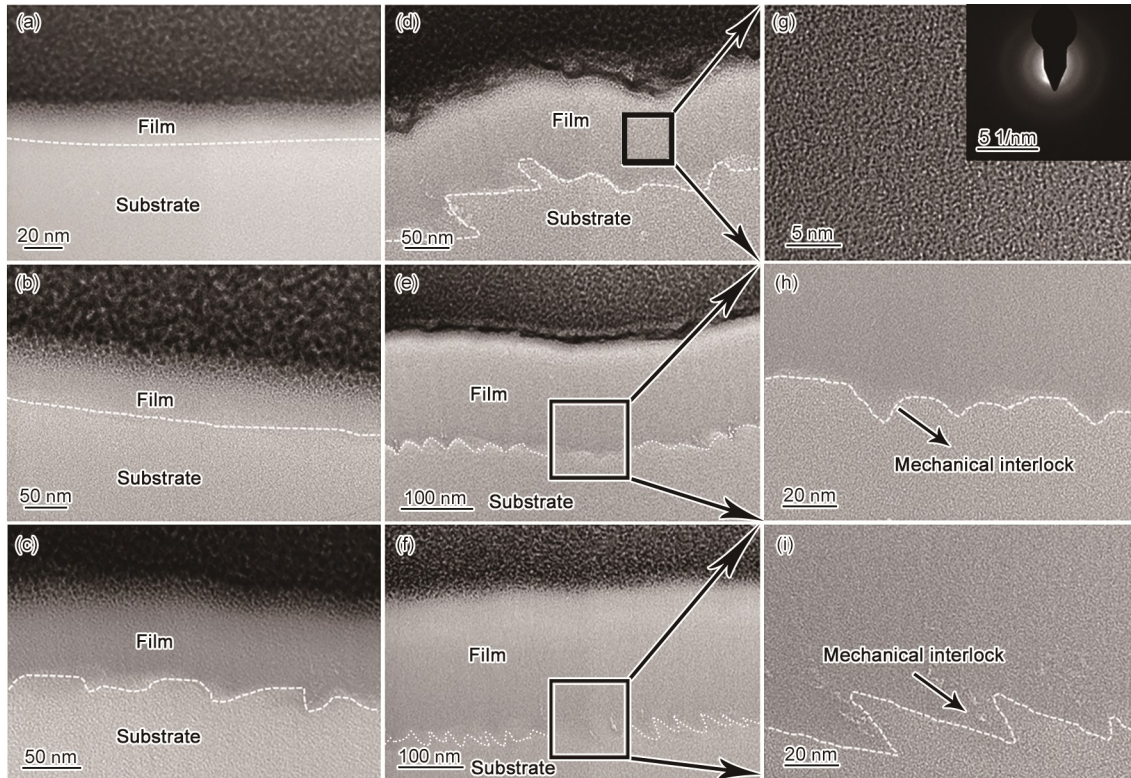


图3 不同沉积时间PEEK/DLC复合薄膜横截面的HRTEM照片

Fig.3 Cross-section HRTEM images of PEEK/DLC composite films with different time (a) 2 min, (b) 8 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 32 min, (f) 40 min, (g) enlarged image of DLC films, (h, i) interface structures of 32 and 40 min

碳粒子的刻蚀使 DLC 薄膜与 PEEK 界面逐渐形成了锯齿或凹凸状的机械咬合结构,增大了接触面积而使结合强度提高。沉积时间由 20 min 增至 40 min 时,由于 DLC 薄膜较厚,PEEK 基体的柔性影响和碳粒子刻蚀均减弱,使复合薄膜表面的弯曲度减少,但是界面处的咬合结构仍有一定程度的提高,有利于增大膜/基附着力<sup>[13]</sup>。这些结果表明,碳粒子对基体表面的刻蚀程度随沉积时间的延长而提高,而沉积出的 DLC 薄膜在碳粒子轰击过程中保护了基体<sup>[14]</sup>。

PEEK 基体与 DLC 薄膜物化性能的巨大差异,使沉积过程中表面出现变形。用表面轮廓仪测量的厚度值误差较大,因此参考文献[10]中的方法测量 HRTEM 图中 DLC 薄膜的横截面长度。薄膜厚度和平均沉积速率随时间的变化曲线,在图 4 中给出。可以看出,沉积时间由 2 min 增加到 40 min, DLC 薄膜的厚度由 11.26 nm 增大至 230.93 nm。平均沉积速率维持在 5.63~5.77 nm/min 范围内<sup>[15]</sup>,用线性拟合得到的平均沉积速率值为 5.71 nm/min。在 DLC 薄膜的沉积过程中,溅射粒子中的部分中性原子或分子沉积在 PEEK 基体上生成薄膜,溅射粒子中的离子则在负偏压作用下吸引到基体表面参与成膜。偏压的大小,影响离子到达基体的数量和能量<sup>[16]</sup>。另

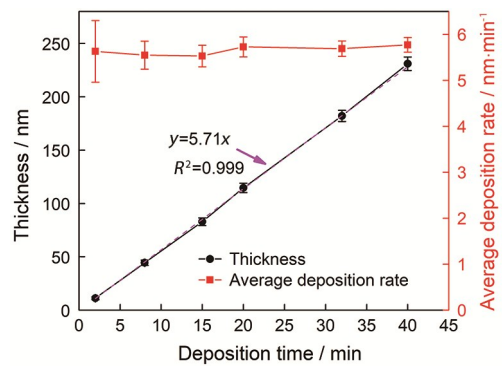


图4 PEEK 表面 DLC 薄膜的厚度和平均沉积速率与沉积时间的关系

Fig.4 Curves of the thickness and the average deposition rate of DLC films on PEEK over time

一方面,粒子对基体和已沉积薄膜的轰击,使薄膜中结合较弱的碳原子被反溅射离开薄膜表面。在沉积过程中这两方面的综合作用达到动态平衡,使 DLC 薄膜的沉积速率保持在 5.71 nm/min。

## 2.2 PEEK 基体与 DLC 薄膜的结合强度

用 X 切割法测试了不同沉积时间 PEEK/DLC 复合薄膜的粘结力,结果如图 5 所示。可以看出,沉积时间为 0~40 min, DLC 薄膜与 PEEK 间的粘结力较大。从 X 切割区域的 SEM 放大图,可对比不同沉积时间 DLC 薄膜与 PEEK 间的粘结力。对于柔性

PEEK/DLC 复合材料, X 切割引起的拉伸应力可通过垂直于拉伸方向的裂纹及 DLC 薄膜在基体表面的剥落释放。如果粘附力足够大, 裂纹的产生和张开是释放应力的唯一途径, 可观察到高密度裂纹; 如果粘附力较小, 除了裂纹, 裂纹的脱粘也会使应力释放<sup>[17]</sup>。因此, DLC 薄膜裂纹的尺寸越小或剥落越少, 表明附着力越大<sup>[18]</sup>。可以看出, 随着沉积时间的延长 DLC 薄膜的厚度逐渐增大, 使残余应力较大, 其剥落现象也逐渐明显, 附着力逐渐减小, X 切割区域处的裂纹均呈长条状。这些裂纹尺寸逐渐增大, 在 DLC 薄膜覆盖区域应力集中而形成小凸起。沉积 2 min 的 DLC 薄膜较薄, 其硬度和弹性模量与 PEEK 基体相差较小, 协同形变能力大, 粘附力较大。虽然使粘附力增大的界面互锁结构随时间逐渐加强(图 3), 但是 DLC 薄膜厚度的影响起主导作用, 使界面的结合强度随着沉积时间的延长而降低。

### 2.3 DLC 薄膜的 Raman 谱

DLC 薄膜的 Raman 光谱分为位于  $1580\text{ cm}^{-1}$  的 G(Graphite) 峰和  $1360\text{ cm}^{-1}$  的 D(Disorder) 峰, 其中 G 峰是石墨结构中 C-C 键的伸缩振动, 对应膜内层片  $\text{sp}^2$  团簇结构; D 峰对应六元碳环“呼吸”振动, 给出无序的细小石墨结构<sup>[19]</sup>。通过高斯拟合分峰, 根据 D 峰/G 峰积分强度比( $I_D/I_G$  值)可推断  $\text{sp}^2$  石墨团簇大小及  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  碳杂化键比的变化。薄膜中  $\text{sp}^2$  团簇尺寸和  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  值, 随着  $I_D/I_G$  值的升高而增大<sup>[20]</sup>。

为了消除基体的荧光影响并减少 Raman 测试

对样品的损伤, 选用  $325\text{ nm}$  紫外波长和  $0.5\text{ mW}$  激光能量 Raman 表征 PEEK/DLC 复合薄膜, 结果如图 6 所示。可以看出, 沉积时间由 2 min 增至 40 min 在  $1100\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  复合薄膜表面的特征峰(D 峰和 G 峰)均较明显。随着沉积时间的延长腔体的温度缓慢升高,  $I_D/I_G$  值逐渐增大。随着沉积时间由 2 min 延长至 15 min,  $I_D/I_G$  值由 0.23 缓慢增至 0.25,  $\text{sp}^3$  的含量较高。PEEK 高分子材料分子结构中含有苯环等碳键结构(图 6b), 使其在  $1000\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  范围内存在碳碳伸缩、碳氢摇摆及其耦合振动, 在 Raman 谱图中出现显著的 D 峰和 G 峰<sup>[21]</sup>。沉积时间  $\leq 15\text{ min}$  的 DLC 薄膜较薄(膜厚  $\leq 82.94\text{ nm}$ ), Raman 表征时易检测到 PEEK 基体表面, 使拟合出的 G 峰面积值偏大,  $I_D/I_G$  值较小。而沉积时间  $> 15\text{ min}$ (20~40 min) 时沉积的 DLC 薄膜较厚, 基体影响较弱, 测得碳膜的本征 Raman 谱图, G 峰面积值大幅减小, 使得  $I_D/I_G$  值突增至 0.81, 并继续缓慢增至 0.84(图 6b),  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  值较大, 表明膜内的有序度提高。

### 2.4 DLC 薄膜表面的化学状态

为了分析薄膜表面化学键状态, 对样品进行了 XPS 表征, 结果如图 7 所示。由图 7a 可以看出, 纯 PEEK 和不同沉积时间的 PEEK/DLC 复合薄膜的 O 1s 谱图均可拟合分成两个峰:  $531.86\text{ eV}$ (C=O) 和  $533.44\text{ eV}$ (C-O)<sup>[22]</sup>。图 7c 给出了 PEEK/DLC 复合薄膜表面碳氧原子比(C/O)、C 和 O 元素及 C-O 键、C=O 键相对浓度随时间的变化规律。其中 C/O 比可通过 XPS 全谱分析 C 和 O 元素峰积分强度计算。沉积时

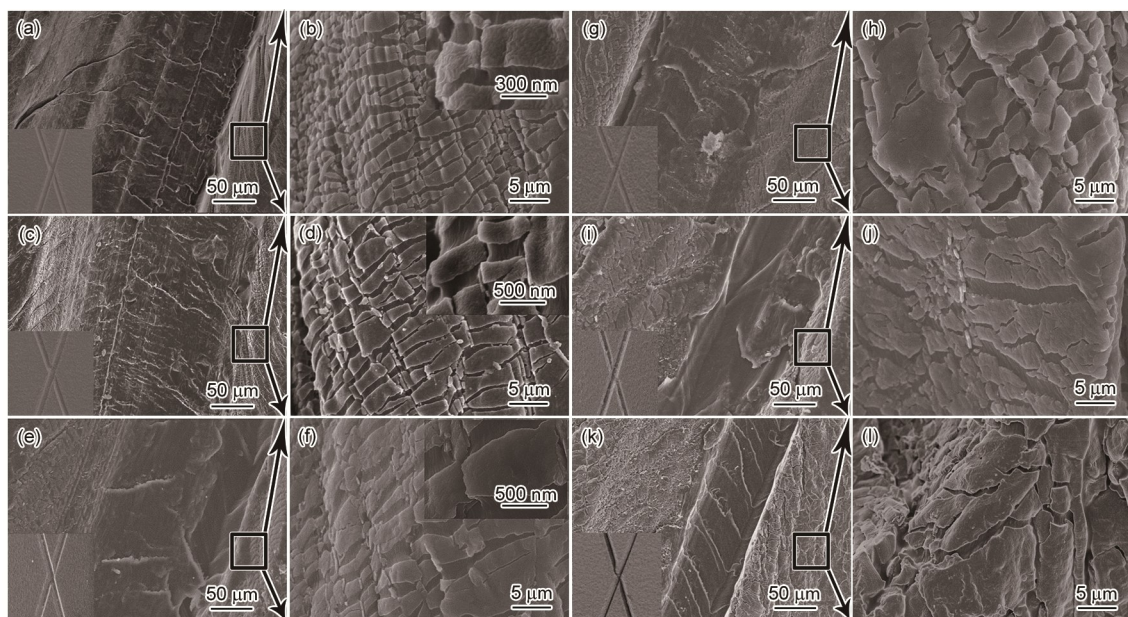


图 5 不同沉积时间 PEEK/DLC 复合薄膜的粘接力

Fig.5 SEM images of PEEK/DLC composite films with different time (a, b) 2 min, (c, d) 8 min, (e, f) 15 min, (g, h) 20 min, (i, j) 32 min, (k, l) 40 min

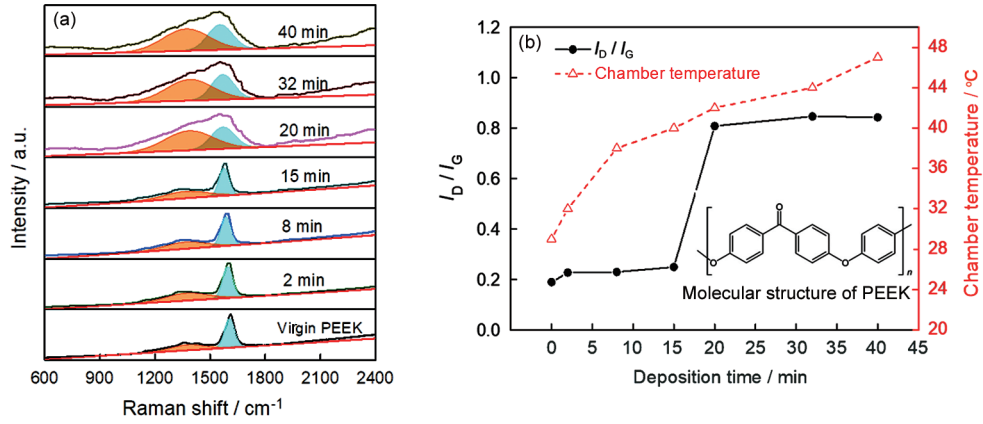


图6 不同沉积时间PEEK/DLC复合薄膜的Raman谱、 $I_D/I_G$ 值、腔体温度以及PEEK的分子结构式  
 Fig.6 Raman spectra (a),  $I_D/I_G$  ratio of PEEK/DLC composite films, chamber temperature with different time and the molecular structure of PEEK (b)

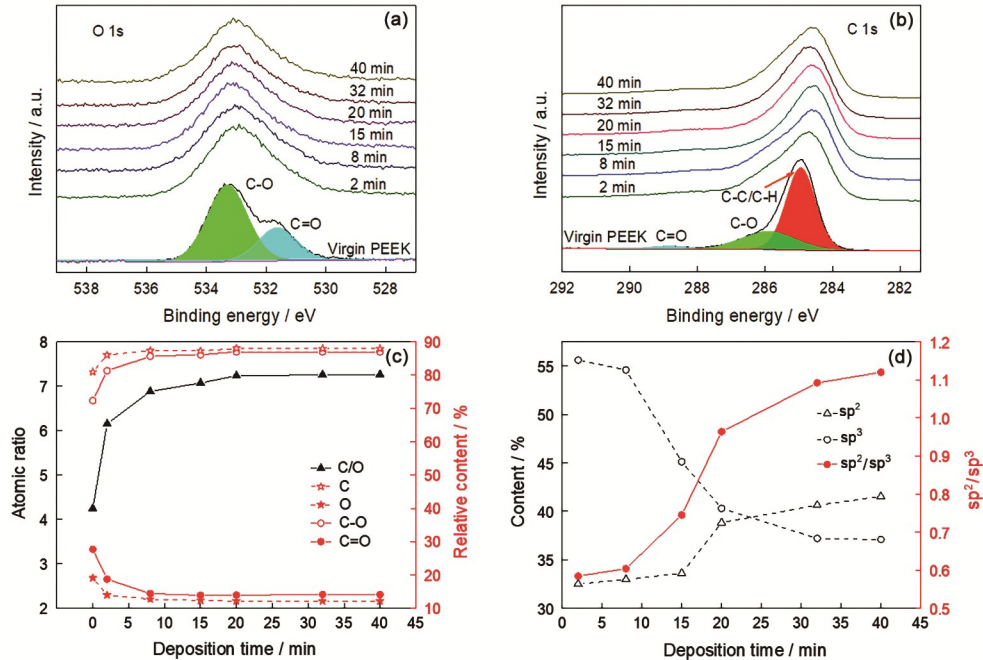


图7 不同沉积时间PEEK/DLC复合薄膜表面的O 1s谱图、C 1s谱图、C元素、O元素、C-O键和C=O键的相对浓度以及C/O比、 $sp^2$ 和 $sp^3$ 含量和 $sp^2/sp^3$ 值  
 Fig.7 O 1s (a) and C 1s spectra (b), the content of C element, O element, C-O bond and C=O bond, and the ratio of C/O (c), the content of  $sp^2$  and  $sp^3$ , the ratio of  $sp^2/sp^3$  (d) for the surface of PEEK/DLC composite films with different time analyzed

间延长至15 min的DLC薄膜,其中C的相对含量逐渐提高而O含量降低。沉积时间延长到20~40 min,薄膜中的C和O含量基本上不变。纯PEEK的C=O和C-O组分的相对浓度分别为31.21%和68.79%,比值约为0.45,与根据PEEK分子结构式中重复单元计算的理论值(0.5)相接近。不同沉积时间的PEEK/DLC,与纯PEEK表面O键含量差异较大。沉积2 min的薄膜,C=O键相对浓度降低至18.70%,而C-O键的相对浓度提高到81.30%。PEEK/DLC复合薄膜中C-O键相对浓度随沉积时间的延长先升高后趋于

平缓,而C=O键的相对浓度先降低后趋于平缓。其原因是,在沉积初期,PEEK表面入射碳粒子轰击时的高能量使PEEK表面部分碳化以及碳粒子的沉积,生成了更多的C-C键,部分C=O键转化为C-O键,结果是O元素和C=O键的含量逐渐降低。

如图7b所示,纯PEEK的C 1s谱可分解为:284.94 eV(C-C/C-H)、285.89 eV(C-O)和288.82 eV(C=O),含量分别为71.08%、23.90%、5.02%,与理论值(74.1%、20.7%、5.1%)吻合<sup>[22,23]</sup>。而PEEK/DLC的C 1s谱图可分解为:284.55 eV(C  $sp^2$  杂化键),285.34 eV

(C  $sp^3$  杂化键)和 288.18 eV(C=O), 其中  $sp^2$  碳键和  $sp^3$  碳键的比值可由两者峰面积比得出, 计算结果如图 7d 所示。结果表明, 随着沉积时间的延长  $sp^2$  含量逐渐提高,  $sp^2/sp^3$  值由 0.58 逐渐增大至 1.12 并趋于平缓。由于在沉积初期碳粒子注入过程中产生了压应力, 易形成  $sp^3$  键, 使  $sp^2/sp^3$  值较小。随着 DLC 薄膜厚度的增大碳粒子的注入将离子动能转化为热能, 使已沉积的 DLC 薄膜和 PEEK 基体的温度升高<sup>[24]</sup>。这一方面使 DLC 薄膜内部的压应力部分释放, 不利于  $sp^3$  键的形成; 另一方面使已形成的部分  $sp^3$  键又转变为  $sp^2$  键,  $sp^2$  团簇界域扩大, 部分 C=C 键向 C 原子环形式转化, 使薄膜的石墨化程度提高<sup>[25]</sup>。基体升温的影响超过了碳粒子注入对形成  $sp^3$  键的促进作用, 使薄膜中  $sp^3$  键的含量逐渐降低<sup>[26,27]</sup>。

## 2.5 DLC 薄膜表面的粗糙度和润湿性

由于 PEEK 基体较软, 碳粒子在沉积过程中对基体进行轰击刻蚀同时在基体表面沉积生成 DLC 薄膜。碳粒子刻蚀一方面导致 PEEK 基体表面产生一定破坏(氧化、碳化或分解), 另一方面因 DLC 薄膜与 PEEK 弹性模量相差较大使 PEEK 表面产生残余应力, 并通过产生凹陷或凸起方式释放, 进而形成纳米尺寸的褶皱图案<sup>[28]</sup>。

图 8 和图 9 分别给出了不同沉积时间 PEEK/DLC 复合薄膜表面粗糙度( $R_a$ )、水接触角随时间的变化以及表面三维高度图。可以看出, 纯 PEEK 表面有一定的粗糙度,  $R_a$  值约 217 nm。随着沉积时间的延长 PEEK/DLC 表面  $R_a$  和水接触角均呈先增大后减小的趋势。沉积时间为 32 min 时, 表面  $R_a$  和水接

触角均分别达到最大值 495 nm 和 108.29°。沉积时间由 2 min 增至 32 min, 一方面, 碳粒子的刻蚀使薄膜表面的褶皱结构增多(图 9); 另一方面, DLC 薄膜优先在凸起部位生长<sup>[29,30]</sup>, 使固-液接触时捕获大量空气, 有利于薄膜表面粗糙度和疏水性的提高<sup>[31,32]</sup>。另外, PEEK 表面 C-C 键的形成、O 含量的降低以及  $sp^2/sp^3$  值增大, 也使薄膜表面疏水性提高<sup>[33]</sup>。其原因是, 本征石墨表面悬挂键较少,  $sp^2$  含量高, 具有较低的表面自由能和更好的疏水性, 说明富  $sp^2$  表面与富  $sp^3$  表面相比有更大的接触角。而随着沉积时间延长到 40 min, 沉积的 DLC 薄膜增厚(278.89 nm)减弱了碳粒子对基体的刻蚀并对薄膜表面凹状结构进行了部分覆盖或填充, 产生的平滑作用使表面粗糙度略有降低, 水滴较易穿过空气间隙而使接触角减小<sup>[34,35]</sup>。

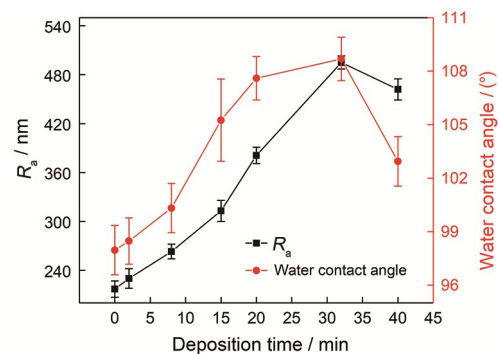


图 8 PEEK/DLC 复合薄膜表面的粗糙度( $R_a$ )和水接触角与沉积时间的关系

Fig.8 Curves of the surface roughness ( $R_a$ ) and water contact angles for PEEK/DLC composite films over time

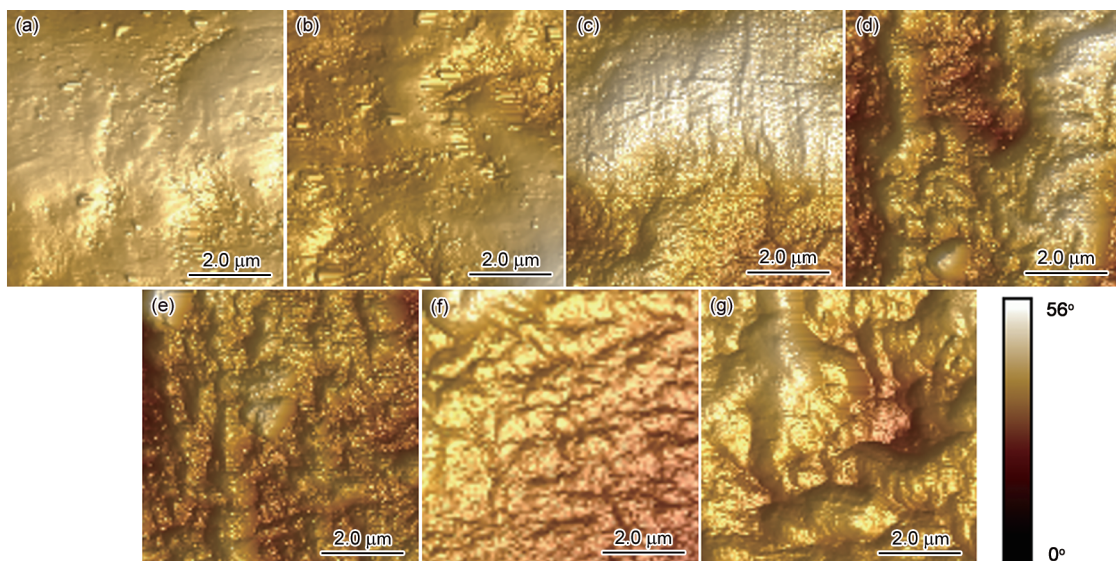


图 9 不同沉积时间 PEEK/DLC 表面的三维高度图

Fig.9 Surface three dimensional height images of PEEK/DLC at different time (a) virgin PEEK, (b) 2 min, (c) 8 min, (d) 15 min, (e) 20 min, (f) 32 min, (g) 40 min

## 2.6 PEEK/DLC 复合薄膜的力学和光透过性能

纳米压痕测试柔性 PEEK 基体时,压头的尖端与基体的接触属于粘弹性接触,压痕卸载发生的蠕变使杨氏硬度的测量值偏大<sup>[36,37]</sup>。因此,在测试过程中将压头在最大载荷下保持一段时间以避免 PEEK 粘弹性的影响<sup>[38]</sup>。因为 PEEK 基体的厚度只有 0.1 mm,与硬质基体(Si 片、不锈钢片)相比较软,且在沉积时间为 2~15 min 的 DLC 薄膜较薄,直接测试 PEEK 表面 DLC 薄膜的力学性能难以实现。因此,尝试测定整个 PEEK/DLC 复合薄膜的硬度(H)和弹性模量(E)<sup>[39]</sup>。采用深度(位移)控制模式下恒定应变速率加载压痕测量 PEEK 粘弹性材料,实验参数为:最大压入深度 100 nm,位移速度 5 nm/s,保载时间 10 s,应变速率 0.05 1/s,采集频率 45 Hz,卸载速率 0.002 mN/s。根据载荷、H 和 E 与深度的变化曲线得到的不同沉积时间样品的 H 和 E 值,如图 10 所示。可以看出,对于 PEEK/DLC 软硬复合薄膜,随着 DLC 薄膜硬质相厚度的增加复合薄膜的硬度和弹性模量均逐渐增大。在沉积初期,沉积时间为 2~15 min 的 DLC 薄膜较薄(11.26~82.94 nm),PEEK 基体对复合薄膜的力学性能影响起主导作用,DLC 薄膜硬质相的作用较弱,使复合薄膜的硬度和弹性模量的提高都不明显。沉积时间为 20~40 min 的 DLC 薄膜厚度为 114.55~230.93 nm,DLC 薄膜硬质相的影响增大,使复合薄膜的硬度和弹性模量明显提高。随着 DLC 薄膜厚度的增大,复合薄膜的硬度和弹性模量分别由 0.256 GPa 和 2.84 GPa 显著提升至 3.50 GPa(约 14 倍)和 21.80 GPa(约 7.7 倍)。

另外,对样品在紫外/可见/近红外范围(0~2500  $\text{cm}^{-1}$ )内的光透过率的表征结果如图 11 所示。可以看出,随着沉积时间的延长,PEEK/DLC 复合薄膜的紫外线和近红外线透过率都逐渐降低。沉

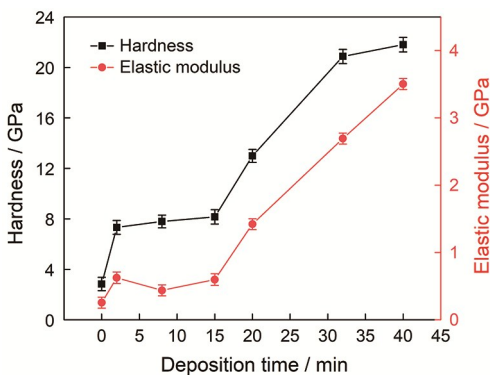


图 10 PEEK/DLC 复合薄膜硬度和弹性模量与沉积时间的关系

Fig.10 Curves of the hardness and elastic modulus for PEEK/DLC composite films over time

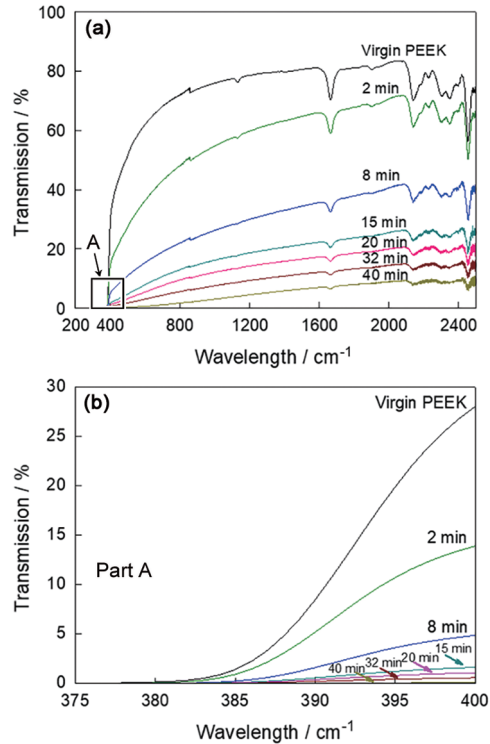


图 11 不同沉积时间 PEEK/DLC 复合薄膜的光透过率曲线

Fig.11 Transmission curves of PEEK / DLC composition films prepared at different time (a) and enlarged image of part A (b)

积时间 $\geq 8$  min(膜厚 62.39 nm)的复合薄膜其紫外透过率 $< 5\%$ ,红外线透过率 $< 40\%$ ,表明其具有优异的抗紫外线老化及阻隔红外线性能。

## 3 结论

(1) 采用直流磁控溅射技术通过改变沉积时间可在厚度为 0.1 mm 的 PEEK 表面制备厚度为 11.26~230.93 nm 的 DLC 薄膜。随着沉积时间的延长 DLC 薄膜厚度线性地增大,碳原子致密性也逐渐提高。

(2) 碳粒子的轰击刻蚀使 PEEK 与 DLC 薄膜间的机械互锁结构逐渐增强。DLC 薄膜厚度的影响大于界面互锁结构的作用,使界面的结合强度随着沉积时间的延长而降低。

(3) 沉积时间 $\leq 15$  min 时,基体结构的影响使  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  比值较小(0.58~0.74),  $I_D/I_G$  值为 0.23~0.25; 时间 $> 15$  min 时,基体影响较弱使  $I_D/I_G$  值突增至 0.81,  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  值也比较大(0.96~1.12)。

(4) 在沉积过程中碳粒子的注入将离子动能转化为热能,导致 PEEK 基体温度升高,使 DLC 薄膜  $I_D/I_G$  值增大、 $\text{sp}^2$  含量和薄膜的石墨化程度提高,使薄膜表面的 O 含量降低后趋于平缓,部分 C=O 键转化为 C-O 键。



(5) 随着沉积时间的延长, PEEK/DLC 复合薄膜的硬度和弹性模量、防紫外线和阻隔红外线性能提高、表面纳米褶皱结构增多、表面粗糙度和疏水性先升高后降低。沉积时间为 32 min 时表面水接触角和粗糙度达到最大值, 分别为 108.29° 和 495 nm。

#### 参考文献

- [1] Zheng Y Y, Xiong C D, Wang Z C, et al. A combination of CO<sub>2</sub> laser and plasma surface modification of poly(etheretherketone) to enhance osteoblast response [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 344: 79
- [2] Tsuka H, Morita K, Kato K, et al. Effect of laser groove treatment on shear bond strength of resin-based luting agent to polyetheretherketone (PEEK) [J]. *J. Prosthodont. Res.*, 2019, 63: 52
- [3] Li X W, Zhang D, Lee K R, et al. Effect of metal doping on structural characteristics of amorphous carbon system: a first-principles study [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 607: 67
- [4] Wang A Y, Lee K R, Ahn J P, et al. Structure and mechanical properties of W incorporated diamond-like carbon films prepared by a hybrid ion beam deposition technique [J]. *Carbon*, 2006, 44: 1826
- [5] Takikawa H, Miyakawa N, Minamisawa S, et al. Fabrication of diamond-like carbon film on rubber by T-shape filtered-arc-deposition under the influence of various ambient gases [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 457: 143
- [6] Ma X, Zhang Q, Guo P, et al. Residual compressive stress enabled 2D-to-3D junction transformation in amorphous carbon films for stretchable strain sensors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12: 45549
- [7] Smietana M, Bock W J, Szmidi J. Evolution of optical properties with deposition time of silicon nitride and diamond-like carbon films deposited by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition method [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 6339
- [8] Shirakura A, Nakaya M, Koga Y, et al. Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 494: 84
- [9] Martinez-Martinez D, De Hosson J T M. On the deposition and properties of DLC protective coatings on elastomers: a critical review [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, 258: 677
- [10] Qiang L, Bai C N, Gong Z B, et al. Microstructure, adhesion and tribological behaviors of Si interlayer/Si doping diamond-like carbon film developed on nitrile butadiene rubber [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2019, 92: 208
- [11] Xu W, Lin S S, Dai M J, et al. Effects of bias voltage on the microstructure and properties of Al-doped hydrogenated amorphous carbon films synthesized by a hybrid deposition technique [J]. *Vacuum*, 2018, 154: 159
- [12] Ferrari A C, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon [J]. *Phys. Rev.*, 2001, 64B: 075414
- [13] Park S J, Ko T J, Yoon J, et al. Highly adhesive and high fatigue-resistant copper/PET flexible electronic substrates [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 427: 1
- [14] Martinez-Martinez D, Schenkel M, Pei Y T, et al. Microstructural and frictional control of diamond-like carbon films deposited on acrylic rubber by plasma assisted chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 2213
- [15] Hatada R, Flege S, Ensinger W, et al. Deposition of diamond-like carbon films on insulating substrates by plasma source ion implantation [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2020, 385: 125426
- [16] Zhang X Q, Huang M D, Ke P L, et al. Impact of bias on the graphite-like carbon films grown by high power impulse magnetron sputtering [J]. *Chin. J. Vac. Sci. Technol.*, 2013, 33: 969 (张学谦, 黄美东, 柯培玲等. 基体偏压对高功率脉冲磁控溅射制备类石墨碳膜的影响研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33: 969)
- [17] Schenkel M, Martinez-Martinez D, Pei Y T, et al. Tribological performance of DLC films deposited on ACM rubber by PACVD [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, 205: 4838
- [18] Konkunthot N, Photongkam P, Wongpanya P. Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 469: 471
- [19] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. *Phys. Rev.*, 2000, 61B: 14095
- [20] Zhang S, Zeng X T, Xie H, et al. A phenomenological approach for the  $I_d/I_g$  ratio and sp<sup>3</sup> fraction of magnetron sputtered a-C films [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, 123: 256
- [21] Zeng Y L, Jiang L, Cai X Y, et al. Identification of the characteristic vibrations for 16 PAHs based on Raman spectrum [J]. *Spectrosc. Spect. Anal.*, 2014, 34: 2999 (曾娅玲, 姜 龙, 蔡啸宇等. 拉曼光谱的 16 种多环芳烃(PAHs)特征振动光谱辨识 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34: 2999)
- [22] Kim S, Lee K J, Seo Y. Polyetheretherketone (PEEK) surface functionalization by low-energy ion-beam irradiation under a reactive O<sub>2</sub> environment and its effect on the PEEK/Copper adhesives [J]. *Langmuir*, 2004, 20: 157
- [23] Roy M, Kubacki J, Psiuk B, et al. Photofunctionalization effect and biological ageing of PEEK, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> abutments material [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2021, 121C: 111823
- [24] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, 37R: 129
- [25] Liu F X, Yao K L, Liu Z L. Substrate tilting effect on structure of tetrahedral amorphous carbon films by Raman spectroscopy [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 201: 7235
- [26] Soin N, Roy S S, Ray S C, et al. Thickness dependent electronic structure of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520: 2909
- [27] Sattel S, Robertson J, Ehrhardt H. Effects of deposition temperature on the properties of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82: 4566
- [28] Huang J X, Wan S H, Liu B, et al. Improved adaptability of PEEK by Nb doped graphite-like carbon composite coatings for bio-tribological applications [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, 247: 20
- [29] Du J Y, Zhang G F, Li G Q, et al. Diamond-like-carbon film prepared on stainless steel substrates by liquid phase electrochemical deposition [J]. *Electrochemistry*, 2007, 13: 58 (杜景永, 张贵锋, 李国卿等. 不锈钢上液相电沉积类金刚石薄

- 膜 [J]. 电化学, 2007, 13: 58)
- [30] Ko T J, Her E K, Shin B, et al. Water condensation behavior on the surface of a network of superhydrophobic carbon fibers with high-aspect-ratio nanostructures [J]. Carbon, 2012, 50: 5085
- [31] Shin B, Lee K R, Moon M W, et al. Extreme water repellency of nanostructured low-surface-energy non-woven fabrics [J]. Soft Matter, 2012, 8: 1817
- [32] Ko T J, Her E K, Shin B, et al. Water condensation behavior on the surface of a network of superhydrophobic carbon fibers with high-aspect-ratio nanostructures [J]. Carbon, 2012, 50: 5085
- [33] Asl A M, Kameli P, Ranjbar M, et al. Correlations between microstructure and hydrophobicity properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films [J]. Superlattices Microst., 2015, 81: 64
- [34] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces [J]. Trans. Faraday Soc., 1944, 40: 546
- [35] Cha T G, Yi J W, Moon M W, et al. Nanoscale patterning of microtextured surfaces to control superhydrophobic robustness [J]. Langmuir, 2010, 26: 8319
- [36] Yang S, Zhang Y W, Zeng K Y. Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials [J]. J. Appl. Phys., 2004, 95: 3655
- [37] Liu C K, Lee S, Sung L P, et al. Load-displacement relations for nanoindentation of viscoelastic materials [J]. J. Appl. Phys., 2006, 100: 033503
- [38] Briscoe B J, Fiori L, Pelillo E. Nano-indentation of polymeric surfaces [J]. J. Phys., 1998, 31D: 2395
- [39] Xu Z Y, Zheng Y J, Jiang F, et al. The microstructure and mechanical properties of multilayer diamond-like carbon films with different modulation ratios [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 264: 207

(责任编辑: 吴 岩)