

直流电弧等离子体喷射法高速制备 高质量纳米金刚石膜研究

相炳坤^{1,2}, 左敦稳², 李多生², 陈荣发²

(1. 南京航空航天大学江苏省精密与微细制造重点实验室, 南京 210016; 2. 南京航空航天大学机电学院, 南京 210016)

摘要: 利用直流电弧等离子体喷射法沉积装置在底径 65mm 高5mm 的Mo 球面衬底上成功制备出纳米金刚石薄膜, 文章研究了在稳定电弧状态下碳氢比对金刚石膜形貌的影响。通过扫描电子显微镜、原子力显微镜及Raman 光谱对样品的晶粒尺寸及质量进行了表征。研究表明: 在稳定电弧状态下, 通过提高碳氢比可以在Mo 球面衬底上的表面高速沉积出高质量的纳米金刚石薄膜, 晶粒尺寸大约为4~ 80nm, 平均粒径 27.4 nm。

关键词: 纳米金刚石膜; 直流电弧等离子体喷射法; 碳氢比

中图分类号: O 484, TQ 164 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-1433 (2008) 05-0001-04

Nano-diamond films high-speed and high-quality deposited by using DC arc plasma jet CVD

XIANG Bing -kun^{1,2}, ZUO Dun -wen², LI Duo -sheng², CHENG Rong -fa²

(1. Jiangsu Key Laboratory of precision & micro -fabrication of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China ;2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Nano -diamond films were grown up via the technique of DC Arc Plasma Jet on Mo spherical substrate of 65mm bottom diameter and 5 mm height. Effect of CH₄ concentration on morphology of diamond films was investigated. The grain size and quality of the samples was characterized with a combination of Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscope (SEM). The results show that the high quality nano -diamond film can be deposited on Mo spherical substrate by increasing the CH₄ concentration, the grain size was observed to be approximately 4~ 80 nm and the mean grain diameter was 27.4 nm by AFM. DC Arc Plasma Jet CVD is very suitable for high -speed and high -quality deposition of nano -diamond films.

Keywords: nano -diamond film; DC Arc Plasma Jet CVD; C/H

1 引言

金刚石膜具有高硬度、高耐磨性、高热稳定性以及良好的电学性能等优异性质, 其结构一般是由微米级(零点几微米到数百微米)倒三角柱状多晶组成,

生长表面晶粒最大, 粗糙度高, 只有经过后续加工才能在产品中得到应用, 然而由于其极高的硬度及脆性, 金刚石膜非常难于加工, 此技术难关已经成为实现金刚石膜产业化的主要瓶颈之一。1994年Gruen^[1]等首次报道使用微波等离子体CVD技术, 在Ar

收稿日期: 2008-06-28

作者简介: 相炳坤(1966-), 男, 江苏扬州人, 讲师, 硕士, 主要从事金刚石膜材料研究开发和知识产权战略研究。
基金项目: 国家自然科学基金(项目编号: 50275076)。

气氛中引入少量C60 制备出纳米金刚石膜, 测试表明纳米金刚石膜除具有普通微米级金刚石膜的性质外, 还表现出一些新的优异性能, 如高光洁度、高韧性、低场发射电压等, 是一种具有广阔应用前景的新型材料。其后对纳米金刚石膜的研究成为CVD 金刚石膜研究领域的一个新热点, 目前该领域已申请了100 多项发明专利, 发表了500 多篇EI 收录的研究论文^[2-6]。

使用直流电弧等离子体喷射法生产金刚石膜沉积速度快, 是高效制备金刚石膜的理想技术手段^[7], 因此本研究就是在稳定电弧的状态下, 通过提高碳氢比在Mo 球面衬底上高效沉积纳米金刚石膜。

2 实验部分

在LP-30 型直流电弧等离子体喷射设备上, 采用Ar/H₂/CH₄混合气体, 在球冠Mo 衬底上沉积纳米金刚石膜, Mo 衬底表面经过抛光, W 0.5 金刚石微粉

超声波刻化, 无水乙醇超声清洗等步骤处理, 放入反应室衬底支持台上。采用半开放式气体循环系统, 在90% 以上循环气体状态下工作。磁场线圈采用4.0 A × 18V 对电弧进行旋转控制。等离子体炬的输入功率采用稳流器进行控制。去离子循环水对设备和衬底支持台进行冷却。通过调控衬底支持台冷却水流量和衬底与水冷支持台之间垫锡量来控制衬底温度大小使其工作在设定温度范围内。实验首先以6% 的甲烷浓度开始形核15min, 然后甲烷浓度降到0.5%, 刻蚀15min, 再按照表1 给出的实验工艺参数生长纳米金刚石膜。SCIT 型红外温度计测量衬底温度。所制备的纳米金刚石薄膜用SEM、AFM、Raman 光谱进行表征。千分尺测量1#、2# 及3# 样品膜厚分别为86μm、72μm 和92μm, 生长速率14.3 μm/h、24.0 μm/h 和30.6 μm/h, 远比热丝法或微波法生长速率高。2# 和3# 生长时间短是因为在高甲烷浓度下, 电弧阳极结碳严重, 影响电弧的稳定性, 不利于生长高质量纳米金刚石膜所致^[8-10]。

表1 生长金刚石膜沉积工艺参数

Table 1 Technology parameters for diamond deposition

TEST	Chamber	Recycling pressure	Input power	Gas flow rate			Substrat temperature	deposition time
	Pressure			Ar	H ₂	CH ₄		
1#	5	10.5	15	5	3	0.05	890~ 950	6
2#	5	10.5	15	5	3	0.30	890~ 950	3
3#	5	10.5	15	5	3	0.45	890~ 950	3

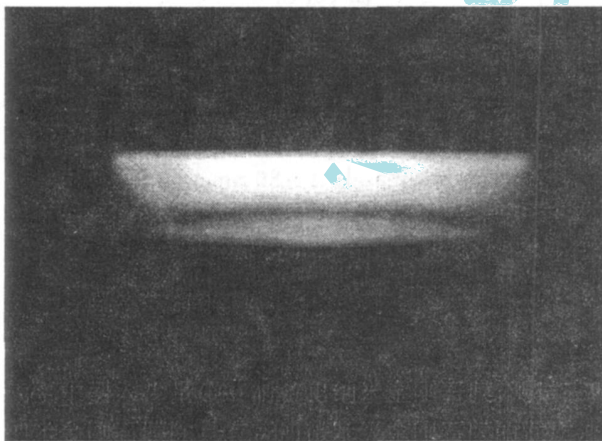


图1 工作在稳定状态下的电弧图

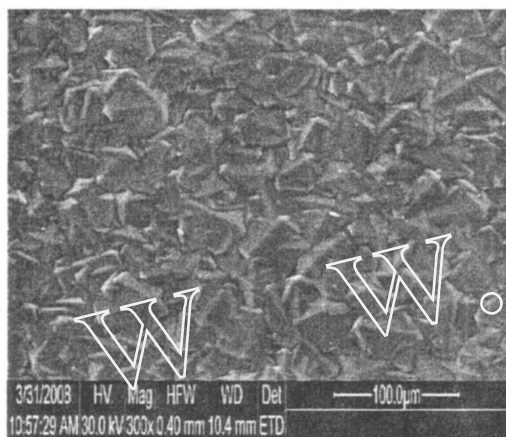
Fig.1 Image of the arc of stability state

3 结果与讨论

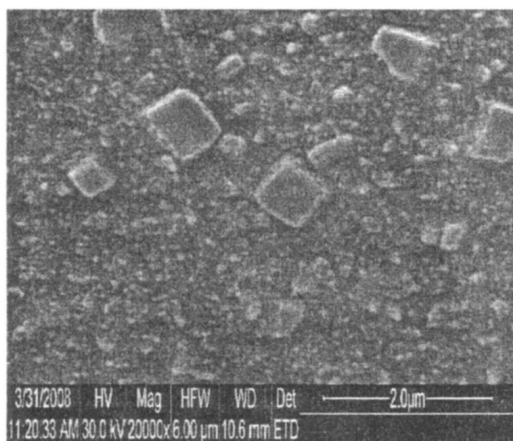
3.1 表面形貌的研究

图2 为不同样品表面的SEM 形貌图。从图2(a)、(b)、(c) 的对比可知, 在相同的沉积温度(890 ~ 950)下, 用较低甲烷浓度1.6% (指体积分数) 生长的金刚石晶粒表面显现出比较完整的晶面, 大多以不太规则的(111) 晶面出现, 二次成核极少, 晶粒尺寸为10~ 30μm, 这比较符合低甲烷浓度利于(100) 和(110) 晶面生长, 易于呈现(111) 晶形的金刚石膜生长机理; 当甲烷浓度升高至10% 时, 可以看到, 除了分布少量的500nm 左右的晶面呈(100) 晶粒外, 绝大部分晶粒小于100nm, 这也比较符合高甲烷浓度和高沉积温度(890 ~ 950)下利于(111) 晶面生长, 易于呈现(100) 晶形的金刚石膜生长机理; 此图也说明提高甲烷的浓度可以提高CVD 金刚石二次形核率, 使得绝大部分金刚石晶粒还没有来得及长大就被新的形核晶粒所掩盖, 抑制晶粒的长大^[11]; 从图2 (c) 看到, 当甲烷浓度升高至15% 时, 会进一步提高二次形核率, 晶粒尺寸显著减小至几十纳米量级, 未见图2

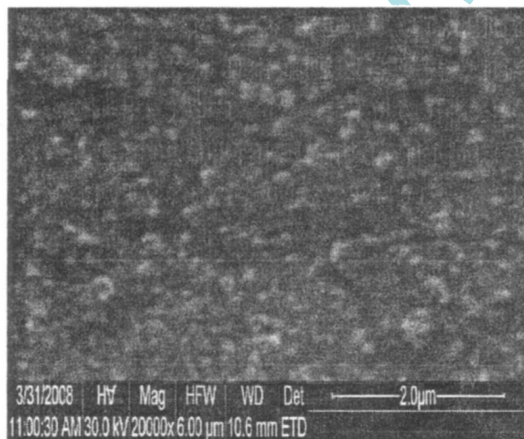
(b)中的较大晶粒出现。由于晶粒尺寸太小,无法用SEM 清晰观测晶粒的大小,因此用AFM 对表面较为平整的3# 样品进行表征。图3 为用CSPM -4000 原子力显微镜(AFM)对3# 样品表面进行扫描的测试图。



(a)



(b)



(c)

图2 不同样品表面的SEM 形貌图, 分别为样品1# (a) ,2# (b)和3# (c)

Fig.2 SEM images of sample 1# (a), 2# (b) and 3# (c)

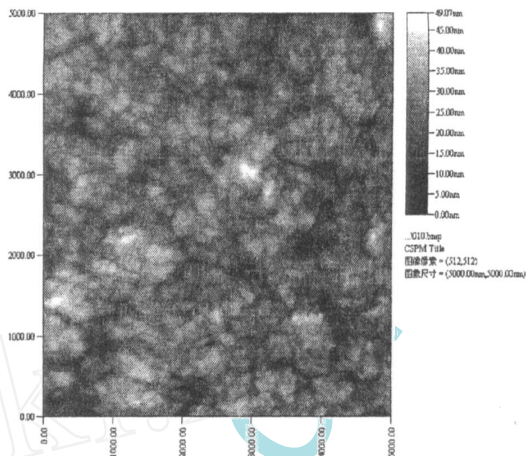


图3 3# 样品纳米金刚石膜表面的AFM 图像

Fig.3 AFM image of 3# nano-diamond film sample

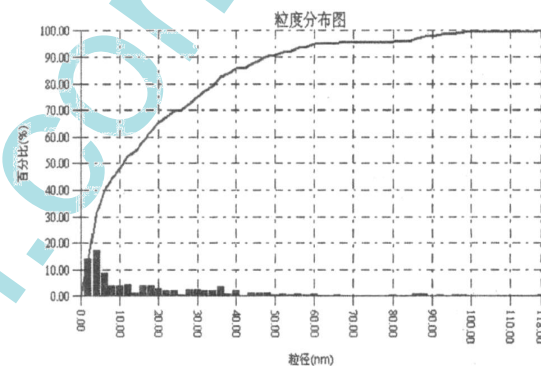


图4 3# 样品表面的粒度分布分析

Fig.4 Grain size distribution of 3# sample

图4 为对图3 样品进行的颗粒尺度分析图,发现其平均粒径为27.4 nm,其中有10% 的颗粒粒径小于4.00 nm,50% 的颗粒粒径小于20.00 nm,90% 的颗粒粒径小于58.00 nm,表明该金刚石膜上的晶粒尺寸大小在纳米级范围;晶粒平均高度为22.2 nm,面平均粗糙度为4.48 nm,表明金刚石薄膜的表面非常平整。

3.2 金刚石膜质量的研究

图5 为3 个样品的Raman 谱图,本研究使用的甲烷浓度分别为1.6%、10% 和15%,从图5 中可以看出,用直流等离子体喷射法在低甲烷浓度下(1%~3%)制备的金刚石膜有十分显著的金金刚石特征峰(1332cm^{-1}),未见无定形碳(1550cm^{-1} 附近)特征峰,其他碳形态峰也未见,说明该方法在较低甲烷浓度下合成的金刚石膜质量是非常好的。对比图5(a)和图5(b),可以看到当甲烷浓度升至10%,金金刚石特征峰(1332cm^{-1})强度显著的降低,而无定形碳(1580cm^{-1} 附近)峰明显升高,背底也随着Raman 平移值升高单调递增很快,说明此样品中非金刚石碳键

4 结语

利用直流电弧等离子体喷射法沉积装置在底径65mm 高5mm 的Mo 球面衬底上成功制备出纳米金刚石薄膜。随着甲烷浓度的增加, 金刚石晶粒逐渐变小, 当甲烷浓度达到 15% 时, 晶粒平均粒径为 27.4nm, 晶粒平均高度为 22.2 nm, 面平均粗糙度为 4.48nm, Raman 光谱证明所沉积的薄膜是高质量纳米金刚石膜。在稳定的电弧状态下, 生长金刚石的碳源分解充分, 刻蚀非金刚石碳的原子氢分解也比较充分, 等离子体中用于金刚石生长的甲基和原子氢等基团密度非常高, 使得直流等离子体喷射法具有高成核率和高沉积速率特点, 该法非常适合通过提高甲烷浓度来提高金刚石的二次形核率, 抑制晶粒的长大, 高速生长高质量的纳米金刚石膜。

参考文献:

- [1] Gruen D M, Liu S, Krauss A R, et al Durability and tribological performance of smooth diamond films produced by Ar - C60 microwave plasmas and by laser polishing [J]. *Appl. Phys.*, 1994, 75:1758.
- [2] 韩毅松, 玄真武, 刘尔凯, 等. 纳米金刚石膜一种新的具有广阔应用前景的CVD 金刚石[J]. *人工晶体学报*, 2002, 31 (2):158 - 163.
- [3] X. M. Meng, W. Z. Tang, L. F. Hei, et al Application of CVD nanocrystalline diamond films to cemented carbide drills [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26 (5):485 - 490.
- [4] 相炳坤, 左敦稳, 黎向锋, 等. 一种生长厚纳米金刚石膜的方法和设备 [P]. 中国专利: CN 1827846, 2006 - 09 - 06.
- [5] N. A. Braga, C. A. A. Cairo, E. C. Almeida, et al From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, DIA - MAT - 04955:1 - 6.
- [6] W. Kulisch, C. Popov, H. Rauscher, L. Sirghi, et al Investigation of the nucleation and growth mechanisms of nanocrystalline diamond/amorphous carbon nanocomposite films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, In Press, Corrected Proof, Available online 8 February 2008.
- [7] 吕反修, 唐伟忠, 刘敬明, 等. 大面积高光学质量金刚石自支撑膜的制备 [J]. *材料研究学报*, 2001, 15 (1):41 - 48.
- [8] 陈荣发, 左敦稳, 李多生, 等. 直流电弧喷射等离子体炬阳极喷嘴积碳现象的研究 [J]. *航空材料学报*, 2006, 26 (1):20 - 24.
- [9] D. S. Li, D. W. Zuo, R. F. Chen, et al Effect of DC-Plasma Arc Behavior on Growth of Diamond Film [J]. *Key Engineering Materials*, 2006, Vol 315-316:385 - 390.
- [10] 陈荣发, 左敦稳, 李多生, 等. 甲烷浓度对等离子喷射金刚石厚膜生长稳定性的影响 [J]. *金属学报*, 2005, 41 (10):1094.
- [11] 李多生, 左敦稳, 陈荣发, 等. 直流等离子体CVD 金刚石薄膜微观结构分析 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36 (04):648 - 651.
- [12] 叶永权, 匡同春, 雷淑梅, 等. 金刚石膜的拉曼光谱表征技术进展 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2007, 161 (5):284 - 286.

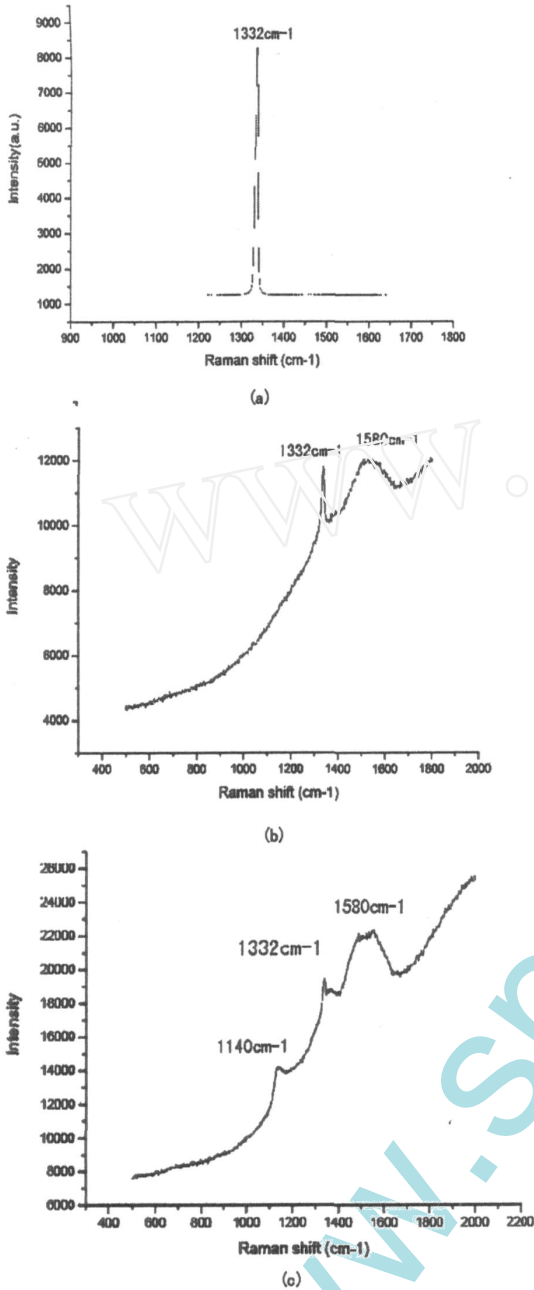


图5 不同沉积条件下制备的金刚石膜表面的

Raman 光谱 (a) 1.6% CH₄ (b) 10% CH₄ (c) 15% CH₄

Fig.5 Raman spectra of diamond film at different

conditions (a) 1.6% CH₄ (b) 10% CH₄ (c) 15% CH₄

较多, 金刚石膜纯度显著降低。从图5 (c) 中更可以看出金刚石 (1332cm^{-1}) 特征峰强度进一步减小, 半高宽增大, 在 1380cm^{-1} 处出现无定形碳的特征峰 (D 峰), (1580cm^{-1}) 无定形碳峰升高得更明显, 在 1140cm^{-1} 处出现了代表纳米晶粒的金刚石特征峰。但因金刚石对 Raman 激光的散射能力比非金刚石碳高出 50 多倍, 所以 2#、3# 样品中金刚石碳仍然占主要成分^[12]。