

文章编号:1004-4736(2008)01-0080-03

# 热丝 CVD 法制备大面积金刚石厚膜

熊军,汪建华\*,王传新,邢文娟,谢鹏,皮华滨,吴斌

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,武汉 430074)

**摘要:**采用热丝化学气相沉积(HFCVD)设备与工艺,在直径为 90 mm 的钨基体上,以丙酮为碳源,制备了(111)取向的大面积金刚石厚膜,厚膜平均厚度达到 1.2 mm.用 X-ray 衍射、扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱(Raman)对金刚石厚膜的织构、形貌和成分进行了分析,结果表明所制备的金刚石厚膜质量很好且有较高纯度.

**关键词:**热丝化学气相沉积;金刚石厚膜;质量;纯度

**中图分类号:**O 484.1 **文献标识码:**A

## 0 引言

金刚石厚膜具有最高的硬度、最高的热导率、低摩擦系数、极佳的化学惰性和从远红外区到深紫外区完全透明等优点,使得其在金刚石厚膜焊接刀具、大功率激光器、半导体热沉和 X 射线窗口等领域有着广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>.1977 年 Deryagin 等人首先在非金刚石的基片上用化学输送反应法沉积出金刚石薄膜<sup>[3]</sup>.1982 年, Mastumoto 等人首次用热丝化学气相法成功的生长出质量较好的金刚石膜<sup>[4]</sup>.低压合成金刚石的方法有很多,如热丝 CVD 法、微波等离子 CVD 法、直流等离子辅助 CVD 法等<sup>[5]</sup>.与后两种方法相比,热丝化学气相沉积法制备金刚石厚膜,设备简单、能稳定连续的工作、大面积制备金刚石膜,是工业化应用的首选,因而被广泛使用.本实验采用氢气和丙酮为反应气体,在热丝化学气相沉积装置中,制备了直径为 90 mm,平均厚度达到 1.2 mm 的金刚石厚膜.

## 1 实验方法

本实验采用热丝化学气相沉积装置,装置示意图见图 1,热丝为  $\Phi 0.35$  mm 的钼丝,钼丝温度采用光学高温计测量,基片温度由热电偶测量并经过校正<sup>[6]</sup>.反应腔内装有热丝变形自动补偿机构,最大补偿范围 0~5 mm,以防止钼丝在高温下变形,钼丝均匀的排布于矩形架上,通过自动补偿装置使钼丝整体均匀受力,热丝加热有效面积为 100 mm $\times$ 100 mm.

实验所用衬底基片是钨片,直径 90 mm,厚度

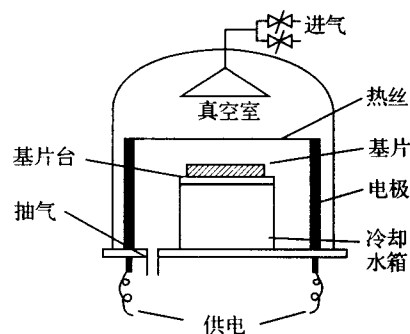


图 1 热丝 CVD 装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HFCVD apparatus

为 3 mm,反应前,先用直径 0.5  $\mu$ m 的金刚石微粉研磨约 1 h,然后放入丙酮溶液中超声波处理 10 min.用热丝化学气相沉积装置在钨基体上生长金刚石厚膜,工作物质为氢气与丙酮,详细实验参数如表 1 所示.

表 1 生长金刚石厚膜的实验参数

Table 1 Deposition parameters employed to deposit diamond thick films coatings on tungsten substrates by HFCVD

热丝电压	20 V	沉积气压	3.5 kPa
热丝电流	75 A	热丝与表面距离	8 mm
热丝偏流	0 A	折合碳源浓度	1.0%
H <sub>2</sub> 流量	220 mL/min	热丝温度	2100 $^{\circ}$ C
生长时间	300 h	基片温度	800 $^{\circ}$ C

为了更好的沉积金刚石膜,减少其中的杂质含量,在沉积金刚石膜前,对灯丝进行了碳化<sup>[7]</sup>,在沉积过程中,保持工艺条件不变.沉积 300 h 后取出金刚石厚膜,用扫描电子显微镜(SEM)观察其表面和断面形貌,X 射线衍射图(XRD)考察金刚石厚膜的结构,用拉曼光谱鉴定金刚石厚膜的纯度.

收稿日期:2006-11-27

基金项目:湖北省科技攻关计划(2002AA105A02)和湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队资助项目.

作者简介:熊军(1982-),男,湖北武汉人,硕士研究生,研究方向:金刚石刀具的制备及应用.\*通讯联系人汪建华,男,博士,教授,博士生导师,研究方向:金刚石刀具的制备及应用.

## 2 实验结果与讨论

用热丝 CVD 法在直径为 90 mm 的钨片上生长金刚石厚膜的样品的实物照片见图 2。从照片上可看出整个大膜表面灰白均匀,平整光滑致密。



图 2 直径为 90 mm 的 CVD 金刚石厚膜照片

Fig. 2 The photo of diamond thick film of 90 mm diameter

图 3 是所合成金刚石厚膜的 X 射线衍射图谱,从对 XRD 的标定结果可以知道,在衍射曲线的  $2\theta=44^\circ$  和  $2\theta=76^\circ$  附近,出现了金刚石相的 2 个衍射峰,它们分别对应的是金刚石的 (111) 和 (110) 晶面。并且通过 X 衍射分析还可以看出,金刚石 (111) 峰非常尖锐,表明金刚石在 (111) 方向具有择优取向生长<sup>[8]</sup>。图 4 为 CVD 金刚石厚膜表面 SEM 照片,从片可看出所生长的金刚石,其晶粒清晰,均呈三角形,这是由于金刚石沿 (110) 面生长慢,因而最终显露 (111) 面。

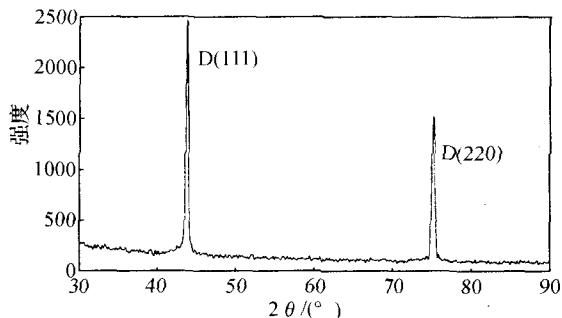


图 3 CVD 金刚石厚膜的 XRD

Fig. 3 XRD spectrum of diamond thick film

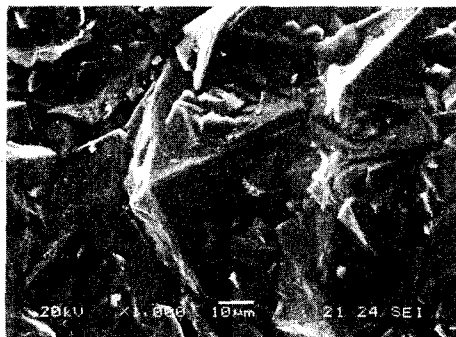


图 4 金刚石厚膜的表面 SEM 图

Fig. 4 SEM image for the plan view of coated with diamond thick film

图 5 为 CVD 金刚石膜的生长断面图,从图中可以看出,CVD 金刚石膜在生长过程中呈柱状生长,表明生长速率比较快,金刚石膜平均厚度达到 1.2 mm,沉积时间为 300 h,沉积速度为  $4 \mu\text{m/h}$ 。图 6 为 CVD 金刚石厚膜的 Raman 光谱图,图中在  $1332 \text{ cm}^{-1}$  处有一尖锐且强度很大的金刚石特征峰,在  $1550 \text{ cm}^{-1}$  处附近存在非晶碳特征峰,但是强度不是很大,由于 Raman 光谱对非金刚石相碳灵敏度是金刚石的 50 倍<sup>[9]</sup>,因而表明 HFCVD 金刚石厚膜的质量很好且纯度较高。

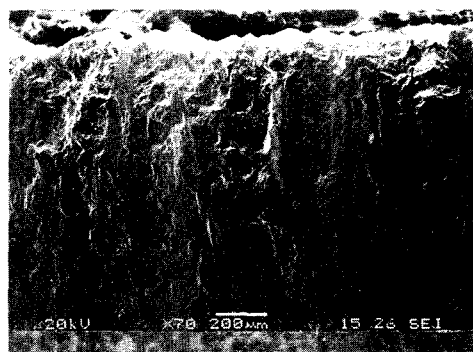


图 5 金刚石厚膜断面的 SEM 照片

Fig. 5 Cross-section SEM image of diamond thick film

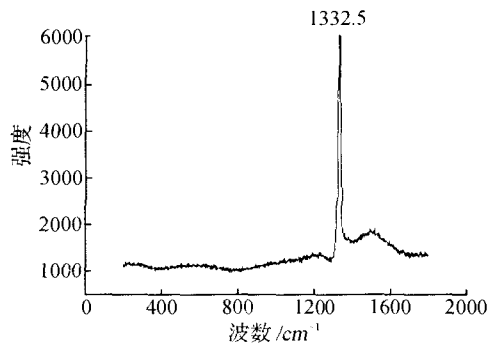


图 6 金刚石厚膜的 Raman 谱

Fig. 6 Raman spectrum of diamond thick film

## 3 结 语

采用热丝化学气相沉积(HFCVD)设备,成功地合成了直径为 90 mm 的金刚石厚膜,合成的金刚石厚膜在(111)方向具有择优取向生长,厚膜的生长过程稳定,沉积速度为  $4 \mu\text{m/h}$ ,最终得到的厚膜平均厚度达到 1.2 mm。金刚石厚膜的 Raman 光谱图结果,表明热丝法合成的金刚石厚膜质量很好且纯度较高。

### 参考文献:

- [1] May P W. Diamond thin films: a 21st-century material[J]. Phil. Trans R Soc. Lond (A), 2000, 358:473-495.
- [2] Olsen R H, Dewes R C, Aspinwall D K. Machining

- of electrically conductive CVD diamond tool blanks using EDM [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 149:627-632.
- [3] 戴达煌,周克菘. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用 [M]. 北京:冶金工业出版社 2001.
- [4] Wei J, Chang J M. Deposition of Diamond Films with Controlled Nucleation and Growth Using Hot Filament CVD[J]. *Thin Solid Films*;1992, 212:91-95.
- [5] 毕京锋,付强,石玉龙. 等离子热丝化学气相沉积金刚石膜工艺参数研究. *功能材料*, 2005, 36(7): 1056-1058.
- [6] 王传新,汪建华,满卫东,等. 金刚石薄膜生长速度研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2005, 11(4):427-430.
- [7] 何贤,张志明,沈荷生,等. 钨和钼丝碳化后的结构变化及其对金刚石成膜质量的影响[J]. *上海交通大学学报*, 1995, 29(5):80-84.
- [8] 梁继然,常明,潘鹏. 热丝 CVD 法制备金刚石膜 [J]. *天津理工大学学报*, 2005, 21(1):41-43.
- [9] 莫要武,夏义本. MPCVD 法在氧化铝陶瓷上的金刚石膜沉积及其成核分析[J]. *功能材料*, 1998, 20(1): 50-53.

## Large area diamond thick film deposited by HFCVD

*XIONG Jun, WANG Jian-hua, WANG Chuan-xin, XING Wen-juan, XIE Peng, PI Hua-bin, WU Bin*

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,  
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Large area (111) oriented diamond thick films of high quality have been synthesized successfully by the hot filament CVD unit and technique, with gaseous acetone as carbon source and tungsten as a substrate, the diameter of which is 90 mm reported in the study. The films produced by HFCVD are analyzed by X-ray, SEM and Raman spectrum. The results show that the films with high quality and purity are obtained.

**Key words:** hot-filament CVD; diamond thick film; quality; purity

本文编辑:萧宁