

文章编号: 1000-324X(2002)02-0375-05

大尺寸 CVD 金刚石厚膜的制备及应用

王 兵¹, 冉均国¹, 梅 军², 李 力², 季锡林²

(1. 四川大学无机材料系, 成都 610065; 2. 西南结构力学研究所, 四川绵阳 621900)

摘 要: 采用电子辅助化学气相沉积法 (EACVD) 制备了直径 120mm、厚度 1mm 以上的大尺寸金刚石厚膜, 这是国内已见报道的最大成膜尺寸。SEM 和 Raman 光谱分析表明它是一种纯晶质的多晶金刚石材料; 其硬度接近天然金刚石, 远高于聚晶金刚石。将这种材料加工成拉丝模具, 现场拉丝结果表明其拉丝效果与天然金刚石和进口优质聚晶相当, 优于国产聚晶。用这种金刚石制成的拉丝模具可广泛用于拉制钨、钼、铜和不锈钢丝。

关 键 词: CVD 金刚石厚膜; 电子辅助; 拉丝模具

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 在 CVD 金刚石生长机理研究的指导下, 随着合成装置的改进, 监测手段的完备和提高, CVD 金刚石研究取得了长足的进步, 合成出的金刚石多晶膜的硬度、纯度、热导率、弹性模量、透光性、折射率和介电常数等性能指标均达到或接近天然金刚石的相应值, 在机械、热学、光学、声学等方面得到广泛应用^[1,2]。

但制约 CVD 金刚石产业化发展的关键问题依然存在: 受制备技术的限制, CVD 金刚石生产成本偏高, 在工具应用领域面临传统金刚石 (天然及合成单晶、聚晶) 的激烈竞争; CVD 金刚石薄膜涂层制品由于未能解决批量生产中的质量控制问题, 至今无法打开大规模进入市场的大门; CVD 金刚石的光学和热学应用也由于精加工技术和价格门槛, 难于被使用者广泛接受。因此有必要针对 CVD 金刚石实用化过程中遇到的关键问题进行深入研究, 尤其是降低制备成本问题。

降低 CVD 金刚石生产成本的途径主要有扩大膜的生长尺寸和提高膜的生长速率。大面积高速率地生长金刚石是 CVD 金刚石产业化必备的技术基础。目前国内产业化的 CVD 金刚石生产技术基本停留在生长尺寸 $\phi 60 \sim 100\text{mm}$ 、生长速率 $5 \sim 10\mu\text{m/h}$ 的水平, 与国际先进水平存在较大的差距^[3], 因而有必要进一步发展大尺寸、高速率 CVD 金刚石制备技术。

2 实验方法

2.1 实验装置

收稿日期: 2001-04-23. 收到修改稿日期: 2001-07-25

基金项目: “95” 国家重点科技项目

作者简介: 王 兵 (1967-), 男, 博士研究生。

图 1 是 EACVD 法合成金刚石膜的反应装置. 它主要由反应腔、真空系统、反应气体输运和控制系统、水冷系统及电源系统组成. 反应腔为双层水冷不锈钢钟罩, 透过其上的玻璃窗可观察膜的生长过程. 反应腔用机械泵抽真空, 极限真空度 10^{-1} Pa. 反应气体经质量流量计控制由钟罩上方的进气口输送进反应腔. 基片安放在水冷样品台上, 可通过调节冷却水流量的大小和基片与灯丝的距离来控制基片温度. 基片、灯丝之间接直流电源, 基片接电源正极. 灯丝温度用光学高温计测量, 基片的温度由热电偶测得.

2.2 金刚石膜的制备

按表 1 所列工艺条件制备金刚石膜.

基片为 $\phi 120$ mm 的 Si 或 Mo, 放入反应腔前用 $1\mu\text{m}$ 粒度的金刚石研磨膏研磨表面, 再分别用去离子水、乙醇和丙酮将基片清洗干净, 然后送入反应腔内. 沉积前先通入 200 sccm 的氢气进行约 10 min 烧氢处理, 以除掉基片表面的氧化层. 沉积分两步进行: 首先进行的形核过程中 C/O 比较高, 约为 1.3, 这样可得到较高的形核密度; 生长过程 C/O 比降低至 1.1 左右, 一直持续到反应结束, 目的是获得较高的结晶质量. 金刚石膜的生长速率主要由基片与灯丝间直流偏压所产生的偏流大小决定, 通过控制偏流可达到控制金刚石膜生长速度的目的.

表 1 EACVD 金刚石膜制备条件

Table 1 Preparing conditions of EACVD diamonds

Substrate	Filament sub. distance/mm	H ₂ flow rate/sccm	CH ₄ flow rate/sccm	O ₂ flow rate/sccm
Si, Mo	8~10	400~800	40~80	15~30
Sub. temp./°C	Filament temp./°C	Pressure/ τ	Bias current density/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	
800~1000	~2300	50~70	200~1000	

2.3 微观分析与性能检测

用 SEM 和 Raman 光谱对制备的金刚石膜进行结构表征, 用维氏硬度计测量金刚石膜的硬度.

从制得的 $\phi 120 \times 1.5$ mm 的金刚石厚膜上激光切割出边长 3.0 mm 的正六边形拉丝模芯, 分别制成 $\phi 0.300$ mm、 $\phi 0.330$ mm、 $\phi 0.502$ mm 的拉丝模具, 然后进行现场拉丝试验. 拉丝条件如表 2 所示.

表 2 CVD 金刚石拉丝模拉丝条件

Table 2 Drawing conditions of metal filaments with CVD diamond wire dies

Drawn mater.	Bore diameter/mm	Drawing speed/ min^{-1}	Drawing temp./°C	Lubricant
Mo	0.300	35	600~650	Mineral oil
Cu	0.330	1500	Room temp.	Ferrous milk reagent
1Cr18Ni9Ti	0.502	47	Room temp.	Graphite milk

3 结果和讨论

3.1 金刚石膜的结构表征

图 2 是沉积出的 $\phi 120 \times 1.5 \text{ mm}$ 的 CVD 金刚石膜的外观形态. 金刚石膜仍然附着在 Mo 基体上, 表面呈灰黑色, 无宏观缺陷. 图 3 是该金刚石膜的 Raman 光谱, 仅在 1332 cm^{-1} 处有一尖锐且强度很大的金刚石特征峰, 表明金刚石膜中无石墨和非晶碳成分, 为纯晶质的金刚石. 图 4 给出了该样品的扫描电镜照片, 从中可以看出金刚石晶粒的刻面清晰, 正方形的 (100) 晶面和三角形的 (111) 晶面混合显形, 且晶粒堆砌密实, 粒径较为粗大, 显示多晶金刚石膜结晶质量良好. 上述结果表明我们得到的是质量很好的纯晶质多晶金刚石大尺寸厚膜.

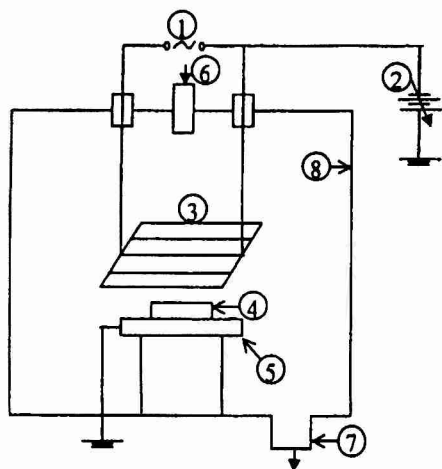


图 1 EACVD 金刚石反应装置示意图

Fig. 1 Diagram of EACVD diamond reaction equipment

① -Power for filament; ② -DC power; ③ -Ta filaments; ④ -Substrate; ⑤ -Substrate holder; ⑥ -Gas inlet; ⑦ -Gas outlet; ⑧ -Reaction chamber

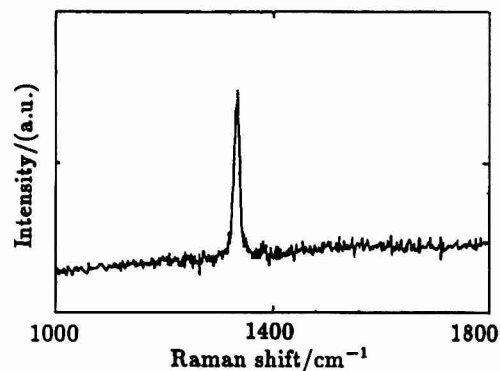


图 3 大尺寸金刚石厚膜的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectrum of the large size diamond thick film

3.2 金刚石膜的性能表征

对金刚石不同部位进行硬度测试, 并与天然金刚石 (ND) 和聚晶金刚石 (PCD) 的文献

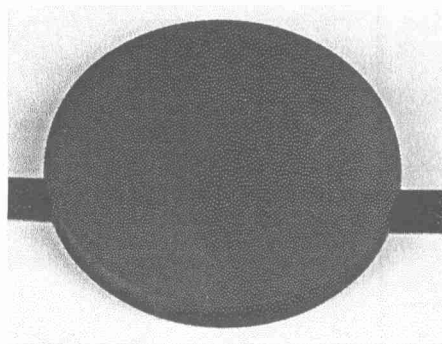


图 2 大尺寸金刚石厚膜的外观形态

Fig. 2 Appearance of the large size diamond thick film

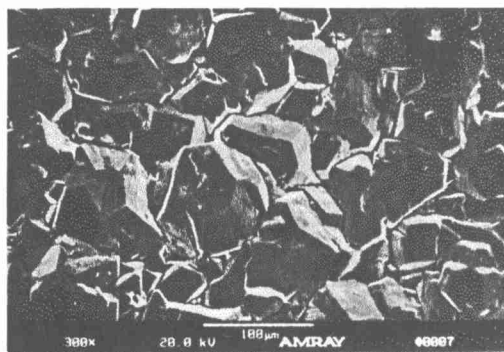


图 4 大尺寸金刚石厚膜的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of the large size diamond thick film

参照值对比, 结果如表 3 所示.

CVD 金刚石膜的硬度接近天然金刚石, 远大于聚晶. 大尺寸金刚石厚膜的硬度还随径向位置不同发生较大的变化, 中心点硬度最低, 边缘最高, 且由中心向边缘硬度逐渐升高. 初步分析认为这是由于在膜生长过程中, 越靠边缘直流放电越强, 等离子体密度越高, 反应组分活化分解越充分, 从而导致结晶质量更好所致.

表 3 大尺寸金刚石膜的硬度及 ND 和 PCD 的参照值

Table 3 Hardness of diamond film and the comparison of ND and PCD

Radial distance/mm	0	50	100	120	Average	ND ^[4]	PCD ^[5]
HV/kg·mm ⁻²	8160	8650	9070	9190	8770	10000	5000

表 4 列出了用 CVD 金刚石膜加工成的拉丝模具的现场拉丝结果.

CVD 金刚石拉丝模的寿命不低于天然模和进口优质聚晶模; 而且 CVD 金刚石拉丝模拉 Cu 线的效果优于聚晶模, 接近天然模. 可见用 CVD 金刚石制成的拉丝模具既有单晶模光洁度高、又有优质聚晶模耐磨性好的优点, 在代替稀有的天然金刚石和昂贵的进口优质聚晶制备广泛应用的拉丝模工具方面可取得很好的效果.

表 4 CVD 金刚石拉丝模拉丝试验结果

Table 4 Testing result of drawing metal filaments with CVD diamond wire dies

Drawn mater.	Bore dia./mm	Amount of drawn wire/kg	Effect	Comment*
Mo	0.300	>280	Smooth, no burr and moulage	The same size ND die can only draw 100~150kg, and imported high-quality PCD die can draw 100~300kg.
Cu	0.330	>80,000	Smooth, smooth finish superior to that of PCD die, but slightly inferior to ND die	ND die can draw 50,000~80,000kg, while domestic PCD die can only draw ~40,000kg.
1Cr18Ni9Ti	0.502	866	Smooth, smooth finish qualified	Imported high-quality PCD die can draw 722kg, while domestic PCD die can only draw about 90kg.

* The results in comment are the average statistics from factory

4 结论

采用 EACVD 方法制备了大尺寸 ($\phi 120\text{mm}$) 的金刚石厚膜 ($\delta > 1\text{mm}$), 这是国内已见报道的最大成膜尺寸. 这种金刚石厚膜的外观完整, 结晶特性良好, 机械性能 (硬度、耐磨性) 优良. 用这种金刚石加工成的拉丝模具拉制 Mo、Cu、不锈钢的效果相当于或优于天然金刚石模和进口优质聚晶模, 可广泛用于拉丝行业. 采用 EACVD 法对于扩大金刚石膜的生

长尺寸, 提高生长速率, 降低生产成本都是一种简便、经济实用的方法。

参考文献

- [1] Harris D C. Application of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference, 1995: 539.
- [2] Sussman R S. Brandon J R, *et al.* *Industrial Diamond Review*, 1998, (3): 69-77.
- [3] 李文铸, 陈本敬, 等. 超硬材料与工程, 1998, (4): 1.
- [4] 将翔六, 等. 金刚石研究进展. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [5] 甘晓明, 冯克明, 王晓玲. 金刚石与磨料磨具工程, 1999, 109 (1): 35-36.

Preparation and Application of Large Size CVD Diamond Thick Films

WANG Bing¹, RAN Jun-Guo¹, MEI Jun², LI Li², JI Xi-Lin²

(1. Department of Inorganic Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Southwest Institute of Structure Mechanics, Mianyang, Sichuan 621900, China)

Abstract: Diamond thick films with 120mm in diameter, up to 1mm thickness were prepared by the electron-assistant chemical vapor deposition (EACVD) method. SEM, Raman spectroscopy characterization and hardness test show that the films are pure polycrystalline diamond materials with hardness approaching to that of natural diamond (ND) and much higher than that of polycrystalline diamond (PCD). Field tests demonstrate that the drawing effect of CVD diamond wire dies is nearly equal to those obtained from ND and high quality PCD wire dies. This kind of CVD diamond wire die can be widely used in drawing W, Mo, Cu and stainless steel filaments.

Key words CVD diamond thick film; electron assistant; wire die