

金刚石薄膜的结构特征对薄膜附着性能的影响^{*}

马丙现 姚 宁 贾 瑜 杨仕娥 鲁占灵 樊志琴 张兵临

(郑州大学物理工程学院, 郑州大学教育部材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(2004 年 6 月 8 日收到, 2004 年 11 月 18 日收到修改稿)

在不同实验条件下,用微波等离子体化学气相沉积设备在硬质合金(WC + 6% Co)衬底上沉积了具有不同结构特征的金刚石薄膜.用 Raman 谱表征薄膜的品质和应力,用压痕实验表征薄膜的附着性能,考察了薄膜中 sp^2 杂化碳含量、形核密度、薄膜厚度对薄膜附着性能的影响.结果表明: sp^2 杂化碳的缓冲作用使薄膜中 sp^2 杂化碳的含量对薄膜中残余应力有较大的影响,从而使薄膜压痕开裂直径统计性地随 sp^2 杂化碳含量的增加而减小.仅仅依靠超声遗留的金刚石晶籽提高形核密度并不能有效改变薄膜与硬质合金基体之间的化学结合状况,从而不能有效提高薄膜在衬底上的附着性能.在薄膜较薄时,晶粒之间没有压应力的存在,开裂直径并不明显随厚度增加而增加,只有当薄膜厚度增加到一定值,晶粒之间才有较强压应力存在,开裂直径随厚度的增加而较为迅速地增加.

关键词:金刚石薄膜,附着性能, sp^2 杂化碳,成核密度,薄膜厚度

PACC: 6855, 6860

1. 引 言

金刚石薄膜的附着性能是制约其广泛工业化应用的关键因素.特别对金刚石涂层刀具,良好的附着性能是保证其正常持久使用的前提.衬底材料的物化特性及其与金刚石物化特性的差异决定附着性能的大小,但 sp^2 杂化碳的含量、形核密度、薄膜厚度等结构因素对薄膜应力及附着性能会产生重要影响^[1-6].

首先,化学气相沉积得到的金刚石薄膜,不可避免地存在一定数量的非金刚石成分,主要包括杂质氢原子和 sp^2 杂化碳原子等.已有的研究表明:薄膜中 sp^2 杂化碳原子主要存在于表面和晶界^[7],加上 sp^2 杂化碳与金刚石存在性质上的极大差别,因此 sp^2 杂化碳原子的存在必将对附着性能产生影响.但目前为止能直接给出薄膜附着性能与薄膜 sp^2 杂化碳含量关系的报道却很少^[8-10].其次,成核特征反映了薄膜与基体的界面状态,一般认为成核密度过低是附着性能差的一个很重要的原因,人们通过各种方法增加成核密度,期望有较好的附着性能.然而,成核密度与附着性能关系有待进一步探讨.再者,厚度不同引起残余应力的不同,从而影响薄膜的附着性能;已有的研究工作多限于薄膜应力与薄膜

厚度的关系^[11-16],如文献^[16]给出几种衬底上薄膜应力随薄膜厚度的变化关系,其主要特征是薄膜应力在某一厚度达到极大,附着性能对厚度是否也有相同的依赖关系是值得关心的.因此,本文将对薄膜中 sp^2 杂化碳的含量、成核密度、薄膜厚度对薄膜附着性能的影响进行研究.

2. 实验过程

2.1. 表面预处理

涂层的基底材料为株州硬质合金厂提供的 YG6 硬质合金(WC + 6% Co).在沉积金刚石薄膜之前,基片表面经过如下预处理:首先经 SiC 磨料在研磨机上磨平,用自来水反复冲洗,并用去离子水进行超声波清洗.接着置于丙酮中超声清洗以去除表面污物,取出后再用去离子水清洗干净.然后用浓度为 66% 的硝酸配成 $H_2O:HNO_3(3:1)$ 溶液超声酸洗 40min,消除沉积过程中钴对膜基界面的毒害作用;再次用金刚石粉丙酮悬浊液超声清洗,最后用去离子水超声清洗 15 min 后晾干.

2.2. 金刚石薄膜制备及表征

2.2.1. 具有不同 sp^2 杂化碳含量金刚石薄膜的制备

* 河南省教育厅自然科学基金和河南省自然科学基金资助项目

实验在石英钟罩式微波等离子体化学气相沉积 (MWPCVD) 装置中进行, 沉积时间都保持 10h, 改变甲烷与氢气流量之比, 气压, 衬底温度等实验参量, 使得到的金刚石薄膜具有不同的品质结构特征. 用激光拉曼 (Raman) 光谱检测金刚石涂层的质量, 并利用所得结果作了非金刚石相成分分析和薄膜应力分析, 用洛氏硬度仪在 150 kg 载荷下作了压痕试验, 利用金相显微镜对压痕形貌进行了观察, 结果及实验条件示于表 1.

2.2.2. 具有不同形核密度金刚石薄膜的制备

为了定量测量成核密度的大小, 实验将金刚石薄膜的沉积过程分两个阶段进行, 首先, 沉积一段时间后, 将样品取出, 通过观察测量出成核密度的定量数值 (形核阶段), 然后再将样品放入沉积室, 继续沉积一段时间直至在基片上沉积成膜. 采用单一的方法, 不容易实现在不同的衬底上的成核密度有一个分布. 为此, 本文采用金刚石粉超声和改变沉积实验条件 (温度、压强、气体流量比等) 相结合的方法, 得到成核密度不同的金刚石薄膜.

首先, 考察超声时间对成核密度的影响. 为此, 对 8 组试样分别进行 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 min 金刚石微粉悬浊液超声处理, 尔后采用丙酮和去离子水对试样进行深度清洗以除去基体表面浮附的金刚石微粒; 在基体温度为 850℃; 微波功率为 1000—1200 W, H₂ 流量为 100sccm; CH₄ 流量 0.8sccm; 反应气压 8.0 kPa 条件下, 形核 2 h. 其后, 在相同 H₂, CH₄ 流量和反应气压条件下, 作九组实验, 每组实验取三个试样, S1, S2, S3 三组不用金刚石微粉丙酮悬浊液超声, 而 S4—S9 每组三个试样超声时间分别为 16 min, 通过改变衬底温度来改变样品的成核密度, 形核时间也为 2 h.

研究成核密度对附着力的影响, 把以上得到的不同成核密度的样品在同一条件下生长, 生长条件为: 基体温度为 920℃; 微波功率为 1000—1200 W; H₂ 流量为 100sccm; CH₄ 流量 0.8sccm; 反应气压 8.0 kPa; 沉积时间 12 h.

对形核后和成膜的试样分别作了金相显微观察, 计算了成核密度. 实验用洛氏硬度仪在 150 kg 载荷下作了压痕试验, 利用金相显微镜对压痕形貌进行了观察.

2.2.3. 不同厚度的金刚石薄膜制备

薄膜厚度用相同实验条件下的沉积时间间接表征, 采用五组实验, 其沉积时间分别为 3, 5, 7, 9, 11

h. 沉积条件是: 反应气体 CH₄ 和 H₂ 的混合气体, 流量体积比为 0.8%, 气压为 8.0 kPa, 温度为 850℃. 薄膜附着性能仍用洛氏硬度仪在 150 kg 载荷下压痕试验压痕开裂尺寸表征.

3. 结果与讨论

3.1. sp² 杂化碳的含量对薄膜附着性能的影响

薄膜品质的相对差异可以由金刚石特征峰强度 I_d 和石墨特征峰强度 I_{sp^2} 之比表示. 考虑到直接测得的拉曼光谱存在较强的背景散射, 用原始谱线减去 sigmoidal 拟合的基线得到一新的谱线. 然后由新的谱线计算表示薄膜相对品质的 I_d/I_{sp^2} , 压痕开裂直径是指薄膜脱落区域距压痕中心最远距离的二倍, 结果示于表 1. 图 1 是得到的开裂直径 I_d/I_{sp^2} 变化关系.

表 1 实验参数和结果

No.	基片温度 /℃	CH ₄ /H ₂ /vol	气体压强 /kPa	开裂直径 /μm	I_d/I_{sp^2}
N1	800	1.2	7.0	210.6	0.657
N2	800	1.2	8.0	288.2	0.583
N3	800	1.0	7.0	291.2	1.463
N4	800	1.0	8.0	264.7	0.708
N5	800	0.8	7.0	341.8	1.328
N6	800	0.8	8.0	714.7	2.277
N7	850	1.2	7.0	224.7	0.353
N8	850	1.2	8.0	214.7	0.579
N9	850	1.0	7.0	247.8	1.649
N10	850	1.0	8.0	413.5	2.349
N11	850	0.8	7.0	354.1	2.481
N12	850	0.8	8.0	490.0	2.099
N13	900	1.2	7.0	364.7	2.043
N14	900	1.2	8.0	701.1	2.143
N15	900	1.0	7.0	744.7	2.201
N16	900	1.0	8.0	270.6	2.023
N17	900	0.8	7.0	545.3	1.908
N18	900	0.8	8.0	242.6	1.422

由图 1 可看出, 薄膜开裂直径随薄膜 sp² 杂化碳含量的变化不是一条曲线, 而呈带状分布. 但统计性地可以看出, 压痕实验引起的金刚石薄膜开裂直

径也随比值 I_d/I_{sp^2} 的增加而增加. Raman 峰漂移及薄膜开裂直径随薄膜中 sp^2 杂化碳含量的变化不是一条曲线,说明 sp^2 杂化碳含量不是唯一影响应力的因素,其它结构因素对薄膜附着性能的影响使图 1 变化关系曲线呈带状分布.

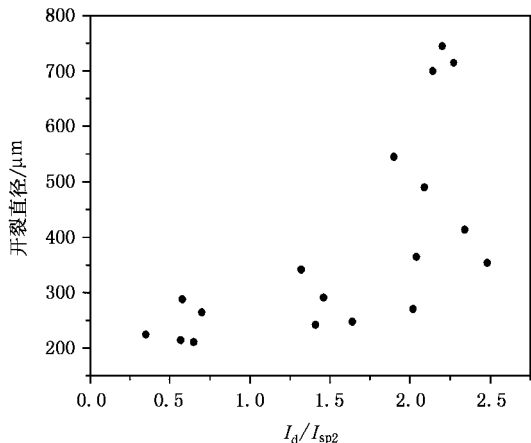


图 1 不同样品压痕开裂直径随 I_d/I_{sp^2} 与变化关系

金刚石薄膜的重要特征在于构成薄膜的金刚石和 sp^2 杂化碳,主相金刚石的硬度及弹性模量远远高于杂质相 sp^2 杂化碳,而且部分 sp^2 杂化碳存在于金刚石晶粒之间^[7].正是由于金刚石薄膜结构特征这种独特之处,使 sp^2 杂化碳不同于单晶内部或多晶膜晶粒内部的杂质缺陷对应力的影响.在薄膜沉积结束后的降温过程中,由于 sp^2 杂化碳与金刚石相物理性质有极大差别,存在于晶粒之间的部分 sp^2 杂化碳,将发生塑性形变,缓冲了金刚石晶粒之间的相互作用,同时较多的 sp^2 杂化碳含量与较为松散薄膜结构相对应,进一步降低了晶粒之间的作用,从而在宏观上,表现为薄膜 sp^2 杂化碳含量增加应力减少,从而使附着性能表现出相应的依赖关系.

已有对薄膜应力的研究大部分集中在应力与实验参量之间的关系,而实验参量的变化对许多结构特征有影响,并且这些参量只相对所用沉积设备和沉积方法有意义,因此,实验参量对应力及附着性能的影响很难有简单的规律性.由于甲烷含量增加所

得薄膜中 sp^2 杂化碳也将增加,文献[16]中得出的应力随甲烷浓度增加而降低的结论和本文的结论一致.这里需要指出的是,文献[17]认为薄膜应力与薄膜中非金刚石成分没有关系,我们认为得出这一结论的原因是,除 sp^2 杂化碳外,还有多种因素影响应力,这些因素有晶粒内部杂质(如氢)缺陷,织构特征,以及多晶膜晶粒的排列方式.相同纯度的金刚石薄膜,其它品质有所不同,它们对应力的综合影响,使金刚石峰漂移随 I_d/I_{sp^2} 的变化有相当程度的分散性,在所取试样较少的情况下,这种分散性使应有的统计特征无从显现出来.而本文图 1 变化关系曲线呈带状分布正是这种分散性及统计规律性的综合体现.

3.2. 成核密度对薄膜附着性能的影响

金刚石粉超声研磨衬底能够在两个方面来影响金刚石薄膜沉积的成核密度:在基体表面上产生损伤性径迹分布和显微缺陷或者在衬底上遗留金刚石晶籽.

首先,经过超声处理的样品相对没有经过超声处理的样品的成核密度发生了很大的变化.但研究超声时间对成核密度的影响发现,超声时间的长短对成核密度的影响不大.本实验考察的超声时间不同的一组样品,其成核密度在 2.432×10^7 — 2.438×10^7 之间,成核密度的差异在 10^5 以下.其次,通过改变实验条件达到改变成核密度,S1,S2,S3 三组为不用金刚石微粉丙酮悬浊液进行超声处理;在 S4—S9 的 6 组样品中,每组三个试样进行超声处理,其时间都为 16 min.表 2 给出了上述每一组中的三个样品形核密度的平均值大小.作为代表性的结果,图 2 我们给出 S1,S3,S9 三组中各取一个试样的形核情况的显微照片,这一结果显示了实验条件对形核密度的影响.图 3 是上述对应部分样品形成薄膜后的金相显微图,可以看出,不同形核密度试样在同一条件下沉积所得金刚石薄膜形貌的差别,这从一个侧面说明薄膜品质及其致密程度.

表 2 形核条件和形核密度

编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
温度/ $^{\circ}C$	1000	920	840	1000	960	920	880	840	800
密度($10^5/cm^2$)	6.5	12.8	46.7	105	160	183	222	246	267

其次,我们讨论不同成核密度对薄膜附着性能的影响,用洛氏硬度仪在 150 kg 载荷下对成膜的试

样作了压痕试验,利用金相显微镜对压痕形貌进行观察,并测量了压痕直径,图 4 是上述每组 3 个样品

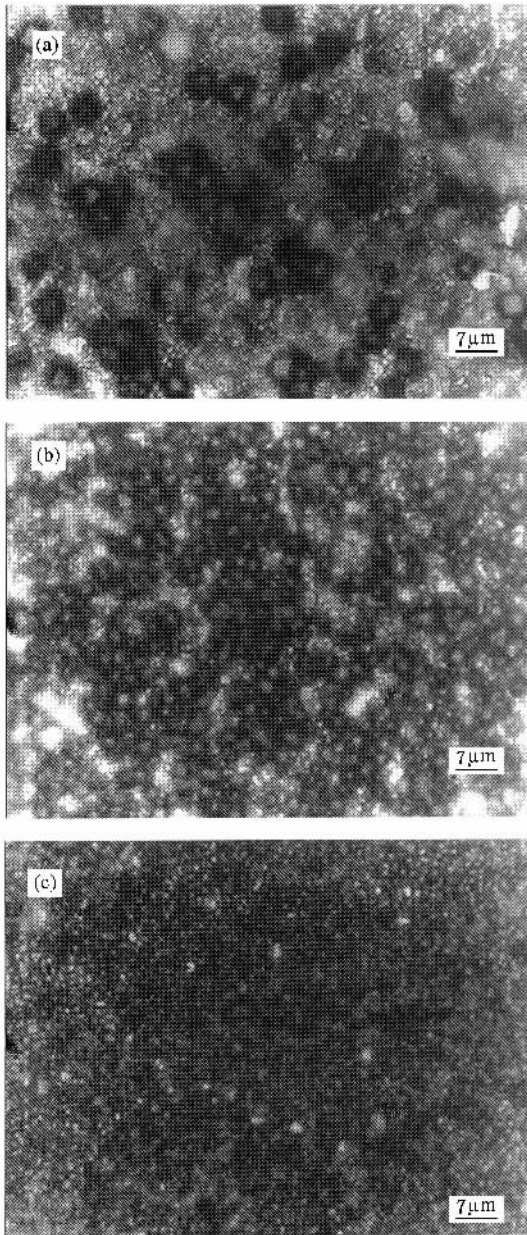


图2 部分样品形核金相显微照片 (a) $\delta 1$ (b) $\delta 3$ (c) $\delta 9$

开裂直径平均值与成核密度平均值的关系。由图4可以看出,开裂直径平均值与成核密度平均值之间没有统计性的规律,这正说明本实验所设定条件下,单纯的成核密度的提高并不能有效提高薄膜在衬底上的附着性能。

成核密度对薄膜附着性能的影响应主要体现在对膜基结合力的影响,结合力的主要贡献来自于薄膜与基体间形成的化学结合力,如果在薄膜与基体间的界面上形成了化学键,则可大大提高薄膜的附着强度。因此,为了提高薄膜的附着力,应设法在膜/基界面处引入新的和尽可能多的化学键,但化学键

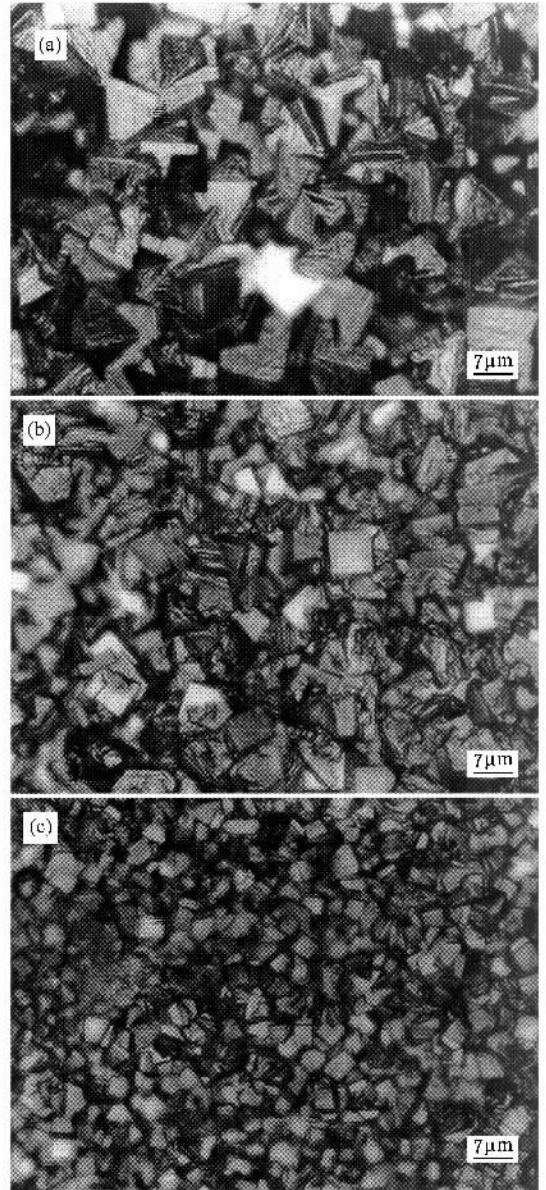


图3 具有不同成核密度成膜样品金相显微图 (a) $\delta 1$ (b) $\delta 3$ (c) $\delta 9$

力是短程力,很显然,并不是在所有的膜/基界面上均存在化学键力。

超声时间增长可以增加衬底表面的划痕或缺陷,而衬底上遗留的金刚石种籽却不会因超声时间的增长有较大幅度增加,超声时间长短对成核密度没有多大影响这一实验结果,说明金刚石粉悬浊液超声增加成核密度不是因为增加了衬底表面的划痕或缺陷,而只能解释为遗留金刚石晶籽的作用。

金刚石微粉丙酮悬浊液超声预处理比没有超声预处理样品,其成核密度有较大幅度的提高,这是金刚石种籽的贡献。由于化学键作为主键力,其结合能远远超过范德华力和氢键等次键力的作用。金刚

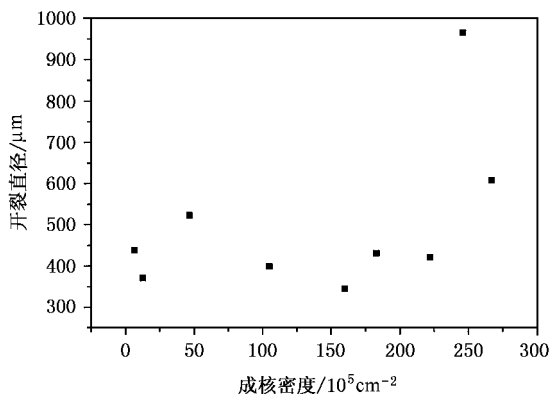


图4 开裂直径平均值与成核密度平均值关系图

石晶籽和衬底之间纯粹是一种物理吸附,如果以遗留的金刚石晶籽为核心成核,这种成核不会增加膜基之间的化学结合,从而不会大幅度增加薄膜的附着性能,再加上成核对薄膜其它结构特征的影响,使其开裂直径与成核密度之间表现不出统计上的规律性,也可以合理地推知,与金刚石粉丙酮悬浊液超声一样,涂覆 C_{60} 、非晶碳等手段增加成核密度也不会有效增加膜基结之间化学结合力。

3.3. 薄膜厚度对薄膜附着性能的影响

实验时,反应气体 CH_4 和 H_2 的流量体积比为 0.8%,气压为 8.0 kPa,温度为 850℃ 的条件下,7 h 以前,随时间延长,薄膜平均开裂尺寸没有明显增加,在 8 h 以后,薄膜平均开裂尺寸随厚度增加而较快地增加。图 5 给出了平均开裂直径与沉积时间的关系。

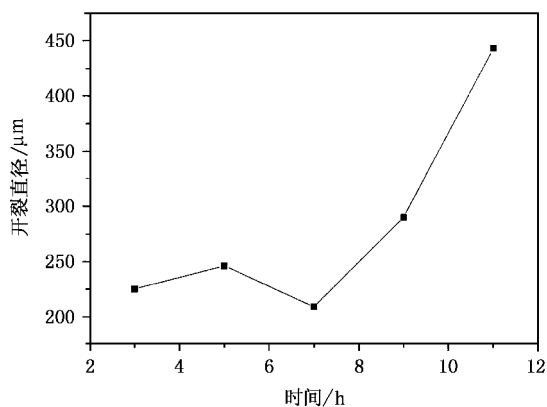


图5 平均开裂直径与沉积时间的关系

平均开裂直径随沉积时间变化所表现出上面的特征主要有以下两个原因:

1) 沉积时间较短时,衬底表面金刚石晶粒较小,冷却收缩时应力得到有效释放,应力较小,当超过某一时间后,晶粒达到连续成膜,使应力迅速增加,从而使开裂尺寸增大; 2) 外部作用引起的外应力的传导更强烈依赖于薄膜厚度,厚度增加使外应力传导的更远,增加了开裂尺寸。

我们的实验结果与文献 [16] 中的图 4 给出的残余应力和厚度的关系并不完全一致,薄膜厚度对附着性能的影响主要是厚度不同薄膜残余热应力不同,影响薄膜附着性能的残余热应力是存在于薄膜和衬底之间的界面应力,界面应力的最大值由沉积温度和室温的差值以及衬底材料与金刚石膨胀系数的差值决定,而文献 [16] 中的图 4 给出的应力,在薄膜较薄时反映了界面的应力大小,而 8 h 以后的曲线随厚度增加应力减小,只能解释为随薄膜厚度的增加,所测得的结果更多反映的是薄膜表面层的应力,而不是薄膜与衬底界面层的应力,因此,直接给出压痕引起的薄膜开裂直径与薄膜厚度的关系比给出薄膜应力与厚度的关系更直接反映了薄膜厚度对薄膜附着性能的影响。

4. 结 论

金刚石薄膜的结构特征将影响薄膜的附着性能: 1) 由于 sp^2 杂化碳与金刚石相物理性质有极大差别,部分 sp^2 杂化碳存在于晶粒之间,缓冲了金刚石晶粒之间的相互作用,使薄膜的应力随 sp^2 杂化碳含量增加而减少,可以看出,从降低薄膜应力考虑,并不是金刚石薄膜越纯越好,从而为我们选择实验参数,控制薄膜成分,最终控制薄膜应力提供参考; 2) 对硬质合金金刚石粉悬浊液超声后,其成核密度的提高并不能有效提高薄膜在衬底上的附着性能,这说明:主要由遗留的金刚石晶籽贡献的情况下,成核密度的提高并不能有效改变薄膜与硬质合金基体之间的化学结合状况,因此,不考虑提高成核密度的具体方法,单纯的成核密度的提高不一定能达到提高膜基化学结合力的目的; 3) 文献报道薄膜应力先随厚度增加而增加,厚度增加到一定程度时,随厚度增加而减小,存在一极大值,而本文的实验结果更直接给出了薄膜厚度对附着性能的影响,当薄膜厚度增加到某一值时,压痕实验引起的开裂尺寸有较快的增加,薄膜厚度对附着性能的影响与对应力的影响并不完全一致。

- [1] Lu F X 1995 *Physics* **10** 606 (in Chinese) [吕反修 1995 物理 **10** 606]
- [2] Van Damme N S , Nagle D C and Winzer S R 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2919
- [3] Windischmann H *et al* 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2231
- [4] Fan Q H , Gracio U J and Pereira E 2000 *Diamond. Relat. Mater.* **4** 1739
- [5] Li C *et al* 2003 *Appl Surf. Sci.* **207** 169
- [6] Alia N *et al* 1999 *Diamond and Relat. Mater.* **355** 162
- [7] Ma B X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2287 (in Chinese) [马丙现 等 2004 物理学报 , **53** 2287]
- [8] Knight D S 1989 *J. Mater. Res.* **4** 385
- [9] Sharda T *et al* 2001 *Diamond. Relat. Mater.* **10** 352
- [10] Sharda T , Sikder A R and Misra D S 1998 *Diamond. Relat. Mater.* **7** 250
- [11] Janga M and Stefan O 1984 *Thin Solid Films* **112** 127
- [12] Huo Cheng Tzu *et al* 1996 *Thin Solid Films* **290** 254
- [13] Vinci R P and Bravman J C 1996 *Mater. Res. Coc. Symp. Proc.* **428** 481
- [14] Kim J G *et al* 1998 *Scripta Materialia* **39** 807
- [15] Nesladek M *et al* 1995 *Thin Solid Films* **270** 184
- [16] Cheng Tzu Kuo *et al* 1996 *Thin Solid Films* **290** 254
- [17] Sharda T , Sog T , Jimb T and Umeno M 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 352

Influence of structure on adhesion of grains in CVD diamond films ^{*}

Ma Bing-Xian Yao Ning Jia Yu Yang Shi-E Lu Zhan-Ling Fan Zhi-Qin Zhang Bing-Lin

(*School of Physics Engineering , Key Laboratory of Material Physics , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China*)

(Received 28 June 2004 ; revised manuscript received 18 November 2004)

Abstract

Diamond thin films of different structures were prepared by using chemical vapor deposition on WC(6% Co) substrates under different conditions. Raman spectroscopy was used for the quality evaluation of the diamond films. The cracking size in indentation tests was used for the evaluation of adhesion strength , and the influence of structure of diamond films on the adhesion was studied. Results obtained show that : (1) The buffer role of sp^2 -carbon between grain boundaries greatly affect the residual stress of the film , hence the cracking size decreases steadily with increasing sp^2 content. (2) The increase of nucleation density is mainly due to the contribution of the diamond seed grains left. In this case , the increase of nucleation density cannot effectively improve the chemical adhesion force between the film and the WC substrate , and cannot improve the adhesion between the film and the substrate. (3) For thinner films there is no compressive stress among diamond grains , hence the cracking size does not increase apparently with increasing deposition time. Strong compressive stress emerges only after the thickness increases to a certain value , and then the cracking size increases rapidly with increasing deposition time.

Keywords : diamond film , adhesion , sp^2 -carbon , nucleation density , thickness of film

PACC : 6855 , 6860

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Provincial Education Hall and the Natural Science Foundation of Henan Province , China.