

Influence of Temperature on Diamond Films Deposited on WC-Co Substrates by DC-PCVD

Long-cheng Yin¹, Hai-liang Huang¹, Xian-yang He², Dan Wang¹, Hong-yan Peng¹, Yu-qiang Chen¹

¹Department of Physics, Mudanjiang Normal College, Heilongjiang Province Key laboratory of New Carbon-base Functional and Superhard Material, Mudanjiang, China, 157012

²Mudanjiang Metrological Verification & Testing Institute affiliate to Mudanjiang Bureau of Quality and Technical Supervision, Mudanjiang, China, 157012
Email: ylc.83@163.com

Abstract: The DC plasma chemical vapor deposition (DC-PCVD) method was a promising technique to fabricate CVD diamond coatings in industry, where it was imperative to minimize the price of synthetic diamond. Diamond films were synthesized on a cemented carbide (YG6) substrate using the gaseous mixtures of methane and hydrogen by DC-PCVD. The grow texture, surface morphologies and qualities of as-deposited samples were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectra methods respectively. The experimental results showed that with the increase of deposition temperature, the grain size of diamond film grow up, while the content of grain boundaries decreased, and the diamond phase purity was enhanced. The residual stress in the film was competitive, and also increases with deposition temperature. Rockwell indentation test indicated that the diamond film synthesize at 840°C showed good adhesive with cemented carbide substrate.

Keywords: diamond film; DC-PCVD; Tungsten carbide; adhesion

沉积温度对直流等离子体 CVD 法在硬质合金表面制备金刚石薄膜的影响

尹龙承¹, 黄海亮¹, 何宪阳², 王丹¹, 彭鸿雁¹, 陈玉强¹

¹牡丹江师范学院新型炭基功能与超硬材料省重点实验室, 牡丹江, 中国, 157012

²牡丹江市质量技术监督局计量检定所, 牡丹江, 中国, 157012

Email: ylc.83@163.com

摘要: 直流等离子体化学气相沉积 (DC-PCVD) 法能够降低金刚石膜的生产成本, 因此是一项非常有前景的工业合成金刚石膜技术。采用直流等离子体化学气相沉积法, 以 CH₄ 和 H₂ 为反应气体, 在硬质合金 YG6 基体上沉积了金刚石薄膜。采用 X 射线衍射分析仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱 (Raman) 对样品的生长织构、表面形貌、金刚石膜质量进行了表征。实验结果表明: 随着沉积温度提高, 金刚石膜晶粒尺寸增大, 晶界含量减少, 薄膜质量提高。金刚石膜中存在压应力, 且随沉积温度提高而增大。Rockwell 硬度压痕法表明 840°C 条件下沉积的金刚石膜与硬质合金之间的结合力良好。

关键词: 金刚石薄膜; DC-PCVD; 硬质合金; 结合力

1 引言

金刚石具有硬度高、耐磨损、摩擦系数小、导热性好、热膨胀系数低、化学惰性优异性能, 是制造加工有色金属和非金属材料刀具的理想材料。通过化学

气相沉积法在硬质合金表面沉积金刚石膜能显著提高刀具的使用寿命和加工性能^[1]。目前, 对金刚石薄膜制备方法的研究主要集中在热丝化学气相沉积法 (HFCVD) 及微波等离子体化学气相沉积法 (MPCVD)。HFCVD 法设备结构简单, 但金刚石膜生长速率低、热丝使用寿命短, 需要经常更换热丝,

基金项目: 黑龙江省教育厅 2009 科学技术研究项目 (项目编号: 11541377)

从而导致运行成本较高。MPCVD 法制备的薄膜质量高,但设备昂贵,沉积面积小,也不利于金刚石膜的产业化生产。直流热阴极 PCVD 法利用等离子体辉光放电电离甲烷及氢气,具有能量密度高、沉积速率快、设备结构简单、运行成本低等优点,^[2]是制备金刚石薄膜的有效方法之一。遗憾的是直流热阴极 PCVD 法难于稳定控制等离子体辉光放电状态,而没有引起科研人员的重视。吉林大学白亦真、金曾孙等人^[3]通过对实验设备的不断改进及大量的实验工艺参数探索,目前已经实现金刚石膜的稳定生长。

对于在硬质合金基底表面制备金刚石膜研究报道已经很多,但都主要集中在如何消除硬质合金粘结剂 Co 对金刚石膜形核生长的影响以提高膜结合力^[4],制备的方法也主要集中于 HFCVD^[5]和 MPCVD 法^[6]。采用 DC-PCVD 法在硬质合金表面制备金刚石膜的研究,还未见报道。因此,希望本文的研究工作,能为金刚石膜的工业化生产提供一条新途径。

2 实验

实验在自主开发研制的直流热阴极 PCVD 装置中进行。基底选用株洲产硬质合金刀片 YG6(WC-6%Co)。为提高金刚石膜形核密度,沉积前对基底进行表面预处理。首先用丙酮超声清洗样品 10 分钟,祛除表面污物。然后用 Murakami 溶液溶液 ($K_3[Fe(CN)_6]$ 、KOH 与 H_2O 体积比 1:1:10) 对合金中的 WC 晶粒进行刻蚀,提高硬质合金表面粗糙度。再用去离子水清洗,然后用稀硝酸溶液 (HNO_3 与 H_2O 体积比 1:3) 超声清洗,祛除基底表层粘结剂 Co。根据直流热阴极 PCVD 装置在 Si、Mo 基底制备金刚石膜的工艺参数,将沉积条件定为:沉积气压 9kPa,甲烷流量 4sccm,氢气流量 200sccm,基底温度 700~950 °C 之间变化。沉积时间 5h。

分别采用 X 射线衍射谱(XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、激光拉曼谱(Raman)对沉积后样品进行物相分析、表面形貌观察、金刚石薄膜质量进行表征。采用洛氏硬度压痕法定性分析薄膜与基底之间的结合力。

3 结果与分析

采用日本理学 D/Max-2200 型 XRD 分析系统对样品进行测试, $Cu K\alpha$ 源,波长 0.15418nm,管电压 40kV,管电流 20mA。图 1 为不同沉积温度下样品的 X 射线

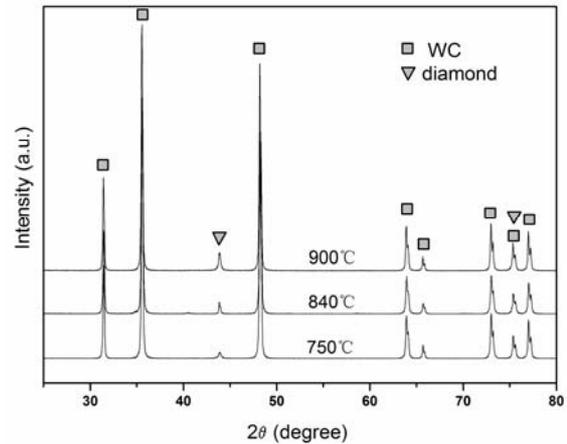
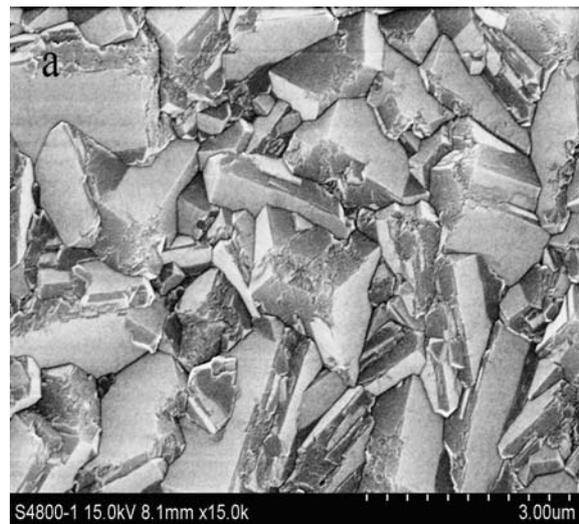


Figure 1. XRD patterns of samples
图 1. 样品的 XRD 图谱

衍射图谱。在 43.87° 和 75.38° 都观察到了金刚石 (111) 和 (220) 衍射峰,其中 (220) 与 WC (200) 衍射峰相重叠。没有出现石墨的衍射峰,说明金刚石膜质量较高。金刚石衍射峰相对强度随沉积温度的提高逐渐增强,这是由于沉积温度提高,由 CH_4 气体电离产生的含碳基团浓度增高、动能增加^[7],提高了多晶金刚石薄膜生长速率,从而在相同时间内生长的金刚石膜厚度增加。



采用日立 S-4800 扫描电子显微镜对样品表面进行观察。从图 2 中可以观察到,在低温 ($750^\circ C$) 下,金刚石膜晶粒尺寸较小,晶界较多,有很深的孔隙,

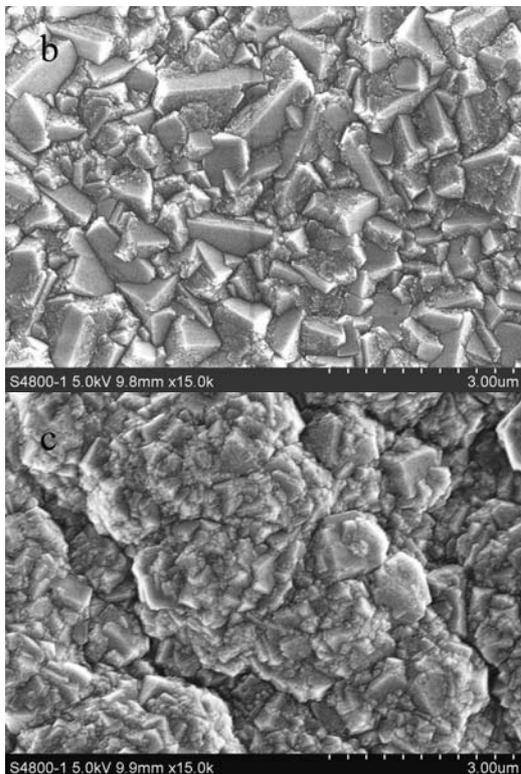


Figure 2. surface morphologies of diamond films deposit on WC-6%Co: a 900°C, b 840°C, c 750°C

图 2. 硬质合金基底表面生长的金刚石膜表面形貌: a 900°C, b 840°C, c 750°C

表面粗糙度较高。金刚石膜质量较差。当温度提高到 840°C 时，晶粒尺寸增大，晶粒之间排列致密，以 (111) 面为主，在晶粒表面有细小的颗粒团聚，表面没有出现孔隙，膜层较均匀。进一步提高沉积温度 900°C，晶粒尺寸继续增大，晶界明显减少，晶粒表面细小的颗粒团聚消失，晶体结晶质量较高。通过以上观察，说明高温有利于多晶金刚石膜的生长。

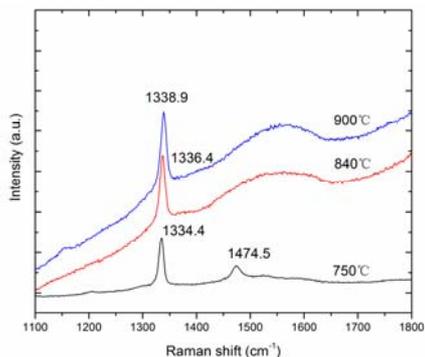


Figure 3. Raman spectra of diamond films

图 3. 金刚石膜的拉曼光谱

拉曼光谱仪为英国 Renishaw 公司的 inVia 型激光拉曼光谱仪，光源为波长 514.2nm 的 Ar⁺激光，功率 300mW。由图 3 可观察到，与天然金刚石单晶的一阶拉曼谱峰 1332cm⁻¹ 相比，在三个温度条件下制备的金刚石膜都出现了金刚石相的特征峰，且随着温度的提高，逐渐向高波数方向偏移。说明随着沉积温度提高，金刚石膜内的残余热应力增大。在 750°C 时出现谱峰 1474.5cm⁻¹，对于此峰的指认目前还存在较大的争议，有人认为是晶粒边界反聚乙炔模式^[8]，也有人认为是纳米金刚石膜的特征峰。通过扫描电镜的观察（如图 2 c），在 750°C 条件下，获得的是晶粒较小的微晶金刚石膜。因此，我们把此峰归结为存在晶粒边界反聚乙炔的拉曼峰。840°C 和 900°C 条件，金刚石膜的拉曼散射峰相似，在 1580cm⁻¹ 附近都出现了宽化的 sp² 无定形碳拉曼散射峰。由于 sp² 键的拉曼散射灵敏度因子大概是 sp³ 键的 50 倍^[9]，因此，我们获得的金刚石膜金刚石相纯度较高。

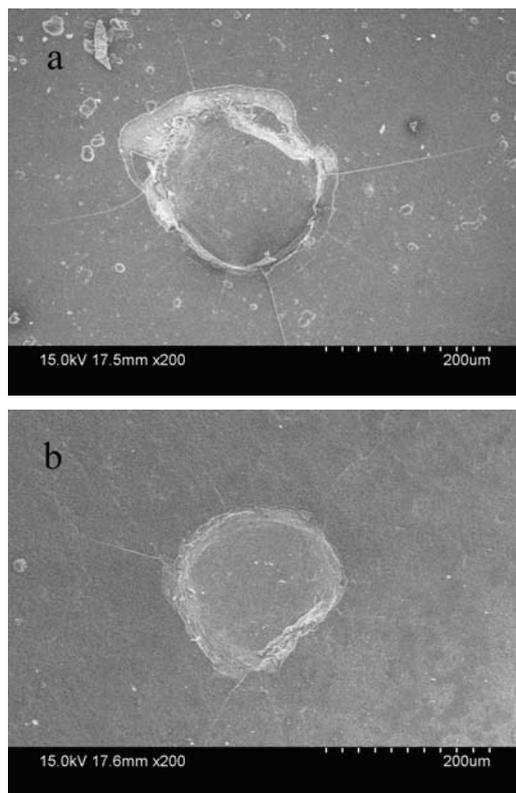


Figure 4. SEM images of samples after indentation at load of 1500N, a 900°C, b 840°C

图 4. 样品压痕扫描电镜图片，载荷 1500N: a 900°C, b 840°C

金刚石膜与硬质合金基底之间结合力的强弱是决

定金刚石膜涂层刀具应用的关键因素。本文采用洛氏硬度压痕法定性判断金刚石膜与基底的结合力，金刚石压头锥角 120° ，直径 0.2mm，载荷 1500N。

从压痕形貌看，高温（900℃）条件下，沉积的金刚石膜与基底的结合力较差，如图 4 a 所示。金刚石膜出现环形裂纹，并且在压痕边缘出现小面积的膜层脱落现象。说明金刚石膜与基底之间的结合力较差。840℃时沉积的金刚石膜只在径向发生微小的裂纹，在压痕的边缘没有出现金刚石膜脱落现象，如图 4b，说明金刚石膜与硬质合金基底结合力良好。影响金刚石膜与硬质合金基底结合力的因素很多，如：薄膜内应力、由于 Co 的催化作用而在基底与金刚石膜之间形成一石墨过渡层、采用 Murakami 溶液刻蚀 WC 晶粒后硬质合金表面粗糙度等因素。由于我们采用的基底预处理方法相同，因此可以排除后两种可能。金刚石膜的内应力可分为由热膨胀系数差异引起的残余热应力和由生长缺陷引起的本征应力^[9]。金刚石与硬质合金的热膨胀系数差异较大，沉积温度越高，产生的残余热应力越大。另外，在低温沉积条件下，如图 2 中 b 和 c，多晶金刚石膜晶粒尺寸较小，晶界较多，大量的晶界可以起到释放应力的作用。这一点已由前面的拉曼光谱分析结果印证。因此，金刚石膜的残余应力是降低膜基结合力的主要因素。通过压痕法测试，说明低温沉积有利于降低金刚石膜的内应力，提高膜基结合力。

4 总结

采用直流等离子体化学气相沉积法，通过对硬质合金表面进行预处理，在硬质合金基底表面制备出多晶金刚石薄膜。研究了不同沉积温度对金刚石膜的结

构、表面形貌、金刚石膜质量、膜基结合力的影响。研究表明，高温有利于提高金刚石膜的质量，低温有利于降低金刚石膜的内应力，从而提高金刚石膜与硬质合金基底的结合力。因此，综合考虑金刚石膜质量及膜基结合力，840℃是沉积金刚石膜的最佳温度。

References (参考文献)

- [1] M. Lahres, G. Jorgensen, Properties and dry cutting performance of diamond-coated tools [J]. Surface and Coatings Technology 1997 198-204.
- [2] Yizhen Bai, Zengsun Jin, Xianyi Lv. High rate growth of thick diamond films by high-current hot-cathode PCVD [J]. Journal of Crystal Growth 2005 539-544.
- [3] Yizhen Bai, Zengsun Jin, Xianyi Lv. Influence of cathode temperature on gas discharge and growth of diamond films in DC-PCVD processing [J]. Diamond & Related Materials 14 2005 1494-1497.
- [4] S. Kamiya, H. Takahashi, R. Polini. Effect of WC-Co substrates pre-treatment and microstructure on the adhesive toughness of CVD diamond [J]. Diamond & Related Materials 2001,(10) 786-789.
- [5] S.K. Sarangi, A. Chattopadhyay, A.K. Chattopadhyay. Effect of pretreatment, seeding and interlayer on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 2008. 220-231.
- [6] A. Fernandes, A. Neves, R.F. Silva. Evaluation of MPCVD diamond film adhesion on hard metal substrates by micro Raman spectroscopy [J]. Diamond & Related Materials 14 2005.1494-1497.
- [7] BAI Yizhen JIN Zengsun JIANG Zhigang HAN Xuemei. Influence of hot cathode glow discharge on the deposition of diamond films [J]. Chinese Journal of Materials Research 2003, 5(17): 537-540
- [8] Ferrari, A.C. & Robertson. Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond [J]. Phys. Rev. B 2001 63, 121405.
- [9] D. Das, V. Jayaseelan, R. Ramamurti. Low surface temperature synthesis and characterization of diamond thin films [J]. Diamond & Related Materials 2006, (15):1336-1349