



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104014254 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201410239501. 5

(22) 申请日 2014. 05. 30

(73) 专利权人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号

(72) 发明人 颜学庆 朱军高 李韞慧

(74) 专利代理机构 北京康思博达知识产权代理  
事务所 (普通合伙) 11426

代理人 路永斌 余光军

(51) Int. Cl.

*B01D 71/02*(2006. 01)

*B01D 69/10*(2006. 01)

*B01D 67/00*(2006. 01)

*G23C 14/32*(2006. 01)

*G23C 14/06*(2006. 01)

*B82Y 40/00*(2011. 01)

(56) 对比文件

US 2012125848 A1, 2012. 05. 24, 权利要求  
1-10, 说明书第 [0012]-[0024] 段, 说明书附图  
1-5.

CN 103589999 A, 2014. 02. 19, 说明书第  
[0007]-[0016]、[0032] 和 [0043]-[0055] 段, 附  
图 1-2.

US 2003150791 A1, 2003. 08. 14, 全文.

WO 2008086477 A1, 2008. 07. 17, 全文.

US 2013084436 A1, 2013. 04. 04, 全文.

杨玉卫等. 类金刚石膜的性能、制备及  
其应用. 《硅酸盐通报》. 2008, 第 27 卷 (第 1  
期), 119-126.

左敦稳等. 过滤式阴极电弧沉积类金刚石薄  
膜的特性分析. 《航空学报》. 1999, 第 20 卷 (第  
2 期), 144-147.

审查员 吴辉燃

权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

超薄类金刚石薄膜过滤膜

(57) 摘要

本发明公开了一种超薄类金刚石薄膜过滤膜, 该过滤膜包括基底和直接附着在基底上的超薄类金刚石薄膜层, 且薄膜层具有纳米量级孔径的通道。本发明提供的超薄类金刚石薄膜过滤膜具有高硬度, 优异的耐磨性以及优异的化学惰性, 可应用于分离、过滤和提纯等技术中, 有益于环境保护和能源节约。

1. 一种超薄类金刚石薄膜过滤膜,该过滤膜包括以下部分:

基底和  
薄膜层,

其中,所述薄膜层为由碳离子沉积得到的超薄类金刚石薄膜层,该薄膜层直接附着在基底上,薄膜层厚度为5纳米到46纳米,其中存在纳米量级孔径的通道,所述基底为有孔洞的载体,

超薄类金刚石薄膜过滤膜由以下步骤制备得到:

步骤1),清洗基底,清洗并干燥后,放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上;

步骤2),抽真空,对真空沉积腔室抽真空;

步骤3),薄膜沉积,开启触发电压,引燃电弧,使得以石墨为阴极的表面气化并电离,同时在电弧电压的作用下维持电弧,喷射出来的粒子流通过一个外加偏滤线圈的弯管后,碳离子最终在有孔洞的载体上直接沉积成膜,同时,通过测量膜厚,实时控制沉积过程,即得超薄类金刚石薄膜过滤膜,其中,所述电弧电压为直流电弧电压,

喷射出的粒子流经过弯管过滤后,当碳离子以接近0度的入射角度入射时,基底的通道孔洞的孔径尺寸为100纳米以内,

所述的超薄类金刚石薄膜中存在纳米量级孔径的通道,所述通道的孔径为1~5纳米。

2. 根据权利要求1所述的过滤膜,其特征在于,碳离子直接沉积在基底上。

3. 根据权利要求1所述的过滤膜,其特征在于,碳离子以大于0度且小于等于90度的入射角度入射到基底上。

4. 根据权利要求1所述的过滤膜,其特征在于,所述通道的孔径为1~3纳米。

5. 根据权利要求1所述的过滤膜,其特征在于,所述通道的孔径为1纳米。

6. 根据权利要求1所述的过滤膜,其特征在于,在步骤3)中,所述电弧电压为直流电弧电压,电压为30V~70V,或/和所述弯管为90度弯管。

7. 根据权利要求6所述的过滤膜,其特征在于,电压为50~60V。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的过滤膜,其特征在于,在步骤3)中,喷射出来的粒子流通过弯管后,碳离子到达放置基底的基片支撑台时,加载直流或/和脉冲基片偏压,其中,直流偏压为-10~-100V,脉冲偏压为-100~-1000V。

9. 根据权利要求8所述的过滤膜,其特征在于,直流偏压为-30~-90V。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的超薄类金刚石薄膜过滤膜用作在液体或气体的过滤、分离和提纯技术中的过滤膜。

## 超薄类金刚石薄膜过滤膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在基材表面真空镀膜领域,特别涉及一种超薄类金刚石薄膜过滤膜,以及过滤膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 类金刚石(Diamond like carbon-DLC)薄膜是一种非晶态薄膜,由 $sp^2$ 和 $sp^3$ 杂化碳原子组成,因而表现出介于金刚石和石墨之间的性质。类金刚石薄膜具有高硬度、高弹性模量、低摩擦因数、耐磨损、良好的真空摩擦学特性以及优异的化学惰性,在机械、电子、光学、外观装饰等领域得到了广泛地应用。

[0003] 自从1971年,SolAisenberg和RonaldChabot利用离子束沉积的方法首次制备类金刚石薄膜起,经过四十多年的发展,DLC薄膜的制备技术已经日趋成熟,发展出各种各样的制备技术。其中,DLC薄膜的制备技术分为物理气相沉积(PVD)与化学气相沉积(CVD)两大类。物理气相沉积主要包括离子束沉积、溅射沉积、阴极真空弧沉积、等离子体沉积、脉冲激光沉积等;化学气相沉积是指将源物质以化学反应的方式产生某种固态物质来形成薄膜的沉积方式,通常得到的是含H的DLC薄膜。

[0004] 目前,主流的DLC薄膜的研究基本上都是基于薄膜与基底的结合为基础的,因此DLC薄膜的常规应用一般是镀在各种工件上,利用其某些优越性能,来改善、提高作为基底的工件的性能。同时,现有技术中大多采用脉冲电压,则大大影响了薄膜的沉积速率,从而影响了制备效率。

[0005] 自支撑薄膜的制备方法与基底上的薄膜基本相同。特别地,在自支撑薄膜的制备方法中,通常以借助脱膜剂的方式制备类金刚石薄膜,整个流程分为制膜、脱膜、打捞三个步骤。在一些现有技术中,自支撑薄膜的制备方法是首先在硅片基底上沉积纳米厚度的氯化钠膜作为脱膜剂,随后在氯化钠膜上沉积类金刚石薄膜,最后将制成的单元放入去离子水中采用漂浮法进行脱膜,最终使用多孔打捞板进行打捞、干燥后获得类金刚石薄膜。但是,借助脱膜剂获得的类金刚石薄膜最后是“托”在了有孔洞的载体上,与载体之间仅有很小的接触面,与载体之间无结合力,作为过滤膜用于过滤液体或气体时难以承受大的冲击力,难以密封,使用寿命较短,同时,在打捞过程中,由于纳米薄膜的脆性会造成薄膜的损伤。

[0006] 在另外一些现有技术中,则采用了在一些可溶性基底的表面沉积薄膜后用化学腐蚀的方法将衬底溶解。然而,可溶性衬底都存在某种程度的缺陷,在实际应用中,例如金属基底由于金属的扩散会使得制备的薄膜不纯净,有一些基底由于吸潮还会造成薄膜的鼓起,还有一些则由于有机溶剂在溶解基底的同时还会溶解已沉积好的薄膜,由此可以看出,上述这些制备方法都会使制得的薄膜受到不同程度的损伤,甚至会造成薄膜的破裂。

### 发明内容

[0007] 为了解决上述问题,本发明人进行了锐意研究,结果发现:碳离子直接沉积在有孔

洞的载体上或是光刻胶上,获得存在纳米量级通道的薄膜,从而完成本发明。

[0008] 本发明的目的在于提供一种超薄类金刚石薄膜过滤膜,该过滤膜包括以下部分:

[0009] 基底和

[0010] 薄膜层,

[0011] 其中,所述薄膜层为由碳离子沉积得到的超薄类金刚石薄膜层,该薄膜层直接附着在基底上,薄膜层厚度为5纳米到10微米,其中存在纳米量级的通道,所述基底为有孔洞的载体或是光刻胶。

[0012] 本发明的另一目的在于由本发明所提供的超薄类金刚石薄膜过滤膜用作在过滤、分离和提纯技术中的过滤膜。

[0013] 本发明提供了一种超薄类金刚石薄膜过滤膜,该过滤膜具有以下优点:

[0014] (1) 存在纳米量级孔径的通道,具有出色的分离过滤性能且仍能部分保留金刚石杨氏模量、硬度等物理性能,明显优于一般金属、陶瓷和有机物的薄膜;

[0015] (2) 具有优异的耐蚀性,各类酸、碱甚至王水都很难侵蚀它,用途广,可广泛用于海水淡化、收集重金属元素、处理废液、污水处理、饮用水净化等,从而有益于环境保护和能源节约。

#### 附图说明

[0016] 图1示出由实施例1所得的超薄类金刚石薄膜的拉曼光谱;

[0017] 图2示出通过原子力显微镜对实施例5所得的超薄类金刚石薄膜的表面形态扫描图;

[0018] 图3示出本发明所得的超薄类金刚石薄膜的实际膜厚的线性拟合图;

[0019] 图4示出由对比例中在不同放电脉冲数下所得的超薄类金刚石薄膜的实际膜厚的线性拟合图。

[0020] 图5示出由本发明所得的超薄类金刚石薄膜过滤膜的剖面结构示意图;

[0021] 图6示出类金刚石薄膜过滤膜的过滤示意图。

#### 具体实施方式

[0022] 下面通过对本发明进行详细说明,本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0023] 根据本发明的一方面,本发明提供了一种超薄类金刚石薄膜过滤膜,该过滤膜包括以下部分:

[0024] 基底和

[0025] 薄膜层,

[0026] 其中,所述薄膜层为由碳离子沉积得到的超薄类金刚石薄膜层,该薄膜层直接附着在基底上,薄膜层厚度为5纳米到10微米,其中存在纳米量级的通道,所述基底为有孔洞的载体或是光刻胶。

[0027] 根据本发明,所述的载体的材质并不受到限制,金属材料或是非金属材料均可。载体的孔洞的尺寸可根据实际需求来决定,特别地,优选纳米级或是微米级。

[0028] 根据本发明,所述的超薄类金刚石薄膜中存在纳米量级孔径的通道,特别地,通道

的孔径为 1 ~ 5 纳米, 优选 1 ~ 3 纳米, 更优选 1 纳米左右。如图 6 所示, 由于薄膜中存在纳米量级的通道, 因此, 在过滤液体或是气体时, 小分子物质能够快速通过, 而大分子则被阻挡在薄膜外, 从而起到过滤、分离和提纯的作用。

[0029] 根据本发明, 当碳离子沉积在基底上时, 可以覆盖住载体的孔洞。

[0030] 在本发明中, 光刻胶的品种并不受到限制, 正性胶、负性胶均可。

[0031] 根据本发明, 碳离子直接沉积在基底上, 直接与基底有作用力, 使得薄膜层与基底的结合力大, 从而增强薄膜层的耐冲击性能以及延长薄膜层的使用寿命。

[0032] 在本发明中, 碳离子以大于 0 度且小于等于 90 度的入射角度入射到基底上, 然后在基底上沉积成膜。其中, 入射角度即入射碳离子与基底平面的夹角。由于入射角度可调, 则入射碳离子的沉积速率以及薄膜层的均匀性均可调。

[0033] 经本发明人研究发现, 当入射角度接近 0 度时, 碳离子在基底的沉积速率较快, 薄膜的均匀性好; 当入射角度为 90 度时, 相对入射角为 0 度时, 沉积速率快, 沉积的薄膜较为均匀, 因此, 可根据实际需求和实际情况调节碳离子的入射角度, 从而兼顾沉积速率和薄膜的均匀性。

[0034] 根据本发明, 所述超薄类金刚石薄膜层的厚度为 5 纳米到 10 微米, 并且由于该薄膜存在纳米量级孔径的通道, 因此, 该薄膜对水和有机溶剂具有超快的透过速率, 也能快速透过小分子的气体, 而对于溶剂中的大分子和气体中的大分子, 则进行阻挡。

[0035] 在优选的实施方式中, 当基底为有孔洞的载体时, 超薄类金刚石薄膜过滤膜由以下步骤制备得到:

[0036] 步骤 1, 清洗基底, 基底为有孔洞的载体, 清洗并干燥后, 放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上;

[0037] 步骤 2, 抽真空, 对真空沉积腔室抽真空;

[0038] 步骤 3, 薄膜沉积, 开启触发电压, 引燃电弧, 使得以石墨为阴极的表面气化并电离, 同时在电弧电压的作用下维持电弧, 喷射出来的粒子流通过一个外加偏滤线圈的弯管后, 碳离子最终在有孔洞的载体上直接沉积成膜, 同时, 通过测量膜厚, 实时控制沉积过程, 即得超薄类金刚石薄膜过滤膜。

[0039] 所制备得到的过滤膜剖面结构如图 5 所示, 碳离子沉积后的薄膜直接附着在有孔洞的基底上, 可以对液体或是气体进行过滤、分离和提纯。

[0040] 根据上述制备方法, 在基底放置在真空沉积腔室内的基片支撑台之前, 需要对基底进行清洗, 从而避免一些污染物对薄膜质量的影响, 造成薄膜的鼓起, 不均匀或是破裂。清洗的方式有多种, 特别地, 选择在有机溶剂中, 例如在丙酮或 / 和乙醇中超声清洗, 清洗完成后, 可自然晾干或是在一定温度下烘干, 备用。

[0041] 在上述制备方法中, 喷射出来的粒子流经过弯管过滤作用后, 直接沉积在存在孔洞的基底上, 即获得超薄类金刚石薄膜过滤膜。基底在长膜的过程中旋转。

[0042] 在优选的实施方式中, 喷射出来的粒子流经过弯管过滤到达基台时, 通过调节碳离子的入射角度来调控工艺, 入射角度为入射碳离子与基底平面的夹角, 调节的夹角范围为大于 0 度且小于等于 90 度。碳离子在孔洞的边缘沉积, 然后逐渐向里延伸, 最后将孔洞全部覆盖, 通过调节碳离子的入射角度, 从而控制薄膜的生长, 特别是薄膜的均匀性。其中, 当入射角度接近 0 度, 优选大于 0 度且小于等于 15 度, 更优选大于 0 度小于 10 度, 沉积速

率较快,薄膜的均匀性好;当入射角度接近90度时,相对入射角接近0度时,沉积速率快,沉积的薄膜较为均匀,特别地,当入射角度接近0度时,基底的孔洞的尺寸优选为100纳米以内。在0度到90度之间,当入射角度逐渐增大时,沉积速率也逐渐增大。因此,可根据实际需求和实际情况调节碳离子的入射角度,从而兼顾沉积速率和薄膜的均匀性。为了确保沉积效果以及所形成的薄膜的厚度及其均一性,基底的孔洞的尺寸优选为80纳米以内,更优选为50纳米以内,最优选为10纳米以内。在优选的实施方式中,当基底为光刻胶时,超薄类金刚石薄膜由以下步骤制得:

[0043] 步骤1,光刻胶定型(匀胶、烘干等)后,放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上;

[0044] 步骤2,抽真空,对真空沉积腔室抽真空;

[0045] 步骤3,薄膜沉积,开启触发电压,引燃电弧,使得以石墨为阴极的表面气化并电离,同时在电弧电压的作用下维持电弧,喷射出来的粒子流通过一个外加偏滤线圈的弯管后,碳离子最终在光刻胶上直接沉积成膜,然后将其在掩模板下曝光,显影后,即得超薄类金刚石薄膜过滤膜。

[0046] 所制备得到的过滤膜剖面结构如图5所示,碳离子沉积后的薄膜直接附着在经过曝光后形成孔洞的光刻胶上,可以对液体或是气体进行过滤、分离和提纯。

[0047] 当基底为光刻胶时,光刻胶定型后根据需要进行处理。

[0048] 根据上述制备方法,喷射出来的粒子流经过弯管过滤后,直接沉积在光刻胶上。特别地,碳离子在定型后的光刻胶上长好膜后,将其在掩模板下曝光,可根据需求选择掩模板,显影后在光刻胶上得到需要的孔洞,同时不会损害已沉积好的超薄类金刚石薄膜,即得超薄类金刚石薄膜过滤膜。此方法可以在光刻胶上制做出几十纳米到几百微米的孔洞。此时,对于孔洞的尺寸没有特别限制,只要其能满足对薄膜形成有效的机械/力学支撑,以使薄膜在制备和后续的使用过程中免遭损害,并不损害作为过滤材料使用时的过滤效果即可。

[0049] 通过在存在孔洞的基底直接沉积薄膜或是在光刻胶上直接沉积薄膜,选择性曝光后显影,均可获得直接长在有孔洞的基底上的超薄类金刚石薄膜过滤膜,这样的类金刚石薄膜与基底直接相互作用,结合紧密牢靠,能承受气体和液体的较大冲击力,同时使用寿命长,此外,可根据实际需求灵活控制孔洞的大小。

[0050] 在所述步骤2中,可选用机械泵或/和高真空分子泵进行抽吸,将真空沉积室内抽真空至 $(1 \sim 9) \times 10^4 \text{Pa}$ 。在优选的实施方式中,在抽真空后,可向真空沉积腔室内充入氩气,从而进一步提高在步骤3中电弧放电的稳定性。特别地,充入氩气的量为使得腔内压强达到 $(0.2 \sim 1) \times 10^2 \text{Pa}$ 。

[0051] 在上述步骤3中,开启触发电压,触发电压为12KV,引燃电弧,在阴极上产生阴弧斑,由此产生的高电流足以把以石墨为阴极的表面气化并电离,同时,通过电弧电压维持电弧。

[0052] 在优选的实施方式中,电弧电压为直流电弧电压,直流电弧电压使得阴极稳定持续地放电,从而增大沉积速率,提高了类金刚石薄膜的制备效率。直流电弧电压为30V~70V,特别地,优选为50~60V,可达到最佳的薄膜质量和沉积速率,从而提高了薄膜的制备效率,且得到的薄膜厚度均匀。

[0053] 另外,由于弧斑区的温度很高,因此产生等离子体的同时,还伴随着阴极材料的液滴

产生,又由于石墨材质较为疏松,这也会增加宏观中性颗粒的产生。这些宏观颗粒随粒子流一起到达基底时,会严重影响薄膜的质量。因此,让喷射出来的粒子流通过一个外加偏滤线圈的弯管,偏滤线圈产生的磁场可以过滤掉影响成膜质量的大颗粒和中性团簇,特别地,设置一个90度的弯管,可达到最佳的滤除效果,滤除90%以上的宏观中性颗粒。其中,通过线圈电流的大小可调节上述弯管磁场的大小,偏滤线圈电流为3~12A,同时线圈电流的大小也会影响离子流的沉积速率。

[0054] 本发明人经研究发现,在碳离子到达基片支撑台时,通过调控基片偏压可调节入射离子的能量,从而调节薄膜中 $sp^3$ 与 $sp^2$ 杂化碳原子的比例,则进一步地,精确调控了薄膜中通道的数量和分布。

[0055] 其中,偏压可为脉冲偏压或是直流偏压。特别地,基片直流偏压为-10~-100V,优选为-30~-90V;基片脉冲偏压为-100~-1000V。

[0056] 根据本发明,通过对薄膜沉积过程的实时控制,可以更精确地控制膜厚,最终得到的膜厚与期望膜厚的误差小。其中,可通过测量沉积膜厚对沉积过程实时控制,从而得到与期望膜厚误差很小的薄膜。

[0057] 综合而言,由于可以通过调节入射碳离子的能量来精确调控 $sp^2$ 和 $sp^3$ 杂化碳原子的比例,进而能够调控沉积薄膜通道的数量和分布,因此,可根据实际需求,对不同的要分离过滤的分子做出相应调整,得到符合需求通道的薄膜。

[0058] 根据本发明的另一方面,由本发明提供的超薄类金刚石薄膜过滤膜用作在分离、过滤以及提纯技术中的过滤膜。

[0059] 根据本发明提供的类金刚石薄膜过滤膜,特别地,由于薄膜的厚度为5纳米到10微米,并且存在纳米量级孔径的通道,特别地,通道的孔径为1~5纳米,优选1~3纳米,更优选1纳米左右。且此通道的分布和数量均可调,则可以对不同的要分离过滤的分子做出相应调整。

[0060] 另外,此通道对水和有机溶剂具有超快的透过速率,也能快速透过小分子的气体,而对于溶剂中的大分子和气体中的大分子,则进行阻挡,因而此类金刚石薄膜可以用于分离、过滤、提纯等技术。利用此薄膜透过不同尺寸分子的速率差异,应用此薄膜于分离纳米量级气体分子时,具有高纯度净化气体、分离大分子气体、过滤毒气等作用;同时由于类金刚石薄膜具有化学惰性,优异的耐蚀性,各类酸、碱甚至王水都很难侵蚀它,因此可以广泛用于海水淡化、收集重金属元素、处理废液、污水处理、饮用水净化等,有益于环境保护和能源节约。

[0061] 实施例

[0062] 以下通过具体实例进一步描述本发明。这些实例仅仅是范例性的,并不对本发明的保护范围构成任何限制。

[0063] 实施例1

[0064] (1) 清洗基底,在丙酮中超声清洗后烘干,然后放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上,其中,基底为孔洞尺寸为20纳米的多孔陶瓷载体;

[0065] (2) 对真空沉积腔室抽真空至 $9 \times 10^4$ Pa,向真空沉积室内充入氩气,使得腔内压强为 $1 \times 10^2$ Pa;

[0066] (3) 开启触发电压,触发电压为12KV,引燃电弧,使得以石墨为阴极的电极气化并

电离,同时,在 55V 的直流电弧电压下维持阴极持续稳定的放电,喷射出来的粒子流通过外加偏滤线圈 90 度弯管后,碳离子最终在基底上直接沉积成膜,并通过测量沉积膜厚,实时控制沉积过程,其中,碳离子的入射角度为 3 度,偏滤线圈的电流为 7A。通过原子力显微镜测得所得超薄类金刚石薄膜厚度为 46 纳米,通道的孔径为 1 纳米左右。

#### [0067] 实施例 2

[0068] (1) 光刻胶定型(匀胶、烘干等)后,放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上;

[0069] (2) 抽真空,对真空沉积腔室抽真空至  $9 \times 10^{-4}$  Pa,向真空沉积室内充入氩气,使得腔内压强为  $1 \times 10^{-2}$  Pa;

[0070] (3) 薄膜沉积开启触发电压,触发电压为 12KV,引燃电弧,使得以石墨为阴极的电极气化并电离,同时,在 50V 的直流电弧电压下维持阴极持续稳定的放电,喷射出来的粒子流通过外加偏滤线圈的 90 度弯管后,碳离子最终在光刻胶上直接沉积成膜,并通过测量沉积膜厚,实时控制沉积过程,最后在掩模板下曝光,显影后,在光刻胶上得到孔径为 400 纳米的孔洞。其中,偏滤线圈的电流为 7A。通过原子力显微镜测得所得超薄类金刚石薄膜厚度为 32 纳米,通道的孔径为 1 纳米左右。

#### [0071] 实施例 3

[0072] (1) 清洗基底,在丙酮中超声清洗基底后烘干,然后放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上,其中基底为孔洞尺寸为 50nm 的多孔陶瓷载体;

[0073] (2) 对真空沉积腔室抽真空至  $9 \times 10^{-4}$  Pa,然后向真空沉积室内充入氩气,使腔内压强达到  $1 \times 10^{-2}$  Pa;

[0074] (3) 开启触发电压,触发电压为 12KV,引燃电弧,使得以石墨为阴极的电极气化并电离,同时,在 50V 的直流电弧电压下维持阴极持续稳定的放电,喷射出来的粒子流通过外加偏滤线圈 90 度弯管后,到达放置基底的基片支撑台时,加载基片直流偏压,碳离子最终在基底上直接沉积成膜,并通过测量沉积膜厚,实时控制沉积过程,其中,碳离子的入射角度为 6 度,偏滤线圈的电流为 7A。通过原子力显微镜测得所得超薄类金刚石薄膜厚度为 83 纳米,通道的孔径为 1 纳米左右。

#### [0075] 实施例 4

[0076] (1) 光刻胶定型(匀胶、烘干等)后,放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上;

[0077] (2) 抽真空,对真空沉积腔室抽真空至  $9 \times 10^{-4}$  Pa,向真空沉积室内充入氩气,使得腔内压强为  $1 \times 10^{-2}$  Pa;

[0078] (3) 薄膜沉积开启触发电压,触发电压为 12KV,引燃电弧,使得以石墨为阴极的电极气化并电离,同时,在 50V 的直流电弧电压下维持阴极持续稳定的放电,喷射出来的粒子流通过外加偏滤线圈的 90 度弯管后,到达放置基底的基片支撑台,加载基片直流偏压,碳离子最终在光刻胶上直接沉积成膜,并通过测量沉积膜厚,实时控制沉积过程,然后在掩模板下曝光,显影后,在光刻胶上得到需要的孔洞,孔洞直径为 850 纳米。其中,偏滤线圈的电流为 7A,基片直流偏压为 -30V。通过原子力显微镜测得所得超薄类金刚石薄膜厚度为 143 纳米,通道的孔径为 1 纳米左右。

#### [0079] 实施例 5

[0080] (1) 清洗基底,在丙酮中超声清洗抛光硅片后烘干,然后放置在真空沉积腔室内的基片支撑台上;



[0081] (2) 对真空沉积腔室抽真空至  $9 \times 10^{-4}$  Pa, 然后向真空沉积室内充入氩气, 使腔内压强达到  $1 \times 10^{-2}$  Pa;

[0082] (3) 设定沉积膜厚为 20 纳米, 开启触发电压, 触发电压为 12KV, 引燃电弧, 使得以石墨为阴极的电极气化并电离, 同时, 设定碳离子的入射角度为 90 度, 在 55V 的直流电弧电压下维持阴极放电, 喷射出来的粒子流通过外加偏滤线圈 90 度弯管后, 到达放置基底的基片支撑台, 基片直流偏压设为 -32V, 偏滤线圈的电流为 7A, 碳离子在硅片上沉积成膜, 通过测量沉积膜厚, 实时控制沉积过程。通过原子力显微镜测得所得超薄类金刚石薄膜厚度为 22 纳米, 通道的孔径为 1 纳米左右。

[0083] 实施例 6

[0084] 重复实施例 5, 其中, 在步骤 (3) 中, 设定沉积膜厚分别为: 30 纳米、40 纳米、60 纳米、80 纳米, 通过测量膜厚, 对沉积过程实时控制, 其他条件均不变。通过原子力显微镜测得所得的超薄类金刚石薄膜厚度分别为 28 纳米、39 纳米、64 纳米、73 纳米。

[0085] 实施例 7

[0086] 重复实施例 1, 其中, 改直流电弧电压为脉冲电弧电压, 其余条件均不变。

[0087] 对比例

[0088] 对比例 1

[0089] 重复实施例 5, 其中, 在步骤 (3) 中, 设置不同放电脉冲数控制膜厚, 不通过测量膜厚对沉积过程实时控制, 脉冲数分别为 5000、8000、10000、15000、20000, 其他条件均不变。通过原子力显微镜测得不同脉冲数下所得的超薄类金刚石薄膜厚度分别为 8 纳米、17 纳米、28 纳米、27 纳米、45 纳米。

[0090] 试验例

[0091] 拉曼光谱

[0092] 利用激光拉曼光谱仪测量实施例 1 中所得超薄类金刚石薄膜过滤膜的分子结构, 其结果如图 1 所示。

[0093] 根据图 1 所示, 谱图中的光谱在 1530 ~ 1590 波数处有一个宽峰并在 1320 ~ 1345 波数附近有一个低的肩部, 两者分别与类金刚石膜的 G(graphite) 带和 D(diamond) 带相对应, 是典型的类金刚石膜的拉曼谱, 这说明实施例 1 所制备的过滤膜具有类金刚石结构。

[0094] 表面形态测量

[0095] 利用原子力显微镜 (AFM) 对实施例 1 所得的超薄类金刚石薄膜过滤膜的表面形态进行扫描, 其结果如图 2 所示。

[0096] 根据图 2 所示, 可以看出, 在有孔洞的载体上沉积得到的超薄类金刚石薄膜过滤膜能够完好地覆盖基底表面。

[0097] 对比例膜厚误差分析

[0098] 对对比例 1 以及根据对比例条件获得的超薄类金刚石薄膜中不同放电脉冲数下所得的超薄类金刚石薄膜的实际膜厚进行线性拟合后, 结果如图 4 所示。

[0099] 根据图 4 所示, 可以看出, 对比例 1 中最后沉积的膜厚在一定范围内波动, 实际得到的薄膜厚度与期望膜厚的误差约为  $\pm 35\%$ 。

[0100] 实施例膜厚误差分析

[0101] 对根据实施例中条件制备的本发明超薄类金刚石薄膜的膜厚进行线性拟合后, 结

果如图 3 所示。

[0102] 根据图 3 所示,由实施例制备所得的超薄类金刚石薄膜与各自的期望膜厚的误差均在  $\pm 10\%$  以内。

[0103] 由此可以看出,由本发明提供的制备方法得到的薄膜厚度精确度高。

[0104] 薄膜的沉积速率

[0105] 根据相应的时间内沉积得到的膜厚除以相应的沉积时间测定各实施例的薄膜沉积的速率,则结果如下表 1 所示:

[0106] 表 1

[0107]

编号	沉积速率 /nm/s
实施例 1	0.015

[0108]

实施例 2	0.26
实施例 3	0.029
实施例 4	0.26
实施例 5	0.27
实施例 7	0.0004

[0109] 根据表 1 所示,在实施例中,通过直流电弧电压维持电弧,制备得到的薄膜的沉积速率比由脉冲电弧电压维持电弧所得到的薄膜的沉积速率提高了 30 倍以上,因此采用直流电弧电压可提高薄膜的制备效率。

[0110] 薄膜过滤性能

[0111] 对各实施例 1 ~ 4 中所得的超薄类金刚石薄膜过滤膜对墨水(墨粉的粒径为 100 纳米左右)进行过滤,其各自的过滤速率,墨水过滤后的颜色结果如表 2 所示:

[0112] 表 2

[0113]

编号	过滤速率 /cm <sup>3</sup> /s	过滤后颜色
实施例 1	0.00094	无
实施例 2	0.057	无
实施例 3	0.008	无
实施例 4	0.09	无

[0114] 根据表 2 可以看出,实施例中制备得到的类金刚石薄膜由于存在纳米量级孔径的通道,可起到有效的过滤作用,且过滤速率快。

[0115] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。

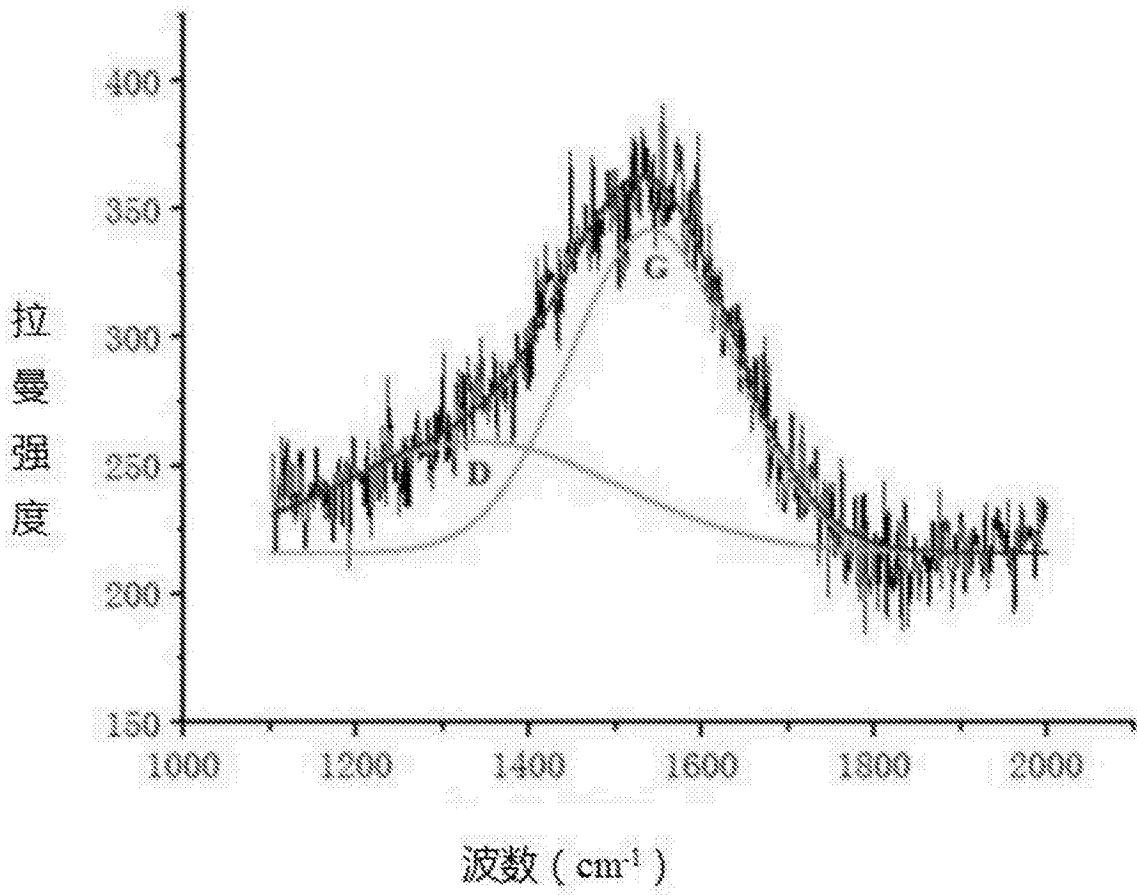


图 1

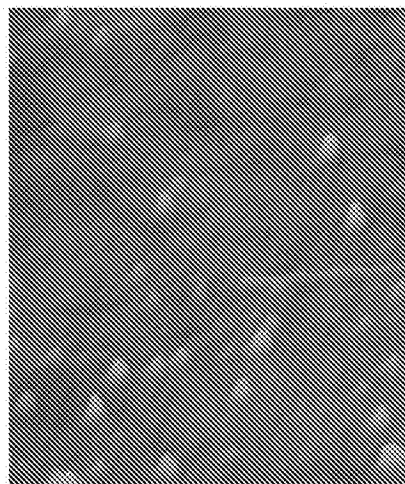


图 2

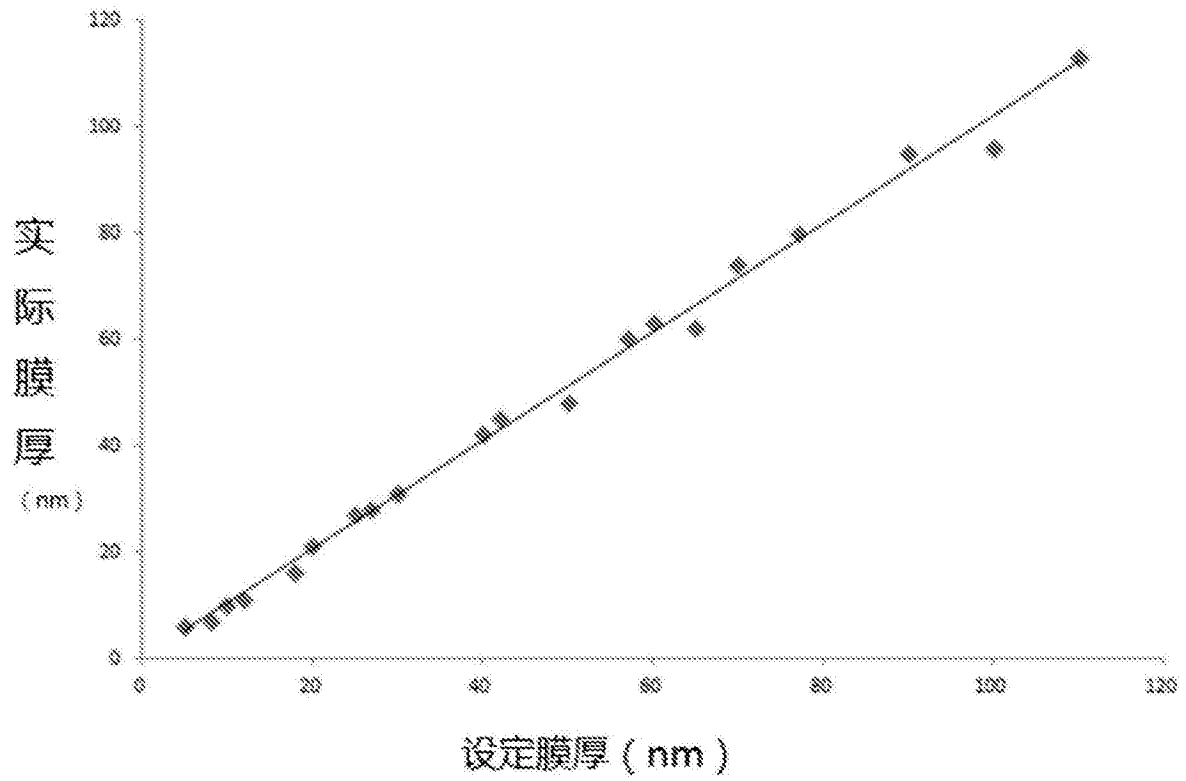


图 3

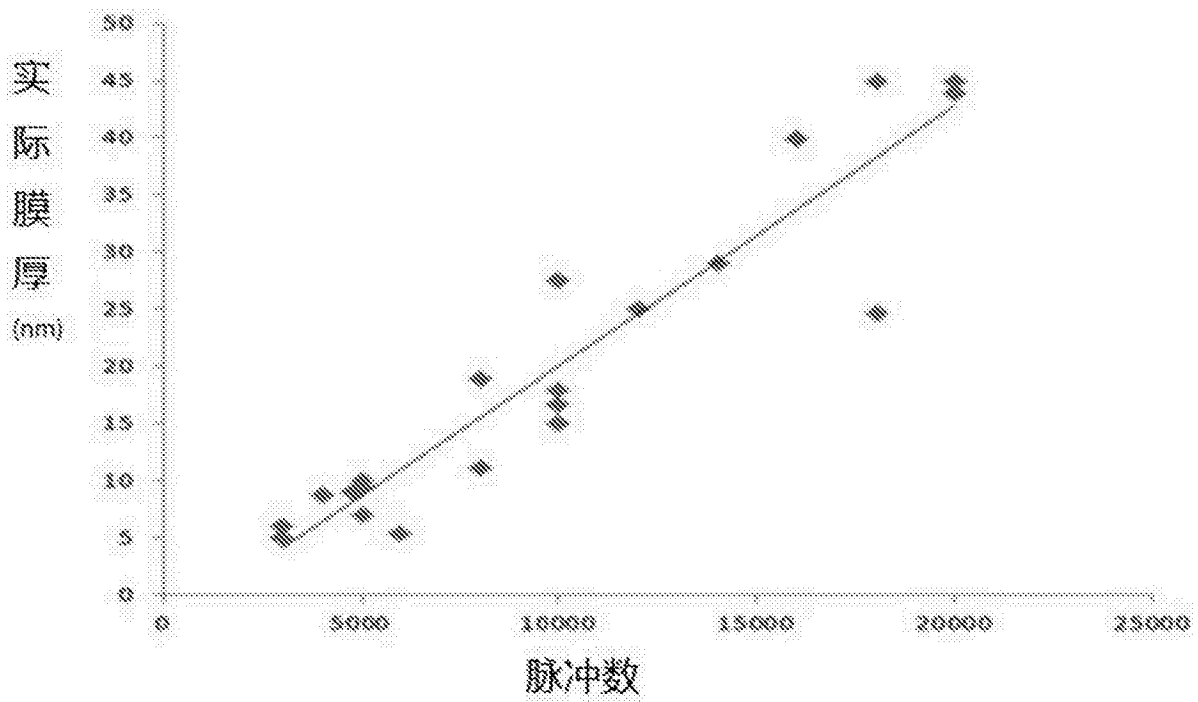


图 4

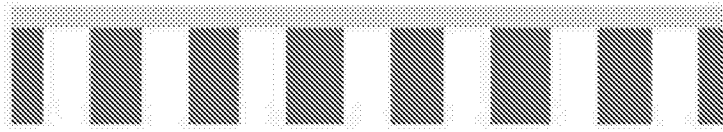


图 5

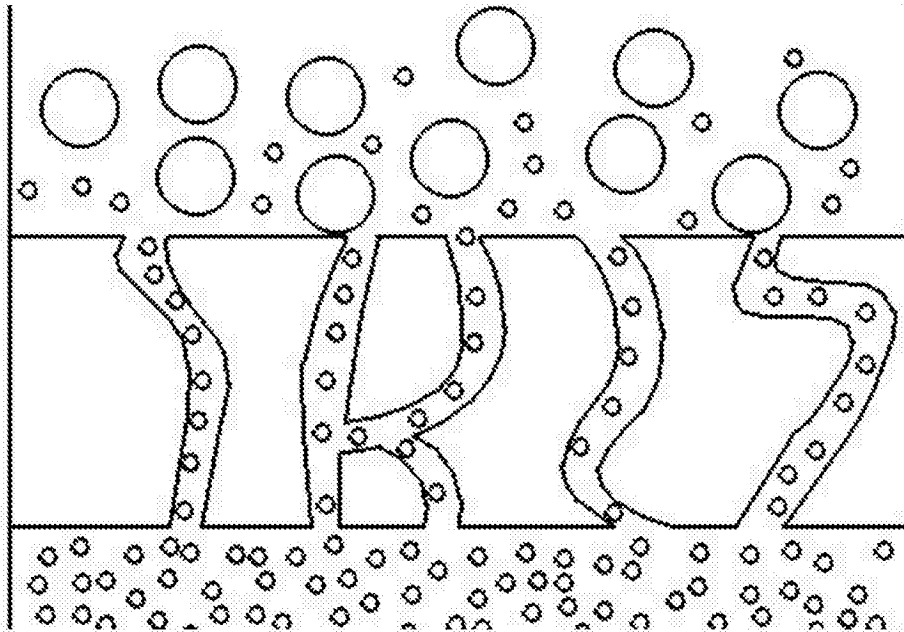


图 6