

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/27 (2006.01)

C23C 16/52 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200810019558.9

[45] 授权公告日 2009年7月22日

[11] 授权公告号 CN 100516290C

[22] 申请日 2008.1.25

[21] 申请号 200810019558.9

[73] 专利权人 南京航空航天大学

地址 210016 江苏省南京市御道街29号

[72] 发明人 卢文壮 左敦稳 徐 锋 黎向锋
任卫涛 杨 春 袁佳品 黄铭敏
吴小军 蒋 艳 王 珉

[56] 参考文献

CN1898412A 2007.1.17

US5482748A 1996.1.9

CN2801811Y 2006.8.2

审查员 焦永涵

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 瞿网兰

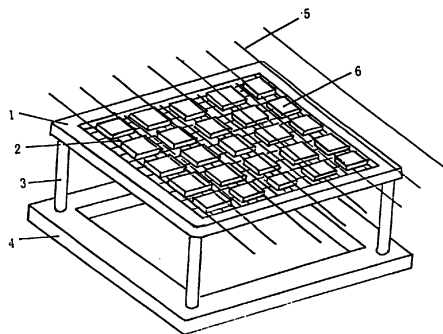
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

[54] 发明名称

能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底
工作台及其应用

[57] 摘要

本发明针对目前的强制冷却工作台上存在的起始升温慢而降温快易造成在基体侧面沿着厚度方向上的温度场和反应气体流场不一致，沉积的 CVD 金刚石膜的残余应力高、厚度均匀性差等问题，公开了一种能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台，其特征是上框(1)的内部安装有丝网(2)，上框(1)和支座(4)通过支架(3)相连，沉积 CVD 金刚石膜的基体(6)均匀安放在丝网(2)上，丝网(2)安放基体(6)的平面与支座(4)下底面平行。保证了刚开始沉积金刚石时基体温度上升迅速，在沉积金刚石结束时基体温度下降缓慢，改善了反应气体流场均匀性，在该衬底工作台上沉积的衬底侧面和上表面的 CVD 金刚石膜厚度和质量基本一致，CVD 金刚石膜的残余应力降低，特别适合于硬质合金刀具的表面沉积。



1、一种能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台，其特征是它主要由上框（1）、丝网（2）、支架（3）和支座（4）组成，所述的上框（1）为石墨上框，丝网（2）为 Mo、W、Ta 或其合金丝的编织体，支架（3）均为热传导率低的耐高温陶瓷材料体，支座（4）为耐腐蚀金属体，用于放置需多面沉积 CVD 金刚石膜的基体（6）的丝网（2）安装在上框（1）中，上框（1）通过至少三根支架（3）和支座（4）相连，丝网（2）与支座（4）的下底面平行。

2、根据权利要求 1 所述的能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台，其特征是编织丝网（2）的合金丝的直径为 0.1mm~0.2mm，其编织方式为平行或交叉方式，编织形成的网眼大小为所承载的基体（6）尺寸的 1/8~1/4。

3、根据权利要求 1 所述的能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台，其特征是支架（3）的截面直径不大于 4mm。

4、根据权利要求 1 所述的能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台，其特征是所述的上框（1）和支座（4）为矩形框或圆环形框。

能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台及其应用

技术领域

本发明涉及一种 CVD 金刚石膜沉积过程中使用的工作台，尤其是一种高热阻工作台，具体地说是一种能改善反应气体流场均匀性，在衬底侧面制备出和衬底上表面质量一致的 CVD 金刚石膜的能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台及其应用。

背景技术

目前，化学气相沉积（简称 CVD）金刚石的力学、热学、声学、电学、光学和化学等各项性能已经达到或接近天然金刚石的性能，在当今高科技领域具有广阔的应用前景。热丝 CVD 法制备金刚石膜具有生长速度较快、生长条件参数的控制要求不严、反应室压力范围较宽、成膜面积大、设备投资小、结构简单、能够实现工业化生产等优点，热丝 CVD 法是目前制备 CVD 金刚石膜最常用的方法之一。采用热丝 CVD 法沉积金刚石膜时需要将沉积金刚石膜的衬底安放在衬底工作台上，循环冷却液强制冷却工作台是目前热丝 CVD 法中普遍采用的衬底工作台，采用这种工作台时基体与周围环境热交换能量主要是向衬底工作台热传导的能量。由于强制冷却工作台的冷却效果非常好，这种工作台的系统可以采用较高的热丝温度和密排热丝等方式增加系统功率，从而提高反应气体的热解能力，它在高速和大面积沉积 CVD 金刚石厚膜时具有明显的优势。但这样制备 CVD 金刚石涂层时会带来一些问题：

(1) 由于循环冷却液强制冷却工作台是非镂空的衬底工作台，它对反应气体流动产生阻挡，使得在衬底侧面沿着厚度方向上的温度场和反应气体流场不一致，这样在衬底侧面上金刚石膜的厚度逐渐变薄，质量也逐渐变差。

(2) 刚开始沉积金刚石时，基体温度上升缓慢，需要数分钟才能达到沉积温度，而这时反应气体已经被热丝分解产生了活性基团，在较低的基体温度下，活性基团会迅速在基体表面形成一层 sp^2 结构的碳。如果这层碳在基

体温度上升到沉积温度后不能完全被原子氢 H 刻蚀掉, 这样在基体表面就会留下留 sp^2 结构的碳, 残留的 sp^2 结构的碳与基体结合性能较差, 同时 sp^2 结构的碳会影响金刚石的成核, 降低金刚石的成核密度。

(3) 在沉积金刚石结束时基体温度下降迅速, 这时衬底和金刚石涂层中的部分应力来不及释放, 使得金刚石涂层中的残余应力很大。金刚石涂层中的残余应力会造成涂层与基体的结合性能降低, 甚至会造成涂层碎裂、脱落。

(4) 由于底面升温 and 降温速度快, 因此这种工作台侧面沉积层的效果和质量与上表面相比相对较差, 这对一些具有多个表面的基体如硬质合金刀具的性能影响较大, 在一定程序上影响了其性能的充分发挥。

发明内容

本发明的目的是于针对的衬底强冷工作台存在的易影响沉积层质量的问题, 设计一种丝网结构的能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台, 这种丝网结构工作台一方面有利于反应气体在衬底侧面产生均匀流场, 另一方面使得衬底与衬底工作台的接触面积大大减少, 降低了热量通过衬底工作台传递的能力, 使得刚开始沉积金刚石时基体温度上升迅速, 在沉积金刚石结束时基体温度下降缓慢。在该衬底工作台上沉积 CVD 金刚石膜时, 衬底侧面和上表面的 CVD 金刚石膜厚度和质量基本一致。

本发明的技术方案是:

一种能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台, 其特征是它主要由上框 1、丝网 2、支架 3 和支座 4 组成, 所述的上框 1 为石墨上框, 丝网 2 为 Mo、W、Ta 或其合金丝的编织体, 支架 3 均为热传导率低的耐高温陶瓷材料体, 支座 4 为耐腐蚀金属体 (如不锈钢), 用于放置需多面沉积 CVD 金刚石膜的基体 6 的丝网 2 安装在上框 1 中, 上框 1 通过至少三根支架 3 和支座 4 相连, 丝网 2 与支座 4 的下底面平行。

所述的上框 1 的截面尺寸不大于 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。

所述的编织丝网 2 的合金丝的直径为 $0.1\text{mm} \sim 0.2\text{mm}$, 其编织方式为平行或交叉方式, 编织形成的网眼大小为所承载的基体 6 尺寸的 $1/8 \sim 1/4$ 。

所述的支架 3 的截面直径不大于 4mm 。

所述的上框 1 和支座 4 为矩形框或圆环形框。

所述的上框 1 和支座 4 的上表面之间的距离 $H=(1/3\sim 1/2)L$, L 为矩形上框的边长或圆环形上框的直径。

一种能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台, 其特征是其在硬质合金基体 6 表面沉积 CVD 金刚石涂层或厚膜上的应用, 尤其是其在硬质合金刀具上的应用。

本发明的有益效果:

1、采用本发明的镂空结构的衬底工作台可以有效改善衬底周围流场的均匀性, 在衬底的侧面上可以沉积出与衬底上表面质量基本均匀一致的 CVD 金刚石膜。镂空结构的衬底工作台降低了热量通过衬底工作台传递的能力, 使得刚开始沉积金刚石时基体温度上升迅速, 在沉积金刚石结束时基体温度下降缓慢, 沉积的 CVD 金刚石膜的残余应力降低、厚度均匀性提高。

2、上框材料为石墨, 其熔点在 3500°C 以上, 在沉积 CVD 金刚石的真空环境下其蒸发很小, 同时其蒸发物质为碳, 基本不会污染沉积的膜。上框截面尺寸小于 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$, 通过上框吸收和辐射的热量少, 使得热丝能量更多被衬底利用。

3、丝网的材料为高熔点的 Mo、W、Ta 或它们的合金, 可以承受较高的温度, 真空环境下其蒸发很小, 对沉积的膜的污染很小, 同时在高温下能够保持一定的强度。金属丝的直径为 $0.1\text{mm}\sim 0.2\text{mm}$, 它即容易编织, 有一定强度, 同时传导的热量较少。金属丝编织形成的网眼大小为基体尺寸的 $1/8\sim 1/4$, 即可满足基体的放置又可以减少热量的传导。

4、支架材料为热传导率低的耐高温陶瓷材料, 其截面直径小于 4mm , 保证支架传递到热量很少。

5、上框和支座的距离 $H=(1/3\sim 1/2)L$ (L 为矩形框边长或圆环形框直径), 使得反应气体能够顺利从丝网下面流走。

6、本发明通过大量试验对工作台所选用材料及尺寸进行了总结, 找出了上框、丝网、支架和支座的最佳材料组合及相互之间的尺寸关系, 按本发明所公开的材料、尺寸所制造的工作台性能稳定, 能制备出合格的 CVD 金

刚石涂层（详见本发明的具体效果例）。

7、本发明可适用于各种材料基体的表面沉积，尤其是适合于硬质合金刀具表面的沉积，能明显改善沉积质量，提高刀具的切削性能。

6、以下是应用本发明的工作台沉积 CVD 金刚石膜的具体效果例：

(1) 将本发明的工作台放入沉积炉中，在 H_2-CH_4 体系下制备金刚石涂层刀具，采用尺寸为 $100mm \times 100mm$ 的矩形框镂空衬底工作台，热丝采用钽丝，衬底工作台上一次可以放置 25 片 $12mm \times 12mm \times 3.5mm$ 硬质合金刀具，后刀面和前刀面上的 CVD 金刚石膜厚度和质量基本一致，沉积 10 小后硬质合金刀具上 CVD 金刚石涂层厚为 $23 \mu m$ 。与不采用本发明相比，沉积 10 小后硬质合金刀具后刀面上 CVD 金刚石涂层最厚处的厚度为 $22 \mu m$ ，最薄处的厚度为 0，同时后刀面沿着厚度方向上 CVD 金刚石涂层的质量不一致，薄处的金刚石涂层中非金刚石成分含量高。

(2) 将本发明的工作台放入沉积炉中，在 H_2-CH_4 体系下制备金刚石涂层，采用直径为 $100mm$ 的圆环框镂空衬底工作台，热丝采用钽丝，衬底工作台上一次放置 46 片 $\Phi 6mm \times 2mm$ 硬质合金拉丝膜芯，在直径为 $0.5mm$ 的内孔表面 8 小后均匀沉积了厚度为 $15 \mu m$ 的 CVD 金刚石涂层。与不采用本发明相比，硬质合金拉丝膜芯内孔直径较大时，为了在膜芯内孔获得厚度和质量均匀的 CVD 金刚石涂层，需要将热丝穿入膜芯内孔，这样每次沉积的拉丝膜芯数量较少；而对于小直径的膜芯内孔，不能采用热丝穿入膜芯内孔的方法在其内孔获得沉积厚度和质量均匀的 CVD 金刚石涂层。

(3) 将本发明的工作台放入沉积炉中，在 $H_2-C_2H_5OH$ 体系下制备金刚石厚膜，膜的残余应力降低、厚度均匀性提高。与不采用本发明相比，膜的残余应力降低 30% 以上，冷却后金刚石厚膜基本不会爆膜，而采用循环水强制冷却工作台上沉积时金刚石厚膜较容易爆膜。

附图说明

图 1 是本发明的结构示意图。

图 2 是衬底的升温和降温曲线示意图。

图 3 是衬底工作台的流场分析示意图。

图 4 是金刚石涂层 Raman 的分析曲线示意图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明。

如图 1、2、3、4 所示。

一种能多面沉积 CVD 金刚石膜的高热阻镂空衬底工作台，它主要由上框 1、丝网 2、支架 3 和支座 4 组成，所述的上框 1 为石墨上框，丝网 2 为 Mo、W、Ta 或其合金丝的编织体，支架 3 均为热传导率低的耐高温陶瓷材料体，支座 4 为耐腐蚀金属体（如不锈钢），用于放置需多面沉积 CVD 金刚石膜的基体 6 的丝网 2 安装在上框 1 中，上框 1 通过至少三根支架 3（图 1 中为四根）支座 4 相连，丝网 2 与支座 4 的下底面平行，如图 1 所示。

具体实施时上框 1 的截面尺寸以不大于 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 为宜，所述的编织丝网 2 的合金丝的直径以 $0.1\text{mm} \sim 0.2\text{mm}$ 为宜，其编织方式可采用平行编织或交叉编织，为了气体流通方便，编织形成的网眼大小应为所承载的基体 6 尺寸的 $1/8 \sim 1/4$ 。支架 3 的截面直径也应以不大于 4mm 为宜。上框 1 和支座 4 的形状可采用矩形或圆环形结构，而且上框 1 和支座 4 的上表面之间的距离应介于 $H=(1/3 \sim 1/2)L$ 之间，L 为矩形上框的边长或圆环形上框的直径。

图 1 为高热阻镂空衬底工作台结构示意图。图中，在边长为 100mm ，截面为 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 矩形石墨上框 1 的中截面上钻间距为 3mm 的直径为 0.1mm 的通孔用于穿金属丝编织成丝网 2，丝网 2 采用直径为 0.1mm 的 Ta 丝（也可采用 Mo、W 或其合金丝）交叉编织，25 片沉积 CVD 金刚石膜的衬底 6 均匀排放在丝网 2 上，支座 4 为边长 105mm ，截面为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 矩形不锈钢框，上框 1 和支座 4 通过 4 根 $\Phi 3\text{mm} \times 35\text{mm}$ 的氮化硅陶瓷支架 3 机械连接，丝网 2 安放基体 6 的平面与支座 4 下底面平行并同时与加热丝 5 相平行。

图 2 是 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 矩形强冷衬底工作台和采用本发明的 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 矩形框镂空衬底工作台上 $12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 硬质合金刀具衬底的热电偶测量的升温 and 降温曲线。强冷衬底工作台上衬底温度上升到 700°C 需要约 21min ，而镂空衬底工作台上衬底温度上升到 700°C 只需要 2.3min 。强冷衬底工作台上衬底温度从沉积温度下降到 120°C 的时间少于 3min ，而镂空

空衬底工作台上衬底温度从沉积温度下降到 120℃的时间为 11.4min。这显示采用镂空衬底工作台上基体温度上升迅速，下降缓慢。

图 3 是 100mm×100mm 矩形强冷衬底工作台和采用本发明的 100mm×100mm 矩形框镂空衬底工作台上 25 片 12mm×12mm×3.5mm 硬质合金刀具衬底均匀放置时周围反应气体的流场。强冷衬底工作台上衬底侧面反应气体流速很低，下部基本无反应气体流过，而镂空衬底工作台上衬底侧面反应气体流速很高，和衬底上表面接近，反应气体流场均匀性也好。

图 4 是采用本发明的沉积的硬质合金刀具表面金刚石涂层 Raman 分析。图中，曲线 1 为前刀面中部金刚石涂层的 Raman 谱线，曲线 2 为前刀面靠近刃口处的金刚石涂层的 Raman 谱线，曲线 3 为刃口处的金刚石涂层的 Raman 谱线，曲线 4 为后刀面靠近刃口处的金刚石涂层的 Raman 谱线，曲线 5 为后刀面靠近底面的金刚石涂层的 Raman 谱线，Raman 谱线显示采用本发明的沉积的硬质合金刀具前刀面和后刀面上的金刚石涂层质量好，均匀性好。

本实施例未涉及的进气方式、热丝的安装方式、抽真空装置等均与现有技术相同。

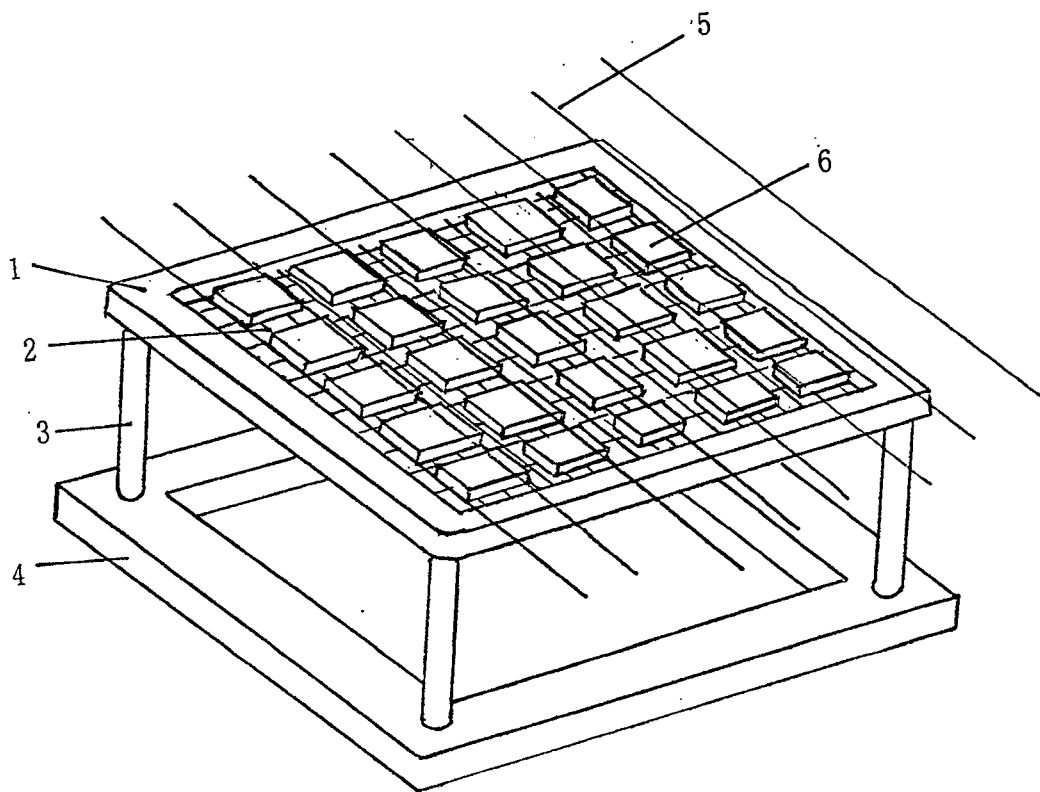


图 1

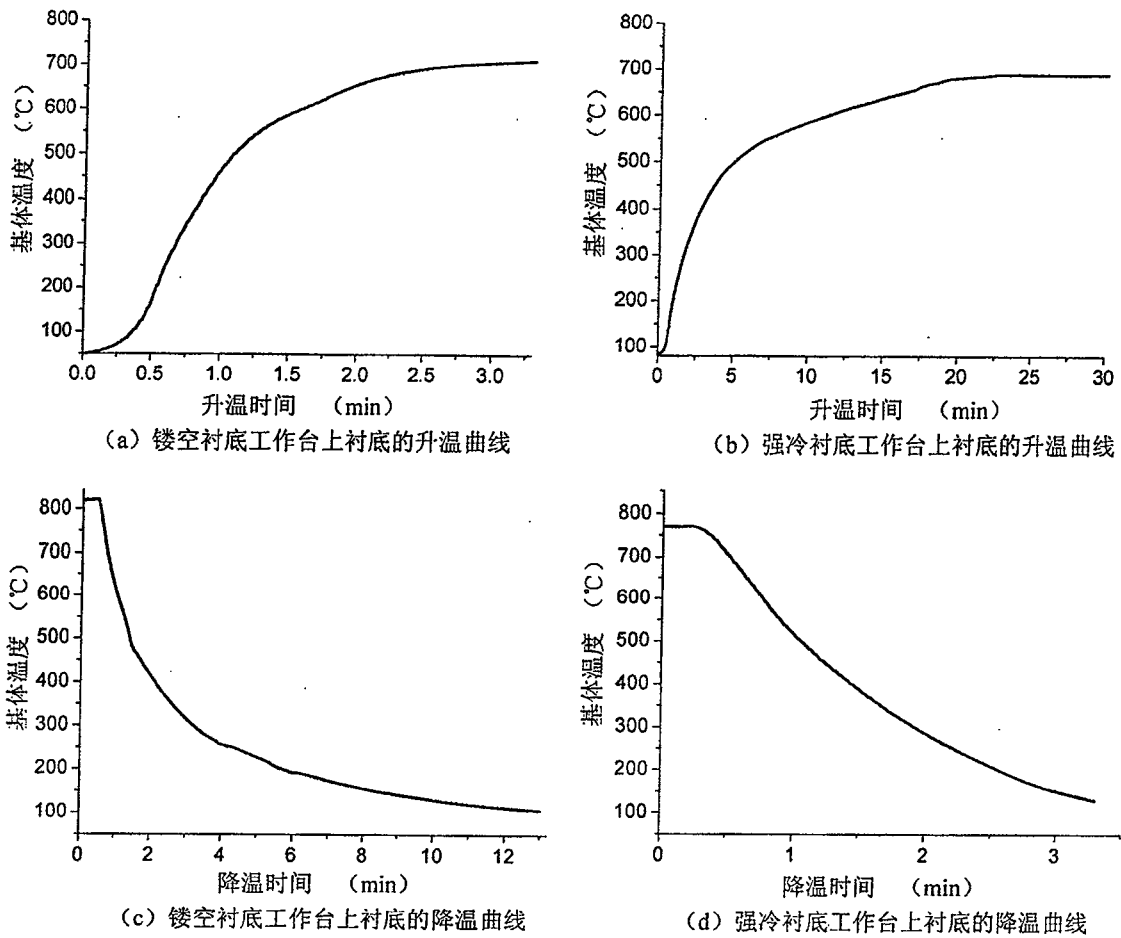


图 2

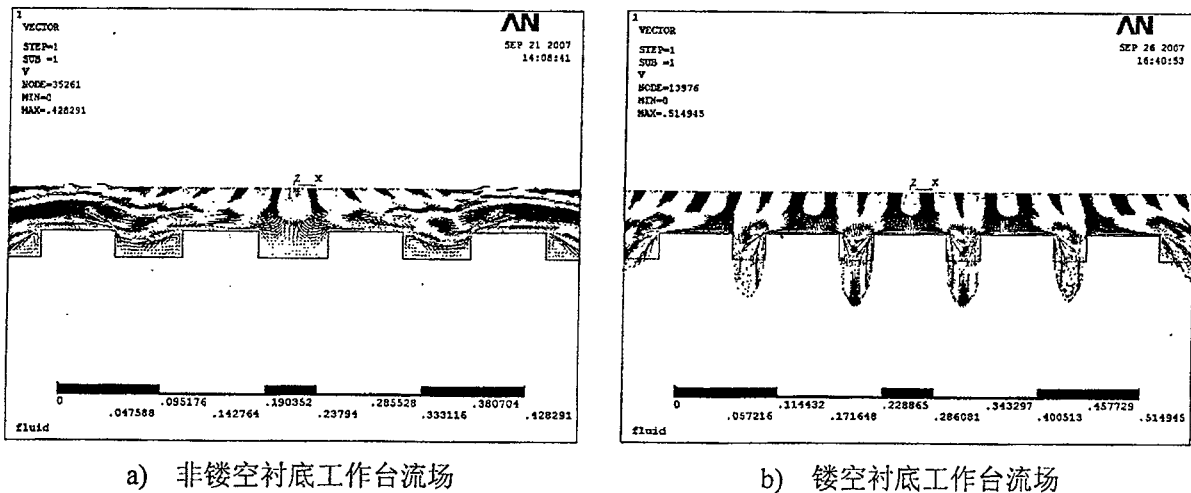


图 3

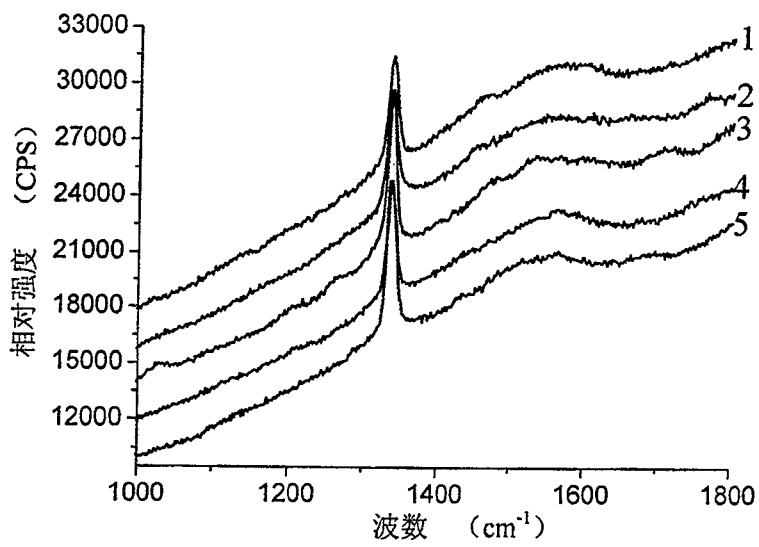


图 4