



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105779966 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610191161.2

(22)申请日 2016.03.30

(71)申请人 天津理工大学

地址 300384 天津市西青区宾水西道391号  
天津理工大学主校区

(72)发明人 李翠平 杨保和 李明吉 李红姬  
钱莉荣 徐晟 戴玮

(74)专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司 12002

代理人 侯力

(51)Int.Cl.

G23C 16/27(2006.01)

G23C 16/02(2006.01)

G23C 16/44(2006.01)

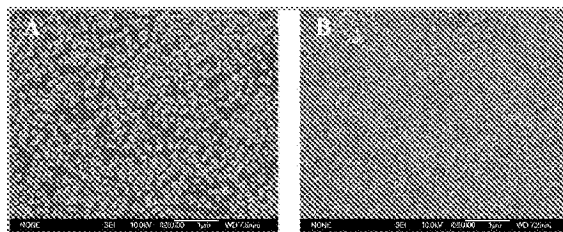
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

## (54)发明名称

一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法

## (57)摘要

一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法,步骤如下:将抛光Si片超声清洗以除去杂质和污染物;采用射频磁控溅射法在Si衬底上沉积多晶Ti膜;采用丙酮、二甲基亚砜和纳米金刚石粉的悬浊液对衬底进行超声预处理;在沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片上采用直流喷射CVD法制备纳米金刚石膜。本发明的优点是:该方法在衬底上制备的Ti过渡层,使金刚石粉分散的更均匀,使纳米金刚石成核更均匀,提高纳米金刚石膜的成核密度,降低纳米金刚石的表面粗糙度;采用悬浊液对衬底进行超声预处理,克服了以往纳米金刚石粉在酒精或丙酮中易沉淀,超声不均匀的现象;该制备方法工艺简单、成本低,有利于大规模的推广,具有重大的生产实践意义。



1. 一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1)将抛光Si片依次用超纯水、乙醇、丙酮、超纯水分别超声清洗15分钟,以除去Si片表面的杂质和污染物,最后用N<sub>2</sub>气吹干;

2)将清洗后的Si基片作为衬底,采用射频磁控溅射法在Si衬底上沉积多晶Ti膜,溅射过程中采用纯度为99.99%的金属Ti靶材,本底真空度不大于 $1 \times 10^{-6}$ Pa,溅射功率为50-100W,Ar气流量为10sccm,溅射压强为0.5-1.5Pa,靶基距为5-8cm,衬底不加热,沉积时间为5-15min,在Si基片上沉积Ti过渡层,Ti膜厚度为20-60nm、晶粒尺寸为5-20nm、均方根粗糙度为0.5-1.0nm;

3)将纳米金刚石粉加入丙酮和二甲基亚砷的混合液中得到悬浊液,将沉积Ti膜过渡层的Si基片放入上述悬浊液中超声震荡2-5h,再用去离子水超声清洗15min,得到沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片;

4)将上述沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片放入带凹槽的石磨基台上,采用直流喷射CVD法制备纳米金刚石膜,工艺参数为:本底真空度不大于100Pa,分别通入H<sub>2</sub>、Ar和CH<sub>4</sub>,气体流量分别是H<sub>2</sub>为1.0-5.0slpm、Ar为1.0-6.0slpm、CH<sub>4</sub>为0.1-0.2slpm,腔压为3000-5000Pa,弧电压为110-120V,弧电流为80-100A,制备的纳米金刚石膜厚度为3-6 $\mu$ m,晶粒平均尺寸为100-150nm,均方根粗糙度约为10-30nm。

2. 根据权利要求1所述低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法,其特征在于:所述丙酮和二甲基亚砷的混合液中丙酮与二甲基亚砷的体积比为1:1,金刚石粉的晶粒平均尺寸为5nm,纳米金刚石粉与丙酮和二甲基亚砷的混合液的用量比为1mg:1mL。

## 一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于薄膜电子材料领域,尤其是涉及一种低表面粗糙度金刚石膜的制备方法。

### [0002] 背景介绍

[0003] 在所有材料中,金刚石具有最高的硬度和热导率,且耐酸碱、化学稳定性好,是一种非常重要的工程材料。天然金刚石含量非常少,价格昂贵,无法满足社会生产的需求。化学气相法(CVD法)制备的金刚石膜具有与天然金刚石相比拟的物理化学性能,且成本低,因此得到了广泛应用。CVD法制备的金刚石膜通常是微米级的,如果要将其用于微电子、微机电系统(MEMS)、声表面波器件等行业,由于其具有较大的表面粗糙度,必须对其抛光,金刚石的硬度很大,对其抛光非常困难。纳米金刚石膜是指平均晶粒尺寸在200nm以下的金刚石膜,纳米金刚石膜继承了金刚石薄膜的优异的性能,但与微米金刚石薄膜相比,有其独特的优势,例如,纳米金刚石的表面粗糙度小,只需简单抛光甚至无需抛光。纳米金刚石的成核密度是影响其性能(尤其是表面粗糙度)的主要因素,采用金刚石粉对衬底进行研磨是最早也是最普遍被采用的提高金刚石成核密度的方法,该方法一方面可以在衬底表面形成划痕和缺陷,减少衬底的表面能;另一方面在划痕处留下的金刚石粉可以作为金刚石的成核点,加速金刚石成核。金刚石粉研磨法虽然能够有效的提高成核密度,但是其成核点不均匀,造成的划痕和缺陷较大,且只适用于硬质衬底。迫切需要一种能够提供高密度、均匀成核点的简单易操作方法。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对上述存在问题,提供一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法,该制备方法工艺简单、成本低,有利于大规模的推广,具有重大的生产实践意义。

[0005] 本发明的技术方案:

[0006] 一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 1)将抛光Si片依次用超纯水、乙醇、丙酮、超纯水分别超声清洗15分钟,以除去Si片表面的杂质和污染物,最后用N<sub>2</sub>气吹干;

[0008] 2)将清洗后的Si基片作为衬底,采用射频磁控溅射法在Si衬底上沉积多晶Ti膜,溅射过程中采用纯度为99.99%的金属Ti靶材,本底真空度不大于 $1 \times 10^{-6}$ Pa,溅射功率为50-100W,Ar气流量为10sccm,溅射压强为0.5-1.5Pa,靶基距为5-8cm,衬底不加热,沉积时间为5-15min,在Si基片上沉积Ti过渡层,Ti膜厚度为20-60nm、晶粒尺寸为5-20nm、均方根粗糙度为0.5-1.0nm;

[0009] 3)将纳米金刚石粉加入丙酮和二甲基亚砷的混合液中得到悬浊液,将沉积Ti膜过渡层的Si基片放入上述悬浊液中超声震荡2-5h,再用去离子水超声清洗15min,得到沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片;

[0010] 4)将上述沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片放入带凹槽的石磨基台上,采用直流喷射CVD法制备纳米金刚石膜,工艺参数为:本底真空度不大于100Pa,分别通入H<sub>2</sub>、Ar和CH<sub>4</sub>,

气体流量分别是H<sub>2</sub>为1.0-5.0slpm、Ar为1.0-6.0slpm、CH<sub>4</sub>为0.1-0.2slpm,腔压为3000-5000Pa,弧电压为110-120V,弧电流为80-100A,制备的纳米金刚石膜厚度为3-6μm,晶粒平均尺寸为100-150nm,均方根粗糙度约为10-30nm。

[0011] 所述丙酮和二甲基亚砜的混合液中丙酮与二甲基亚砜的体积比为1:1,金刚石的晶粒平均尺寸为5nm,纳米金刚石粉与丙酮和二甲基亚砜的混合液的用量比为1mg:1mL。

[0012] 本发明的优点是:

[0013] 1)本发明采用磁控溅射法先在衬底上制备了Ti过渡层,该过渡层一方面可以形成纳米级的凹坑,这些凹坑能够使金刚石粉分散的更均匀,克服了Si片上金刚石粉容易团聚的问题,从而使纳米金刚石成核更均匀;另一方面Ti过渡层可以与C原子结合,形成一层TiC,克服了C原子进一步向Si衬底中扩散,使C原子在Ti层中快速积累,有利于纳米金刚石的快速成核,提高纳米金刚石膜的成核密度,进而降低纳米金刚石的表面粗糙度;

[0014] 2)本发明采用丙酮、二甲基亚砜和纳米金刚石粉的悬浊液对衬底进行超声预处理,其中纳米金刚石的晶粒平均尺寸约为5nm,该纳米金刚石可以在丙酮和二甲基亚砜的混合溶液中悬浮,克服了以往纳米金刚石粉在酒精或丙酮中易沉淀,超声不均匀的现象。

[0015] 3)本发明只需对衬底进行预处理,不需要对沉积设备进行改造,有利于大规模推广。

## 附图说明

[0016] 图1为实施例1制得的纳米金刚石膜的扫描电子显微镜(SEM)图,图中:A为Si上纳米金刚石的成核;B为Ti/Si上纳米金刚石的成核。

[0017] 图2为实施例1制得的纳米金刚石膜的原子力显微镜(AFM)图,图中:A为Si上生长1h的纳米金刚石;B为Ti/Si上生长1h的纳米金刚石。

## 具体实施方式

[0018] 通过以下实施例进一步阐明本发明的实质性特点和显著进步,但本发明绝非仅限于实施例。

[0019] 实施例1:

[0020] 一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法,包括如下步骤:

[0021] 1)将粗糙度为0.2nm的抛光(100)Si片依次用超纯水、乙醇、丙酮、超纯水分别超声清洗15分钟,以除去Si片表面的杂质和污染物,最后用N<sub>2</sub>气吹干;

[0022] 2)将清洗后的Si基片作为衬底,采用射频磁控溅射法在Si衬底上沉积多晶Ti膜,溅射过程中采用纯度为99.99%的金属Ti靶材,本底真空度为 $1 \times 10^{-6}$ Pa,溅射功率为80W,Ar气流量为10sccm,溅射压强为1.0Pa,靶基距为6cm,衬底不加热,沉积时间为8min,在Si基片上沉积Ti过渡层,Ti膜厚度为50nm、晶粒尺寸为12nm、均方根粗糙度为0.8nm;

[0023] 3)将50mg、尺寸为5nm的纳米金刚石粉加入50mL、体积比为1:1的丙酮和二甲基亚砜的混合液中得到悬浊液,将沉积Ti膜过渡层的Si基片放入上述悬浊液中超声震荡2h,再用去离子水超声清洗15min,得到沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片;

[0024] 4)将上述沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片放入带凹槽的石磨基台上,采用直流喷射CVD法制备纳米金刚石膜,工艺参数为:本底真空度为100Pa,分别通入H<sub>2</sub>、Ar和CH<sub>4</sub>,气体

流量分别是H<sub>2</sub>为1.5slpm、Ar为1.5slpm、CH<sub>4</sub>为0.2slpm,腔压为4000Pa,弧电压为120V,弧电流为90A,制备的纳米金刚石膜厚度为4μm,晶粒平均尺寸为120nm,均方根粗糙度约为25nm。

[0025] 图1为制得的纳米金刚石膜的扫描电子显微镜(SEM)图,图中:A为Si上纳米金刚石的成核;B为Ti/Si上纳米金刚石的成核。图中表明:Ti/Si上纳米金刚石的成核密度远远高于Si上纳米金刚石的成核密度。

[0026] 图2为制得的纳米金刚石膜的原子力显微镜(AFM)图,图中:A为Si上生长1h的纳米金刚石;B为Ti/Si上生长1h的纳米金刚石。图中表明:Ti/Si上生长的纳米金刚石比Si上生长的纳米金刚石更平整,表面粗糙度更低。

[0027] 实施例2:

[0028] 一种低表面粗糙度纳米金刚石膜的制备方法,包括如下步骤:

[0029] 1)将粗糙度为0.2nm的抛光(100)Si片依次用超纯水、乙醇、丙酮、超纯水分别超声清洗15分钟,以除去Si片表面的杂质和污染物,最后用N<sub>2</sub>气吹干;

[0030] 2)将清洗后的Si基片作为衬底,采用射频磁控溅射法在Si衬底上沉积多晶Ti膜,溅射过程中采用纯度为99.99%的金属Ti靶材,本底真空度为 $1 \times 10^{-6}$ Pa,溅射功率为100W,Ar气流量为10sccm,溅射压强为1.0Pa,靶基距为6cm,衬底不加热,沉积时间为8min,在Si基片上沉积Ti过渡层,Ti膜厚度为60nm、晶粒尺寸为15nm、均方根粗糙度为1.2nm;

[0031] 3)将50mg、尺寸为5nm的纳米金刚石粉加入50mL、体积比为1:1的丙酮和二甲基亚砷的混合液中得到悬浊液,将沉积Ti膜过渡层的Si基片放入上述悬浊液中超声震荡2h,再用去离子水超声清洗15min,得到沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片;

[0032] 4)将上述沉积有纳米金刚石粉的Ti/Si基片放入带凹槽的石磨基台上,采用直流喷射CVD法制备纳米金刚石膜,工艺参数为:本底真空度为100Pa,分别通入H<sub>2</sub>、Ar和CH<sub>4</sub>,气体流量分别是H<sub>2</sub>为1.5slpm、Ar为1.5slpm、CH<sub>4</sub>为0.2slpm,腔压为4000Pa,弧电压为120V,弧电流为90A,制备的纳米金刚石膜厚度为3.5μm,晶粒平均尺寸为120nm,均方根粗糙度约为30nm。

[0033] 制得的纳米金刚石膜的扫描电子显微镜(SEM)图和原子力显微镜(AFM)图与实施例1的检测结果类同。

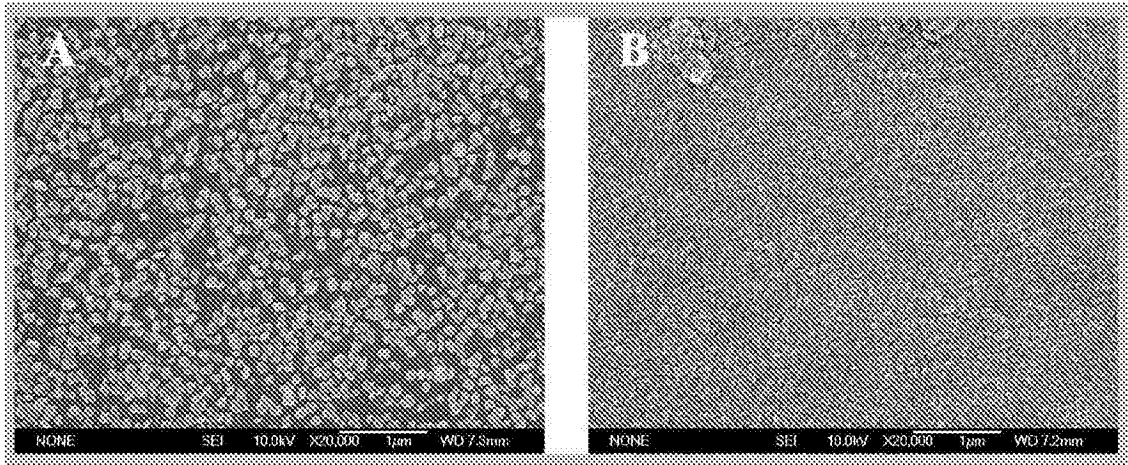


图1

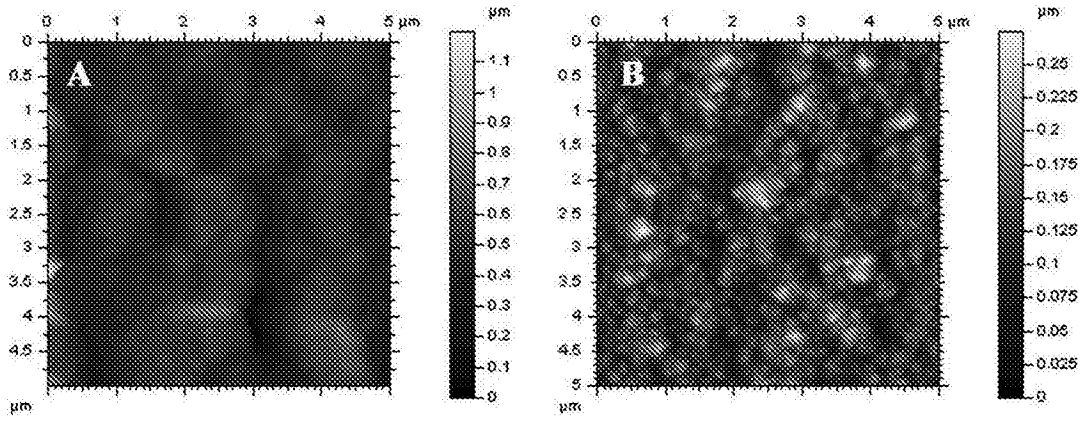


图2