

直流电弧喷射等离子体炬阳极喷嘴积碳现象的研究

陈荣发^{1,2}, 左敦稳¹, 李多生¹, 相炳坤¹, 赵礼刚¹, 王 珉¹

(1. 南京航空航天大学机电学院, 南京 210016; 2. 扬州大学机械学院, 扬州 225009)

摘要: 采用高功率直流电弧等离子体喷射化学气相沉积工艺, 制备了不同厚度的自支撑金刚石厚膜。实验发现, 等离子体炬阳极喷嘴积碳是沉积过程中最突出的问题之一。从理论和实验两个方面研究了阳极积碳产生的原因, 并通过激光拉曼光谱分析了碳球的结构和成分。结果表明, 碳球由金刚石层、混合层和最外面的石墨层构成。详细分析了甲烷浓度、冷却水温度、放电电弧的局部高温、阳极喷嘴的表面质量对积碳形成的影响, 并提出了改进措施。

关键词: 阳极碳球; 结构与成分; 等离子炬; 工艺改进

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2006)01-0020-05

CVD 金刚石膜被誉为 21 世纪的新材料, 其优异的性能和广泛的军事应用一直受到世界各国, 特别是美国航空航天部门的高度关注, 主要用作高马赫数飞行的导弹头罩、红外焦平面阵列成像装置的窗口以及航空飞行器的保护涂层, 在导弹的飞行中能耐摩擦引起的高温, 高速飞行时能承受雨点和尘埃的撞击, 加上雷达波穿透金刚石膜不易失真^[1]。大面积、高速率和高质量金刚石厚膜的沉积技术是 CVD 金刚石膜研究的关键。

在众多 CVD 金刚石膜沉积工艺中, 直流电弧等离子体喷射化学气相沉积 (DCPJ-CVD) 被认为是最有潜力将大面积、高速率和高质量三者统一起来, 从而大幅度降低金刚石膜制备成本^[2]。而高功率大口径等离子炬又是直流等离子体喷射化学气相沉积技术的核心系统^[3], 为了减小碳源气体对等离子炬中钨阴极的碳化和对放电通道的污染, 对碳源气体加入的位置和浓度必须进行详细的研究。目前对于前者的研究方案, 美国海军研究中心等采用后混合式, 即高温等离子体喷射出阳极喷嘴后加入碳源气体^[1,4], 而北京理工大学等采用前混合式, 即高温等离子体喷出阳极喷嘴前加入碳源气体^[3,5], 无论采用那种方式都必须解决阳极喷嘴的积碳问题, 由于前混合式的离化率高、等离子体温度和成分均匀、沉积速率快而具有一定的优势, 因此以前混合式的等离子炬喷嘴结构为实验条件, 以甲烷为碳源气体,

从理论和实验两个方面详细研究了阳极喷嘴表面碳球的结构和成分, 并从甲烷浓度、冷却水温度、放电电弧的局部高温、阳极喷嘴的表面质量等工艺因素对积碳形成的影响进行了探讨, 提出了改进的方案。等离子体炬的结构、原理和电弧旋转的特征如图 1 所示。图 1 a 是等离子炬的结构简图^[6], 甲烷气体的进入位置在限束环和引弧嘴之间, 阳极喷嘴外围有冷却水和纵向磁场; 图 1 b 是等离子炬的原理图, 等离子体在放电通道中的形状呈现钟罩式喷射; 1 c 是等离子体电弧稳定旋转示意图, 电弧在磁场和流体动力学的作用下, 位于阳极喷嘴底部高速旋转, 旋转的电弧对气体的搅拌作用进一步保证了等离子体温度和化学成分的均匀性。

1 实验方法

采用 LP-30 型 30kW 大功率 DC Arc Plasma Jet 金刚石膜沉积系统进行实验研究, 等离子炬的结构如图 1 所示, 通过磁场和流体动力学控制等离子体稳定旋转^[3], 在 90% 以上循环气体状态下工作^[5], 表 1 给出了实验使用工艺参数的范围。炬的输入功率采用稳流器进行控制。采用致冷机制冷的循环水冷却系统控制冷却效果。前处理采用细的金刚石粉研磨衬底, 然后用纯净水超声波清洗, 再用乙醇超声脱水, 最后用高压热风吹干衬底表面, 放入沉积炉中。基片和阳极喷嘴碳点的表面温度用红外测温仪测量。碳点的厚度用千分尺测量。用扫描电镜 SEM 照片 (XL-30 ESEM 型环境扫描电子显微镜) 和激光拉曼光谱 (LABRAM-HR 型显微激光拉曼光谱仪) 表征碳球的内在质量和结构。

收稿日期: 2005-04-11; 修订日期: 2005-05-27

基金项目: 国家自然科学基金 50275076

作者简介: 陈荣发 (1966—), 男, 博士研究生, 副教授, 南京航空航天大学 300 信箱, (E-mail) rcher@tom.com。

表 1 沉积金刚石厚膜的工艺参数范围

Table 1 Process parameters for diamond deposition

Chamber pressure/kPa	Input power/kW	Gas flow rate(SLM)			Recycling pressure/kPa	Substrate temperature/°C
		Ar	H ₂	CH ₄		
3~8	15~20	3~5	3~6	0.06~0.15	6~20	800~1100

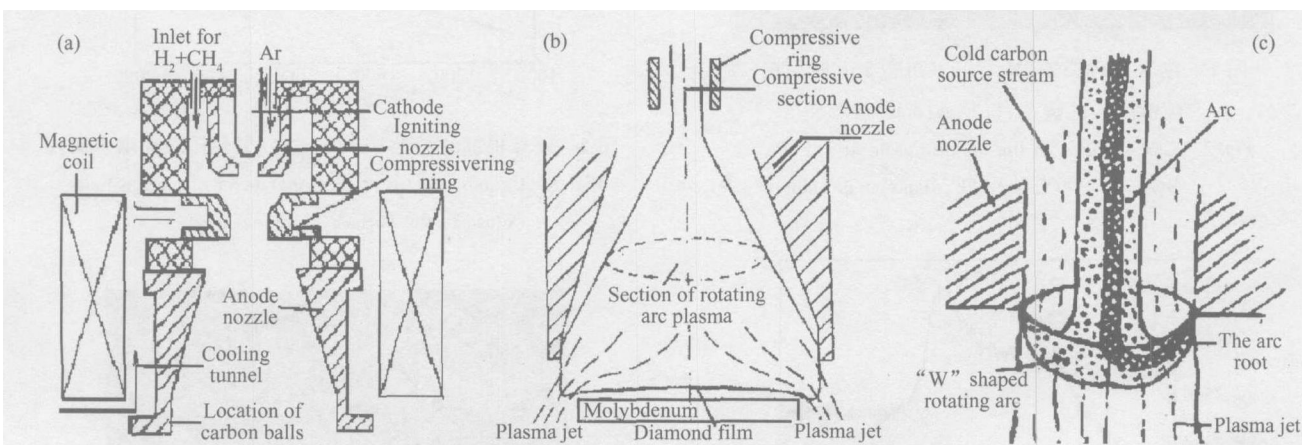


图 1 大面积均匀沉积金刚石厚膜的等离子炬的工作原理和电弧放电行为

(a) 等离子炬的结构简图; (b) 钟罩式喷射气流; (c) “W”型电弧的稳定旋转

Fig. 1 The principles of the plasma torch and arc root rotating with large area high quality diamond film deposition

(a) Schematic diagram of plasma torch (b) Bell-cover shaped jet plasma (c) W-shaped stable rotating arc

2 实验结果与讨论

实验观察发现,在金刚石厚膜制备过程中,经过一定时间的连续沉积以后,我们观察到不时有火星随同等离子体射流从等离子体炬的喷口内喷出,有的碰到沉积台后折转方向,最后消失在真空室内,有的碰到沉积台以后停留在表面,这时透过一层过滤玻璃就可以在阳极喷嘴的某些部位已经生长了一些发出红光的小碳球,如图 2 所示。这些小碳球生长很快,并沿着阳极喷口内壁形成连续的碳层,阻塞了相当一部分阳极通道,严重影响了电弧放电的对称性,引起强烈的偏弧沉积,导致异常终止实验。我们把这种因阳极喷口内沉积碳球而引起的相关问题统称为积碳现象。

2.1 碳球的基本结构与成分

为了进一步弄清楚碳球形成、生长的原因,我们首先对碳球的不同部位结构进行了 Raman 光谱分析,激光拉曼散射谱是研究 CVD 金刚石膜结构的强有力手段,它对碳键十分敏感^[7,8],在区分金刚石、石墨、非晶碳和碳氢物质这些不同类型的碳结构方面远远超过了其它表征技术。激光束在金刚石膜中渗透浓度约为几十纳米至微米量级,因此拉曼散射谱主要表现这一厚度的表层所特有的晶格状况,而

且激光拉曼散射对石墨较金刚石有很高的灵敏度,514.5nm 波长的激光对碳 SP² 结构键的敏感程度大约是 SP³ 结构键的 50 倍。

图 3 是碳球表层的拉曼曲线图谱,两个特征峰清晰可见,很明显谱峰分别是石墨的 D 峰 1350cm⁻¹ 和 G 峰 1580cm⁻¹,说明碳球表层的主要成分是石墨。图 4 是碳球中部混合层的拉曼曲线图谱,可以看到图中多个特征峰,其中 1332cm⁻¹ 是金刚石 SP³ 结构的特征峰;1580cm⁻¹ 是石墨结构中中层状 SP² 碳键的典型拉曼特征 G 峰,说明结构中存在大块石墨成分,位于 1140cm⁻¹ 附近的 SP³ 结构键和位于 1480cm⁻¹ 附近的 SP² 结构键组成的是无定形碳^[9],它的形成是由于非晶碳氢化过程中金刚石晶核与石墨晶核混合形成的一种组织,整个图谱说明该层结构中含有大块石墨和部分金刚石颗粒。图 5 中位于 1332.5cm⁻¹ 处的金刚石特征谱峰明显,石墨及无定型碳特征峰不突出,说明该层的主要成分是金刚石膜,但也有部分石墨和无定型碳。

根据图 3 至图 5 的分析可以确定阳极碳球的基本结构是由三层不同成分的物质构成,最靠近阳极喷嘴表面的一层主要是金刚石薄膜,掺杂有部分石墨和无定型碳,中间是混合层,由大块石墨和金刚石微颗粒组成,碳球最表层在高温电弧和喷射等离子

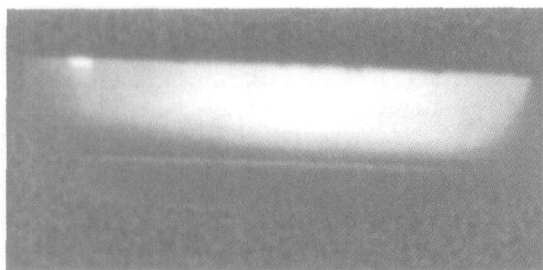


图 2 在 3.5kPa 3% CH₄, 900°C 沉积 15h 时阳极喷嘴生长的碳点, 直径 ϕ 1mm

Fig. 2 Carbon balls in the anode nozzle at 3.5kPa 3% CH₄, 900°C for 15h, diameter ϕ 1mm

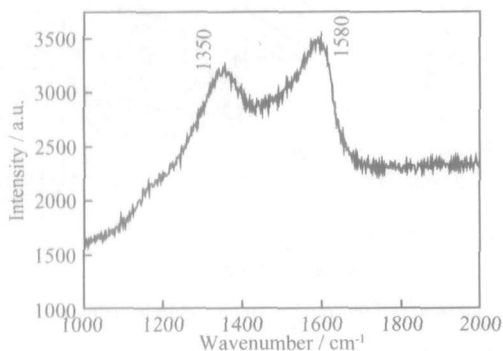


图 3 碳球表层的激光 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of the surface of carbon balls

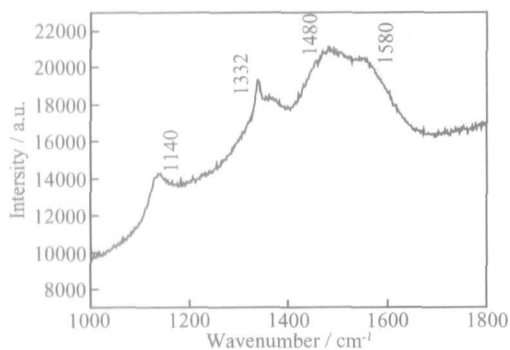


图 4 碳球中部的激光 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of the middle of carbon balls

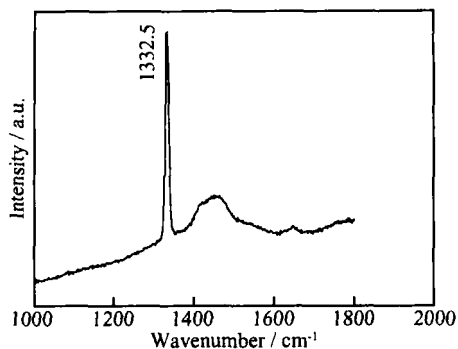


图 5 碳球根部的激光 Raman 光谱 (紧贴阳极喷嘴表面)

Fig. 5 Raman spectra of the inner layer of carbon balls (close to the surface of anode nozzle)

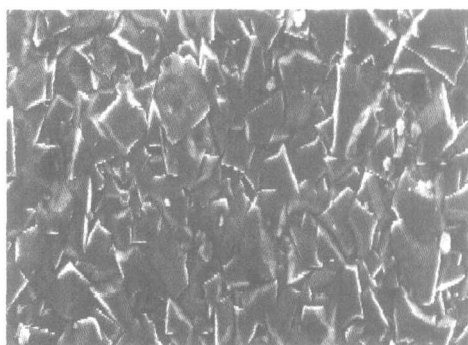


图 6 金刚石膜表面生长的碳点 (由阳极喷嘴积碳引起)

Fig. 6 Carbon balls on the surface of diamond film (caused by carbon balls in anode nozzle)

体的扰动下完全变成了石墨。

实验过程中还发现, 这些碳球表面结构非常疏松, 附着力和强度都很差, 取下阳极喷嘴时手轻轻一碰就会掉下许多碳颗粒, 因此在高速射流的喷射下, 不断有碳颗粒从等离子体中脱落, 并随气流冲击到金刚石膜表面进行生长, 导致金刚石表面生长碳球的现象, 严重影响了金刚石膜的质量^[10, 11], 如图 6 所示。

2.2 工艺因素分析与改进

2.2.1 甲烷浓度

实验研究发现, 等离子炬内部的积碳现象直接与甲烷气体加入的浓度有关。甲烷浓度过高, 相同时间内碳点形成的尺寸越大, 图 7 是不同甲烷浓度下阳极喷嘴内侧生长碳点的 SEM 图片。图 7(a)表示 3% CH₄ 浓度下生长的丝状碳点, 碳点是由许多微小碳颗粒构成; 直径达 1mm 左右, 结构非常疏松, 丝状碳点之间有较大空隙; 图 7(b)表示 4% CH₄ 浓度下生长的柱状碳点, 碳点是由许多较大的碳球生长连接而成, 直径达 3mm 左右, 结构松弛、生长无序, 相邻碳球之间交叉生长, 层状结构明显, 附着力很差; 图 7(c)表示 5% CH₄ 浓度下生长的粗大柱状碳点, 碳点是由许多蘑菇状的大碳球生长连接而成, 直径达 5mm 左右, 碳点表面粗糙度很大, 而且高低不平, 强度很差。等离子体电弧在这样的碳点表面不能进行稳定的、对称的旋转, 由微小波动逐渐变成剧烈跳动, 甚至熄弧, 导致金刚石厚膜的不均匀沉积。为了电弧在阳极喷嘴表面稳定的旋转和金刚石厚膜的均匀沉积, 应将甲烷浓度减小, 虽然甲烷浓度的降低会导致沉积速率的减小, 但是在生长速率和阳极积碳之间必须寻找平衡, 以确保稳定制备出高

质量的金刚石厚膜。实验过程中采用甲烷浓度控制在 2% 以内时, 金刚石膜稳定生长 50h 后阳极喷嘴

仍然没有出现任何碳点生长的痕迹。

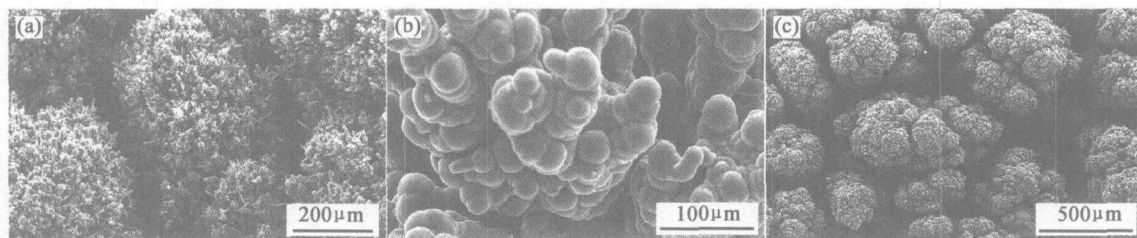


图 7 不同甲烷浓度下阳极喷嘴内侧生长的碳点形状 (3.5kPa 900°C 沉积 15h)

(a) 3% CH_4 下生长的丝状碳点; (b) 4% CH_4 下生长的柱状碳点; (c) 5% CH_4 下生长的粗大柱状碳点

Fig 7 Different shape of carbon balls in anode nozzle with different methane concentration (3.5kPa 900°C for 15h)

(a) Filamentous carbon balls at 3 vol% CH_4 ; (b) Column carbon balls at 4 vol% CH_4 ;

(c) Coarse column carbon balls at 5 vol% CH_4

2.2.2 冷却水

CVD 金刚石膜通常适合于生长的沉积温度在 800~1000°C 左右, 太高或太低的衬底温度都不利于金刚石膜的沉积。调节冷冻机的冷却功率来调整冷却水的温度, 不同的冷却水温度和流量对阳极喷嘴表面造成不同的冷却效果, 使得阳极喷嘴表面的温度不同, 当表面温度远高于或低于金刚石膜形成的衬底温度时, 阳极喷嘴表面就不会形成以金刚石薄膜为底层的碳球, 从而达到消除阳极喷嘴积碳的现象。实验过程中冷却水的温度控制在 9~19°C 时, 金刚石厚膜生长到 2mm 时仍然没有观察到阳极喷嘴有火星状碳点向外喷射。

2.2.3 放电电弧的局部高温

阳极喷嘴生长碳球的主要原因, 在于阳极放电斑点的局部高温离解了到达该部位的甲烷气体形碳原子而造成的, 这可以用电弧高温流体在放电通道中的热泳理论加以解释。当碳氢化合物气体在电弧区高温分解后, 一部分碳会扩散到电弧以外的区域, 由于遇到冷却的阳极喷嘴, 在表面形成碳微粒, 并在温度场作用下向着温度梯度相反方向运动, 结果附着于阳极喷嘴内壁上, 其生长速度很快, 并沿阳极喷嘴内侧生长形成连续的碳层。适当调整磁场和沉积腔的真空度可以改善电弧的放电行为, 避免积碳现象的产生。实验中磁场线圈采用 4.0A × 20V 的功率进行控制, 沉积腔的真空度控制在 3~5kPa, 电弧稳定沉积 50h 时阳极喷嘴仍然没有出现积碳现象。

2.2.4 阳极喷嘴的表面质量

通常情况下, 阳极喷嘴都是由导电性能良好的无氧铜制作而成, 经过机械加工后进行抛光精加工

处理, 以保证喷嘴与冷却底座的良好接触和表面的光洁度。实验研究发现喷嘴表面首先积碳的地方表面质量较差, 总是存在个别点缺陷, 必须重新进行精抛光处理, 以减少表面的结构缺陷和形成晶核的晶点, 使得整个阳极喷嘴的表面能级处于低能态, 这样才能减少金刚石颗粒在表面某些缺陷部位优先形核、生长连接形成薄膜的几率, 有效地预防碳球的形成和扩展, 保证等离子体电弧旋转的对称性和均匀性。

3 结 论

采用直流电弧等离子喷射化学气相沉积金刚石厚膜过程中, 存在着阳极喷嘴积碳的问题, 通过实验研究和激光拉曼光谱分析, 可以得出以下结论:

(1) 阳极喷嘴的碳球主要有三层结构, 从喷嘴表面起是金刚石层 (含有少量石墨和非晶碳)、混合层 (石墨和金刚石颗粒) 以及最外层的石墨层;

(2) 甲烷浓度控制在 2% 以内时, 阳极喷嘴表面不容易结碳;

(3) 冷却水的温度应设定在 9~19°C, 阳极喷嘴表面温度不适宜碳球生长;

(4) 磁场线圈采用 4.0A × 20V 的功率, 沉积腔的真空度控制在 3~5kPa 时电弧能够均匀地、对称地稳定旋转, 避免积碳现象的产生;

(5) 通过精抛光加工, 尽可能提高阳极喷嘴的表面质量, 减少碳点晶核形成的几率。

参考文献:

[1] REEVE SW, WEMER W A. Plasma diagnostics of a DC

- arc jet chemical vapor deposition diamond reactor [J]. *Thin Solid Films* 1993, 236: 91–95
- [2] BUSCH John V., DISMUKES John P. Trends and market prospective for CVD diamond [J]. *Diamond and Related Materials* 1994, 3(4): 295–302
- [3] LU FX, ZHONG GF, SUN JG, *et al*. A new type of DC arc plasma torch for low cost large area diamond deposition [J]. *Diamond and related Materials* 1998, 7(6): 737–741.
- [4] FRIEDERICKE D, VOLKER B, JURGEN P., *et al*. Effect of hidden parameters for the plasma CVD synthesis of diamond films [J]. *Surface and Coatings Technology* 1999, 119: 428–439.
- [5] LU FX, TANG W Z, HUANG T B, *et al*. Large area high quality diamond film deposition by high power DC arc plasma jet operation at gas recycling mode [J]. *Diamond and related Materials* 2001, 10(9): 1551–1558
- [6] 李国华, 吕反修, 罗廷礼, 等. 高功率直流电弧等离子体喷射化学气相沉积金刚石膜沉积系统 [P]. 中国专利, ZL 93 1 09966 8(1998).
- [7] R J Nemanich, J T Glass, G Lucovsky, *et al*. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond like thin films [J]. *Journal of Vacuum Science Technology (A)*, 1988, 6(3): 1783–1787.
- [8] KNIGHT D S, WHIFFE W B. Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy [J]. *Journal of Material Research* 1989, 4(2): 385–393.
- [9] 吕反修. 具有广阔应用前景的纳米金刚石薄膜 [J]. *物理*, 2003, 32(6): 383–390.
- [10] ZUO DW, SONG SL, WANG M in, *et al*. Some key points for EA CVD thick diamond film preparation [J]. *Key Engineering Materials* 2004, 258–259: 517–521.
- [11] 宋胜利, 左敦稳, 王珉, 等. 大面积 HFCVD 系统衬底温度场建模与分析 [J]. *应用科学学报*, 2003, 21(4): 423–426

Study on Carbon Balls in Anode Nozzle of DC Arc Jet Plasma Torch

CHEN Rong-fa^{1, 2}, ZUO Dun-wen¹, LI Duo-sheng¹, XIANG Bing-kun¹, ZHAO Li-gang¹, WANG M in¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China
2. College of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China)

Abstract The free-standing diamond film wafers with different thickness were prepared by high power DC arc plasma jet CVD method. The question of carbon balls in anode nozzle was one of the most serious problems during the deposition. The reasons were firstly studied with theoretical analysis and experimental investigation. Structures and compositions of the carbon balls were examined by Raman spectra. The results indicated that carbon balls were consisted of three layers, which were diamond film, mixed layer and outermost graphite. Effect on the formation of carbon balls was studied in detail by methane concentration, temperature of cooling water, local high temperature of discharge arc, surface finish of anode nozzle. The ways to solve this problem are presented.

Key words carbon balls in anode nozzle; structure and composition; DC arc jet plasma torch; technology improvement