

金属粉末增强机械抛光单晶金刚石

刘浩^{1,3}, 李佳君^{1,3}, 李震睿^{1,3}, 徐锴^{1,3}, 陈正佳^{1,3}, 孙占峰^{2,3}, 陈广超^{1,3}

(1.中国科学院大学, 北京 100049; 2.北京中科科仪科技股份有限公司,
北京 100190; 3.电子显微技术联合实验室, 北京 101408)

摘要: **目的** 研究具有催化活性的镍、钴金属粉末对单晶金刚石机械抛光的影响, 以期获得低成本高效率的单晶金刚石抛光工艺。**方法** 以高温高压法 (HPHT) 制备的IIa 型单晶金刚石为样品, 采用机械抛光的方法沿单晶金刚石 (100) 晶面的[100]晶向进行抛光, 抛光介质分别为金刚石研磨膏、金刚石微粉、金刚石微粉与镍粉混合粉末、金刚石微粉与钴粉混合粉末。样品表面粗糙度通过原子力显微镜 (AFM) 进行测定, 通过扫描电镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 对样品表面形貌及元素成分进行分析表征。**结果** 金刚石微粉作研磨粉时, 抛光速率最高, 达到 900 $\mu\text{m}/\text{h}$, 但表面粗糙度相对较差, 为 4.15 nm; 镍粉或钴粉与金刚石微粉的混合粉末作抛光介质时, 可以实现单晶金刚石的高效抛光, 其中以钴粉与金刚石微粉的混合粉末作为抛光介质时的抛光效果最佳, 抛光速率为 875 $\mu\text{m}/\text{h}$ 时, 表面粗糙度为 1.52 nm。**结论** 镍、钴金属粉末与金刚石微粉混合作为抛光粉料, 可以实现单晶金刚石的高效率、高质量抛光。

关键词: 单晶金刚石; 热化学抛光; 金属粉末; 抛光速率; 粗糙度; 催化活性

中图分类号: TG356.28 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0321-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.039

Mechanical Polishing Single Crystal Diamond Reinforced by Metal Powder

LIU Hao^{1,3}, LI Jia-jun^{1,3}, LI Zhen-rui^{1,3}, XU Kai^{1,3}, CHEN Zheng-jia^{1,3},
SUN Zhan-feng^{2,3}, CHEN Guang-chao^{1,3}

(1.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2.KYKY technology Co. Ltd, Beijing
100190, China; 3.Joint Laboratory of Electron Microscope, Beijing 101408, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain low cost and high efficiency single crystal diamond polishing process by studying the influence of nickel and cobalt metal powders with catalytic activity on the mechanical polishing of single crystal diamond. IIa single crystal diamond prepared by high temperature and high pressure method (HPHT) was used as sample. The (100) plane of single crystal diamond was polished mechanically along [100] direction. The polishing media were diamond abrasive paste, diamond powder, diamond and nickel mixed powder, and diamond and cobalt mixed powder. The surface roughness of the

收稿日期: 2018-12-23; 修订日期: 2019-04-20

Received: 2018-12-23; **Revised:** 2019-04-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50128790); 中科院百人计划; 中国科学院装备计划项目 (yz201356); 河北省科技计划项目 (14291110D); 北京市科技计划 (Z151100003315024)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (50128790) and Hundred Talents Program of the Chinese Academy of Sciences, Scientific Research Equipment Project of the Chinese Academy of Sciences (yz201356), Hebei Science and Technology Plan (14291110D), Beijing Science and Technology Project (Z151100003315024)

作者简介: 刘浩 (1990—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为 CVD 单晶金刚石的高速大面积生长。

Biography: LIU Hao (1990—), Male, Ph. D. candidate, Research focus: high speed and large area growth of single crystal diamond by CVD.

通讯作者: 陈广超 (1969—), 男, 博士, 博士生导师, 教授, 主要研究方向为碳量子材料、等离子体工程。邮箱: gcchen@ucas.ac.cn

Corresponding author: CHEN Guang-chao (1969—), Male, Doctor, Doctoral supervisor, Professor, Research focus: carbon quantum material, plasma engineering. E-mail: gcchen@ucas.ac.cn

sample was tested by atomic force microscopy (AFM). The surface morphology and elemental composition of the samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). When diamond powder was used as grinding powder, the polishing rate was the highest, reaching 900 $\mu\text{m}/\text{h}$, but the surface roughness was relatively poor, 4.15 nm. When nickel powder or cobalt powder mixed with diamond powder was used as polishing medium, single crystal diamond could be polished efficiently. Among them, the best polishing medium was cobalt and diamond mixed powder. The polishing rate was 875 $\mu\text{m}/\text{h}$, and the surface roughness was 1.52 nm. From the experiment results, the high efficiency and high quality polishing of single crystal diamond can be achieved by mixing nickel or cobalt metal powder with diamond powder as polishing medium.

KEY WORDS: single crystal diamond; thermochemical polishing; metal powder; polishing rate; roughness; catalytic activity

单晶金刚石具有一系列优异的力学和物理化学性能,如高弹性模量、极高热导率、低介电常数、高击穿场强、高禁带宽度、高载流子迁移率等,因此被广泛应用于工业、国防及高新技术领域^[1-3]。伴随着化学气相沉积(CVD)制备大尺寸单晶金刚石技术的不断进步,单晶金刚石在高功率光电子器件、高能粒子探测及量子信息等领域也展现出良好的应用前景^[4]。在金刚石的应用中,如高功率电子器件、光学窗口及高能粒子探测等领域,对金刚石材料的表面粗糙度要求较高,通常要求低损伤甚至无损伤的纳米级表面粗糙度的光滑平整表面。然而,采用各种CVD方法制备的单晶金刚石表面十分粗糙,需要进行研磨和抛光处理。由于金刚石的硬度极高,通常的研磨抛光工艺难以实现金刚石的高效加工。CVD单晶金刚石膜常用的整平抛光技术有机械抛光、热化学抛光、离子刻蚀抛光、激光抛光及化学辅助机械抛光等方法^[5-7]。宗文俊等^[8]采用机械研磨方法加工单晶金刚石刀具,并获得0.8 nm的表面粗糙度。Akihisa Kubota等^[9]采用 H_2O_2 溶液与金属盘(镍、铜、铁盘)相结合的化学辅助机械抛光法,获得表面粗糙度为0.162 nm的光洁表面,抛光速率最快可达到216.7 nm/h。潘鑫等^[10]利用ECR刻蚀等离子体刻蚀增强机械抛光CVD金刚石,可使CVD法制备的金刚石膜表面粗糙度降低至45 nm。Xu等^[11]通过化学机械抛光技术实现了CVD金刚石薄膜的高效抛光,抛光速率可达120.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。Akihisa等人^[12]利用172 nm真空紫外光辐照增强机械抛光技术,获得了低于0.1 nm的表面粗糙度,抛光速度为238.1 nm/h。与其他抛光技术相对比,传统的机械抛光设备简单、成本低廉、抛光效率较高。传统的机械抛光是将金刚石与过渡族金属制成的研磨盘相互研磨,利用游离磨料与金刚石膜表面接触,使金刚石膜表层发生变形直至C—C键断裂形成碎屑脱落,同时,剧烈摩擦在接触面产生高温,使得金刚石中的碳原子扩散至金属板中,金刚石膜表面被石墨化和氧化,从而达到材料去除的目的。

在气体环境下,石墨处于热力学稳态,而金刚石处于热力学亚稳态,金刚石和石墨的生成焓差异不

大,仅为2.9 kJ/mol,给予相位转化所需的能量,金刚石很容易转化为石墨。铁、钴、镍可以降低金刚石向石墨转化所需的能量,在750 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,金刚石与这些材料接触时就会转化成石墨或无定形碳^[13]。YUAN等人^[14]通过建立动态接触模型,预测了金刚石在抛光过程中温度接触面温度可达到700~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。在金刚石抛光过程中,沿同一晶面的不同晶向抛光,抛光速率差异较大,由此在金刚石晶体的不同晶面可划分出“软方向”和“硬方向”。针对这一现象,M. Tolkowsky、Couto、J. E. Field、Pastewka、宗文俊等人^[15-20]针对金刚石抛光过程中 sp^3 相向 sp^2 相转变开展了大量的研究,沿“软方向”抛光时,材料的去除机制主要是致密的金刚石晶体 sp^3 碳原子杂化向稀疏的非晶态 sp^2 碳原子杂化转变,同时高温下碳原子向抛光盘表面扩散也促进了金刚石材料的抛光。出于经济方面的考虑,抛光盘通常选用铸铁材料,而Akihisa等人采用镍材料抛光盘曾获得更快的抛光速率^[9,14]。

在抛光过程中,抛光盘表面由于长期的热扩散,表面碳元素含量会相对较高,这在一定程度上会影响抛光效率,所以磨料的成分和性质对抛光效果影响巨大。因此,磨料的选择对金刚石抛光效果至关重要。本文在金刚石的机械抛光过程中引入镍、钴金属粉末。一方面镍、钴金属具有催化活性,可以降低金刚石转化为石墨所需的能量,提高抛光速率;另一方面,游离于抛光界面的镍、钴金属粉末可以作为溶质吸收金刚石抛光过程中产生的碳,减少抛光盘表面的碳富集,延长抛光盘寿命。本文通过引入具有催化活性的镍、钴金属粉末,以期获得一种低成本、简单高效的单晶金刚石抛光方法。

1 试验

1.1 样品准备

抛光实验样品选用高温高压法人工合成IIa型(100)晶面金刚石,抛光前进行酒精超声除油,未抛光的金刚石表面粗糙度约为60 nm。抛光用研磨膏选用W0.5型号,抛光膏中金刚石微粒粒径为0.5 μm 。

选用 Besdia 公司生产的粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的金刚石微粉, 金属粉末选用 325 目镍粉、钴粉。

1.2 抛光工艺及表征手段

机械抛光设备的结构简图如图 1 所示, 抛光盘转速 $2880\ \text{r/min}$ 。样品 1# 用 W0.5 抛光膏作为磨料; 样品 2# 用 $0.5\ \mu\text{m}$ 粒径金刚石微粉作为磨料; 样品 3# 用 325 目镍粉与 $0.5\ \mu\text{m}$ 粒径金刚石微粉复合粉末作为磨料, 镍粉与金刚石微粉质量比为 4:1; 样品 4# 用 325 目钴粉与 $0.5\ \mu\text{m}$ 粒径金刚石微粉复合粉末作为磨料, 钴粉与金刚石微粉质量比为 4:1。抛光粉用量均为 5 g, 使用时涂覆于抛光盘表面。样品均沿高温高压 (HPHT) 单晶金刚石 (100) 晶面的 $\langle 100 \rangle$ 晶向抛光 10 min。抛光后通过 O6223-01 型螺旋测微计测量抛光速率, 用原子力显微镜 (AFM) 观察样品表面三维形貌并测试样品表面粗糙度, 用 KYKY-EM8000F 型扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪分析抛光前后样品表面形貌变化及抛光面元素成分变化。

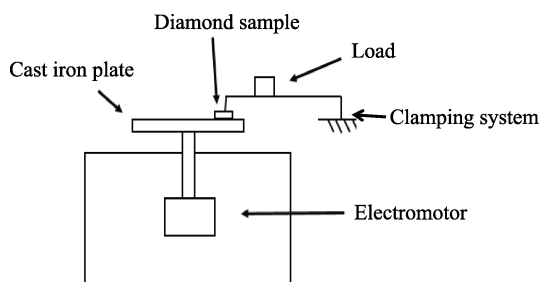


图 1 抛光装置结构简图
Fig.1 Structural sketch of polishing device

2 结果及分析

2.1 抛光速率

图 2 为抛光速率对比图, 可以看出, 由于金刚石微粒的存在, 且沿金刚石抛光的“软方向”进行抛光, 四种抛光方式的抛光速率都相对较高。其中 1# 样品抛光速率最慢, 为 $480\ \mu\text{m/h}$; 2# 样品的抛光速率最高, 达到 $900\ \mu\text{m/h}$ 。1# 样品与 2# 样品对比, 1# 样品抛光所用的抛光膏中金刚石颗粒相对较少, 从而导致抛光速率相对较慢, 说明沿金刚石“软方向”进行抛光, 游离的金刚石微粉与金刚石晶体表面剧烈摩擦碰撞, 金刚石晶体表层发生变形, 直至 C—C 键断裂形成碎屑脱落, 对金刚石的材料去除起到主要作用^[21]; 3#、4# 样品抛光速率分别为 $750\ \mu\text{m/h}$ 和 $875\ \mu\text{m/h}$, 相对 3# 样品抛光速率略有降低, 但与传统的抛光膏作为抛光介质对比, 抛光速率仍相对较高。与 2# 样品对比, 3#、4# 样品在金刚石粉用量减少的情况下, 仍能获得较高的抛光速率, 这是由于镍、钴金属具有催化活性, 可以降低金刚石转化为石墨所需的能量, 同时游离于抛光界面的镍、钴金属粉末可以作为溶质吸收金刚石

抛光过程中产生的碳, 可以对金刚石材料的去除起到促进作用, 一定程度上提高抛光速率。

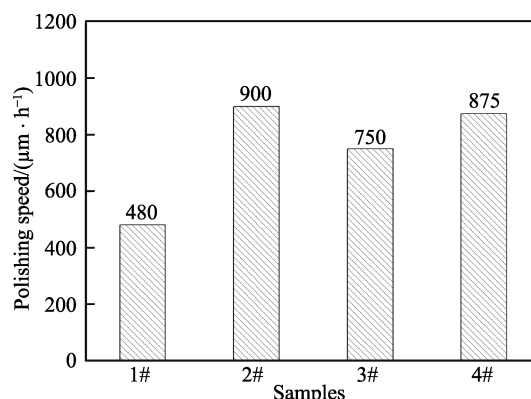


图 2 不同抛光介质条件下金刚石抛光速率对比
Fig.2 Comparison of diamond polishing rate under different polishing medium conditions

2.2 表面形貌及粗糙度

图 3 为金刚石样品 1#、2#、3#、4# 抛光后的 SEM 形貌。可以看出, 经四种不同方案机械抛光 10 min 后, 金刚石样品表面相对较为平整。1# 样品表面粗糙度相对较低, 抛光后有部分暗斑, 这可能是由于抛光膏中含有有机杂质, 在剧烈摩擦过程中粘附在金刚石表面所致。此外样品表面可以看到明显的沟槽状机械划痕, 划痕较小且均匀分布在样品表面, 这主要是单晶金刚石与抛光界面的金刚石颗粒对磨产生的。2# 样品表面可以看到较粗的明显划痕, 这说明在抛光过程中, 由于金刚石微粉的粒径较小, 表面能相对较高, 发生了团聚现象, 从而导致样品表面的划痕较粗。3# 样品表面也存在较明显的沟槽状机械划痕, 与 2# 样品表面形貌对比, 3# 样品表面划痕相对较小, 表面平整度有一定程度的提高。与 1# 样品对比, 3# 样品表面划痕的均匀性相对较差, 说明金刚石颗粒在金属镍粉中的分散性相对抛光膏中金刚石微粉的分散性较差, 但样品表面相对较为洁净, 杂质残留相对较少。4# 样品表面光滑平整度最好, 未见明显杂质残留及机械划痕, 说明金刚石微粉在金属钴粉中的分散性较好, 钴粉的引入有效地提高了金刚石机械抛光的质量。

图 4 为金刚石样品 1#、2#、3#、4# 抛光后的 AFM 形貌, 扫描范围为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 。1#、2#、3#、4# 样品表面粗糙度分别为 2.02、4.15、2.61、1.52 nm。可以看出, 1#、3#、4# 样品表面存在明显的划痕, 其中 4# 样品表面的沟槽深度较低, 平整度最好。而 2# 样品直接以金刚石微粉作为磨料, 抛光速率高达 $900\ \mu\text{m/s}$, 样品表面粗糙度较差。

综合抛光速率及抛光后样品表面形貌进行分析, 通过采用机械抛光的方式对金刚石进行抛光, 由于磨料中都有金刚石微粉且沿金刚石“软方向”进行抛光, 抛光速率都相对较快, 以金刚石微粉作为磨料时, 抛

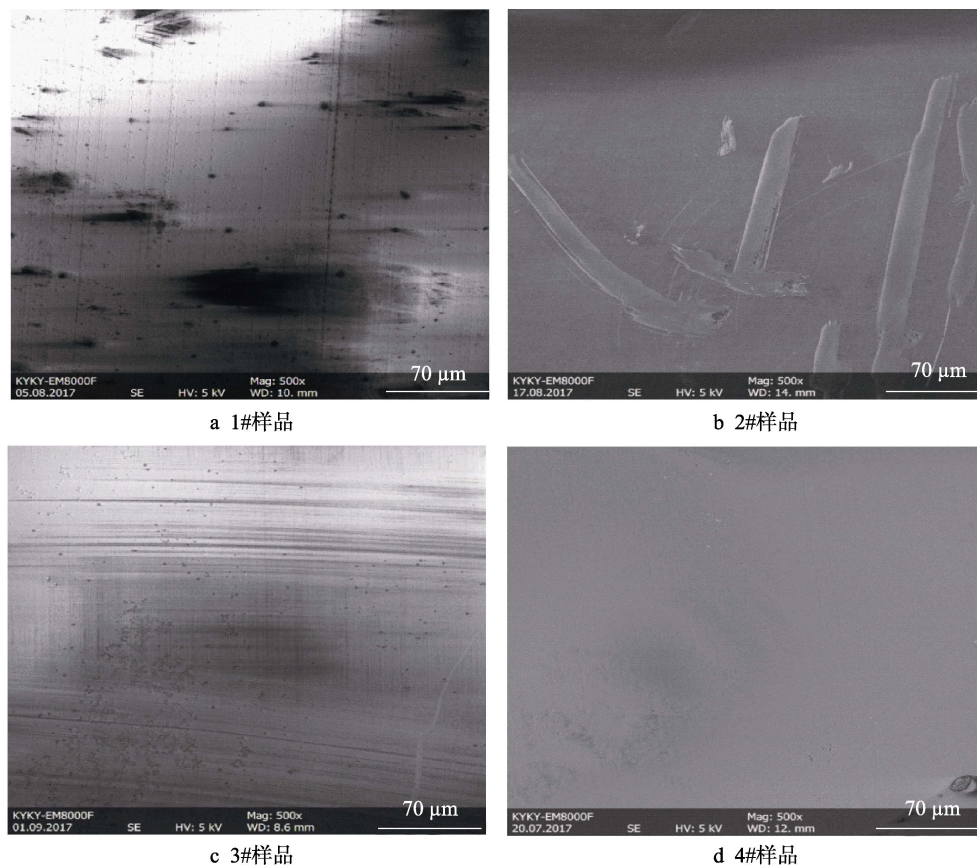


图3 金刚石样品抛光后 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of diamond samples after polishing: a) 1# sample; b) 2# sample; c) 3# sample; d) 4# sample

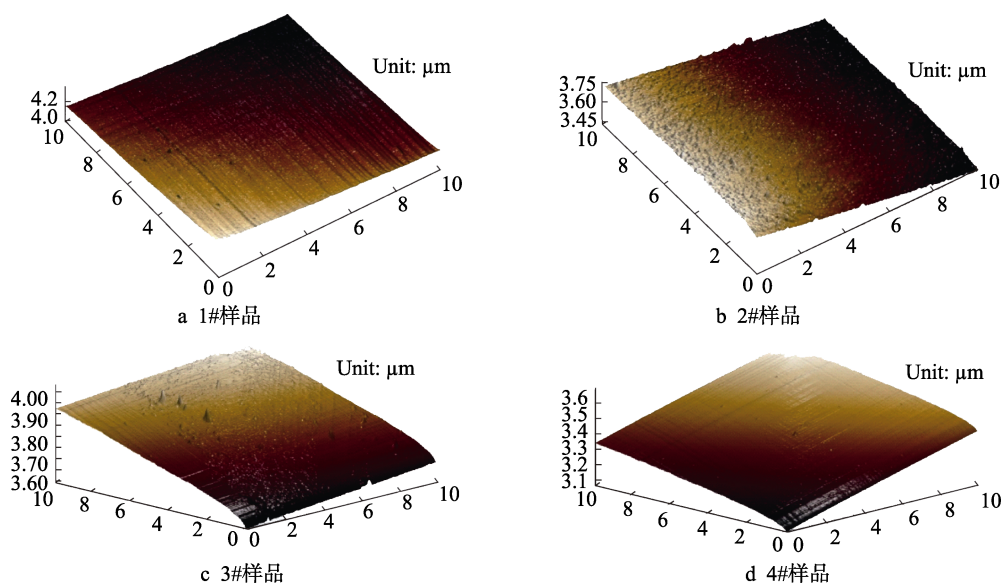


图4 金刚石样品抛光后 AFM 扫描形貌

Fig.4 AFM morphology of diamond samples after polishing: a) 1# sample; b) 2# sample; c) 3# sample; d) 4# sample

光速率最高,这说明在金刚石机械抛光过程中,金刚石与金刚石的相互作用对材料的去除起主要作用。1#样品与 3#、4#样品对比,可以看出镍、钴溶碳金属粉末的加入,一方面可促进金刚石相向非金刚石相转变,从而提高抛光速率;另一方面溶碳金属粉末作为柔性粉末在抛光接触面可有效吸收抛光产生的磨屑,

减小磨屑对表面粗糙度的影响,从而获得更加光洁的抛光面,其中钴粉的效果更佳。

2.3 元素分析

抛光后,通过 EDS 对抛光后的金刚石晶体表面进行元素分析。图 5 为样品表面能谱分析结果,表 1

为 1#、2#、3#、4#抛光后样品表面元素分析结果。1#、2#、3#、4#样品表面除 C、O 等元素外，均含有少量 Fe、Al、Si 元素，这主要来源于抛光过程中金刚石与抛光盘剧烈摩擦产生高温引起的元素扩散。O 元素主要来源于抛光过程中金刚石与抛光盘剧烈摩擦产生高温引起的金刚石与氧气发生的氧化反应。其中，2#样品表面 Fe 元素与 O 元素含量较高，这可能是由于摩擦界面金刚石微粉含量相对较高，引起的摩

擦更为剧烈，导致接触面温度相对较高，引发的热扩散和氧化反应相对较剧烈。3#、4#样品表面未检测出 Ni、Co 元素，说明少量 Ni 粉、Co 粉的引入并未在金刚石抛光过程中引入新的杂质，或者杂质含量较低，低于 EDS 检出限。同时，4#样品与 3#样品对比分析发现，Co 粉和 Ni 粉可以在一定程度上抑制 C 的氧化反应和 Fe 元素向金刚石晶体中的热扩散，有效地提高金刚石的抛光质量。

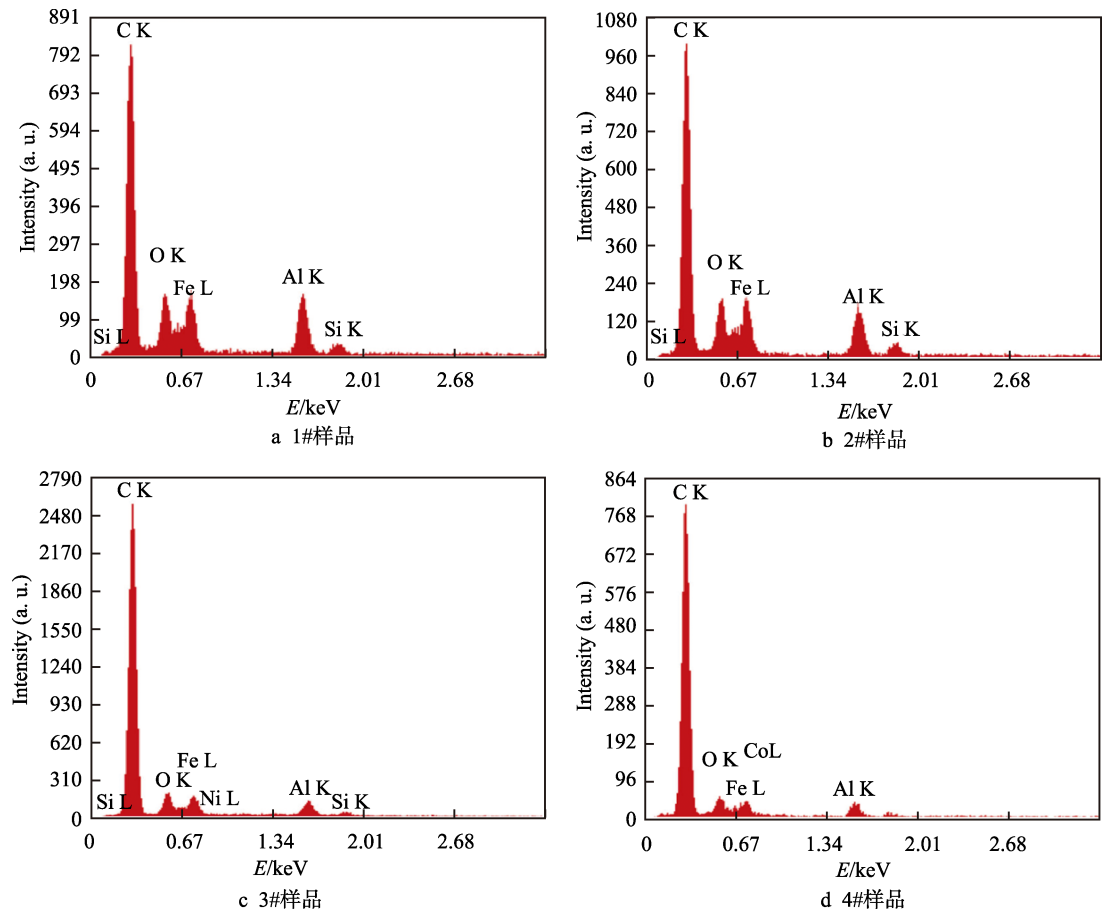


图 5 金刚石样品抛光后表面能谱分析

Fig.5 Energy spectrum analysis of diamond samples after polishing: a) 1# sample; b) 2# sample; c) 3# sample; d) 4# sample

表 1 金刚石单晶抛光后表面能谱分析
Tab.1 Surface energy spectrum analysis of diamond single crystal after polishing

Sample	at%						
	C	O	Fe	Al	Si	Ni	Co
1#	79.4	12.6	7.1	0.7	0.2	0	0
2#	71.9	16.5	9.9	1.3	0.4	0	0
3#	87.4	7.9	3.9	0.6	0.1	0	0
4#	85.7	10.7	2.7	0.7	0.2	0	0

3 结论

1) 在金刚石单晶抛光过程中，金刚石微粉与单

晶金刚石抛光面的机械作用对金刚石材料的去除起到主要作用。

2) Ni、Co 溶碳金属粉末的引入，在减少金刚石微粉使用量的情况下，仍能维持相对较高的单晶金刚石抛光速率，并有效地降低金刚石样品表面的粗糙度，Co 粉的效果更佳。

3) Ni 粉、Co 粉的引入并未对金刚石抛光带来 EDX 可探测的金属污染。

参考文献：

[1] HEI Li-fu, LU Fan-xiu, CHEN Guang-chao, et al. A review on mechanical properties of freestanding diamond films[J].

- Advanced materials research, 2012, 490-495: 3059.
- [2] SUSSMANN R S, BRANDON J R, COE S E, et al. CVD diamond: A new engineering material for thermal, dielectric and optical applications[J]. Industrial diamond review, 1998, 58(578): 69-77.
- [3] KASU M. Diamond epitaxy: Basics and applications[J]. Progress in crystal growth and characterization of materials, 2016, 62(2): 317-328.
- [4] SHIKATA S. Single crystal diamond wafers for high power electronics[J]. Diamond and related materials, 2016, 65: 168-175.
- [5] SCHUELKE T, GROTHJOHN T A. Diamond polishing[J]. Diamond and related materials, 2013, 32: 17-26.
- [6] WANG L X, CHEN X K, WU G, et al. Study on site-specific polishing of polycrystalline diamond film by KrF excimer laser[J]. Journal of laser micro nanoengineering, 2017, 12(2): 62-66.
- [7] THOMAS E L H, NELSON G W, MANDAL S, et al. Chemical mechanical polishing of thin film diamond[J]. Carbon, 2014, 68: 473-479.
- [8] ZONG W J, SUN T, LI D, et al. Nano-precision diamond cutting tools achieved by mechanical lapping versus thermomechanical lapping[J]. Diamond and related materials, 2008, 17(6): 954-961.
- [9] KUBOTA A, NAGES S, TOUGE M. Improvement of material removal rate of single-crystal diamond by polishing using H_2O_2 solution[J]. Diamond and related materials, 2016, 70: 39-45.
- [10] 潘鑫, 马志斌, 高攀, 等. ECR 等离子体刻蚀增强机械抛光 CVD 金刚石[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(2): 174-178.
- PAN Xin, MA Zhi-bin, GAO Pan, et al. Polishing diamond coatings by combination of electron cyclotron resonance plasma etching and mechanical polishing[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2015, 35(2): 174-178.
- [11] XU H Q, ZANG J B, TIAN P F, et al. Surface conversion reaction and high efficient grinding of CVD diamond films by chemically mechanical polishing[J]. Ceramics international, 2018, 44(17): 21641-21647.
- [12] KUBOTA Akihisa, TAKAHIRO Takita. Novel planarization method of single-crystal diamond using 172 nm vacuum-ultraviolet light[J]. Precision engineering, 2018, 54: 269-275.
- [13] PIERSON H O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerene: Properties, processing and applications[M]. Noyes: Parkridge, 1993.
- [14] YUAN Z W, HE Y, JIN Z J, et al. Prediction of the interface temperature rise in tribochemical polishing of CVD diamond[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 2017, 30(2): 310-320.
- [15] TOLKOWSKI M. Research on the abrading, grinding or polishing of diamond[M]. London: City and Guilds, 1920.
- [16] COUTO M S, VANENCKEVORT W J P, SEAL M. Diamond polishing mechanisms: An investigation by scanning tunnelling microscopy[J]. Philosophical magazine part B-physics of condensed material statistical mechanics electronic optical and magnetic properties, 1994, 69(4): 621-641.
- [17] VAN B F M, FIELD J E, BROWN L M. Electron microscopy analysis of debris produced during diamond polishing[J]. Philosophical magazine, 2003, 83(7): 839-855.
- [18] PASTEWKA L, MOSER S, GUMBSCH P, et al. Anisotropic mechanical amorphization drives wear in diamond[J]. Nature materials, 2011, 10(1): 34-38.
- [19] ZONG W J, CHENG X, ZHANG J J. Atomistic origins of material removal rate anisotropy in mechanical polishing of diamond crystal[J]. Carbon, 2016, 99: 186-194.
- [20] 苑泽伟. 利用化学和机械协同作用的 CVD 金刚石抛光机理与技术[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- YUAN Z W. Mechanism and technology for polishing CVD diamond with chemical and mechanical synergistic effects[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [21] HIRD J R, FIELD J E. Diamond polishing[J]. Proceedings of the royal society of London A: Mathematical, physical and engineering sciences, The royal society, 2004, 460(2052): 3547-3568.