



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112981365 B

(45) 授权公告日 2021.08.20

(21) 申请号 202110421428.3

(22) 申请日 2021.04.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112981365 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

专利权人 北京科技大学顺德研究生院

(72) 发明人 郑宇亭 李成明 张钦睿 刘思彤

魏俊俊 刘金龙 陈良贤

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

C23C 16/27 (2006.01)

C23C 16/511 (2006.01)

C23C 16/503 (2006.01)

C23C 16/56 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

B32B 15/02 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

B32B 9/04 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

B32B 37/00 (2006.01)

B32B 37/06 (2006.01)

B32B 37/10 (2006.01)

审查员 张改璐

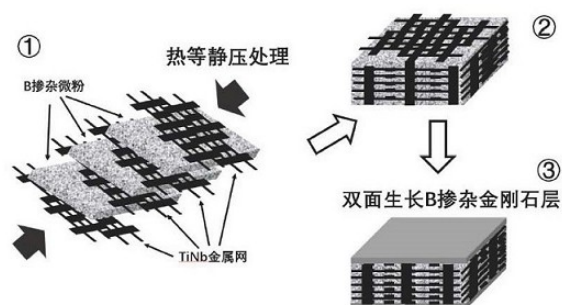
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法,属于半导体材料制备领域。首先将TiNb金属网和粒径为 $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置,并在压力为100-300MPa、温度在1000-1400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下通过热等静压成型处理30min-5h。接着再将该金刚石/TiNb复合电极通过微波等离子体或直流电弧等离子体化学气相沉积技术在该金刚石复合电极上下两侧分别沉积硼掺杂金刚石保护层以增强网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的强度。随后对电极进行800-1000 $^{\circ}\text{C}$ 热处理2-10h,最终形成稳定的具有更有效反应表面积的高性能网笼多层结构硼掺杂金刚石电极。本发明适合于制备金刚石电极。



1. 一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法,其特征在于,首先将TiNb金属网和粒径为1 μm -100 μm 的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置;将混合后的硼掺杂金刚石微粉与TiNb金属网在压力为100-300 MPa、温度为1000-1400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下通过热等静压成型处理30 min-5 h,制备网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极;接着再通过微波等离子体或直流电弧等离子体化学气相沉积技术在该硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极上下两侧分别沉积硼掺杂金刚石保护层以增强其强度;随后对电极进行800-1000 $^{\circ}\text{C}$ 热处理2-10 h,最终形成稳定的具有更高有效反应表面积的高性能网笼多层结构硼掺杂金刚石电极。

2. 如权利要求1所述网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

步骤1:网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的制备;

将TiNb金属网和硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置并通过热等静压过程实现网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极;

步骤2:硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的上表面硼掺杂金刚石层的沉积制备;

通过微波等离子体或直流电弧等离子体化学气相沉积技术在网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极上表面外延生长一层硼掺杂金刚石层;

步骤3:硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的下表面硼掺杂金刚石层的沉积制备;

通过重复步骤2的金刚石沉积过程将单面生长硼掺杂金刚石保护层的网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的另一面沉积相同的硼掺杂金刚石层;

步骤4:电极的热处理;

所得多通道夹层结构金刚石电极在高真空或保护气氛环境下以800-1000 $^{\circ}\text{C}$ 保温处理2-10 h。

3. 如权利要求2所述的网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法,其特征在于,步骤2所述的硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的上表面金刚石层的沉积制备为基于基片大小调节腔压及功率,确保沉积温度为700-900 $^{\circ}\text{C}$;在 CH_4/H_2 流量比为7-10%的气氛中形核1-2 h,随后降低 CH_4 比例至 CH_4/H_2 流量比为3-7%进行金刚石生长,同时用于引入硼源的载体 H_2 气体流量占总 H_2 气体流量的比例为1%-10%,所述总 H_2 由引入硼源的载体 H_2 和用于金刚石沉积的 H_2 组成。

4. 如权利要求2所述的网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法,其特征在于,步骤4所述电极的热处理步骤需在真空度达到 1×10^{-4} Pa至 1×10^{-7} Pa,或者在Ar/ H_2 混合气氛下保护条件下进行,Ar/ H_2 通入流量比为96:4-90:10;升温速率需保持在10-50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在达到预设保温温度并保持完成热处理后以5-25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 缓慢冷却直至室温。

一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法,属于半导体材料制备领域。

背景技术

[0002] 近年来,高硼掺杂金刚石(BDD)电极以其在电化学方面的特性和广泛的应用可能性引起了研究人员的密切关注。研究表明,BDD电极具有良好的导电性,是一种极佳的电极材料。表面的共价结构、较宽的带隙和掺杂等,这使它不同于普通的金属电极,成为一种多方面性能均优于传统电极、热解石墨及其他形式电极的碳素功能电极材料,具有许多电极材料所不可比拟的优越性,因而受到各国科学工作者们的广泛关注。

[0003] BDD电极有较宽的势窗、较小的背景电流、较高的化学和电化学稳定性、耐腐蚀、不会产生有机物和生物化合物的吸附、电化学响应可在长时间内保持稳定等。BDD电极的优异性能不仅克服了传统电极的缺点,提高了灵敏度和检测限,而且很大程度上拓宽了电化学分析的对象使得BDD电极有极广阔的应用前景——可用于对有毒有机化合物的电化学处理、生物细胞组织中核酸及微量成分的测量和监控等,同时作为清洁电极材料对水环境中的大分子有机污染物进行去除以及有机化合物微量成分的探测方面更是具有其他电极无法比拟的优势。BDD电极根据应用领域往往具有不同的形态,在化学生物传感器方面,柱状硼掺杂金刚石电极较为常用;在电学分析方面,被广泛用来作为记忆备份装置能量供应的双电层电容器通过氧化刻蚀处理形成提高电容量,氧等离子体穿过有序的纳米多孔氧化铝罩进行刻蚀,制造出纳米多孔蜂窝状金刚石膜;在电合成方面,利用BDD膜电极电化学合成具有强氧化活性的 Ag^{2+} 可用于分解有机废物及核废料氧化降解。

[0004] 尽管BDD电极有着非常优良的特性和广泛的应用,但是一些问题尚待解决和探索,例如更大尺寸或复杂结构BDD的制备;在电解过程中应具有良好的表面膜牢固性和稳定性;如何更好地导入固定活性基团提高表面再造性;如何降低电极表面粗糙度将其应用于微电极方面的技术性应用;如何在实际处理中保证更高的有效处理面积提高电极处理效率等问题都是目前的有待解决的问题,尤其是通过改变金刚石制备工艺实现BDD电极性能提高的同时保持高的稳定性。

发明内容

[0005] 本发明以期在提高硼掺杂金刚石电极的电化学性能的同时保证其结构的稳定性,同时根据金刚石及所用金属的性能和加工及生长特点,提出一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法,首先将TiNb金属网和粒径为 $1\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置。将混合后的硼掺杂金刚石微粉与TiNb金属网在压力为100-300 MPa、温度为1000-1400 °C条件下通过热等静压成型处理30 min-5 h,

制备网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极；接着再通过微波等离子体或直流电弧等离子体化学气相沉积技术在该硼掺杂金刚石/TiNb复合结构电极上下两侧分别沉积硼掺杂金刚石保护层以增强其强度。随后对电极进行800-1000℃热处理2-10 h，最终形成稳定的具有更高有效反应表面积的高性能网笼多层结构硼掺杂金刚石电极。

[0008] 如上所述一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备方法，具体包括以下步骤：

[0009] 步骤1：网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的制备；

[0010] 将TiNb金属网和硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置并通过热等静压过程实现网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极。

[0011] 步骤2：硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的上表面硼掺杂金刚石层的沉积制备；

[0012] 通过微波等离子体或直流电弧等离子体化学气相沉积系统在网笼多层结构硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极上表面外延生长一层硼掺杂金刚石层。

[0013] 步骤3：硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的下表面硼掺杂金刚石层的沉积制备；

[0014] 通过重复步骤2的金刚石沉积过程将单面生长硼掺杂金刚石保护层的网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的另一面沉积相同的硼掺杂金刚石层。

[0015] 步骤4：电极的热处理；

[0016] 清洗完成后对所得多通道夹层结构金刚石电极在高真空或保护气氛环境下以800-1000℃保温处理2-10 h。

[0017] 进一步地，步骤1所述网笼多层硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的制备是将TiNb金属网和粒径为1 μm-100 μm的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置。将混合后的硼掺杂金刚石微粉与TiNb金属网在压力为100-300 MPa、温度在1000-1400 °C条件下通过热等静压成型处理30 min-5 h。

[0018] 进一步地，步骤2所述的硼掺杂金刚石/TiNb复合结构金刚石电极的上表面金刚石层的沉积制备为基于基片大小调节腔压及功率，确保沉积温度约700-900℃。在CH₄/H₂流量比为7-10%的气氛中形核1-2 h，随后降低CH₄比例至CH₄/H₂流量比为3-7%进行金刚石生长，同时用于引入硼源的载体H₂气体流量占总H₂气体流量的比例为1%-10%，所述总H₂由引入硼源的载体H₂和用于金刚石沉积的H₂组成。

[0019] 进一步地，步骤4所述电极的热处理步骤需在真空度达到 1×10^{-4} Pa至 1×10^{-7} Pa，或者在Ar/H₂混合气氛下保护条件下进行，Ar/H₂通入流量比为96:4-90:10。升温速率需保持在10-50℃/min，在达到预设保温温度并保持完成热处理后以5-25℃/min缓慢冷却直至室温。

[0020] 本发明实施过程的关键在于：

[0021] 1) 高温高压条件下热等静压制备时的加热温度至关重要，比如Nb的熔点为2467℃，Ti的熔点为1668℃，而Nb合金在1000-1400℃左右依然能够保持足够强度不发生熔融，从而在加热压力下依然能够保持合金网形状完好，这有利于金刚石电极的形状及强度的保持。

[0022] 2) 选择使用的金刚石微粉粒径需分布在1 μm-100 μm，过小的纳米金刚石粉会由于过高的表面能在高温高压过程中大幅提高界面温度，这对金属网保持形状不利。而若采

用100 μm 以上的大尺寸金刚石粉则会由于过大的尺寸和不规则形状而不利于金刚石电极的强度和稳定性。

[0023] 3) 随着高温高压制备过程的进行, TiNb合金网的表面金属原子将与金刚石颗粒表面碳原子很容易形成碳化物TiC和NbC, 而TiC和NbC的硬度及强度很高, 能够有效保持合金网的形状分布。同时NbC与TiC等化合物能够共同生成类质共晶固溶混合物, 不会由于不同晶体类型的相互竞争生长而产生过大的应力。

[0024] 4) 热等静压制备完成后, 在金刚石/TiNb金属复合电极上下两侧沉积硼掺杂金刚石保护层以增强多通道夹层结构金刚石电极的强度, 保护内部结构免受外部冲击, 提高整体复合电极的稳定性。

[0025] 5) 金刚石/TiNb金属复合电极上下两侧分别沉积硼掺杂金刚石保护层过程中电极需置于钼托凹槽内, 从而避免在金刚石层生长过程中发生金刚石侧面的生长而将网笼结构封闭, 阻碍在电化学反应过程中溶液进入电极内部, 影响电极性能。

[0026] 6) 电极制备完成后的真空或保护气体热处理能够有效消除内部金刚石粉体在高温高压过程中可能形成的局部应力。同时能够有效修复局域缺陷提高金刚石晶体质量, 改善硼原子所在金刚石晶格环境, 提高多通道夹层结构金刚石电极的稳定性和电学性能。且在含有 H_2 气氛保护条件下进行高温热处理能够抑制局部产生石墨的可能性。

[0027] 本发明和现有技术相比具有如下有益效果:

[0028] 当前, 虽然硼掺杂可以明显降低金刚石薄膜的电阻率, 但重硼掺杂会使得金刚石薄膜的质量产生明显的恶化, 因此掺杂剂的浓度及分布、晶体缺陷、晶体取向等对其电化学性质的影响问题都需进行深层研究。此外, 在电解中应具有良好的表面膜牢固性和稳定性。而且如何降低电极表面粗糙度以及如何在实际处理中保证更高的有效处理面积提高电极处理效率等问题都是目前的需要解决的问题。本发明通过使用TiNb金属网和适合的(1 μm -100 μm)粒径的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置, 并通过高温高压条件合成金属/金刚石交替复合电极。接着再将该复合电极通过微波等离子体化学气相沉积技术在该金刚石复合电极上下两侧分别沉积硼掺杂金刚石保护层以增强金刚石电极的强度和稳定性, 避免粉体成型部分受到外界冲击。之后再对电极进行热处理以消除电极内部局部应力及缺陷形成稳定的高质量多通道夹层结构金刚石电极。该结构更高的有效反应界面面积能够大幅提高电极的性能, 溶液不仅能够与电极表面硼掺杂金刚石层发生界面反应, 还能够进入网笼内与硼掺杂金刚石微粉发生反应, 随着电化学过程的进行, 网笼内部的金刚石颗粒界面可能残余的石墨将会逐渐减少, 电化学性能将随着服役使用逐渐提高。因此, 本发明的一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极为其应用所需的表面反应提供了更大的有效界面和更稳定的整体结构。

附图说明

[0029] 图1 本发明中一种网笼多层结构硼掺杂金刚石电极的制备步骤图。

具体实施方式

[0030] 实施例一

[0031] 首先将TiNb金属网和50 μm 粒径的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置。将金刚石粉

与TiNb金属网在压力为200 MPa、温度在1200 °C条件下通过高温高压成型处理3 h。接着再将该复合电极通过微波等离子体化学气相沉积技术在该金刚石复合电极上侧沉积硼掺杂金刚石保护层以增强多通道夹层结构金刚石电极的强度。确保沉积温度约780°C。采用CH₄/H₂流量比为7%的气氛中形核2 h,随后降低CH₄比例至CH₄/H₂流量比为5%进行金刚石生长,同时引入硼源的载体H₂气体流量占总H₂气体流量的比例为5%。并将复合电极下表面再次以上述过程实现下表面生长硼掺杂金刚石层并与上表面具有相同的粗糙度。之后再对电极在真空度为 1×10^{-5} Pa条件下以升温速率为20°C/min缓慢升高至900°C并保持5 h,完成热处理后以10°C/min缓慢冷却直至室温,最终形成稳定的高质量网笼多层结构硼掺杂金刚石电极。

[0032] 实施例二

[0033] 首先将TiNb金属网和100 μm粒径的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置。将金刚石粉与TiNb金属网在压力为300 MPa、温度在1300 °C条件下通过高温高压成型处理4 h。接着再将该复合电极通过微波等离子体化学气相沉积技术在该金刚石复合电极上侧沉积硼掺杂金刚石保护层以增强多通道夹层结构金刚石电极的强度。确保沉积温度约820°C。在CH₄/H₂流量比为9%的气氛中形核1 h,随后降低CH₄比例至CH₄/H₂流量比为3%进行金刚石生长,同时引入硼源的载体H₂气体流量占总H₂气体流量的比例为5%。并将复合电极下表面再次以上述过程实现下表面生长硼掺杂金刚石层并与上表面具有相同的粗糙度。之后再对电极在Ar气氛保护条件下以升温速率为10°C/min缓慢升高至900°C并保持5 h,完成热处理后以5°C/min缓慢冷却直至室温,最终形成稳定的高质量网笼多层结构硼掺杂金刚石电极。

[0034] 实施例三

[0035] 首先将TiNb金属网和1 μm粒径的硼掺杂金刚石微粉逐层交替放置。将预石墨粉混合后的金刚石粉与TiNb金属网在压力为150 MPa、温度在1000 °C条件下通过高温高压成型处理5 h。接着再将该复合电极通过直流电弧等离子体化学气相沉积技术在该金刚石复合电极上侧沉积硼掺杂金刚石保护层以增强多通道夹层结构金刚石电极的强度。确保沉积温度约800°C。在CH₄/H₂流量比为7%的气氛中形核2 h,随后降低CH₄比例至CH₄/H₂流量比为5%进行金刚石生长,同时引入硼源的载体H₂气体流量占总H₂气体流量的比例为10%。并将复合电极下表面再次以上述过程实现下表面生长硼掺杂金刚石层并与上表面具有相同的粗糙度。之后再对电极在真空度为 1×10^{-7} Pa条件下以升温速率为40°C/min缓慢升高至1000°C并保持3 h,完成热处理后以20°C/min缓慢冷却直至室温,最终形成稳定的高质量多通道夹层结构金刚石电极。

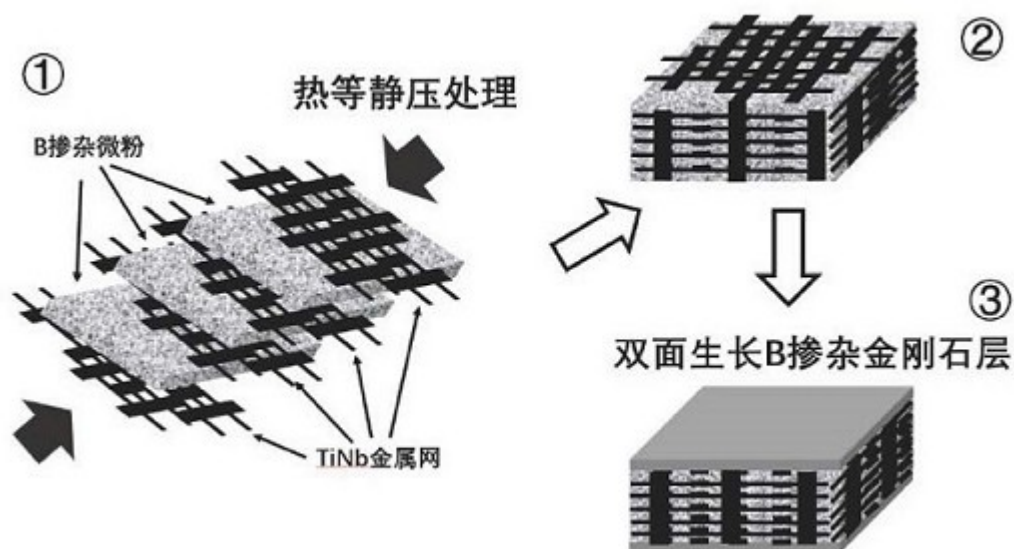


图1