

陈光华 张 阳 等编著

金刚石薄膜的 制备与应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心



ISBN 7-5025-5230-8



9 787502 552305 >

ISBN 7-5025-5230-8/TQ · 1929 定价：28.00元

销售分类建议：化工/材料/无机非金属材料

金刚石薄膜的 制备与应用

陈光华 张 阳 等编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

金刚石薄膜的制备与应用/陈光华, 张阳等编著.
北京: 化学工业出版社, 2004.3
ISBN 7-5025-5230-8

I. 金… II. ①陈…②张… III. 金刚石-薄膜-
制备-基本知识 IV. TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 011340 号

金刚石薄膜的制备与应用

陈光华 张 阳 等编著

责任编辑: 宋向雁

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京密云红光印刷厂印刷

北京密云红光印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8¼ 字数 205 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5230-8/TQ·1929

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

能源、材料、信息科学是新技术革命的先导和支柱。作为特殊形态材料的固体功能薄膜材料，已在纳米电子学，微电子学，光电子学，磁电子学，新型超硬涂层刀具，高灵敏度传感器，低价、高效、大面积太阳能电池等高新技术领域有着十分广泛的应用。而人工合成的金刚石薄膜，已经成为世界科技先进国家研究和开发的最热门新材料之一。金刚石薄膜具有十分优异的特性，如有很宽的带隙（5.5eV）、最大的硬度（100GPa）和最高的热导率 [$>12\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$]，对化学反应十分稳定等。

金刚石薄膜集力学、电学、热学和光学等优异特性于一身，在高新科技领域，特别是在高温、高频、大功率电子器件、红外窗口材料和新型超硬涂层刀具等方面有着极为重要的应用。由于金刚石薄膜的这些优异特性将会成为新一代半导体芯片材料（又导热、又绝缘），使超大规模和超高速集成电路的发展进入一个崭新时代。

我们研究小组从1978年就开始研究非晶态半导体薄膜的制备、结构、掺杂、光电特性和宽带隙薄膜材料（包括 $\alpha\text{-SiC}_x$: H、 a-C:H 、 c-BN 、 C_{60} 、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 等）。从1988年至今一直研究金刚石膜，并获得国家863及多项国家自然科学基金的资助。先后在国内外学术刊物上发表有关金刚石膜的论文约70篇。1994年首次在国内用微波法生长出织构金刚石膜，2001年研制出多晶金刚石棒（ $0.7\text{mm}\times 0.9\text{mm}\times 60\text{mm}$ ）和大电流低阈值场电子发射金刚石膜（ $418\text{mA}/\text{cm}^2$ ， $1.09\text{V}/\mu\text{m}$ ），这些成果也在本书中有所反映。

本书所编著的内容，是介绍当前国内外有关金刚石薄膜的制

备及其高新技术应用的最新资料。主要内容如下。

① 金刚石薄膜结构、特性及研究现状。

② 金刚石薄膜的合成方法,包括微波法、喷射法、热丝法、水热法和燃烧法等。也包括金刚石膜的异质外延和高取向沉积,以及大功率、大面积金刚石膜制备技术。

③ 金刚石膜的热学、光学和力学性质及应用,包括热导率测量、红外窗口、涂层刀具等。

④ 金刚石膜的电子器件,包括掺杂、高温二极管、场效应管及欧姆接触。

⑤ 金刚石薄膜的应用,包括金刚石膜冷阴极场电子发射、X射线窗口、红外窗口和光刻掩模版、温度和压力传感器、表面声波滤波器。

⑥ 金刚石膜的发展前景,包括金刚石膜制备的各种新型工艺、新技术、碳纳米管及新型碳技术等。

在编著中我们力图做到基本概念清楚和易于理解,叙述简明、扼要,尽可能地反映当前学科最前沿水平。

本书可作为相关专业本科生及研究生的教学参考书,对于从事电子功能薄膜材料和新型刀具研制、生产和使用的专业人员有一定的参考价值。

本书第1章、第4章、第5章由陈光华编写;第2章、第3章由张阳编写;第6章、第8章由程文娟编写;第7章由邵乐喜编写;第9章由宋雪梅编写;第10章由陈光华和张阳合编,全书由陈光华教授编审。

由于我们水平有限,本书中的错误和缺点在所难免,我们衷心希望得到读者的指正。

陈光华

2004年2月于北京工业大学

第 1 章 金刚石薄膜的结构、特性及研究现状	1
1.1 金刚石薄膜的结构	2
1.1.1 金刚石薄膜的结构	2
1.1.2 类金刚石薄膜的相结构和特性	5
1.2 金刚石薄膜的优异特性	7
1.3 金刚石薄膜的研究现状	13
1.3.1 研究历史	13
1.3.2 金刚石薄膜合成的新技术	13
1.4 金刚石薄膜发展前景	15
参考文献	18
第 2 章 金刚石薄膜的合成方法	19
2.1 微波等离子体法	20
2.1.1 微波等离子体放电基本原理	20
2.1.2 微波等离子体反应器类型	31
2.2 等离子体喷射法	39
2.2.1 等离子体喷射法原理	39
2.2.2 直流弧光喷射	41
2.2.3 射频电感耦合等离子体喷射	42
2.2.4 微波等离子体喷射	43
2.3 热丝法	44
2.3.1 基本工作原理与设备	44
2.3.2 源气体组合	45
2.3.3 热丝材料	45
2.3.4 强迫对流的 HFCVD	46

2.3.5 用 HFCVD 法的金刚石织构和外延生长	46
2.4 其他 CVD 方法	47
2.4.1 低温金刚石沉积	47
2.4.2 激光辅助金刚石膜的合成	49
2.4.3 卤化 CVD 金刚石沉积	54
2.4.4 水热法生长金刚石膜	55
2.4.5 燃烧火焰法	55
参考文献	57
第 3 章 异质外延和高取向金刚石沉积	59
3.1 在各种衬底上的异质外延和高取向金刚石膜	60
3.1.1 金属衬底	60
3.1.2 c-BN 衬底	63
3.2 在 SiC 和 Si 上的成核和生长	64
3.3 选择生长和表面形貌	69
3.4 异质外延金刚石膜的电学性质	72
参考文献	75
第 4 章 金刚石薄膜的热学、光学和力学性质及应用	77
4.1 金刚石膜的热学性质及应用	77
4.1.1 绝缘体的热导率	77
4.1.2 金刚石薄膜中声子散射机理	78
4.1.3 金刚石薄膜热导率的测量方法 (稳态技术法)	84
4.2 金刚石膜的光学性质及应用	86
4.2.1 金刚石膜的光学特性	86
4.2.2 金刚石膜作为红外窗口材料和性能	90
4.2.3 金刚石窗口的制备	95
4.3 金刚石膜的力学性质及涂层刀具	97
4.3.1 金刚石薄膜涂层刀具特点 (切削性能)	97
4.3.2 CVD-金刚石涂层刀具同其他刀具技术性能 比较	100

4.3.3 国内 CVD 金刚石涂层刀具的技术性能	102
参考文献	108
第 5 章 CVD 金刚石电子器件	109
5.1 有源金刚石膜的生长	112
5.2 金刚石薄膜的掺杂	113
5.2.1 掺杂原理与掺杂水平	113
5.2.2 硼掺杂技术	114
5.2.3 硼掺杂的 $I-V$ 特性	115
5.2.4 硼掺杂的红外吸收特性	118
5.3 金刚石欧姆接触	122
5.3.1 金刚石表面	122
5.3.2 欧姆接触	122
5.3.3 整流金属接触	123
5.4 金刚石 p-n 结二极管	124
5.5 肖特基二极管	124
5.5.1 肖特基二极管的 $I-V$ 和 $C-V$ 特性	124
5.5.2 肖特基二极管的制备	126
5.5.3 肖特基二极管的性能	128
5.5.4 肖特基二极管的大致水平	128
5.5.5 高温肖特基二极管	129
5.6 晶体管	130
5.6.1 金刚石场效应晶体管 (FET) 类型	130
5.6.2 场效应晶体管输出特性	132
5.6.3 场效应管逻辑电路	132
5.6.4 场效应管存在的问题	132
5.6.5 场效应管的现状	134
5.7 金刚石薄膜紫外光探测器	134
5.7.1 紫外探测器的制备	134
5.7.2 探测器性能	135

参考文献	137
第 6 章 CVD 金刚石膜冷阴极场电子发射	139
6.1 电子亲和势和负电子亲和势	141
6.2 场电子发射和冷阴极制备	143
6.2.1 电子发射类型	143
6.2.2 场致发射方程——F-N 公式	143
6.2.3 金刚石在 FED 中的应用	145
6.2.4 金刚石薄膜的场发射性能	148
6.3 场发射机理	151
6.3.1 几种模型	151
6.3.2 影响金刚石场发射的主要因素	159
参考文献	161
第 7 章 金刚石薄膜 X 射线窗口和光刻掩模版	164
7.1 用于 X 射线探测器的 CVD 金刚石窗口	164
7.1.1 X 射线探测器窗口的特性和要求	165
7.1.2 金刚石薄膜窗口的机械稳定性	166
7.1.3 问题与替代窗口材料	168
7.2 用于 X 射线管的 CVD 金刚石窗口	168
7.2.1 对金刚石 X 射线管窗口的要求	169
7.2.2 金刚石 X 射线管窗口的制备与特性	169
7.3 用于 X 射线光刻掩模版的 CVD 金刚石	171
7.3.1 对 X 射线光刻掩模版的要求	173
7.3.2 金刚石光刻掩模版的制备与特性	174
7.4 总结与展望	176
参考文献	177
第 8 章 金刚石膜温度和压力传感器	179
8.1 金刚石传感器工艺	180
8.1.1 本征金刚石薄膜的生长	180
8.1.2 金刚石传感器的掺杂	181

8.1.3	金刚石膜的图形化技术及清洁	183
8.1.4	金刚石传感器的欧姆接触	186
8.2	金刚石温度传感器	187
8.2.1	电流导电机理	188
8.2.2	激活能和温度灵敏性	188
8.2.3	金刚石热敏电阻	190
8.3	压阻式金刚石传感器	190
8.3.1	金刚石的压阻效应	191
8.3.2	压阻式金刚石微压力传感器	191
	参考文献	195
第 9 章	金刚石声表面波 (SAW) 滤波器	198
9.1	SAW 材料与通信	198
9.1.1	SAW 材料	198
9.1.2	通信和 SAW 器件	201
9.2	金刚石膜和 SAW 滤波器制作技术	204
9.2.1	金刚石膜制备	204
9.2.2	SAW 滤波器制作	206
9.3	不同 SAW 结构的理论结果	207
9.3.1	ZnO/金刚石	207
9.3.2	SiO ₂ /ZnO/金刚石	209
9.3.3	LiNbO ₃ /金刚石和 LiTaO ₃ /金刚石	210
9.3.4	层状结构理论	211
9.4	金刚石 SAW 特性及其应用	212
9.4.1	零温度系数	212
9.4.2	高功率耐久性	214
	参考文献	216
第 10 章	21 世纪的 CVD 金刚石	217
10.1	CVD 金刚石工艺	218
10.2	光学元件	221

10.3	热沉	224
10.4	电子器件	225
10.5	新型金刚石膜生长技术	227
10.5.1	三种新型金刚石膜制备技术	227
10.5.2	日本金刚石电子功能材料研发计划	230
10.6	CVD 金刚石刀具	235
10.7	碳纳米管	236
10.7.1	碳纳米管的制备	237
10.7.2	碳纳米管的结构和生长机理	240
10.7.3	碳纳米管的应用	247
	参考文献	253

第 1 章

金刚石薄膜的 结构、特性及研究现状

许多世纪以来，金刚石以其绚丽的色彩给自己披上了神秘的外衣，一直受到人们的珍视。直至今天，由于各种需求，金刚石对人们的诱惑依然很强。

众所周知，金刚石是所有天然物质中最硬的材料，而且金刚石在热、电、声、光等方面所显示出的优越性能早已为人所知了，正是由于它具有特殊的物理、化学性质，才激起了人们对它的研究兴趣。然而天然金刚石在自然界却非常稀少，而且价格昂贵，不可能把大量的金刚石用于工业用途上，因而人们的研究兴趣很快就转移到人工合成金刚石上来。

在 20 世纪 50 年代的中期，人们用高压（5000 ~ 10000MPa）、高温（1500 ~ 2000℃）技术（HPHT）首次成功地合成了金刚石，并达到商业化应用的水平。1990 年在工业上所消费的金​​刚石中，90%（约 60t）以上是由 HPHT 方法制造的。但是 HPHT 方法合成的金刚石呈离散的单晶粒状态，使其应用范围也受到限制，主要用于制造切割、切削工具和首饰。

在 HPHT 方法发展的同时，前苏联、美国等国的科学家已先后在低压下利用热解 CBr_4 或 CH_4 的方法实现了金刚石多晶薄膜的沉积。虽然这种方法生长金刚石的速度非常缓慢（0.1nm/h），

但却使人们看到了在低压下合成金刚石的可能。20 世纪 60 年代末期,人们又发展了化学输运反应法 (chemical transport reaction),使金刚石的合成速率提高了几个量级至 $1\mu\text{m/h}$,从而激发了世界各国科研人员的研究兴趣,使金刚石的合成方法有了很大的改进。到 20 世纪 80 年代已形成全球金刚石膜热,不仅使发达国家如日、美、德等投入了大量的人力物力,而且使发展中国家如中、印等国也相继卷入。经全球范围的研究,至今取得令人瞩目的发展,已经研究出多种金刚石膜制备方法并制备出性能优异的大面积金刚石膜。

目前,合成金刚石的方法有热丝 CVD 法、射频等离子体 CVD 法、直流弧光等离子体 CVD 法、微波等离子体 CVD 法和火焰燃烧法等,可得到质量很高的金刚石膜,而且最高的沉积速率可达 $930\mu\text{m/h}$ 。

1.1 金刚石薄膜的结构^[1]

1.1.1 金刚石薄膜的结构

金刚石虽是由碳一种原子构成,但是它的晶格却是一个复式格子。金刚石结构的结晶学原胞如图 1-1 所示,在一个面心立方原胞内有四个碳原子,这四个原子分别位于四个空间对角线的 $1/4$ 处。金刚石中碳原子的结合是由于碳原子外壳层的四个价电子 $2s$ 、 $2p^3$ 的杂化而形成共价键 (sp^3)。每个碳原子和周围四个碳原子共价,一个碳原子在正四面体的中心,另外四个同它共价的碳原子在正四面体的顶角上,中心的碳原子和顶角上每一个碳原子共享两个价电子。如图 1-1 中所示,棒状线条即代表共价键。可以想像,在正四面体中心的碳原子价键的取向,同顶角上的碳原子是不同的,若一个的价键指向左上方,则另一个的价键必指向右下方。由于价键的取向不同,这两种碳原子的周围情况

也不同,即图 1-1 中立方体的顶角及面心上碳原子的周围情况,是不同于在对角线上四个碳原子的情况。因此,金刚石结构是个复式格子,由两个面心立方的布喇菲原胞沿其空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。

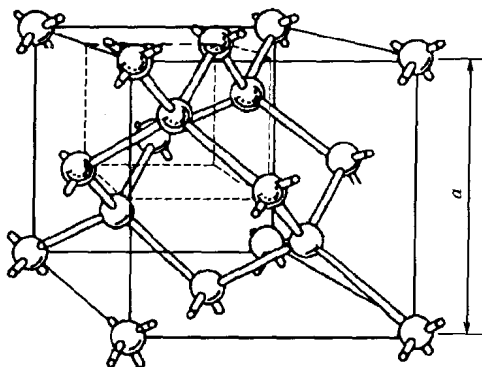


图 1-1 金刚石结构

主要半导体材料,如锗、硅等,都有四个价电子,它们的晶体结构和金刚石的结构相同。立方系的硫化锌也具有和金刚石类似的结构,其中硫和锌分别组成面心立方的布喇菲格子而沿空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。这样的结构统称闪锌矿结构。许多重要的化合物半导体,如铟化镓、砷化镓等都是闪锌矿结构,在集成光学上很重要的磷化铟材料也是闪锌矿结构。宽禁带立方氮化硼和氮化镓也是闪锌矿结构。

金刚石结构的特点如下。

① 金刚石结构是属于面心立方点阵,它的结晶学元胞可以看做是两个面心立方晶胞沿空间对角线位移 $\frac{1}{4}$ 套构形成的。

② 金刚石结构的晶胞是由 18 个原子组成的(见图 1-1),等效看来,一个惯用晶胞只独占了八个原子,这八个原子的坐标是: $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$,

$$\left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}\right).$$

③ 原子体密度为 $8/a^3$ 。

④ 最小重复单元是正四面体，围成正四面体的四个面属于 $\{111\}$ ，六条交线为 $\langle 110 \rangle$ 向，晶面之间的夹角为 $70^\circ 32'$ 。

固体物理学中原胞的取法同面心立方的布喇菲原胞的取法相同，原胞中包含两个不等价的碳原子 $(0\ 0\ 0)$ ， $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$ 。

⑤ 金刚石结构排列较空，原子填充的有效空间约占晶胞总体积的 34%，有较大的空隙（由四个体对角线上的原子组成的正四面体），另一种是六角形空隙（由四个面心原子和两个体对角线上原子构成）。

⑥ 具有层状结构的特点。沿 $\langle 111 \rangle$ 方向，可以显示出一系列 $\{1\ 1\ 1\}$ 晶面簇 $A-\alpha-B-\beta-C-\gamma-A$ ， A 、 B 、 C 属于一个面心立方， α 、 β 、 γ 属于另一个面心立方（为双原子层）。

⑦ 晶面间距

面心立方： $\{100\}$ 为 $\frac{a}{2}$ ； $\{110\}$ 为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ ； $\{111\}$ 为 $\frac{\sqrt{3}}{3}a$ 。

金刚石： $\{100\}$ 为 $\frac{a}{4}$ ； $\{110\}$ 为 $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ ； $\{111\}$ 为双原子层，

面间距分别为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ 和 $\frac{\sqrt{3}}{12}a$ 。

⑧ 对于一定晶体，单位体积内的原子数是一定的。如果把双原子层的 $\{111\}$ 作为 $\{111\}$ 看， $\{111\}$ 的面间距最大，所以 $\{111\}$ 上原子的面密度最大，这说明 $\{111\}$ 是能量最低面，最稳定， $\{111\}$ 是密排面。当晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长时， $\{111\}$ 面上由于要排更多的原子，所以沿 $\langle 111 \rangle$ 方向晶体生长很慢，便于控制，容易制备完整的晶体，由于 $\{111\}$ 是密排面，此面上的化学腐蚀速度慢，便于控制；另外由于 $\{111\}$ 面间距大，键作用弱，垂直 $\langle 111 \rangle$ 方向容易切割， $\{111\}$ 是

天然解理面。

可以算出 $\langle 110 \rangle$ 方向原子排列最密，是密排向。

金刚石的宏观晶体形态是多种多样的，通常所见的晶型是八面体、菱形十二面体，其次是立方体。在气相沉积金刚石薄膜的显微形貌中，常出现多种的晶体形态，不同形态的出现，完全与气相沉积过程中的工艺参数密切相关。由于金刚石特殊的晶体结构，就使金刚石具有许多优异的性能。

金刚石膜的制备方法、成核和生长机理将在第2章有详细论述。

1.1.2 类金刚石薄膜的相结构和特性

类金刚石薄膜 (diamond-like carbon films, DLC) 是含有金刚石结构 (sp^3 键) 的非晶碳膜，有许多与金刚石膜相似的性能，沉积温度较低，沉积面积大，膜面平整光滑，工艺比较成熟，因而已经在很多领域得到应用，如抗磨损涂层、高频扬声器振膜、光学保护膜等；特别是在某些要求沉积温度低、膜面光洁度高的场合，如计算机磁盘、光盘等的保护膜，只有 DLC 膜才能胜任。因此，在十多年前 DLC 膜的开发研究就已引起了许多材料工作者的极大关注，并已走向工业化。

非晶碳膜因其碳杂化态和含氢量的不同，有多种名称，如 a-C、Ta-C、a-C:H、DLC 等。在非晶碳薄膜的研究中，主要关心碳的 sp^3 ， sp^2 ， sp^1 三种杂化态的含量 (图 1-2)。含 H 的薄膜往往又称为 a-C:H，其 sp^3 键含量一般小于 50%。Ta-C 往往指不含 H，且 sp^3 键含量高于 70% 的薄膜 (见图 1-3)。而 DLC 膜指含 H 的 sp^3 键含量可达 75% 的非晶碳膜。DLC 为低迁移率半导体，其带隙可变 (1~4eV)，具有室温下的光荧光效应和低电子亲和势、良好的抗磨损性能、低摩擦系数、良好的热导性、红外透过性及高硬度，其性质主要由 sp^3/sp^2 含量决定。此外，DLC 还是很好的生物兼容性材料。DLC 中 sp^3 键与金刚石中相