

**21** 世纪新材料科学与技术丛书

# 金刚石薄膜 沉积制备工艺与应用

戴达煌 周克崧 等 编著

冶金工业出版社

21 世纪新材料科学与技术丛书

# 金刚石薄膜沉积制备 工艺与应用

戴达煌 周克崧 等编著

北 京  
冶金工业出版社  
2001

## 图书在版编目(CIP)数据

金刚石薄膜沉积制备工艺与应用/戴达煌等编著.北京:冶金工业出版社,2001.6

ISBN 7-5024-2775-9

I. 金... II. 戴... III. 金刚石—薄膜—沉积—制备—基本知识 IV. TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 25723 号

### 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用

出 版 人 卿启云(北京市东城区沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

作 者 戴达煌 周克崧等

策划编辑 张 卫(联系电话:010-64027930;E-mail:bull.zw@sina.com.cn)

责任编辑 李 梅(联系电话:010-64027928;E-mail:lee.m@263.net)

责任校对 白 迅

版式设计 张 青

出 版 冶金工业出版社

发 行 冶金工业出版社 发行部 电话:010-64044283;传真:010-64027893

冶金书店地址:北京东四西大街 46 号 100711;电话:010-65289081

经 销 全国各地新华书店

印 刷 北京源海印刷厂

开 本 850mm×1168mm 1/32

印 张 7 印张

字 数 185 千字

页 数 208 页

版 次 2001 年 6 月第 1 版

印 次 2001 年 6 月第 1 次

印 数 1~3000 册

书 号 ISBN 7-5024-2775-9/TB·60

定 价 20.00 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

## 编者的话

材料是人类物质生活和人类文明进步的基础,新材料是支撑现代文明社会的基石和高新技术发展的先导。

在刚刚过去的 20 世纪,科学技术迅猛发展,各学科交叉融合。随着科学的发展与工业技术的进步,传统的金属材料、无机非金属材料和高分子材料越来越不能满足现代科技应用的需要,科技工作者不断研制出新材料,特别是新型功能材料,如超导材料、智能材料、纳米材料、生物医用材料、储能材料、环境材料、薄膜材料、先进陶瓷材料等等。正是这些新材料所具有的特殊性能,使其他高新技术及产业得以高速发展,同时材料科学与技术本身相关产业也将快速发展。如纳米材料和技术为功能器件的小型化、多功能化和智能化展示了其未来诱人的发展前景;又如光电子材料的研究与开发为信息技术及产品不断满足人们的要求提供了保障。

21 世纪,材料科学与技术将与信息技术、生物技术等其他科学技术一同为人类的

进步做出贡献。然而,目前有些具有美好发展前景的新型材料的研究与开发,还处于基础阶段,还需要材料工作者做大量理论研究与技术开发工作,并不断总结提高。基于此,我们将有重点、有系统地组织国内从事新材料基础研究、材料制备工艺与先进测试分析技术研制以及产品应用开发的科技工作者,将其取得的最新科技成果及时归纳总结,撰写成著作,编入《21 世纪新材料科学与技术丛书》陆续出版,以推进我国材料科学与技术及其产业化的进程,满足其他高新技术产业发展对新材料提出的更高要求;同时,让更多的科技工作者同享这些研究成果,记录我国在 21 世纪中材料科学与技术的发展历程。

欢迎承担国家“863”项目、国家自然科学基金资助项目、国家“973”项目以及省、部重点研究科题的材料研究学者踊跃参与此项工作,欢迎广大科技工作者和读者提供建议和意见。

2001 年 6 月

## 序

金刚石薄膜被誉为 21 世纪的新型功能材料。化学气相沉积金刚石薄膜的研究,在已过去的十多年间,备受世界各国广泛重视。20 世纪 80 年代中期以来,在席卷全球的金金刚石薄膜研究与开发热潮中,金刚石所具有的性能组合显示了极其诱人的广泛应用前景,它吸引了众多跨学科的科技工作者的积极投入。从 1970 年前苏联学者 (Deryagin, Spitsyn 等人) 首先在“低温低压”条件下用化学气相沉积方法,实现了由石墨到金刚石的转变;到 80 年代初,日本学者 (Setaka 等人) 在化学气相沉积金刚石薄膜的研究中,初步展现出实际应用的可能;到 90 年代初,开始取得了实质性进展。

20 年来经全球科技工作者的研究与开发,在理论和相关的测试方法、沉积制备工艺技术、应用研究与产品开发等方面都取得了令人瞩目的成绩。我国在高技术新材料计划的支持下,在沉积制备工艺和相关的测试方法、超硬材料、热沉材料、金刚石半导体和光学材料等研究与应用上,取得了可喜的

进展。

周克崧、戴达煌同志是我国在第一线从事表面技术与工程研究的专家,潜心研究金刚石、类金刚石薄膜沉积工艺制备技术已达 15 年之久,积累了丰富的经验并获得了一些较高水平的研究成果。在新世纪即将到来之际,他们将长期收集的国内外金刚石、类金刚石薄膜研究与应用的相关资料和多年独立研究开发成果精心整理加工,撰写了《金刚石薄膜沉积制备工艺与应用》一书,奉献给读者,无疑是一件很有意义的工作。我相信本书对从事金刚石薄膜研究与应用开发的工程师、技术人员、研究生都是一本有较高实用价值的参考书,将有益于我国金刚石薄膜在高技术领域的应用和技术进步。

中国材料研究学会理事长



2000 年 12 月

# 前言

20 世纪 80 年代中期以来,低压气相沉积金刚石薄膜新技术,在全球逐步掀起研究热潮。这是由于金刚石薄膜具有一系列优异性能,主要是它具有十分接近天然金刚石的硬度、高的弹性模量、低的摩擦系数、极高的热导率和高的高温电阻率、极好的绝缘性能和化学稳定性、很高的电子和空穴迁移率,并在很宽的光波段范围内透明,与 Ge, Si, GaAs 等半导体材料相比,它又有较宽的禁带宽度,有可能是 Ge, Si, GaAs 之后新一代的半导体功能薄膜材料;同时它又具有极好的抗酸、抗碱、抗各种腐蚀性气体侵蚀的性能,是优良的耐蚀材料。这些集力学、电学、热学、声学、光学、耐蚀等优异性能于一身的金刚石薄膜是一种难得的功能薄膜材料,它在微电子、光电子、生物医学、机械、航空航天、核能等高新技术领域中可望具有极佳的应用前景,吸引了众多跨学科的科技工作者,备受产业界、商界的关注与重视。近 20 年来,金刚石薄膜技术取得了令人瞩目的进展。

等离子技术、激光束技术、电子束技术、微波等技术的最新成果与实用化,对金刚石薄膜成膜质量的提高和制备技术的发展起到了极大的新的推动作用,对加快金刚石薄膜产业化的进程和开拓广泛的应用提供了有力的技术支撑。

尽管金刚石薄膜取得了令人瞩目的进展,但仍然缺少有关全面概述金刚石薄膜制备技术的参考书,以供工程师和技术人员参考。本书收集了有关的国内外学者、科研人员的相关研究成果和我们近 15 年来在金刚石薄膜、类金刚石薄膜方面的研究进展与开拓应用的实例,希望能弥补这方面的不足。

本书从金刚石薄膜的优异性能和广泛的应用前景出发,阐述了各种金刚石薄膜的化学气相沉积制备方法、金刚石薄膜的非平衡热力学和金刚石薄膜生长的动力学因素,对大面积沉积金刚石薄膜的热丝装置和当今沉积速率最高的等离子射流装置与成膜工艺进行了较详尽的探讨。与此同时,对性能接近金刚石,产业化易实现,成本低廉,应用前景看好的类金刚石薄膜的性能、制备方法、应用等也进行了探讨。我们相信,作为 21 世纪新型功能薄膜材料的金刚石薄膜,随着研究工作与应用开拓的不断深入,在不远的将来,金刚石薄膜的功能必将在各个重要的领域,特别是高新技术领域中产生重要影响。

全书的总体章节题目由戴达煌、周克崧提出总体设想,第 1、2 章由戴达煌、周克崧负责编著,第 3、4 章由戴达煌负责编著,第 5 章由代明江、周克崧负责编著,第 6 章由袁镇海、付志强、戴达煌负责编著,第 7 章由周克崧、戴达煌、王翔负责编著。全书由周克崧、戴达煌、王翔三人负

贵审校,王翔负责校订、绘图等工作。

书中引用了一些国内外学者和科技工作者的论文与成果,在这里我们表示衷心的感谢。在编写过程中,编者得到了广州有色金属研究院领导的关怀与帮助,同行的热情鼓励与支持,他们提供了不少参考资料和许多有益的、宝贵的意见,在此一并致谢!

金刚石薄膜是一个大有发展前途的新型薄膜材料,它的发展历程还很短,在理论研究、技术开发、应用扩展方面还很不完善、不系统,还有待更多、更深、更广的研究,产业规模化还会有一段较长的路要走。但它的优异性能、广泛的应用前景必将吸引众多的科技工作者努力去研究开拓。

中国工程院院士、中国材料研究学会主席、我国知名的超导科学家周廉同志给予了我们热情支持和鼓励,并在百忙之中抽空为本书作序,在此我们表示衷心的感谢。

由于作者们的水平所限,阐述的内容中如有疏漏和不当之处,敬请广大读者批评指正。

戴达煌 周克崧

2000年12月于广州有色金属研究院

# 目 录

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| 第1章 概论 .....                      | ( 1 ) |
| 1.1 金刚石薄膜的优异性能及其<br>应用前景 .....    | ( 1 ) |
| 1.2 金刚石膜的表征方法 .....               | ( 7 ) |
| 1.3 金刚石薄膜的沉积方法 .....              | ( 9 ) |
| 1.3.1 化学气相沉积(CVD)法 .....          | ( 9 ) |
| 1.3.2 等离子体化学气相沉积<br>(PCVD)法 ..... | (13)  |
| 1.3.3 火焰燃烧法 .....                 | (21)  |
| 1.3.4 物理气相沉积(PVD)法 .....          | (22)  |
| 1.3.5 化学气相输运法 .....               | (22)  |
| 1.3.6 粒子束沉积法 .....                | (26)  |
| 1.3.7 激光化学气相沉积<br>(LECVD)法 .....  | (27)  |
| 1.4 影响金刚石薄膜生长的主要<br>因素 .....      | (27)  |
| 1.4.1 衬底(基片)材料 .....              | (28)  |
| 1.4.2 基片的预处理 .....                | (30)  |
| 1.4.3 温度 .....                    | (32)  |
| 1.4.4 气源和氢的特殊作用 .....             | (34)  |
| 1.4.5 工作炉压 .....                  | (37)  |

|                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| 第2章 金刚石膜沉积的非平衡热力学与形成机理 .....          | (41) |
| 2.1 概述 .....                          | (41) |
| 2.2 非平衡热力学耦合模型 .....                  | (42) |
| 2.2.1 化学系模型的概述 .....                  | (42) |
| 2.2.2 非平衡热力学反应机理与耦合模型 .....           | (44) |
| 2.2.3 非平衡定态相图 .....                   | (50) |
| 2.3 低压激活金刚石膜生长中的反应势垒 .....            | (58) |
| 2.4 低压激活气相生长金刚石与石墨的驱动力和氢原子的特殊作用 ..... | (64) |
| 2.4.1 低压气相生长金刚石与石墨的驱动力 .....          | (64) |
| 2.4.2 超平衡氢原子的特殊作用 .....               | (67) |
| 第3章 金刚石薄膜沉积生长的动力学因素与动力学方程 .....       | (74) |
| 3.1 金刚石薄膜沉积生长的一些动力学因素 .....           | (74) |
| 3.2 影响金刚石薄膜生长动力学的主要因素 .....           | (75) |
| 3.2.1 碳源气体的浓度 .....                   | (75) |
| 3.2.2 衬底(基片)的表面状态 .....               | (78) |
| 3.2.3 沉积温度 .....                      | (80) |
| 3.2.4 石墨刻蚀剂 .....                     | (83) |
| 3.2.5 成膜初期前的生成物 .....                 | (85) |
| 3.3 金刚石薄膜生长动力学模型 .....                | (88) |
| 第4章 高速大面积沉积金刚石薄膜的装置 .....             | (94) |
| 4.1 大面积沉积金刚石薄膜的热丝 CVD 装置 .....        | (94) |
| 4.1.1 沉积金刚石薄膜的热丝 CVD 装置 .....         | (94) |
| 4.1.2 大面积沉积金刚石薄膜的热丝 CVD 装置中的          |      |

---

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| 几个关键技术·····                    | (95)  |
| 4.2 快速大面积沉积金刚石膜的直流等离子射流装置····· | (107) |
| 4.2.1 直流等离子射流装置·····           | (107) |
| 4.2.2 高功率直流等离子射流装置中的关键技术·····  | (107) |
| <br>第5章 金刚石膜沉积工艺·····          | (116) |
| 5.1 金刚石膜的主要沉积方法和成膜生长概述·····    | (116) |
| 5.1.1 沉积的主要方法·····             | (116) |
| 5.1.2 形核与生长·····               | (117) |
| 5.2 主要的沉积工艺参数对金刚石形核的影响·····    | (118) |
| 5.2.1 基体材质·····                | (118) |
| 5.2.2 前处理工艺·····               | (119) |
| 5.2.3 基体温度·····                | (120) |
| 5.2.4 碳源气体的浓度·····             | (121) |
| 5.2.5 等离子体密度和功率密度·····         | (121) |
| 5.2.6 沉积室气压·····               | (122) |
| 5.2.7 基体偏压·····                | (122) |
| 5.3 沉积主要参数对金刚石的生长过程的影响·····    | (122) |
| 5.3.1 基体温度·····                | (123) |
| 5.3.2 等离子体密度和功率密度·····         | (123) |
| 5.3.3 碳源气体的浓度·····             | (124) |
| 5.3.4 沉积室气压·····               | (124) |
| 5.4 金刚石膜生成的基本条件·····           | (125) |
| 5.5 热丝 CVD 法沉积金刚石膜工艺·····      | (126) |
| 5.5.1 热丝 CVD 设备·····           | (126) |
| 5.5.2 热丝材质和温度·····             | (126) |
| 5.5.3 热丝与基体的间距·····            | (127) |
| 5.5.4 含碳气源·····                | (128) |
| 5.5.5 基体温度及其他·····             | (128) |

---

|                                                      |           |
|------------------------------------------------------|-----------|
| 5.6 直流等离子体射流法 .....                                  | (129)     |
| 5.6.1 沉积设备和原理 .....                                  | (130)     |
| 5.6.2 金刚石膜质量与各参数的关系 .....                            | (130)     |
| 5.7 金刚石涂层刀具制备工艺 .....                                | (137)     |
| 5.7.1 概述 .....                                       | (137)     |
| 5.7.2 常用的 CVD 沉积设备 .....                             | (137)     |
| 5.7.3 常用的刀具基体材质 .....                                | (139)     |
| 5.7.4 沉积前基体表面预处理 .....                               | (140)     |
| 5.7.5 直流等离子射流 CVD 法制备金刚石涂层<br>刀具工艺及结果 .....          | (141)     |
| <br>第6章 类金刚石薄膜(DLC膜) .....                           | <br>(154) |
| 6.1 DLC膜的概述与表征 .....                                 | (154)     |
| 6.1.1 概述 .....                                       | (154)     |
| 6.1.2 表征 .....                                       | (155)     |
| 6.2 DLC膜的制备方法 .....                                  | (156)     |
| 6.2.1 离子束沉积(IBD)法 .....                              | (156)     |
| 6.2.2 离子束辅助沉积(IBED)法 .....                           | (156)     |
| 6.2.3 射频溅射(RFS)法 .....                               | (157)     |
| 6.2.4 磁控溅射(MS)法 .....                                | (158)     |
| 6.2.5 真空阴极电弧沉积(VCAD)法 .....                          | (158)     |
| 6.2.6 高强度直流电弧(High Current<br>DC-Arc(HC DCA))法 ..... | (160)     |
| 6.2.7 直流辉光放电等离子体化学气相沉积<br>(DC-PCVD)法 .....           | (162)     |
| 6.2.8 射频辉光放电等离子体化学气相沉积<br>(RF-PCVD)法 .....           | (163)     |
| 6.2.9 电子回旋化学气相沉积(ECR-CVD)法 .....                     | (164)     |
| 6.2.10 激光等离子体沉积(LPD)法 .....                          | (164)     |

|                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| 6.2.11 激光弧沉积(LAD)法                | (165)        |
| 6.3 DLC膜的性能                       | (165)        |
| 6.3.1 DLC膜的力学性能                   | (166)        |
| 6.3.2 DLC膜的电学性能                   | (170)        |
| 6.3.3 光学性能                        | (171)        |
| 6.3.4 润湿性                         | (172)        |
| 6.3.5 热稳定性                        | (172)        |
| 6.4 DLC膜的应用                       | (173)        |
| 6.4.1 机械加工行业耐磨件                   | (174)        |
| 6.4.2 高保真扬声器振膜                    | (176)        |
| 6.4.3 电学上的应用                      | (177)        |
| 6.4.4 光学上的应用                      | (181)        |
| 6.4.5 医学上的应用                      | (182)        |
| 6.4.6 腐蚀领域的应用                     | (184)        |
| <b>第7章 结语与展望</b>                  | <b>(188)</b> |
| 7.1 金刚石膜进展概况                      | (188)        |
| 7.1.1 低压化学气相沉积金刚石膜的方法、工艺<br>参数与质量 | (190)        |
| 7.1.2 金刚石膜研究的主要进展                 | (194)        |
| 7.2 当前产业化中要解决的重要技术                | (196)        |
| 7.2.1 高速大面积的金刚石膜沉积工艺技术            | (197)        |
| 7.2.2 控制金刚石膜的晶界密度和缺陷密度            | (197)        |
| 7.2.3 金刚石膜中的n型掺杂                  | (198)        |
| 7.2.4 控制金刚石膜的成核和生长过程              | (198)        |
| 7.2.5 金刚石膜的低温生长                   | (198)        |
| 7.2.6 与应用紧密相关的技术                  | (199)        |
| 7.3 展望                            | (205)        |

## 第 1 章 概论

### 1.1 金刚石薄膜的优异性能及其应用前景

碳以非晶态的炭黑、六方片层结构的石墨、立方系的金刚石 3 种同素异构的形式存在。金刚石是典型的原子晶体,属等轴晶系,其晶体构造如图 1-1 所示。在它的晶体结构中,碳原子具有高度对称性的排列。每个碳原子都以  $sp^3$  键杂化轨道与 4 个碳原子形成共价单键。4 个碳原子的排列在四面体锥角顶端,而四面体的每一个角顶均为相邻的 4 个四面体所共有。C—C 原子间以共价键连接,碳原子的配位数为 4,键间夹角为  $109^\circ28'$ ,碳原子与相邻的 4 个碳原子之间的距离相等,间距为  $0.154450\text{nm}$ 。

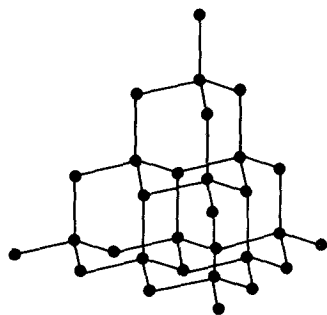


图 1-1 金刚石的晶体构造

金刚石属面心立方结构,每个晶胞有 8 个碳原子,如图 1-2 所示。其晶格常数在 298K 时为  $0.356683\text{nm}$ 。另有一种由  $sp^3$  键构成的六方金刚石,每个晶胞内有 4 个原子,298K 时晶格常数为  $a = 0.252\text{nm}$ ,  $c = 0.412\text{nm}$ ,结构如图 1-3 所示。其结构稳定性比

面心立方结构的金刚石差,其他性能相近。

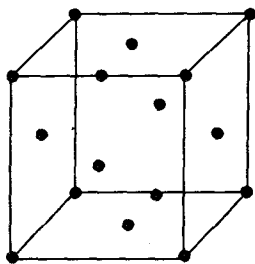


图 1-2 金刚石的晶胞

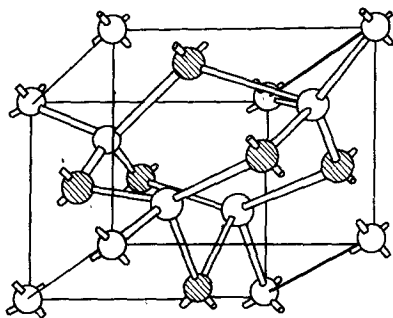


图 1-3 金刚石结构

金刚石的宏观晶体形态是多种多样的,通常所见的晶形是八面体、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<sup>[1]</sup>。诸如在所有的物质中具有最高的硬度( $HV \approx 100\text{GPa}$ );在  $30 \sim 650^\circ\text{C}$  温度内,是热导率最优良的固体物质,室温下为铜的 5 倍,硅的 15 倍( $20\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ),  $80\text{K}$  时为铜的 25 倍,此时的热导率最高;高纯的金刚石,除红外区( $1800 \sim 2500\text{nm}$ )的一小带外,对红外光和可见光具有非常优异的透光性能,可应用于短波长光、紫外线的探测器中;金刚石又是良好的绝缘体,室温电阻率为  $10^{16}\Omega \cdot \text{cm}$ ,掺杂后可成为半导体材料,能制作高温、高频、高功率器件;此外还有许多特殊的优异性能,如耐腐蚀、抗辐射、耐高温、化学惰性等等,因此金刚石一直是人们十分关注的具有优异性能和应用前景的材料。由于天然金刚石稀少,而人们的需求量又大,许多国家都在研究用人工合成的方法制取。目前全球有十多个国家都能用高温高压法制备人造金刚石,其中最著名的企业有人造金刚石的先驱,美国 General Electric 公司和南非的 DeBeers 公司。我国国内也有不少人造金刚石的生产企业,如桂林地矿院就有一条先进的人造金刚石生产线。这种高