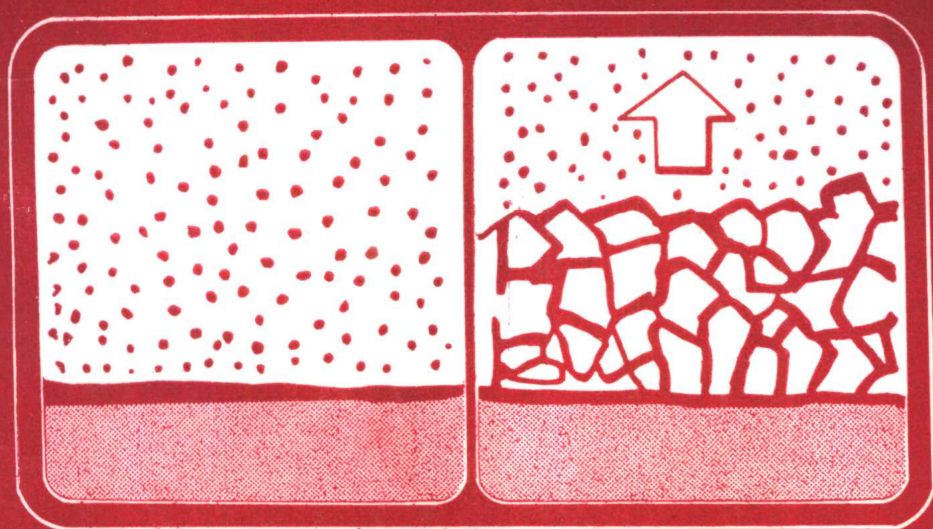


人造金刚石

最新文献汇编



冶金部钢铁研究总院
一九九四年

63

93

前 言

金刚石类超硬材料以其高硬度、高耐磨性和高机械强度的特性而著称。作为一种新型工具材料，它被广泛用于机械、冶金、地质、建材、石油、煤炭、电子、轻纺和军工等行业。与传统工具材料相比，超硬材料工具使生产效率提高了几倍甚至几十倍；改善了被加工工件的质量；解决了一些过去无法加工的材料加工问题，劳动条件也得到了改善。超硬材料的推广应用大大促进了工具革命的进程，给工业领域带来了巨大的经济效益。

由于天然金刚石贮量有限，不能满足日益增长的需要，所以开发高性能、高质量的人造金刚石受到人们的普遍关注。目前，工业用金刚石主要是人造金刚石。人造金刚石的研制成功无疑是超高压技术和近代物理的杰出成就，而多晶金刚石的问世是超硬材料深入开发的重要标志。

经过二十多年的努力，我国以人造金刚石为代表的超硬材料行业已由实验室研究进入工业化生产阶段，现有数百家企业及研究单位在从事这方面的工作。

为了帮助超硬材料生产及应用单位了解并掌握人造金刚石领域的最新发展动向，促进我国超硬材料蓬勃发展，冶金部钢铁研究总院中间厂和一室共同编辑出版了本译文集。该译文集选自80年代至今发表的最新国外期刊、图书和资料，内容涉及：人造金刚石的生成机理、生产工艺、合成装置、触媒材料以及应用现状等。鉴于立方晶氮化硼是一种合成条件与金刚石十分相似的超硬材料，本译文集还收入了部分有关立方晶氮化硼的文献，以供参考。

由于编译者水平有限，书中错误和不当之处，欢迎读者批评指正。

编 者

1994年4月

目 录

一、发展概况及应用

金刚石类超硬材料的发展现状(综述)	(1)
金刚石的低压合成技术	(6)
用溶剂法合成金刚石	(14)
在高压下合成金刚石	(18)
爆炸法合成多晶金刚石粉末——它的制备、特性及其应用	(20)
人造金刚石的生长	(23)
观察与分析使用溶剂法时金刚石的晶体长大	(26)
时效条件下金刚石颗粒在碳-金属系中生长的机理	(28)
人造金刚石的评价	(29)
粗粒人造金刚石单晶体的应用开发	(31)
多晶金刚石——划时代的刀具	(34)
电镀制品用的人造金刚石	(38)

二、生产工艺及装备

粗粒金刚石的合成方法	(44)
粗粒金刚石的快速合成法	(45)
合成金刚石的方法及设备	(47)
用间接加热法合成金刚石	(49)
制取沉积碳膜的方法	(51)
新开发的细颗粒烧结金刚石	(56)
以钨作为添加剂的金刚石烧结工艺	(59)
使用金属系添加剂制作金刚石烧结体	(60)
利用添加非晶碳来高压烧结金刚石	(61)
高硬度烧结金刚石及其制造方法	(62)
导电性烧结金刚石的制造方法	(66)
添加少量金属的金刚石烧结体的制备	(70)
含有少量金属的金刚石烧结体的烧结过程	(71)
含有少量金属的金刚石烧结体的耐热性	(72)
培育立方晶氮化硼单晶体	(73)
非触媒性金刚板在金刚石合成中的作用	(74)

三、触媒材料

金属触媒的种类对于石墨向金刚石转变的影响	(76)
金属触媒对多晶金刚石性能的影响	(79)

在镍熔体中合成金刚石	(81)
用镍、因瓦合金和蒙乃尔合金作触媒-溶剂时石墨-金刚石的转变	(82)
用镍合金合成金刚石	(88)
用Fe-Ni-Cu三元合金触媒合成金刚石	(89)
用过渡金属-层状石墨化合物作触媒时石墨向金刚石的转变	(93)
人造金刚石烧结体用非金属触媒	(97)
非金属触媒对于金刚石烧结的作用	(98)
使用磷触媒高压合成金刚石	(99)
金属硼氮化物的触媒作用及其利用它的分解合成cBN	(100)
使用Ca ₃ B ₂ N ₄ 触媒时cBN的析出机理	(101)
使用Mg ₃ BN ₃ 系触媒的cBN生成反应	(103)
用挥发性触媒将hBN转换·烧结成cBN的机理	(104)
挥发性触媒对于cBN反应烧结的作用	(106)

金刚石类超硬材料的发展现状

富 莉

(冶金部钢铁研究总院一室)

一、序言

近年来,随着材料领域大范围采用强度高、耐磨性好、重量轻的新型材料来取代传统材料,对加工这些材料的工具也提出了愈来愈高的要求。为了解决工具磨损过快、工件精度差以及频繁更换工具造成的停工时间长等问题,金刚石、立方氮化硼这类超硬工具材料受到青睐。

目前,工业金刚石中有90%以上是人造金刚石,它们大多是利用超高压技术合成的。最近,用低压气相合成法制备的金刚石也开始在某些方面得到应用。金刚石的合成技术和应用范围在不断扩大。

50年代,美国GE公司在世界上首次利用静态超高压技术人工合成了金刚石。用这一技术制备的人造金刚石,一般来说是人称为“磨料”的尺寸小于0.7mm的粉末。由于这种金刚石产品的批量生产性、质地均匀性、重复性很好,它迅速取代了天然金刚石粉末作为研磨超硬物质的工具材料。目前,金刚石磨料中97~98%使用的是人造金刚石。尺寸为毫米级的大粒金刚石单晶体一般被称为“圆粒金刚石”。70年代,GE公司用称为“温差法”的静态高压合成工艺首次获得了克拉级的大粒金刚石单晶体。但由于生产成本很高,难以实用化。1985年,日本住友电工公司宣布:首次开发成功大粒金刚石单晶体的工业化生产技术,这标志着工业用大粒金刚石单晶体也进入了人工合成的时代。最近,De Beers公司宣称合成了22克拉的大粒金刚石晶体,据说合成时间长达600小时。

二、人工合成金刚石技术的进步

1. 静态高压合成技术

金刚石晶体是碳的高压稳定相,其生长过程可理解为在高温高压条件下,从溶体中重新析出晶体。静态高压合成技术是最早用于制备人造金刚石的工艺,它可分为两种类型:一种是利用石墨和金刚石在金属溶剂(触媒)中的溶解度不同,使触媒金属薄膜(厚0.1mm)四周生长出金刚石的所谓“薄膜生长法”;另一种是利用金刚石在金属触媒中的饱和溶解度与温度的关系,人为地制造温差,从而使金刚石籽晶上长出金刚石单晶体的所谓“温差法”。

具体来说,薄膜生长法是将触媒材料与石墨一起置于高压容器内,加压5GPa以上并升温至1300℃以上。在触媒金属与石墨接触的界面上,触媒金属熔化成为熔体,石墨又溶解于该熔体之中形成碳的过饱和溶液,从而自发形成晶核,并长成金刚石晶体。这种工艺的前提是:整个反应系统要处于均匀的压力和温度下。它的弱点是:很难控制金刚石的形核过程,因而不适于合成高质量的大粒金刚石。实际上,用这种方法生产的金刚石大多是直径小于0.7mm的粉末状磨料。虽然GE公司用这种薄膜生长法获得的晶体作为籽晶,反复进行超高压合成(此时必须控制压力和温度,使其不致于形成新的晶核)也制备出了洋葱头那样大小的金刚石晶体,但是由于每一次生长的金刚石各为一层,层与层之间会有许多杂质,最终很难形成高质量的金​​刚石晶体。

温差法用金刚石代替石墨作为碳元素的供给源。超高压的反应腔内具有温度梯度,把碳源(普通的金刚石粉末或石墨与金刚石的混合物)放在高温区,金刚石籽晶(直径

小于1mm)放在低温区,两者之间放置金属触媒。由于金刚石在金属触媒中的饱和溶解度随温度上升而增加,所以在高温区溶解的碳扩散于金属触媒中,在低温区又成为过饱和状态,以金刚石的形式在籽晶上析出。据报道:在压力为5.5GPa、温度为1400℃的条件下,若能保持30~50℃的温差,55小时后可得到尺寸为3mm的优质大粒金刚石单晶体。由此可见,温差法的生长速度很慢(约为薄膜生长法的1/40~1/80)。

防止自发形核对于用温差法合成大粒金刚石来说是至关重要的。这需要严格控制反应系统中的压力和温度,使其不会出现自发形核那样大的过饱和度。从一般的溶液中生长晶体时,利用搅拌作用可以在一定程度上控制自发形核。但对于高压设备来说,搅拌是非常困难的,尚未见到搅拌法成功地应用于金刚石合成过程的例子。另外,温差法还存在如下问题:有时在金刚石长在籽晶上以前,籽晶就溶解于金属触媒中。为了防止出现这一问题,有人提出“利用熔点高于触媒的物质把籽晶保护起来”的方案。由于金刚石是在超高压条件下生长的,在合成过程中要想从外部直接控制反应系统是不可能的,因而控制晶体生长的难度要大得多。

对于工业化生产大粒金刚石单晶体而言,更困难的是如何在短时间内合成大量优质晶体。基本思路是:利用大型超高压设备,从许多籽晶上同时生长出金刚石晶体。可是这也有一定的限度,所以必须巧妙而有效地利用高压反应腔的容积。从理论上推断:要想增加金刚石的收得率,最好增加触媒的面积或浓度梯度。不过,这两者均受到各种条件的限制。反应腔容积的大小决定了触媒面积的上限,只能在此基础上确定最佳条件。而溶解度差取决于反应腔内的温差。所以,要想增加浓度梯度可采用在一定的温度梯度下加高触媒层厚度或者在触媒层厚度一定的条件下加大温度梯度的方法。这两种方法各

有利弊。例如,前者对于高压高温空间的有效利用率低,而后者容易发生因原料一侧温度高引起的各种故障。

2. 动态高压合成技术

动态高压(冲击压缩)所产生的高压在某些方面与静态高压不同。例如,动态压力的持续时间极短(10^{-6} 秒),冲击压缩时被冲击体的温度因绝热压缩而急剧上升。这一冲击温度与被冲击体的密度有关。当密度下降时,这一温度明显提高,很容易产生数千度的超高温。此外,冲击波通过后,在释放冲击压力时存在急冷效应。关于利用动态压力使石墨转变为金刚石的机理以“马氏体相变的迁移”之说占上风。根据这一原理,最好选用密度高、结晶性好的石墨粉作为起始原料,并尽量抑制冲击压缩时产生过多热量,使生成的金刚石发生反向迁移。

用爆炸法合成多晶金刚石粉末就是动态高压合成技术的成功范例。据报道:杜邦公司用铜基体中弥散有石墨粉的高密度原料来工业化生产金刚石已获得成功。杜邦公司最初采用的是板式装置,利用爆炸使某个金属板加速与另一个金属板撞击,从而使金属中的石墨转变为金刚石。通过11年的工业实践,杜邦公司发明并改进了一种以一套同心圆管为基础制取多晶金刚石粉末的技术。该同心圆管包括内管(即产品管)、控制管和外管。内管里填满了石墨和金属粉;控制管壁很厚,直径也比内管大得多;外管是能放置数吨炸药的反应腔体。把这套装置放在一个巨大的地下石灰石矿中,并在该处起爆。爆炸所产生的动能使控制管紧压内管,在几毫秒的时间里即可在内管里产生140600~281200 kP/cm²的压力,使石墨变为金刚石。

最近还开发了积极利用冲击压缩时产生的超高温的化学效应来合成金刚石的工艺。它以碳或者用呋喃树脂制造的碳预制坯作为起始原料,能够高收得率地合成金刚石,还能合成球状金刚石。这一事实说明:从高密

3. 低压气相合成技术

1980年, Derjaguin等人利用甲烷分解的CVD法产生大量氢原子,使金刚石以外的基底上也能生长金刚石。此外,日本无机材料研究所利用热金属丝法生成的氢原子成功地各种基底表面上,以实用的生长速度形成了金刚石。在此之后,作为原料气体还尝试了甲烷-氢之外的众多物质,如碳化氢、乙醇、丙酮、一氧化碳等。至于气体分解,尝试了RF等离子、微波等离子、DC等离子等各种方式。还利用电弧放电进行了快速合成试验。现已证实:可以利用含碳原子的化合物的热分解、放电、高能电子辐照、冲击波、紫外线辐照等方式来形成单个存在的激发状态的碳原子。问题是如何使这种碳原子在基底表面上长时间保持下去。后来发现:氢原子在这方面有神奇的作用。即使激发状态的碳原子在金刚石形核或长成晶体之前

以往气相合成金刚石，大多以含碳原子的化合物作为原料。最近，愈来愈多的人开始采用含氧的化合物（如 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 、 CO-H_2 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-H}_2$ 系等）来进行气相合成。使用这些化合物的优点是：在生成金刚石的同时还析出非金刚石碳，这种产物具有优于氢原子的蚀刻作用，并能加快金刚石的生长速度。

试验证实：在15万个大气压和2000℃以上温度的条件下，石墨可以直接转变成金刚石。并且，随着压力的增加，转变温度也随之下降，如10万个大气压时为1800℃，17万个大气压时为1250℃。与使用金属触媒的方法相比，这种方法需要很高的压力，试验设备的稳定性是一个大问题。目前在这方面的的工作是研制出超超高压设备，力争合成接近完整的金刚石。

就现已工业化生产的大型设备而言，使用触媒材料的高温·高压合成工艺无疑占据了主导地位。关于这些触媒材料的作用主要有两种理论，一是“溶剂说”，即认为这些

触媒材料是作为溶解碳素材料并使其成为单独存在的碳原子的溶剂而发挥作用的。另一个是“溶剂-触媒说”，即认为这些触媒材料除了用作溶解碳素材料的溶剂之外，还有作为触媒的化学作用。虽然这两种理论尚有争议，但目前以“溶剂-触媒说”占上风。就“溶剂-触媒说”本身而言，也存在两种不同的观点。观点之一是：合成金刚石所用的触媒，不仅可以溶解碳素材料，使其成为单个的碳原子，还能够使该碳原子正离子化。金刚石就是从正离子化的碳原子中析出的。如果碳素材料被溶解后中性或负离子化，则析出石墨。观点之二是：在石墨转变为金刚石的过程中，高温高压条件下首先形成作为中间产物的碳化物。当这一碳化物发生分解时，触媒给与碳原子以金刚石化学键结合所需要的足够能量（已确认，使用Ni、Co、Fe等金属触媒时，生成 Ni_xC 、 Co_xC 等碳化物）。两种观点分别与气相析出法的离子束真空喷镀工艺和CVD工艺相对应。

传统的溶剂·触媒材料分为两大类：（1）元素型溶剂·触媒材料，指Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Mn、Cr、Ta这12种元素及其含有这些元素的合金；（2）铜基合金型溶剂·触媒材料，指铜与化学元素周期表中从4a族到6a族的过渡元素组成的二元合金。一般来说，元素周期表中以铁族元素为中心，位于它左右两侧的元素对于溶剂·触媒材料的反应性具有相应的作用。添加4a族至7a族过渡元素可以提高反应性。如果单纯从降低触媒熔点的角度考虑，可以添加某些能大幅度降低熔点的物质。但这样做有时会破坏触媒的反应性。例如，Ni-Ge系，当含有60at%Ge时，熔点只有800℃，使用这种合金作为触媒可在极低的压力和温度下合成金刚石。但是由于添加Ge，金刚石的收得率会明显下降（即使在足够高的压力和温度下）。

虽然通常认为纯铜不能作为触媒使用，

但确实看到直流、直接加热条件下，当压力为7GPa、温度为1700~1800℃时，用铜作触媒合成了金刚石。不过，即使原始成分与铜基合金触媒相同，直接加热型反应腔内不管是否用直流电加热，使用纯铜或铜合金作为触媒，在反应速度或金刚石收得率方面都存在很大差异。

众所周知，用上述金属触媒生产的金刚石内含有金属杂质，因而强度不如天然金刚石。在这种情况下，选择适当的触媒材料，使金刚石内部的金属杂质减少、性能提高，就成了人造金刚石用触媒材料领域研究开发的焦点。

考虑到天然金刚石生成环境下作为触媒的金属不大可能以纯金属的形态存在，而极有可能是以氧化物或无机盐类的状态存在的，探讨自然界存在的无机盐类是否可以作为合成金刚石的触媒材料加以利用自然引起了人们广泛的兴趣。经过大量实验，现已确认：碱金属、碱土金属的碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐、磷酸盐和氢氧化物（例如： $CaCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $SrCO_3$ 等碳酸盐； $NaPO_3$ 等磷酸盐； $Na_2B_4O_7$ 等硼酸盐； $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 等硫酸盐； $Ca(OH)_2$ 等氢氧化物）对于用石墨合成金刚石具有很强的触媒作用。在比以往用金属触媒合成金刚石的条件具有更高的压力和温度的情况下，使上述无机盐与石墨共存，可以合成无色透明的金刚石微粒（数微米至20微米）。由于这种金刚石中杂质非常少，因而强度比用金属触媒合成的金刚石高。通过选择上述这些非金属触媒的种类、用量及合成条件，可得到所需形状（如圆角形、六面体形等）的金刚石颗粒。另有报道：使用碱土金属（Mg、Ca和Sr）的碳酸盐，还能制备优质的烧结金刚石多晶体。具体来说，以天然金刚石粉作为原料，把它一层一层地铺放在碳酸盐上，然后在7.7GPa压力下，于2300℃烧结30分钟，就能得到组织均匀的烧结金刚石，它的维氏硬度

超过70GPa,几乎和单晶金刚石一样,并且在1200℃,30分钟热处理后没有出现石墨化和开裂现象(常用的金刚石烧结体在900℃、30分钟热处理后就出现大量裂纹和石墨化),表明这种金刚石制品的耐热能力大大提高。

除了上述这些含氧的无机盐类之外,非金属型触媒还包括金属硼氮化物(如 Mg_3BN_3 、 Li_3BN_2 、 $Ca_3B_2N_4$)、磷粉以及某些金属氢化物($LiAlH_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $NaAlH_4$ 、 $NaBH_4$)或氟化物($NaBF_4$ 、 $LiBF_4$)。

使用挥发性触媒是合成cBN领域又一重大变革。它的目的是确保触媒材料不会以固相的形式残留在产品中,从而获得所期望的硬度或韧性。实验结果表明:在经过还原性气体预处理的hBN原料粉末中添加硝酸铵(NH_4NO_3)、氯化铵(NH_4Cl)、联氨(NH_2NH_2)等挥发性触媒并作高温高压处理,可以制备出hBN→cBN的转换率接近100%、颗粒边界处不遗留任何异相的烧结体(维氏硬度可达5000kg/mm²)。由于转换速度取决于触媒中 NH_x 成分的绝对量,所以仅由氮和氢两种元素构成的联氨作为挥发性触媒是最有效的。

四、金刚石类超硬材料的应用开发

近年来,人造金刚石在工业上愈来愈广泛地得到应用。概括起来,人造金刚石有如下三大类用途:(1)磨料;(2)电镀耐磨涂层;(3)刀模具。前两种主要使用金刚石细粉,后一种则需使用大粒金刚石单晶体、多晶烧结体或浸渍体。

1. 磨料

现代技术所要求达到的超高精度,依赖于使用特殊的超级磨料。无论被加工材料是蓝宝石、铁氧体、陶瓷、碳化钨还是花岗岩这类石料,多晶金刚石粉都是一种极好的磨料,它可以泥浆或混合物的形态加以利用。多晶金刚石粉最适于抛光钟表宝石、钟表晶体,还可用于抛光宝石轴承,光学滤光镜片、

激光棒、电子元件衬底。它不仅抛光效率高,而且可以避免产生有规则的划痕。用多晶金刚石研磨碳化钨,研磨盘的寿命可达五年,比使用碳化硅研磨盘长得多。多晶金刚石的微小刃口对于抛光各种金属样品来说具有非同寻常的效能。通常金属样品中的夹杂物很硬而基体却是软的。只有多晶金刚石才能切削掉夹杂物而又不会将其从基体上剥离下来。

2. 电镀耐磨涂层

对于需要在摩擦介质中使用的部件,用电镀的方法使其表面形成耐磨涂层是一种理想的解决方法。80年代以前,电镀产品几乎全为天然金刚石所垄断,因为人造金刚石磨料的可镀性不理想。后来,由于天然金刚石磨料的供应不稳定,才开发了能像天然金刚石那样容易镀的人造金刚石磨料。人造金刚石良好的可镀性主要是通过合成后的热化学处理获得的。研究结果表明:是人造金刚石的导电性,而不是它的磁性阻碍电镀行为。而这一导电性是由在金刚石中存在的金属杂质引起的。在空气中对金刚石进行热处理,使残留的金属杂质转变成不导电的氧化物,就可以改善其可镀性。

3. 刀模具

早在80年代初,建筑行业加工石料和混凝土的锯片就有75%以上使用的是人造金刚石。而钻头是人造金刚石的另一个重要的应用领域。开始是镶嵌大粒金刚石单晶体的钻头,后来有很大一部分被细晶粒烧结金刚石镶嵌钻头和浸渍钻头所代替。金刚石刀模具材料主要用作钻井用的钻头,加工铜丝、铁丝、铝丝等用的拉丝模、计算机磁盘用衬底及激光反射镜等镜面加工用的切削刀具。何时选用金刚石刀具取决于被加工材料的种类和加工条件。一般来说,对于容易引起工具过度磨损的有色金属(如高硅铝合金、铝合金、铜合金、镁合金、锌合金、预烧结碳化钨等)或非金属(塑料、碳素材料、玻璃纤

维、环氧树脂、预烧结陶瓷、充填的橡胶等)宜选用金刚石刀具进行加工。

实验结果表明:多晶金刚石工具的性能优于碳化钨工具。譬如:车削加工连铸390铝棒时,碳化钨工具只使用两次就报废了,而多晶金刚石工具使用了44次后基本上没有磨损;铣削加工铝棒时,在切削速度相同的情况下,多晶金刚石工具使用100分钟后刀刃磨损0.001英寸,而碳化钨工具不到10分钟就磨损了0.009英寸。高切削速度时金刚石工具

的磨损甚至比低切削速度时碳化钨工具的磨损还要小得多。除了使用寿命长外,使用多晶金刚石工具还可以提高进刀速度,改善工件的光洁度并减少废品率,因而有“划时代的刀具”之美称。

值得注意的是,作为刀模具材料,多晶金刚石优于单晶金刚石(前者的磨损寿命可达后者的十倍);细晶粒金刚石优于粗晶粒金刚石。

参考文献(略)

金刚石的低压合成技术

犬塚直夫

一、低压合成技术的发展过程

早在50年代,美国GE公司在进行金刚石高温·高压合成研究的同时就已开始尝试低压(即亚稳状态下)合成技术。随后,苏联金刚石气相合成工艺取得专利。1962年美国Union Carbide公司也取得了气相合成金刚石的专利。图1是早期金刚石气相合成实验的装置示意图。但是,早期实验中存在石墨与金刚石一起生长的大问题。当石墨在天然金刚石的表面开始生长时,低压下处于稳定状态的石墨优先长大,由此阻止了金刚石的生长。为此,必须定期中止反应,清除金刚石表面的石墨。此外,只能用金刚石作基底材料。

到了70年代,几乎同时起步的高压合成与低压合成研究拉大了距离。高压合成研究处于主导地位。在这一期间,低压合成工艺除了采用化学气相沉积法(CVD法)之外,还开始尝试使用碳的正离子束的方法。它借助于高速离子的溅射来除去金刚石以外的碳。这些方法都是碳从气相中以普通的方式沉积在基底表面上,因而只能长成金刚石状的非晶碳膜。

1980年,Derjaguin等人利用甲烷分解

的CVD法产生大量氢原子,使金刚石以外的基底上也能生长金刚石。此外,日本科学技术厅无机材料研究所利用热金属丝法生成的氢原子成功地在各种基底表面上以实用的生长速度形成了金刚石。

在此之后,作为原料气体还尝试了甲烷-氢之外众多的碳化氢、乙醇、丙酮、一氧化碳等。至于气体分解,尝试了RF等离子、微波等离子、DC等离子等各种方式。还利用电弧放电进行了快速合成试验。结果发现:CVD法的低压合成工艺使碳原子沉积在基底上,此时借助于氢原子的作用,可以一边打破二重结合或三重结合,一边使金刚石生长。虽然目前CVD工艺并无大的变化,但离子束法利用离子溅射去除金刚石以外的物质获得成功,增强了金刚石择优生长的可能性。而且还出现了某些在低温基底表面上生长金刚石的方法。经过多年的研究,不仅金刚石可以在低压条件下很好地生长,而且某些根据相图根本不可能合成金刚石的系统中也成功地生长出金刚石。这些成功来源于人为地创造金刚石晶体易于生长的环境,边控制原子的化学结合,边生长金刚石。至此,金刚石低压合成技术翻开了新的一页。

二、主要的低压合成工艺

1. 间歇式CVD工艺

图1给出了这种工艺的示意图。其要点是：甲烷流过加热至1000℃左右的金刚石粉末，受热分解，长出新的金刚石颗粒。由于在金刚石生长过程中石墨状碳优先生长并阻止金刚石长大，所以必须经常中止操作，在50个大气压的高压氢气中，1040℃的温度下消除石墨状碳。

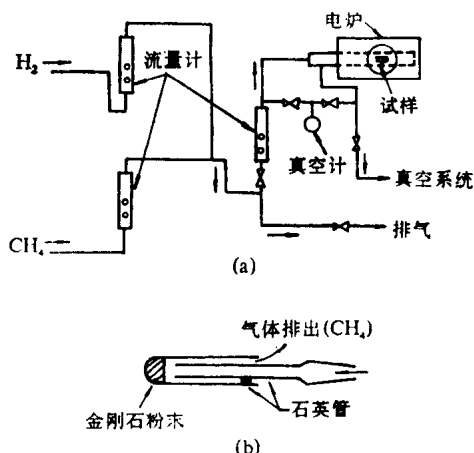


图1 热CVD装置的示意图

(a) 装置的构成 (b) 试样部细节

2. 间歇式加热的CVD工艺

这里所说的“间歇”含义与上不同。它利用脉冲式的加热方法获得了连续生长的金刚石。图2是该工艺的实验装置图。来自于高压氙放电管的光聚焦后周期性地照射在基底上，它所产生的脉冲热量使基底表面周期性地形成活性气体的过饱和状态。当以金刚石

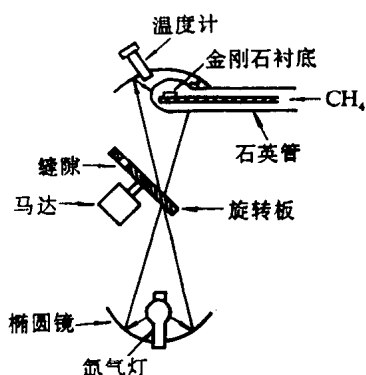


图2 间歇式加热CVD装置示意图

作为基底时，金刚石的形核能低于石墨的形核能。因此，通过选择适当的脉冲周期，在石墨晶核到达稳定区域之前停止加热，就可以只剩下金刚石的晶核。这种工艺不需要象间歇式CVD工艺那样用氢除去石墨状碳，因此金刚石的生长是连续的。该工艺的关键是：脉冲加热时，金刚石基底要均匀加热至950℃，表面温度达到2000℃左右。由于只需很短的加热时间即可形成相当高的温度，产生了很多氢原子，这些氢原子起着除去石墨状碳的作用。

3. 利用VLS法制造金刚石晶须

它的特点是：从气相生长为固相的过程中夹带着液相。在金刚石基底表面上形成Ni、Fe、Mn的小液滴。当导入甲烷等气体时，这些气体与液滴发生反应，长成金刚石晶须。这一方法提供了低压下合成金刚石的新的可能性。

4. 利用离子束的方法

图3是其示意图。在碳包围着的放电室产生正的碳离子，加速后成为40eV左右的离子束。这一离子束照射到不锈钢、玻璃、硅等基底表面上，形成物理性能与金刚石非常类似的碳膜（称为“金刚石状碳膜”）。结构分析表明：由50~100 Å左右的细晶粒构成的碳膜中分散有5μm左右的晶粒。这些晶粒就是金刚石。

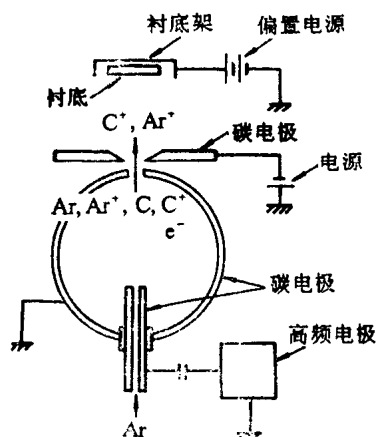


图3 离子束真空镀膜装置示意图

据Freeman报道：用图4所示装置把加速至900eV的碳的正离子照射到加热至700℃的金刚石基底表面上，能使金刚石层外延生长。最近还有报道：用碳的正离子束（约120eV）可在Si（111）基底表面上常温合成金刚石。

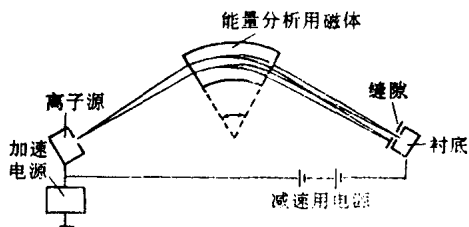


图4 能量分离型离子束真空镀膜装置示意图

关于用离子束低压合成金刚石有以下几种理论：

（1）加速后的碳正离子撞击到基底时释放出它的能量，局部产生金刚石稳定相所需要的高温·高压。

（2）虽然金刚石与石墨状碳同时长大，但是结合力弱的石墨状碳选择性地溅射出去，结果留下了金刚石。

单原子的碳到达基底表面时（离子束满足这一条件），如果依次一重结合，则长为金刚石；若多重结合，只要能利用离子束的溅射把碳除去，即使是低温基底，也有可能长出金刚石。

三、用CVD法合成金刚石的实用工艺

1. 热金属丝CVD工艺

（1）合成原理

碳化氢在加热后的基底表面得到分解，形成石墨状碳。然后再借助氢原子除去石墨状碳，仅生成金刚石。热金属丝CVD工艺的特征是：基底表面附近放置有热金属丝，形成大量氢原子。

用钨线圈作为金属丝，钨丝直径为0.15mm，线圈直径为1.5mm，匝数为20匝。把它放在距基底10mm以内的位置上，可加热至2000℃以上。

热金属丝CVD装置如图5所示。虽然结

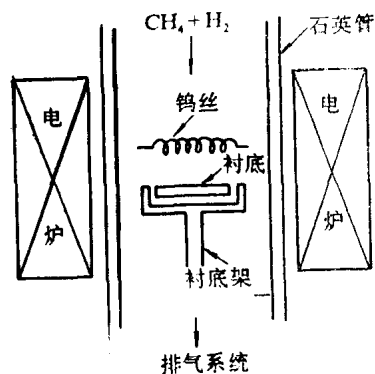


图5 热金属丝CVD法的示意图

构非常简单，但由于使用了热金属丝，基底温度保持在800℃左右时，基底附近的环境温度可达2000℃以上。

（2）热金属丝的效果

就 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 系而言，电炉加热至800~1000℃、没有使用热金属丝的情况下，基底表面上几乎没有附着金刚石。此外，若把热金属丝加热到2000℃左右，基底与热金属丝的距离不超过10mm时，生成的金刚石极少。

最佳条件之一是：基底与热金属丝的距离小于5mm，热金属丝的温度仍为2000℃左右时金刚石生长速度加快的范围。在加热的金属丝附近流过甲烷与氢的混合气体。虽然一般不认为甲烷完全离解成碳原子和氢原子，但可认为它生成了激发状态的甲烷（ CH_4^* ）和 CH_3 、 CH_2 、 CH 等原子团。这些活性物质源在基底表面逐渐发生热分解，以碳的形式析出。氢分子也同样处于激发状态或离解状态。热金属丝的作用大概就是把这些活性物质源提供给基底表面。

为此，缩短基底与热金属丝之间的距离，使活性物质源尽可能多地到达基底表面是十分重要的。

（3）原料气体的选择

来自于甲烷的甲基原子团（ CH_3 ）是低压合成金刚石所需的重要活性物质源。具有甲基的有机化合物有 CH_3OH 、 CH_3COCH_3 、 CH_3CHO 等。表1示出使用C-H-O系原料时

表1 C-H-O系的典型实验条件

基 底	Si, SiC, W, M.
反应气体	H ₂ + 有机化合物
反应压力 (Torr)	1~800
原料气体浓度(vol%)	0.5~10
气体流量 (SCCM)	50~300
基底温度 (°C)	250~800
热金属丝温度 (°C)	2000~2200
反应时间 (h)	0.25~5

热金属丝法的典型实验条件。金刚石在这一系统的生长速度比C-H系快十倍。原因在于生成了大量甲基原子团或者同时生成了氧原子,使得石墨状碳的蚀刻速度增快,加大了原料碳的浓度。

(4) 添加气体的作用

以上谈到用含氧的有机化合物作为原料气体合成金刚石。当含有氧时,金刚石的生长速度有很大变化。O₂/H₂为0.5%左右时,生长速度最大(见图6)。显然,氧浓度增大时,金刚石的生成量减少,因氧引起的蚀刻增加。图7示出氧引起的金刚石、石墨、真空镀膜碳的重量减少率。低温下,氢也有蚀刻作用。

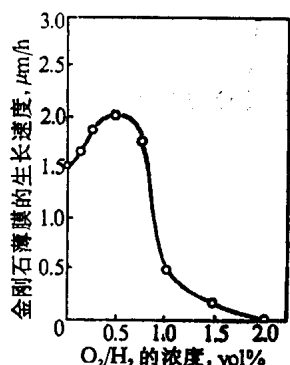


图6 氧对金刚石生长速度的影响
(CH₄/H₂: 2%)

2. 电子冲击CVD法

碳化氢气体吸附在固体表面(例如基底表面)上。当电子照射该固体表面时,出现分子的分解过程。虽说这一过程在空间也能进行,但考虑到撞击概率,以吸附状态分解

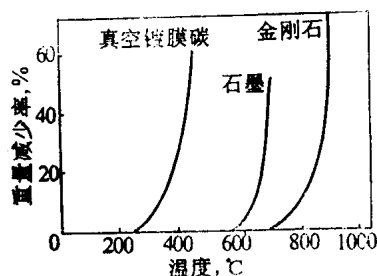


图7 氧引起的金刚石、石墨、真空镀膜碳的重量减少率与温度的关系

的可能性最大。当电子撞击到碳化氢(如甲烷)时,若电子的能量适当,则甲烷离子化。接着,甲烷离子与电子重新结合时,又成为甲烷分子(与电子的自旋方向不平行时)或离解成CH₃和H(与电子的自旋方向平行时)。两者的概率大致相等。

在这一变化过程中,基底表面上应该能生成碳原子。如果能控制只存在一重结合,则金刚石的生长理应能自动进行。图8给出了电子冲击CVD装置的示意图。虽说它的形式与热金属丝CVD装置十分相似,但两者的金刚石生长速度有明显的差异,这是电子束的作用结果。甲烷与氢的比例为1%,压力小于0.1托时,未见金刚石生长。压力增高至数十托时金刚石的生长速度可达数μm/h。

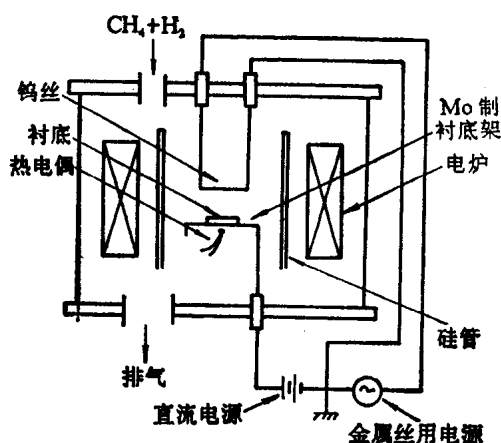


图8 电子冲击CVD装置的示意图

3. 微波等离子CVD法

微波是指频率为1GHz~数100GHz的电磁波。目前,合成金刚石所用的频率大多为2.45GHz,波长为12cm。

定性地讲,由于使用的频率非常高。离子几乎不可能移动,只有电子随着放电空间中的电位变化而移动。离子不能那样加速,离子所具有的能量比RF等离子小。在电子与空间气体的相互作用下,气体被加热。等离子体的扩展也取决于受波长限制的导波管的大小。为此,等离子空间变得比较小,使得所耗电力的功率密度增大。利用微波来加热气体,使其离解。

实验装置如图9所示。来自于微波电源的电力通过导波管流入反应腔。在反应腔的中央,产生等离子(不能与管壁接触)。基底温度为850~950℃时析出金刚石。这一方法的优点是:由于不使用电极,无杂质混入。但金刚石的生长速度比较慢(1μm/h以下)。

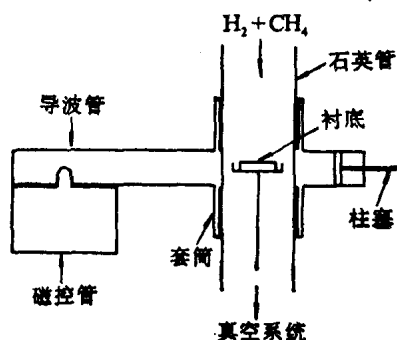


图9 微波CVD装置的示意图

4. 磁场微波等离子CVD法

传统的低压合成工艺都使用较高的气体压力,这是为了提高生成金刚石所需要的活性物质源的密度。压力低时(如低于10托),等离子体的密度下降,不可能析出金刚石。

这样就需要一种即使在低压下等离子密度也不减小的等离子发生法。磁场微波等离子或ECR等离子工艺应运而生。严格地说,这两种等离子并不一样,这里所说的磁场微波等离子虽说缺乏ECR条件,但从利用电子的回旋加速运动来提高等离子密度这一点来说,两者是相似的。

装置的概况如图10所示。在(b)所示的磁场分布中,放电集中在基底附近。如果进一步减小压力,放电将不只局限于基底附近,范围会扩大。因此,在0.1托左右的低压下,如果能实现ECR等离子CVD,那么就可以在大面积的基底表面生成金刚石膜。10托压力下成膜范围是80mmφ,1托以下压力时增至100mmφ以上。

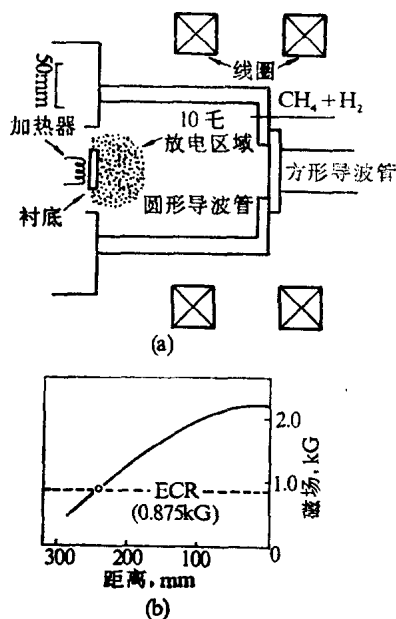


图10 磁场微波CVD法的示意图

(a) H₂: 10托放电状况

(b) 与(a)对应的磁场分布

表2给出了磁场微波等离子CVD法的典型实验条件及生成物。

5. 直流放电等离子CVD法

热金属丝CVD法、微波等离子CVD法等,在镜面研磨的硅基底上只能生成极少量的金刚石颗粒。为此,需要用金刚石、SiC粉末等对基底表面进行划痕处理。晶体表面高低不平、划痕等有助于晶体生长,这意味着是基底表面附近活性物质源的过饱和度小所致。如果能在空间形成功率密度大的等离子,势必可以增加金刚石赖以生长的活性物质源的过饱和度。基于这一设想,试用了非常简单的直流放电等离子。

表2 磁场微波等离子CVD法的典型实验条件和生成物

压力 (毛)	H ₂ 中的CH ₄ (%)	Tsub	偏 压	生 成 物
10	2	850	0	金刚石
	0.5		0	金刚石 (100)
	0.3		0	金刚石 (111), (100)
4	2	850	0	金刚石
1	2	850	0	SiC
			+	金刚石
0.5	2	850	0	SiC
			+	金刚石
		750	0	金刚石
			+	金刚石

压力 (毛)	H ₂ 中的CO (%)	Tsub (℃)	偏 压	生 成 物
10	10	850	0	金刚石
	5		0	金刚石 (111), (100)
1	5	850	+	金刚石 (111), (100)
0.5	5	850	+	金刚石 (111), (100)

直流放电CVD装置的示意图如图 11 所示。阴极是钨制的，阳极是用能水冷的铜制造的，基底就放在阳极上面。确保只在两极之间放电是关键的一点。表3示出典型的实验条件。它的特征是：反应气体的总压力非常高（200毛左右），这一状态下的放电介于辉光放电和电弧放电之间。由于总压力高，放

电集中在电极之间进行，提高了等离子密度。使用这种CVD装置不需要对基底表面进行处理，初期产生金刚石颗粒 $10^9/\text{cm}^2$ 。

表3 直流放电CVD法的实验条件

反应压力 (Pa)	26000
混合比 (%) (CH ₄ /H ₂)	2
流量 (SCCM)	100
放电电压 (kV)	1
放电电流 (A/cm ²)	4
电极间距离 (mm)	20~25
基底温度 (℃)	600~1100

举例来说，基底尺寸为 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 时，可获得透明或乳白色的金刚石薄膜，生长速度为 $20 \mu\text{m}/\text{h}$ 。当放电更集中或投入电力更大时（气体压力增大），最高生长速度可达 $150 \mu\text{m}/\text{h}$ 。在气体的总压力增加或金刚石膜的厚度增加（ $>100 \mu\text{m}$ ）的情况下，存在放

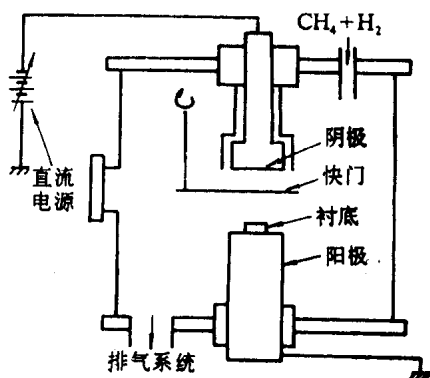


图11 直流放电等离子CVD装置的示意图

电不稳定的缺点。

用直流等离子CVD法在蓝宝石基底表面上生长金刚石时,初期产生的金刚石颗粒数量非常少($10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$),但每一个颗粒很大。

6. 热等离子CVD法

(1) 直流等离子喷射法

这是一种以快速合成金刚石为目的,能产生高密度等离子体的方法。它产生的等离子体密度(电子密度)相当高,能达到 $10^{18} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (低温等离子: $10^8 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$),气体温度低于10000K时电离度降低,原子、原子团等中性活性物质源密度增加。

等离子喷射法是一种将等离子与气体流一起从喷嘴喷出的方法。这一等离子束撞击到水冷基底表面上时,气体得到急冷,从等离子束中析出活性物质源。此时,若束流中碳与氢的活性物质源的混合比例适当,金刚石就可以长大。

用图12所示系统作了实际的实验。为了使放电稳定化,用Ar与H₂的混合气体作为工作气体。从阳极的中间引入构成碳源的甲烷。若甲烷直接混入工作气体,放电不稳定。氩、氢、甲烷的流量分别为15~30 l/min、

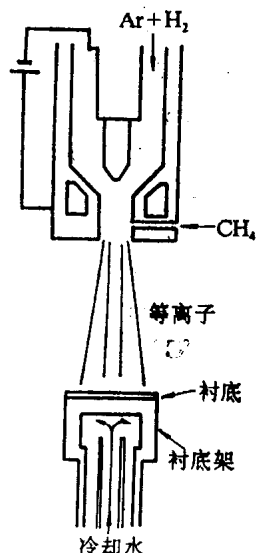


图12 直流等离子喷射法的示意图

1~20 l/min、0.5~5 l/min,放电时的压力为100毫~1个大气压。可改变的实验条件有:放电功率、气体成分、气体的总压力、等离子火焰与基底间的距离等。在总压力为1个大气压时,等离子火焰的大小是:直径4~8mm、长20~80mm。由于等离子空间的存在是局部的,会随着空间分布、等离子温度等急剧变化,所以选择等离子火焰与基底之间的距离是十分重要的。在基底中心附近成膜速度最高可达9 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。但是膜的面积不那么宽($\sim 6\text{mm}\phi$),中心附近的膜相当厚。

(2) 高频热等离子CVD法

使用数100kHz~数10MHz的高频率,对气体实施感应加热,产生等离子,即所谓高频等离子。尤其是气体压力变大,限定等离子区域减小的情况下成为热等离子。普通的高频等离子发生装置如图13所示。它的优点是:由于是无电极放电,所以不会混入杂质。与直流等离子相比,能析出金刚石的基底面积大。

在产生高频等离子体的过程中,引入多种气体。如图13所示:有保护管壁用的“铠装气体”、不会损伤气体入口的“等离子气体”,以及等离子中引入原料气体的“载体气体”。

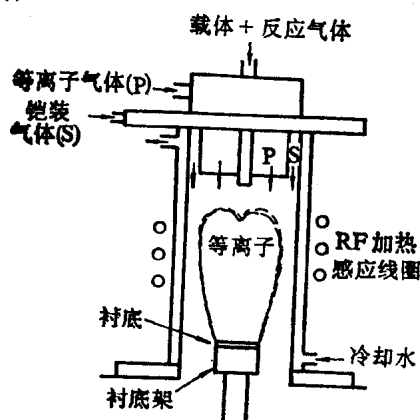


图13 高频等离子CVD装置的示意图

等离子发生室内的压力取一个大气压,基底固定在水冷支架上,放置在等离子火焰尾部。因为此时的火焰比直流放电时大,所

以基底的面积可以大一些,膜的析出速度为 $1\sim 2\mu\text{m}/\text{min}$,金刚石颗粒的生长速度为 $3\sim 15\mu\text{m}/\text{min}$ 。

总而言之,热等离子CVD法金刚石的生长速度比其它CVD法大得多,不足之处是耗电量大一些(数 10kW)。此外,由于不需要对基底表面进行划痕处理,所以可以向等离子中或基底表面附近提供足够多的活性物质源。

还存在一个问题:由于基底与高温等离子相互接触,并且气体压力高,所以随着金刚石膜的生长,基底的冷却不太充分,易发生石墨化。

7. 新的金刚石合成法

(1) IVD法(离子束加速蒸发沉积法)

这是一种在真空镀膜的同时,向基底表面喷射离子束,形成薄膜的方法。用电子枪作为蒸发源,用于蒸发石墨。离子束主要用的是Ne,离子的加速能为 $200\sim 1\text{keV}$ 。

这种方法与其它CVD法完全不同,它根本不用借助氢原子来蚀刻石墨状碳,它利用了Ne离子的运动能。

离子的入射能量、电流密度不同时,所形成的薄膜性质不同,它可以是石墨、金刚石或是非晶碳。用这种方法,在室温的硅基底表面能合成金刚石。

(2) 原子镀膜法

就真空镀膜而言,一般情况下蒸发了的气体由原子构成。但是,以共价键结合的材料(例如Si、Ge、低熔点金属等),原子团很难蒸发。碳就属于这样一种材料。在热平衡状态, C_3 (3个碳原子组成的原子团)也是按生成85%计算的。用含有这种原子团的气体来进行喷镀,生成的薄膜是非晶态的。由此看来,原子团的存在阻碍了薄膜的晶化。

为此,尝试了用分解成原子态的碳进行喷镀,合成金刚石的方法。图14就是这种装置的示意图。用电子枪作为蒸发源,利用裂化来分解升华后的碳,碳原子沿基底方向喷

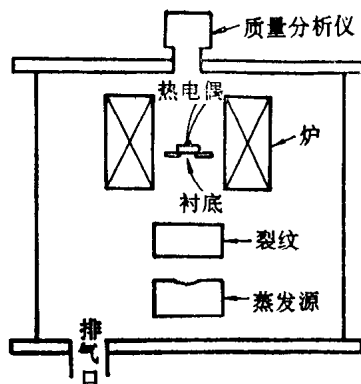


图14 原子镀膜法的示意图

射。在氢气氛中,金刚石在基底上外延生长。裂化温度为 1600°C ,基底温度约 1000°C 。

(3) 利用燃烧火焰的合成法

虽说这是一种全新的合成方法,但若将火焰视为等离子,就不难依据以往的合成工艺类推,理解其合成过程。

众所周知,碳与氧进行燃烧反应时,形成二氧化碳,同时放出反应热。甲烷-氢系燃烧火焰的温度为 $1000\sim 1500^\circ\text{C}$,乙炔-氧系燃烧火焰的温度高达 3000°C 。燃烧火焰法的构成与火焰状态如图15所示。存在外焰(完全燃烧的氧化性区域)和内焰(不完全燃烧的还原性区域)。燃烧时乙炔在内焰中分解成碳、氢和一氧化碳。这些活性物质源的生成成为合成金刚石提供了可能性。

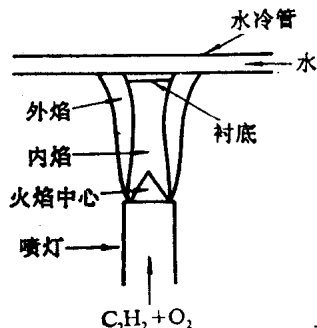


图15 燃烧火焰法的构成
(乙炔-氧火焰)

表4给出了用乙炔-氧系统燃烧法合成金刚石的实验条件。 $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2 = 0.7\sim 1$ 时析