

熊礼威 王传新 编著

热丝法合成 金刚石膜

**Synthesis of Diamond Films
by Hot-Filament Method**

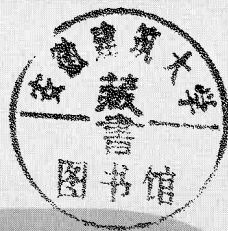


化学工业出版社

熊礼威 王传新 编著

热丝法合成 金刚石膜

Synthesis of Diamond Films
by Hot-Filament Method



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先对 CVD 金刚石薄膜的性质及应用进行概述；然后对热丝化学气相法沉积金刚石薄膜的形核、生长过程及规律系统地进行研究分析，并对沉积过程中气相化学进行诊断分析，讨论添加辅助气体对气相活性基团的影响以及对沉积金刚石薄膜质量和生长速率的影响；最后介绍热丝 CVD 金刚石薄膜涂层钻头以及微米、纳米复合涂层金刚石薄膜模具。

本书适合于高等院校的材料、物理、化学等专业的方向课教学用书，亦可作为相关工程领域尤其是 CVD 金刚石产业的科研与生产指导书。

图书在版编目 (CIP) 数据

热丝法合成金刚石膜/熊礼威, 王传新编著. —北京:
化学工业出版社, 2017. 12
ISBN 978-7-122-30944-0

I. ①热… II. ①熊…②王… III. ①类金刚石膜-研究 IV. ①TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 272738 号

责任编辑: 王 婧 杨 菁
责任校对: 王素芹

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 7 字数 169 千字 2018 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

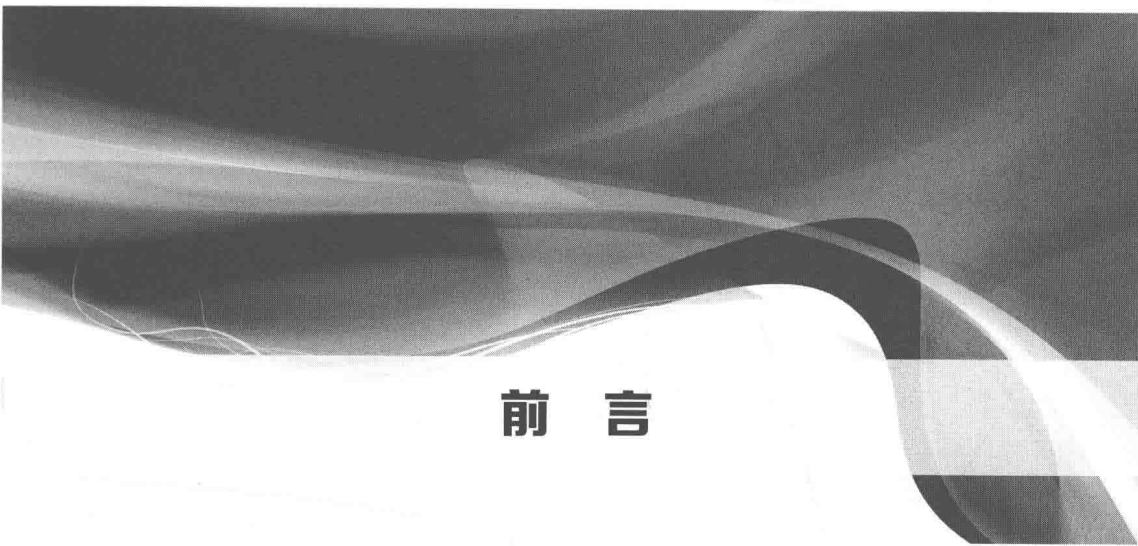
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究



前 言

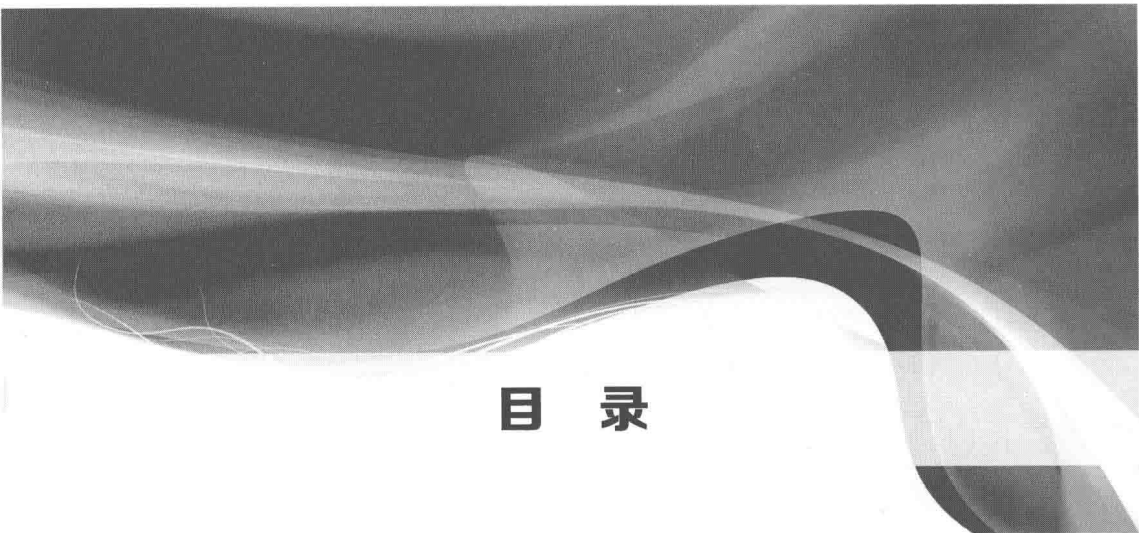
热丝 CVD 法是在 20 世纪 70 年代开始逐渐形成的一种金刚石薄膜沉积方法。该方法在制备金刚石薄膜时具有装置简单、设备尺寸易于放大、工艺条件容易控制、制备成本较低等优势，是目前应用比较多的一种方法。由于该方法在金刚石薄膜沉积过程中热丝质量会变大，导致金刚石薄膜厚度不均匀，另外热丝也会对薄膜有污染，不容易制备高质量的金刚石薄膜，因此该方法制备的金刚石薄膜主要用于热沉、刀具等领域。

近年来随着越来越多的研究者对热丝法合成金刚石薄膜技术的不断改进，目前已经出现了较为成熟的热丝法合成金刚石薄膜技术，但一直没有出现全面分析热丝法合成金刚石薄膜具体过程及其微观机理的书籍。

本书共分为 4 章，首先对 CVD 金刚石薄膜的性质及应用进行概述；然后对热丝化学气相法沉积金刚石薄膜的形核、生长过程及规律系统地进行研究分析，并对沉积过程中气相化学进行诊断分析，讨论添加辅助气体对气相活性基团的影响以及对沉积金刚石薄膜质量和生长速率的影响；最后介绍热丝 CVD 金刚石薄膜涂层钻头以及微米、纳米复合涂层金刚石薄膜模具。本书对热丝 CVD 沉积规律、机理以及在硬质合金微型钻头、模具上的应用等关键技术进行了系统研究，丰富了热丝 CVD 金刚石薄膜涂层理论和应用技术。

编著者

2017 年 9 月

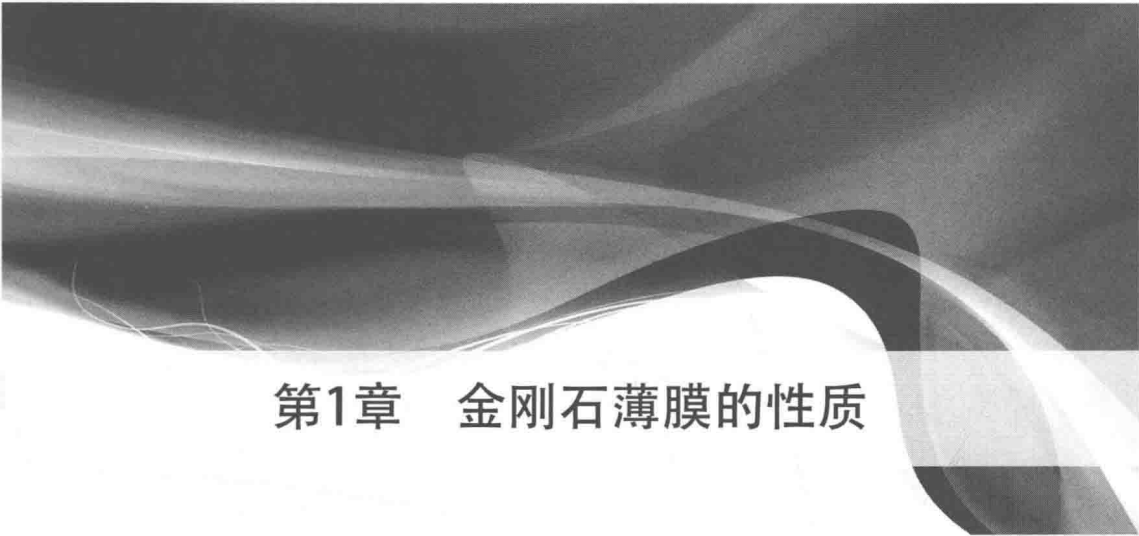


目 录

第 1 章 金刚石薄膜的性质	1
1.1 金刚石的晶体结构	1
1.2 金刚石的物理化学性能	2
1.2.1 金刚石的力学性能	2
1.2.2 金刚石的热学性能	3
1.2.3 金刚石的光学性能	3
1.2.4 金刚石的电学性能	3
1.2.5 金刚石的声学性能	5
1.2.6 金刚石的化学性能	5
1.3 金刚石薄膜的 CVD 制备方法	5
1.3.1 热丝 CVD 法	5
1.3.2 微波等离子体 CVD 法	6
1.3.3 直流等离子体喷射 CVD 法	6
1.3.4 燃烧火焰 CVD 法	7
1.4 金刚石的应用	7
1.4.1 金刚石在机械领域的应用	7
1.4.2 金刚石在热沉领域的应用	8
1.4.3 金刚石在光学领域的应用	9
1.4.4 金刚石在半导体领域的应用	10
1.4.5 金刚石在声学领域的应用	12
1.4.6 金刚石在其他领域的应用	13
参考文献	13
第 2 章 金刚石薄膜的沉积原理	16
2.1 CVD 法制备金刚石膜的原理	16

2.1.1	CVD 金刚石膜的制备方法	16
2.1.2	CVD 金刚石膜的生长原理	17
2.1.3	CVD 金刚石膜生长过程中原子 H 的作用	19
2.2	热丝 CVD 装置及金刚石膜检测方法	20
2.2.1	热丝 CVD 装置及其工作原理	20
2.2.2	金刚石膜的检测方法	21
2.3	热丝 CVD 法制备金刚石膜的前置条件	23
2.3.1	热丝的选择与处理	23
2.3.2	碳源的选择与影响	24
2.3.3	基体材料的选择	25
2.4	热丝 CVD 法制备金刚石膜的形核	26
2.4.1	负偏压增强形核	26
2.4.2	过渡层增强形核	31
2.4.3	基体表面预处理增强形核	42
2.5	热丝 CVD 法制备金刚石膜的生长及其影响因素	45
2.5.1	热丝与基体之间的间距对金刚石膜生长的影响	45
2.5.2	基体温度对金刚石膜生长的影响	47
2.5.3	反应气压对金刚石膜生长的影响	50
2.5.4	碳源浓度对金刚石膜生长的影响	51
2.5.5	辅助气体对金刚石膜生长的影响	53
2.5.6	生长过程中掺杂对金刚石膜生长的影响	58
	参考文献	60
第 3 章	化学气相沉积金刚石等离子体诊断	62
3.1	气相化学诊断方法	62
3.1.1	探针诊断法	62
3.1.2	波干涉诊断法	63
3.1.3	质谱诊断法	63
3.1.4	光谱诊断法	63
3.2	Ar/H ₂ /CH ₃ COCH ₃ 生长体系的气相化学	65
3.2.1	Ar/H ₂ /CH ₃ COCH ₃ 生长体系的典型发射光谱	65
3.2.2	氩气含量对 Ar/H ₂ /CH ₃ COCH ₃ 生长体系气相化学的影响	67
3.2.3	碳源浓度对 Ar/H ₂ /CH ₃ COCH ₃ 生长体系的影响	70
3.2.4	Ar/H ₂ /CH ₄ 生长体系的空间分布	73
3.3	Ar/H ₂ /CH ₄ 生长体系的气相化学	80
	参考文献	81
第 4 章	热丝 CVD 法在刀具和硬质合金钻头上制备金刚石膜	83
4.1	热丝 CVD 法在刀具上制备金刚石膜	83

4.1.1	CVD 金刚石膜刀具的研究现状	83
4.1.2	三步酸蚀硬质合金刀具基体的研究	85
4.1.3	含氧等离子体处理硬质合金刀具基体的研究	90
4.1.4	热丝 CVD 沉积工艺对金刚石膜性能的影响	96
4.2	热丝 CVD 法在硬质合金钻头上制备金刚石膜	101
4.2.1	硬质合金微型钻头上沉积金刚石膜	101
4.2.2	硬质合金普通钻头上沉积金刚石膜	104
4.2.3	电路板上钻孔测试	105
参考文献		106



第1章 金刚石薄膜的性质

金刚石是迄今发现的极坚硬的物质之一，外观晶莹剔透、绚丽多彩，人们经常用它象征富贵或永恒的爱情。科研人员对金刚石的各种性质进行了全面性的研究，研究发现金刚石本身是由碳原子组成的^[1]，这一结果才让人们对它有所了解。但是，自然界天然形成的金刚石数量有限、加工难度大、价格昂贵、尺寸大小不一致，导致金刚石的很多性能无法应用于人们的日常生活，只是将它作为商业装饰宝石。

直到 20 世纪 80 年代初期，科研人员首次采用化学气相沉积（CVD）法^[2] 制备出了金刚石薄膜，这是人类历史上人造金刚石制造新的里程碑，为金刚石的商业应用提供了理论基础。CVD 法沉积金刚石薄膜具有成本低廉、薄膜质量优异、可实现大面积沉积的优势，这一制备技术的发展使金刚石的力学性能、光学性能、电学性能、声学性能、电化学性能等被应用于实际生活中成为了可能。随着 CVD 沉积金刚石技术的逐渐成熟，金刚石的一些未知性能也被挖掘出来，应用的领域不断壮大。

本章主要从金刚石的晶体结构、物理化学性能、沉积方法以及不同性质应用到不同领域这几个方面对金刚石进行了全面的介绍。

1.1 金刚石的晶体结构

金刚石的晶体结构决定了它各方面的性能。金刚石是碳的一种结晶形式，本身是原子晶体，划分到等轴晶系，是典型的正四面体结构，晶胞内四个碳原子分别处于空间对角线的 $1/4$ 位置，是两个晶胞沿着体对角线平移 $1/4$ 位置形成的复式格子，如图 1.1 所示。

金刚石中每个碳原子都是以 sp^3 外层电子构型和最相邻的四个碳原子形成共价单键，组成正四面体结构，晶胞内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，其键角为 $109^\circ 28'$ ，相连碳原子之间的间距为 0.155nm ，如图 1.2 所示。

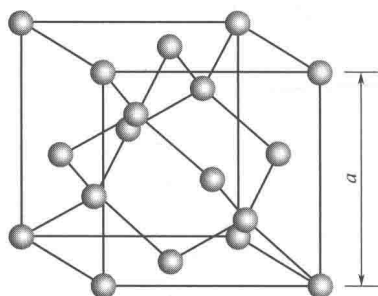


图 1.1 金刚石的晶体结构

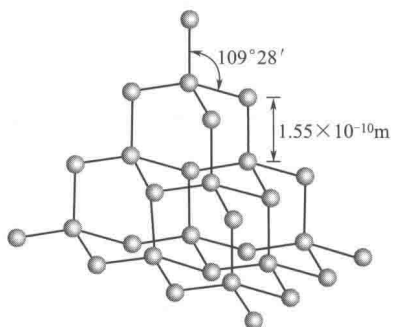


图 1.2 金刚石晶格中的碳原子排布

在金刚石晶格内部，碳原子占据整个晶胞体积约 34%，其中密排的晶面是 $\{111\}$ 面，另外金刚石结构是复式格子， $\{111\}$ 面是双原子层，这样导致密排 $\{111\}$ 面密度最大，从而能量最低，状态最稳定，在平衡条件下生长的是最为显露的晶面，与此同时，因为 $\{111\}$ 面与面之间间距最大，因此 $\{111\}$ 面也是天然解理面，其密排的方向是 $\langle 110 \rangle$ 方向。

由于碳原子半径小致使碳原子之间有很强的共价键，并且碳原子间的间距非常短 (0.15445nm)，原子排列紧密，是目前大自然的已知物质中原子密度最高的物质^[3]，因此金刚石独特的结构特点使其具有其他物质没有的性质。

1.2 金刚石的物理化学性能

金刚石的晶体结构为正四面体结构，因而其具有非常优异的物理化学性能。随着科学技术的不断进步，CVD 法制备金刚石的技术也不断地提高和完善，使得 CVD 金刚石薄膜的各项性能已非常接近于天然金刚石。

1.2.1 金刚石的力学性能

金刚石是目前世界上硬度最高的材料，其显微硬度 (HV) 可达 100GPa，其硬度约是立方氮化硼的 1.56 倍^[4,5]，碳化钨的 3.7 倍，刚玉的 4.4 倍，石英的 8.5 倍。随着 CVD 金刚石设备的不断优化以及沉积工艺参数的不断完善，所制备的 CVD 金刚石与天然金刚石的力学性能已非常近似。其具体的力学性能如表 1.1 所示。

表 1.1 天然金刚石及 CVD 金刚石薄膜的力学性能

项 目	天然金刚石	CVD 金刚石
硬度/GPa	100	70~100
密度/(g/cm ³)	3.515	2.8~3.5
弹性模量/Pa	1.04×10^{12}	
杨氏模量/GPa	1200	1050
泊松比	0.2	
热冲击系数/(W/m)	10^7	
摩擦系数	0.08~0.1	
断裂韧性/MPa · m ^{1/2}	约 3.4	1~8
拉伸强度/GPa	约 3	0.2~0.4

另外，金刚石还拥有较高的弹性模量、杨氏模量，极好的耐磨损性，同时还具有低的摩

擦系数、高的热冲击系数等优异性能。其中摩擦系数与四氟乙烯相当，一般在空气当中为 0.05~0.10，而在工业生产中所用的润滑材料为金属和石墨，其摩擦系数为 0.10。金刚石在所有物质中的杨氏模量最高，是优质钢的 5.25 倍，蓝宝石的 2 倍，金属钨的 3 倍，体积模量可达 $4.42 \times 10^{11} \text{ Pa}$ 。

1.2.2 金刚石的热学性能

在室温下金刚石具有最高的热导率。表 1.2 为金刚石与其他材料热学性能的比较。金刚石主要靠晶格声子来导热，其热导率是金属 Cu 和 Ag 的 4~5 倍，半导体材料 GaAs 的 43 倍，Si 的 13 倍，SiC 的 4 倍。另外，金刚石具有稳定的热膨胀系数，在 193K 时为 $0.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，293K 时为 $0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，400~1200K 时为 $(1.5 \sim 4.8) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，可以在不同温度下正常工作。

表 1.2 金刚石与其他材料热学性能的比较

材料	热导率/[W/(cm·K)]			热膨胀系数 / $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	相对介电常数
	理论值	单晶	多晶			
人造金刚石 I b	20	20		2.3	约 10^{16}	5.7
天然金刚石 II a	20	20		2.3	约 10^{16}	5.7
天然金刚石 I b		10		2.3	约 10^{16}	5.7
c-BN	13		6.0	3.7	$>10^{11}$	7
SiC	4.4	4.9			10^{13}	10
BeO	3.7		2.4	8.0	10^4	2~6
AlN	3.2	2.0	2.0	4.0	10^{14}	
Ag			4.3	19.1	1.6×10^{-6}	
Au			3.2	14.1	2.3×10^{-6}	
Cu			4.0	17.0	1.7×10^{-6}	
Mo			1.4	5.0	5.7×10^{-6}	

经过研究发现自然界中的碳有 99% 是 ^{12}C ，剩下的 1% 则是碳的同位素 ^{13}C ，而在单晶金刚石中存在的点缺陷就是由于不同碳原子造成的，如果采用 CVD 法沉积金刚石的碳源全部是 ^{12}C ，那么得到的金刚石薄膜的热导率有望达到 $30 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ，比天然金刚石薄膜的热导率^[6] 高很多。

1.2.3 金刚石的光学性能

金刚石在远红外波段的折射率很小，吸光度也只有 0.22。金刚石在深紫外 ($0.22 \mu\text{m}$) 到远红外这个区域波段范围内具有很高的透过率^[7]，但是在远红外 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 处还是有微小的吸收峰，主要是因为声子的振动。图 1.3 为金刚石与其他光学材料透光性能的比较。由图 1.3 可知，金刚石的透光性能基本不随温度的变化而变化，具有很宽的透光范围。另外，金刚石的化学稳定性极好。因此，金刚石可以在非常恶劣的环境条件下工作。

1.2.4 金刚石的电学性能

众所周知，金刚石在电化学方面具有优异的性能。表 1.3 列出了天然金刚石和 CVD 金刚石薄膜在电学性能方面的差异^[8]。

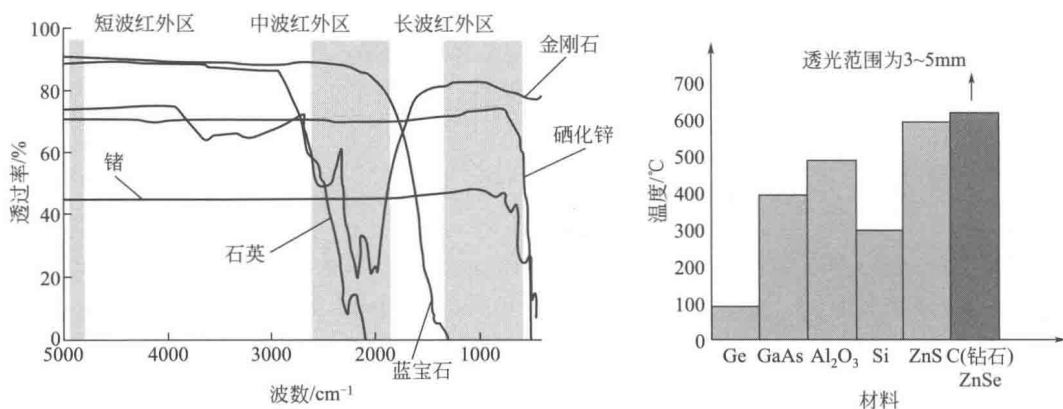


图 1.3 金刚石与其他光学材料透光性能的比较

表 1.3 天然金刚石和 CVD 金刚石薄膜的主要电学性能

项 目	天然金刚石	CVD 金刚石
禁带宽度/eV	5.54	5.45
电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{16}	$>10^{12}$
击穿电压/(V/cm)	3.5×10^6	
电子迁移率/ $[\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$	2200	
空穴迁移率/ $[\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$	1600	
饱和电子漂移速率/(cm/s)	2.5×10^7	
相对介电常数	5.5	5.5
产生电子-空穴对能量/eV	13	
质量密度/(g/cm ³)	3.515	2.8~3.5
热导率/[W/(cm · K)]	20	10~20

从表 1.3 中可以看出, 金刚石作为半导体材料的主要特点体现在禁带宽度大、击穿电压高、载流子迁移率和饱和电子漂移速率大等几个方面^[9]。

(1) 金刚石作为半导体材料, 最大的优势是禁带宽度大, CVD 金刚石禁带宽度为 5.45eV, 其禁带宽度要远远大于其他工业中常用的半导体材料, 诸如 Si (1.1eV)、4H-SiC (3.2eV) 和 GaN (3.44eV)。

(2) 金刚石的介质击穿理论值范围在 5~10MV/cm 之间, 还是要高于常用的半导体材料, 如 GaN 介质击穿场强值为 4.5MV/cm, 而 4H-SiC 介质击穿场强值为 3MV/cm。

(3) 目前发现所有的宽禁带半导体材料当中, CVD 法制备的单晶金刚石在室温下的电子迁移率和空穴迁移率最大。经过测试发现, 本征单晶 CVD 金刚石的电子迁移率是 $4500\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 空穴迁移率是 $3800\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 而常用半导体材料 4H-SiC 的电子迁移率和空穴迁移率分别为 $900\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $120\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。

(4) 经过大量测试发现, 金刚石中空穴的饱和速率范围是 $(0.85 \sim 1.2) \times 10^7 \text{cm/s}$, 电子的饱和速率范围为 $(1.5 \sim 2.7) \times 10^7 \text{cm/s}$ 。在其他的半导体材料中, 只有宽禁带半导体 SiC 与金刚石数值相接近, 但是金刚石本身拥有自己的特点, 在 10kV/cm 左右的电场中就可以达到其饱和速率, 而 SiC 的电场只有在接近击穿电场附近时才达到其饱和速率, 而这么高的电场在 SiC 器件中是很难实现的。

(5) Keyes 指数 (KFM)、Johnson 指数 (JFM) 和 Baliga 指数 (BFM) 是表征材料半

导体性能常用的三个指数。与 4H-SiC (410) 和 GaN (280) 相比, 金刚石的 JFM 值为 8200, 具有非常大的优势。此外, 检测结果显示, CVD 金刚石、4H-SiC 的 KFM/BFM 值分别为 32/17200、5.1/290, 而 GaN 的 KFM/BFM 值分别为 1.8/910。

(6) 金刚石具有优异的负电子亲和势 (NEA), 其体内的冷电子能量明显高于真空能级, 因此电子很容易从金刚石内部溢出, 从而形成电子发射。

综上所述, 金刚石电学方面的性能优异, 是一种具有潜力的半导体材料, 因此将金刚石作用于半导体器件, 一定具有极大的发展空间, 金刚石在未来半导体器件领域势必成为强势的热点之一。

1.2.5 金刚石的声学性能

金刚石的声传播速度可达 18.2km/s, 在现有已知材料中是最快的, 比 Al_2O_3 高 6 倍^[10]。另外, 金刚石的弹性模量较高, 这样有助于声学波在金刚石表面高保真传送, 特别是能够很好地应用于高频声表面波器件上。

1.2.6 金刚石的化学性能

对于不同温度环境下的非氧化性酸, 金刚石都表现出非常好的化学惰性, 该性能使得金刚石可适用于极端恶劣环境下。而且, 金刚石是由碳元素组成的, 没有毒性, 当将由金刚石组成的医疗器械移植到人体内部时, 不会产生任何排斥反应, 同时由于它的化学惰性, 也不会与身体中血液以及体液发生化学反应。因此, 金刚石具有良好的生物性能, 可用于制作心脏瓣膜^[11], 是一种理想的医学生物植入材料。

因为金刚石具有上述一系列的优秀性能, 所以它引起了科学领域里很多学者对这种材料极大的兴趣。经过几十年的发展, CVD 金刚石薄膜的制备技术也日趋成熟, 通过不断优化工艺参数制备出具有高质量、高速率的金刚石膜层, 其中 CVD 金刚石膜层一些方面的性能甚至超过了天然金刚石。由于 CVD 金刚石薄膜能在不同形状、大小的衬底上进行制备, 同时制备金刚石的设备具有成本低等方面的优势, 使其具有广阔的应用领域。

1.3 金刚石薄膜的 CVD 制备方法

从 20 世纪 70 年代开始逐渐兴起 CVD 法沉积金刚石薄膜的浪潮, 来自日本材料研究所的 Setaka 和 Sato 等分别使用 DC 放电 CVD 法、MWCVD 法、热丝 CVD 等方法在 Si 等非金刚石衬底上得到金刚石薄膜, 通过测试发现, 金刚石薄膜生长的速率可达每小时几微米, 之后又制备出了结晶度良好的金刚石晶粒^[12]。目前研究者已经发现了许多制备金刚石^[13,14]的方法, 并将其生长速率从 0.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 提高到临近 1mm/h。

1.3.1 热丝 CVD 法

热丝 CVD 法沉积金刚石薄膜有以下条件^[15]: 采用传统的气源, 即 CH_4/H_2 混合气体, 通过高温热丝作用, 将气源中的氢气离解为原子态的 H, 甲烷被裂解为含碳的活性基团 (其中包括 CH_2 、 C_2H 、 CH 、 CH_3 或 C_2H_2 等)。热丝由于要有较高的熔点, 并具有能够发射电子的能力, 因此常采用 W、Ta、Mo 和 Re 等金属, 其中研究发现采用 Re 效果最好, Pt 不能作为热丝。

一般情况下,衬底位于热丝下方 5~10mm 的位置,可以采用热电偶对衬底的温度进行测量,还可以调节基片与热丝之间的距离和在外界添加热源来维持金刚石生长所需要的温度(800~1000℃)。使用传统的气源氢气和甲烷制备金刚石薄膜时,甲烷的浓度范围一般维持在 0.2%~4%附近。另外,可以在热丝上方设置均流罩,这样可以均匀沉积金刚石薄膜。

热丝 CVD 法制备金刚石的装置比较简单,设备可以做大也可以做小,工艺条件容易控制,制备成本较低。最大的缺点是沉积的速率低,生长速率慢,热丝经过碳化后质量变大,导致金刚石薄膜厚度不均匀,影响混合气源的裂解,另外热丝也会对薄膜有污染,不容易制备高质量的金刚石薄膜。

近年来许多研究者在热丝和基底之间添加一个直流偏压,这样增强了电子的能量,更加有效地分解气体,这种方法又可以称为电子辅助热丝 CVD (EACVD)^[16,17]。在偏压的作用下,热丝中发射出的电子被加速获得更高的能量,可以离解更多的气体,最后在热丝和衬底之间形成等离子体球,所以这种结构的改变可以极大地提高金刚石薄膜的生长速率,还可以提高金刚石膜层的质量。

1.3.2 微波等离子体 CVD 法

微波等离子体 CVD 法和热丝 CVD 法制备金刚石薄膜的区别是激发气体产生等离子体的方式不一样。微波等离子体 CVD 法主要是靠微波源产生微波在天线处集中作用于气体产生等离子体,微波能量易于控制,对气体的离化度高,因此很多研究人员采用该方法制备质量高的金刚石薄膜。该方法的优势主要体现在以下几个方面^[18]。

(1) 在等离子体中气体的电离度可达到 10%,产生的活性粒子密度集中,更加有利于金刚石形核。

(2) 电子在微波中获得的能量较大,可以接近 100eV,更加有助于进入气体的裂解。

(3) 金刚石薄膜沉积的速率较快,每小时接近数微米。

(4) 等离子体中原子氢数量足够多,获得的能量高,有效地去除石墨相,最后制备的金刚石相结晶体度较好。

综上所述,微波等离子体 CVD 法是目前所有制备金刚石薄膜中最好的,同时也是制备高质量同质外延金刚石薄膜首选的方法。

一般情况下,微波等离子体 CVD 装置的结构是石英管式的。波导尺寸的大小受到石英管谐振腔尺寸的约束,应用于大面积沉积有待于技术的提升。在制备金刚石薄膜的过程中,等离子体球不可避免地接触到石英管管壁,所以膜层也受到石英管的污染。到目前为止,在国外这类装置大部分被发射天线式微波 CVD 装置所取代。

目前,微波等离子体 CVD 装置可以提高功率和增加气压至 8000Pa 以上来提升金刚石薄膜的生长速率,最高可达 35 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上^[19]。微波等离子体 CVD 法沉积金刚石薄膜的温度较低,这必然促使原子氢接近膜层表面时能量不足,减小了对石墨的刻蚀作用,在此基础上有研究者在气源中加入足够数量的氧气。在 300℃ 左右使用微波等离子体 CVD 法制备的多晶金刚石薄膜质量较好,而在 140℃ 条件下采用 ECR (电子回旋共振) 法,可实现低温下沉积金刚石薄膜^[20]。

1.3.3 直流等离子体喷射 CVD 法

等离子炬是直流等离子体喷射 (DC plasma jet) CVD 装置的核心部分,是由杆状的阴

极和环状的阳极组成的^[21]。在直流电场的作用下,电极之间产生高温电弧,气体膨胀而从阳极以很快的速度喷出,然后经过等离子体的作用离化、分解,产生活性的含碳基团,最后在基片上沉积金刚石薄膜。为了避免在放电通道中有积碳,反应气源设置时从等离子炬的下方导入。

在 1atm^① 条件下电弧等离子体几乎是一种平衡态的热等离子体,反应气体的温度可达上万摄氏度,气源离解度非常高,所以等离子炬是直流等离子体喷射法沉积金刚石薄膜的速率很高,可达 1mm/h,最大的缺陷是沉积的膜层内部层错密度高,均匀性比较差。

1.3.4 燃烧火焰 CVD 法

燃烧火焰 CVD 法产生的火焰是一种等离子体^[22],工作在大气环境。沉积薄膜时,基片位于内焰部位,基底采用循环冷却水保持适当的生长温度。内焰温度可达 2000~3000℃,气源中的 O₂ 和 C₂H₂ 的含量对金刚石薄膜的生长有很大的影响。由此可知,燃烧火焰 CVD 法沉积金刚石的方法比较简单,沉积速率非常高,可达 100~180μm/h,但是金刚石膜层内的层错、位错等缺陷密度较高,膜的连续性和均匀性也比较差。这种方法适用于对金刚石性能要求不高的场合,装置操作方便,成本低廉。

综上所述,CVD 沉积金刚石从能量的导入方式可以分为两类^[1]:“热”和“非热”。“热”法包括热丝、热等离子体、直流等离子体喷射等,中性粒子的温度和直流等离子体喷射等离子体的温度接近,它们的温度远远要高于衬底的温度,另外中性粒子与衬底的温度要远低于微波等离子体、直流辉光放电等离子体中的电子温度。

“热”法沉积薄膜的速率比“非热”法要快,而“非热”法制备金刚石薄膜的质量要强于“热”法。因此,各种薄膜的制备方法不同,但它们之间也有很多的相同点^[23]。

(1) 有助于金刚石薄膜生长的活性基团相同,包括原子氢和碳氢化合物。

(2) 衬底温度接近。

(3) 碳氢化合物的具体种类不是很重要。

(4) 金刚石的晶型和质量主要取决于气源中 C、H、O 的比例以及实验条件。

(5) 反应的前驱体主要是 CH_x 和 C₂H_y。

(6) 反应气压存在一个极低值,低于 50Pa 时,沉积的是无定形碳和石墨。另外,基团中—OH 可以增强对石墨的刻蚀作用,降低生长的温度,提高生长的速率。

由此可以看出,各种制备金刚石薄膜的方法都有自己的特点,但是作为工业大量生产的刀具和磨具涂层时,热丝 CVD 法由于制备简单、价格低廉而被广泛使用。

1.4 金刚石的应用

1.4.1 金刚石在机械领域的应用

随着人工智能和制造业的不断进步,工业上对材料的性能及加工精度要求越来越高。碳纤维增强塑料、颗粒增强金属基复合材料 (PRMMC) 及陶瓷材料等新型材料都得到广泛应用。这些材料具有弹性模量高、耐磨、热膨胀系数小等特性,这使得由这些材料制备的刀具

① 1atm=101325Pa。

热丝法合成金刚石膜

在机加工时的寿命非常短。因此,国内外多所高校和研究所正在研究开发具有耐磨性且稳定的超硬切削刀具。

金刚石具有最高的硬度、低摩擦系数、良好的导热性、低热膨胀系数,且具有化学惰性,是制备刀具的理想材料。目前金刚石刀具主要包括 CVD 金刚石薄膜涂层刀具、金刚石薄膜微型钻头和聚晶金刚石(PCD)刀具等,其在刀具方面的应用主要表现在以下几个方面^[24]。

(1) 加工难处理的有色金属 在加工非铁合金时,这些材料会黏附在刀具上,加工效率低。由于金刚石具有低摩擦系数、与有色金属亲和力小等特点,因此所制备的金刚石刀具可防止加工的金属与刀具粘连在一起。同时由于金刚石具有高弹性模量,在进行加工时刃部几乎没有变形,对所加工的有色金属挤压变形也非常小,可以提高切削的表面光洁度以及加工的精度。

(2) 加工难处理的非金属材料 对于加工含有大量高硬度质点的非金属材料,如硬质碳纤维/环氧树脂复合材料、玻璃纤维增强塑料、填硅材料等时,材料的高硬度质点会对刀具产生严重的磨损,即使采用硬质合金刀具也难以加工,而 CVD 金刚石刀具的高硬度、高耐磨性可大大提高加工的效率以及刀具的使用寿命。

(3) 超精密加工 随着现代集成技术的不断发展,机加工对精度的要求越来越高,对刀具的性能要求也相应提高。由于金刚石具有低摩擦系数、低热膨胀系数、极高的热导率,它能切下非常薄的切屑,且切屑容易流出。由于它与所加工的有色金属亲和力小,在加工时不易产生积屑瘤。同时由于金刚石的热导率高,所发出的热量很小,可以避免高热量对刀刃和加工工件的影响,因此刀刃不会产生钝化,切削变形非常小,可以获得高精度和高质量的表面。

在 1992 年,仅美国波音公司的钻头消耗量就高达 700 万根。目前,我国对航空航天产业非常重视,一直想自主生产大飞机,这一需求为金刚石刀具创造出了大量的机遇。此外,各种抗摩擦磨损应用和金刚石厚膜钎焊超精密加工工具的国内市场容量估计在 3 亿~10 亿元之间。

1.4.2 金刚石在热沉领域的应用

在室温下,金刚石具有极高的热导率,而且其电阻率高,可用于制作固体激光器的导热绝缘层以及集成电路基片和绝缘层。近年来,随着高热导率金刚石膜制备技术的提高,使得金刚石热沉在微波器件、大功率激光器和集成电路上的使用成为可能。

金刚石比热容小、热导率高,尤其是高温时的散热能力更为显著,是极好的散热热沉材料,目前市场上已有金刚石膜的热沉产品出售。将 CVD 法所制备的金刚石厚膜制作成散热片,其热导率的变化范围一般在 $8\sim 15\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 之间。

CVD 金刚石的热学应用范围非常广阔,例如制作列阵器件、微波管、激光二极管、大功率集成电路等高功率密度电路元件散热片,从而提高该器件的工作效率以及功率寿命。在 1995 年,美国就利用 Norton 公司提供的厚度为 $280\mu\text{m}$ 、直径为 $6\text{in}^{\text{①}}$ 的金刚石膜研制作为大功率微波电路的散热片,与用氧化铝作为散热片相比较,可将 GaAs 功率放大器的工作温度降低 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$,延长使用寿命 $8\sim 10$ 倍。该研究是在 F16 战斗机上做的实验,最后在

^① $1\text{in}=0.0254\text{m}$ 。

F15 战斗机上部分制式使用^[25]。目前,我国自行设计生产的先进战斗机如果要用上大功率的有源相控阵雷达,其中存在的散热问题就必须解决,而 CVD 金刚石厚膜作为散热片是理想的材料,可以解决该难题。

目前,热沉金刚石厚膜在国内尚未形成较大的市场,近年内其主要市场还是在国外,潜在市场主要在新加坡、我国台湾以及我国沿海地区。如果国内的市场发展起来,形成规模化,预计仅在功率半导体器件封装这一项上,市场的容量就可能达到数十亿元。

1.4.3 金刚石在光学领域的应用

金刚石被誉为光学界最佳的材料,是因为它在深紫外到远红外范围内的透过率高、热导率高、力学性能优异、化学惰性稳定,另外其发光特性也非常好。可以用作光学透镜的保护膜,但是目前由于金刚石膜的制备成本比较高,仅仅只用于军事光学领域。

用于军事光学的金刚石膜有三种途径:第一个是直接将金刚石膜沉积到基底材料上作为增透或保护膜层,美国 Lockheed Missiles and Space 公司在大硅片上单面沉积金刚石薄膜作为增透保护膜,发现其透过率为 13%,而双面镀膜则可达 26%^[26];第二个是运用到光焊接技术上,即将需要的材料和金刚石膜焊接在一起;第三个是采用 CVD 法沉积金刚石厚膜,然后进行抛光得到红外光学窗口材料。

金刚石膜可以很好地应用于中红外波段的武器装备,也可以用于波长为 $1.54\mu\text{m}$ 激光测距、 $1.06\mu\text{m}$ 激光指示装备中,甚至可在可见光波段直视光学系统以及 CCD 电视上看到金刚石膜材料的身影。这是由于金刚石膜具有防腐蚀、耐潮湿、抗摩擦、抵御风沙的特点,可以很好地应用于光学元器件,可以不影响可见光的透过率,有效地减少了风沙对光学元器件的刮伤和冲击,预防了光学仪器的霉、雾等现象的发生。

金刚石薄膜除了应用于光学装备以外,还可以用于许多战略性武器装备和新概念武器装备,具体的应用如下。

(1) 超声速新一代拦截导弹的金刚石整流罩 整流罩是高速拦截导弹中的关键部件,其要求在低空飞行时速度达到 $1020\sim 1360\text{m/s}$,飞行过程中导弹表面温度迅速上升到 1500°C 以上,另外还伴随着热振动,传统的材料无法承受这种环境,因此金刚石膜是唯一的选择。超声速导弹在高速飞行过程中,沙尘以及雨滴可能严重地危害导弹整流罩,由此可见金刚石膜层是红外导弹整流罩的首选必备材料。

美国研制的典型整流罩尺寸为 $60\sim 150\text{mm}$,厚度在 $1\sim 3\text{mm}$ 之间,但是金刚石整流罩要求光学质量非常高,还要求特定的几何形状和很大的尺寸,对金刚石的加工也是一项巨大的挑战,到目前为止,金刚石的光学加工多使用激光,精加工还是需要传统的机械研磨方法。

(2) 金刚石高功率 CO_2 激光窗口 传统的 CO_2 激光窗口存在“热透镜效应”,难以实现高功率的输出,在材料方面可以使用砷化镓,但是在制备过程中砷化镓会污染环境,热透镜效应更为严重。而对于氯化钾而言,由于其晶体在波长为 $10.6\mu\text{m}$ 时的二氧化碳激光吸收系数太低而几乎没有热透镜效应,但是氯化钾晶体的机械强度低,易于潮解,无法应用 CO_2 激光窗口。在此基础上,将氯化钾用于二氧化碳激光设备最关键的是要有一层抗潮解、抗激光损伤阈值的增透膜,可以使用金刚石薄膜满足上面的条件,国内已经有单位获得了实验的结果。

另外,由于金刚石薄膜具有极好的导热性,完全可以取代砷化镓 (GaAs)、硒化锌作为二氧化碳激光窗口。虽然金刚石在波长为 $10.6\mu\text{m}$ 位置处的吸收系数比硒化锌高 $2\sim 3$ 个数

量级,但是热导率却比其高 100 倍,金刚石膜在高功率工作时温升比硒化锌小得多,所以金刚石膜的热透镜效应几乎可以忽略不计。实验中发现,功率为 5kW 的二氧化碳激光输出过程中,金刚石作为窗口材料温升仅为 2.5°C ,比硒化锌窗口材料温升小 15°C ,而在计算热透镜效应时硒化锌是金刚石的 40 倍。若将光学窗口的厚度考虑在内,金刚石的热透镜效应只有硒化锌的 $1/240$ 。最近,美国通用公司将金刚石膜用于大功率激光窗口,其可以在 200kW 条件下稳定输出。

(3) 金刚石薄膜高功率微波窗口 微波窗口制冷是高功率微波武器中的一项重要技术,大多数传统材料在高功率工作时热透镜效应很明显,一般需要采取深冷措施。在微波阶段金刚石薄膜的介电损耗非常低,在 $72\sim 145\text{GHz}$ 范围内仅为 $(8\sim 15)\times 10^{-6}$,可以很好地用于高功率微波窗口材料。美国正在研究一种回旋振荡管的光学窗口,其输出功率超过 1MW,工作频率范围是 $70\sim 170\text{GHz}$ 。近期研究结果发现,尺寸大小为 100mm、厚度为 $1.6\sim 2.3\text{mm}$ 的金刚石膜可以在 1.2MW 的微波功率下工作,且温升不超过 15°C ,不需要冷却系统^[27]。

(4) 金刚石薄膜作为光电对抗防护材料 决定现代战争胜负的关键因素之一是光电对抗,光电致盲武器对防空、机载光电制导系统的威胁日益加重,防空导弹武器系统光电对抗的主要环节是抗激光加固。各种侦察、观瞄、制导等光学武器系统中的光学薄膜是光电对抗中最先接收入射激光的部分,也是最容易受损的部位,激光首先对光学薄膜有损伤,之后才会对光学元件和光学系统造成损伤,对保护光学武器装备有非常重要的意义。而采用金刚石薄膜作为光学膜有效地增强了抗激光损伤能力,加之对红外线有很高的透过率,沉积薄膜后基本不影响红外武器的使用性能,再次体现出金刚石薄膜是抗激光损伤的理想的光电保护材料。美国研究人员采用 Nd:YAG 激光器测试多晶金刚石薄膜和硅片的损伤阈值发现,使用 532nm 和 1064nm 的两种激光脉冲辐照未镀膜的硅片时,破坏阈值分别是 $2.15\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $5.31\text{J}/\text{cm}^2$ 。然后测试镀有金刚石薄膜的硅衬底时,发现其损伤阈值分别是 $3.65\text{J}/\text{cm}^2$ 和 $7.44\text{J}/\text{cm}^2$ 。

目前,光学级金刚石薄膜除了用在军事领域,还可以用于窗口材料(如 X 射线窗口、红外窗口等)和光盘、透镜、窗口、紫外激光器、毫米波天线罩等保护涂层^[28],这是由于金刚石薄膜独特的性质包括红外线和可见光通过率高、耐腐蚀性好、耐磨损性强、抗辐照损伤性高等。

国外已经有自支撑金刚石膜窗口材料出售,直径为 50mm、厚度为 0.3mm 的金刚石窗口需要 6000~8000 美元/件,而直径为 100mm、厚度为 1.8mm 的金刚石窗口需要近 80 万美元/件。金刚石膜的市场应用还未打开,预计可能在 3 年左右的时间形成小规模的市场。在国内已经有上千台 1kW 以上的高功率二氧化碳激光器,再加上其他工业光学窗口和中高档“钻石”表壳之类的应用,市场总价值可能超过亿元。

1.4.4 金刚石在半导体领域的应用

金刚石半导体器件的应用之一就是电子管,取代这些电子管后最大的好处是使器件变得小、变得轻,工作电压以及其他各方面的性能可以得到很大的提升。如一些新颖的器件在设计和加工方面可以由金刚石的独特性能体现出来,它的出现不仅可以对宽禁带器件造成冲击,还可以动摇行波电子管(TWT)在射频电源市场的地位。

金刚石在电子器件方面主要用于二极管领域,工业上对半导体的要求越来越高,发展的目标是要将器件尺寸变得更小、质量变得更轻、性能变得更加稳定,最重要的是要降低整个系统的制作成本^[29]。最理想的功率半导体器件要求传导零损耗和开关零损耗,从而达到功