

# 纳米金刚石膜的 制备与物性

彭鸿雁 赵立新 ◇著

黑龙江教育出版社

本书由牡丹江师范学院学科建设专项经费资助出版  
部分研究工作得到黑龙江省重点学科建设经费、超硬材料省  
高校重点实验室建设经费及省教育厅科研项目(编号2006  
G2016-00)资助

# 纳米晶金刚石膜的 制备与物性

彭鸿雁 赵立新 著

黑龙江教育出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

纳米晶金刚石膜的制备与物性 / 彭鸿雁, 赵立新著. —  
哈尔滨: 黑龙江教育出版社, 2007. 12  
ISBN 978 - 7 - 5316 - 4855 - 0

I. 纳… II. ①彭… ②赵… III. ①纳米材料—金刚石—  
薄膜—制备 ②纳米材料—金刚石—薄膜—物性学 IV. TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 194470 号

## 纳米晶金刚石膜的制备与物性

NAMI JING JINGANG SHIMO DE ZHIBEI YU WUXING

彭鸿雁 赵立新 著

---

责任编辑 徐永进  
封面设计 袁洁  
责任校对 志坚  
出版发行 黑龙江教育出版社  
(哈尔滨市南岗区花园街 158 号, 150001)  
印 刷 哈尔滨太平洋彩印有限公司  
开 本 880 × 1230 毫米 1/32  
印 张 4.75  
字 数 130 千  
版 次 2007 年 12 月第 1 版  
印 次 2007 年 12 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978 - 7 - 5316 - 4855 - 0/N · 9  
定 价 32.00 元

---

## 内 容 摘 要

本书首先详细介绍了在热阴极直流辉光等离子体辅助化学气相沉积金刚石膜过程中, 直流辉光等离子体的特点、气相中等离子体形成的物理过程及等离子体中的化学反应及产物, 然后分别系统研究了采用甲烷/氢气和甲烷/氢气/氩气二种气体体系制备纳米晶金刚石膜的工艺, 探索了不同甲烷流量和不同氩气和氢气流量比对沉积结果的影响作用, 利用光谱仪研究了不同气体比例时等离子体中活性基团的成份和相对强度变化, 利用 SEM、Raman、XRD 等技术分析了纳米金刚石膜的质量及结构, 结合光谱测试分析了不同气体流量比例对沉积结果的影响。

采用甲烷/氢气作为反应源气体时, 等离子体中  $C_2$  基团的浓度随着甲烷流量增加而逐渐增大, 膜中晶粒的尺度逐渐减小, 当固定氢气流量为 200sccm 时, 随着甲烷流量由 2sccm 增加到 10sccm, 膜中晶粒由  $4 \sim 6\mu m$  减小到  $10nm$ 。

采用  $CH_4/H_2/Ar$  体系制备纳米金刚石膜, 增加氩气流量比例时, 等离子体中  $C_2$  浓度增大。随着氩气与氢气流量比由 100/100sccm 增加到 190/10sccm 时, 膜中金刚石晶粒大小由约  $400nm$  左右减小到约  $10nm$ 。

利用甲烷/氢气气体体系比较研究了微米晶金刚石膜和纳米晶金刚石膜的硼掺杂结果, 研究了掺硼金刚石膜的电学性能。结果表明, 随着硼酸三甲酯流量的增大, 微米晶金刚石膜中载流子浓度由  $750 \times 10^{17} cm^{-3}$  增加到  $4800 \times 10^{17} cm^{-3}$ ; 纳米晶金刚石膜中的载流子浓度由  $1900 \times 10^{17} cm^{-3}$  增加到  $5400 \times 10^{17} cm^{-3}$ 。

随着金刚石样品中载流子浓度的增加,微米晶金刚石膜的电阻率由 $0.7\Omega\text{cm}$ 降低到 $0.13\Omega\text{cm}$ ,纳米金刚石膜的电阻率则由 $0.26\Omega\text{cm}$ 下降到 $0.01\Omega\text{cm}$ 。

金刚石膜的霍尔迁移率均在 $45\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下,远远小于单晶金刚石的空穴迁移率。

**关键词:**热阴极直流辉光等离子体;化学气相沉积;纳米金刚石膜

## Abstract

Nanocrystalline diamond films (NDFs) possess a series of unique virtues, such as high hardness, low coefficient of friction, large band gap, excellent field electron emission property, transmittance, high thermal conductivity, chemical inert, et al. Especially for the smoothness and much lower friction factor which allowed NDFs a wide variety of applications for these films, primarily in the microelectronics, optics, acoustics and mechanics industries. The research for the preparation, properties and applications of the NDFs has attracted much attention and has progressed quickly during the past decade. In this thesis, a series of NDFs were prepared by hot cathode glow discharge plasma CVD method. The effects of some parameters such as the gas feed rate and  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  or  $\text{Ar}/\text{H}_2$  ratio on the structure and character of the NDFs were studied. The results indicated that:

(1) the sizes of the diamond crystalline in the films were decreased from  $4 \sim 6\mu\text{m}$  to  $10\text{nm}$  when the flow of the methane increased from  $2\text{sccm}$  to  $10\text{sccm}$  with keep the  $\text{H}_2$  flow invariant at  $200\text{sccm}$  meanwhile the measurement of the emission optical spectrum of the plasma indicated the  $\text{C}_2$  radical density increased.

(2) the sizes of the diamond nanocrystalline in the films were de-

creased from 400nm to 10nm when the feed gas flow ratio of the argon to the hydrogen increased from 100/100sccm to 190/10sccm with keep the CH<sub>4</sub> flow invariant at 5sccm the measurement of the emission optical spectrum of the plasma indicated the C<sub>2</sub> radical density increased.

(3) B - doped micro - and nano - crystalline diamond films were deposited used B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as the doping source. The electrical property measurement indicated that: the density of the hole carrier increased with the flow of the B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, while the electrical resistivity decreased.

Key words: hot cathode glow discharge plasma CVD nanocrystalline diamond films

# 目 录

内容摘要 .....	(1)
Abstract .....	(2)
第一章 纳米晶金刚石膜概述 .....	(1)
第一节 纳米晶金刚石膜的研究概况 .....	(2)
第二节 纳米金刚石薄膜的制备技术 .....	(6)
一、纳米金刚石膜的制备设备 .....	(6)
二、纳米金刚石膜的制备工艺 .....	(11)
第三节 纳米金刚石膜的应用前景 .....	(16)
一、摩擦磨损 .....	(16)
二、冷阴极场发射 .....	(18)
三、电化学应用 .....	(18)
四、微型机电领域 .....	(19)
五、光学涂层 .....	(19)
六、其他应用 .....	(20)
第二章 纳米金刚石膜的制备设备与表征手段 .....	(28)
第一节 纳米金刚石膜制备设备 .....	(28)
第二节 热阴极等离子体的光发射谱检测 .....	(30)
一、等离子体的光发射谱诊断 .....	(31)
二、光纤光谱仪检测等离子的测量原理 .....	(31)
三、光发射谱及等离子体基本参数的测量 .....	(34)
四、光发射谱(OES)在金刚石膜沉积中的应用 .....	(36)
第三节 纳米金刚石膜的形貌、结构和性能表征 .....	(39)
一、扫描电子显微镜(SEM) .....	(39)

二、激光拉曼光谱(Raman Shift) .....	(40)
三、X射线衍射(XRD) .....	(43)
四、金刚石膜的电学性能表征 .....	(44)
<b>第三章 气体的直流辉光放电理论</b> .....	<b>(52)</b>
第一节 低压气体的放电与击穿 .....	(53)
第二节 低压气体的直流辉光放电 .....	(56)
一、阴极区 .....	(57)
二、阴极区性质 .....	(58)
三、正柱区 .....	(62)
四、正柱区粒子分布 .....	(62)
第三节 高气压下的直流辉光放电特点 .....	(68)
一、起辉过程 .....	(68)
二、高气压下的直流辉光放电的放电状态 .....	(68)
第四节 等离子体中气体的分解 .....	(71)
一、气体的激发与电离 .....	(71)
二、等离子体中的反应 .....	(72)
<b>第四章 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>体系制备纳米金刚石膜</b> .....	<b>(76)</b>
第一节 CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> 体系制备纳米金刚石膜的原理 .....	(76)
一、表面预处理提高纳米金刚石形核密度 .....	(77)
二、纳米金刚石膜的气相形核 .....	(77)
三、纳米晶金刚石膜的生长 .....	(79)
第二节 氢甲烷气体体系制备纳米金刚石膜工艺 .....	(81)
一、样品制备 .....	(81)
二、结果与讨论 .....	(81)
本章小结 .....	(91)
<b>第五章 Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>气体体系制备纳米金刚石膜</b> .....	<b>(94)</b>
第一节 Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 体系沉积纳米金刚石膜机理 .....	(94)
一、Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 体系制备纳米金刚石薄膜的生长基团 ..	(94)
二、Ar气在纳米金刚石薄膜制备过程中的作用分析 .....	(96)

第二节 Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 气体体系制备纳米金刚石膜工艺研究	(99)
一、衬底表面预处理	(99)
二、样品制备参数	(100)
三、结果与讨论	(100)
本章小结	(109)
第六章 纳米金刚石膜的硼掺杂研究	(113)
第一节 金刚石膜的硼掺杂研究概述	(113)
一、概 述	(114)
二、掺硼金刚石膜的研究现状	(116)
三、掺硼金刚石膜的应用	(117)
第二节 硼掺杂纳米金刚石膜的制备与物性	(120)
一、硼掺杂纳米金刚石膜的制备	(120)
二、结果与讨论	(122)
三、掺硼金刚石膜的电学性质	(129)
本章小结	(132)
第七章 全书总结	(138)

# 第一章 纳米晶金刚 石膜概述

金刚石具有很多的优异特性,在所有材料中,金刚石具有最高的硬度、最高的热导率、最高的传声速度、高的耐磨性、低的摩擦系数,既是电的绝缘体,又是热的良导体,掺杂后可成为卓越的P型或N型半导体,有宽的禁带宽度,高的空穴迁移率和最宽的透光波段(0.225μm至远红外),上述特性为它在现代科技和工业领域中的广泛应用提供了坚实的基础。

从20世纪80年代起,化学气相沉积金刚石膜取得突破性进展。发展起包括热丝CVD、微波等离子体CVD、直流辉光放电CVD等一系列低压化学气相沉积金刚石的方法,在非金刚石衬底上沉积出结晶性良好的金刚石薄膜,生长速率达到数个至数十个μm/hr,结构特征和物理化学性能与天然金刚石相似。随着金刚石薄膜的制备技术和方法越来越成熟,金刚石的多功能性质得到全方位的利用。与天然金刚石相比,人工金刚石膜的形状规整、面积大,在应用中显示出更大的优势。

目前,影响金刚石薄膜大规模应用的主要问题之一,是化学气相沉积的金刚石膜一般是多晶结构,晶粒尺寸一般在1μm到几十μm之间,由于表面积大,产生较高的表面粗糙度,严重影响金刚石膜在光学和电子学方面的应用。为了克服这个缺点,必须减小金刚石膜晶粒尺寸,虽然机械抛光可以减小表面粗糙度,但金刚石膜

非常硬,很难抛光。随着 CVD 沉积金刚石膜技术的发展与成熟,纳米金刚石膜涂层技术应运而生。纳米金刚石膜晶粒非常细小,可达 7 ~ 10nm,甚至更小(2 ~ 6nm),比常规金刚石膜小两个数量级以上;表面光滑,膜摩擦系数很小,可达到 0.03。而且纳米金刚石膜的硬度比传统金刚石膜低 10 ~ 20%,因而非常有利于膜进行后续抛光;同时由于纳米效应,纳米金刚石膜电阻率下降和红外通过率增加,使其在微电子和光学领域有极具潜力的应用前景。

## 第一节 纳米晶金刚石膜的研究概况

根据金刚石膜中晶粒的大小通常将 CVD 金刚石分为微米晶金刚石(MCD, micro-crystalline diamond)、亚微米晶金刚石(SMCD, sub-microcrystalline diamond) 和纳米晶金刚石(NCD, nano-crystalline diamond)。MCD 是由尺寸为几微米到几百微米的柱状晶粒组成的,SMCD 的晶粒尺寸为几百纳米,NCD 的晶粒尺寸为几纳米到几十纳米,其中晶粒尺度在 3 ~ 15nm 的金刚石膜也被称为超纳米晶金刚石膜(UNCD, ultra nanocrystallinediamond)<sup>[1]</sup>。

20 世纪 90 年代中期以来,相继出现了不少的关于纳米金刚石膜沉积的报道,大大推动了纳米金刚石膜的研究热潮及其实用化进程。最早的关于金刚石光学涂层的报道出现在 1989 年,T. P. Ong 和 R. P. H. Chang<sup>[2]</sup>在低温(约 400℃)下利用微波等离子体辅助 CVD 法得到了晶粒尺寸小于 300nm 的连续金刚石光学涂层,他们的具体做法是:衬底为石英玻璃,利用 0.5-1μm 的金刚石粉研磨,丙酮、酒精、去离子水超声清洗,金刚石膜沉积过程中的工艺参数为: $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2 = 0.3/99.5/0.2$ ,工作气体的总流量为 100 sccm,工作压力为 4.0 KPa,微波功率为 400 W,衬底温度的控制方式为:在不通入甲烷的情况下产生微波等离子体,当衬底温度达到所要求

的温度时,通入甲烷数分钟,关掉微波等离子体,直到衬底冷却,然后再重新启动微波,重复上述过程,直到衬底上为连续的金刚石膜为止。

1990 年,Sumiohjima, Yumi Aikawa 以及 Kazuhiro Baba<sup>[3]</sup>发现,(001)面的单晶硅在 10um 的金刚石粉的悬浮液中处理后,硅片表面残留了大量的粒度小于 10 纳米的金刚石粉的碎片,然后利用热丝 CVD 法进行金刚石膜的沉积 5 – 10 分钟,具体沉积工艺为: $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1\%$ ,衬底温度:800℃,得到了不连续的纳米金刚石膜,但是在延长沉积时间、进一步沉积时,晶粒长大、粗化,与其他非纳米金刚石膜的情况一样。

1994 年,Dieter M . Gruen,X . Z. Pan<sup>[4]</sup>等利用磁场调节微波等离子体辅助 CVD 法实现了纳米尺寸的金刚石膜沉积,其设备特点为在微波等离子谐振腔的外面加上磁场强度可以调节的电磁场,进行纳米金刚石膜沉积的具体方法为:将 Si 衬底利用 0.1um 的金刚石粉在载荷为  $45\text{g}/\text{cm}^2$  的条件下振动研磨,丙酮、甲醇清洗,具体沉积工艺为:衬底温度:850℃,微波功率:1500W,工作压力:0.3torr,甲烷流量:2.4sccm,氢气流量:30 sccm,氧气流量:1sccm。得到的结果为:晶粒尺寸:0.1-0.3um,表面粗糙度:14.95nm,沉积速率:0.1um/h。

1995 年以后,关于纳米金刚石膜的文献报道增多,如:Galina Popovici、C. H. Chao<sup>[5]</sup>等利用热丝 CVD,衬底为(100)面光滑单晶 Si,基片相对于灯丝加正偏压,灯丝与基片的距离为 2-4mm,工作压力为 30 ~ 40torr,甲烷与氢气的流量分别为 1sccm 和 99sccm 的条件下,沉积时间 30 分钟后得到光学光滑的金刚石膜;Joungchel Lee、Byungyou Hong<sup>[6]</sup>等利用原位椭圆偏振光谱技术研究了微波等离子体 CVD 中纳米金刚石膜沉积时的动力学过程,他们进行纳米金刚石膜沉积的工艺条件为:单晶硅衬底,利用小于  $0.25\mu\text{m}$  的金刚石粉研磨、清洗,工作压力 7torr,甲烷浓度 0.1%,衬底温度大于

600℃, 输入微波功率为 500W, 得到的金刚石膜晶粒的尺寸为 30 ~ 40nm; H. Makita、K. Nishimura 和 N. Jiang<sup>[7]</sup> 等通过利用晶粒尺寸为 5nm 的金刚石粉对 Si 片进行形核预处理, 得到表面晶粒密度为  $2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  的金刚石膜; A. V. Khomich、V. I. Poyakov<sup>[8]</sup> 等研究了纳米金刚石膜在空气中的氧化行为对光学性能的影响, 采用热丝 CVD 法, 衬底为 Si, 形核预处理方法为利用平均晶粒尺寸为 5nm 的金刚石粉研磨。

1998 年, J. Mater. Res 上报道了 D. M. Bhusai、J. R. Yang<sup>[9]</sup> 等人的工作, 他们研究了形核预处理方法和甲烷浓度对沉积纳米金刚石膜以及其光学性能的影响, 其实验方法为, 衬底为石英, 形核预处理的方法为利用 4nm 和 0.1μm 的金刚石粉超声研磨 8 小时, 丙酮、去离子水清洗, 工作压力 22torr, 甲烷浓度从 4% ~ 42%, 氧气浓度始终保持 0.1% 不变, 气体总流量为 200sccm, 衬底温度为 590℃ ~ 600℃, 微波输入功率为 1KW。结果表明, 随着甲烷浓度的升高, 沉积的金刚石膜的表面粗糙度降低, 光谱透过率增大, 而且, 在甲烷浓度为 42% 时沉积的膜层仍然是金刚石相的特征; 另外, 超声研磨时间必须大于 8 小时, 否则无法得到致密连续的纳米金刚石膜, 形核预处理时用的金刚石粉的晶粒尺寸为 4nm 时在甲烷浓度较高时对金刚石膜的光学性能有不利影响。

和其他类型纳米材料一样, 随着晶粒尺寸的减小, 晶界原子所占的比例越来越大, 由此会带来与块体材料很不相同的组织特征和物理化学性能。与许多其他纳米材料不一样的是, 金刚石的晶界原子化学键( $\text{sp}^2$ )性质与晶内原子化学键( $\text{sp}^3$ )性质不同, 因此纳米金刚石膜与微米金刚石膜在性能上的差别更大。纳米金刚石不仅具有极其光滑的表面和比微米金刚石膜更低的摩擦系数, 而且具有和重掺杂微米金刚石一样好的导电性和比微米金刚石膜更为优异的场发射性能, 因此纳米金刚石膜在摩擦磨损、光学涂层、场发射、MEMs 和电化学应用等许多领域比微米金刚石膜具有更好的

应用前景。表 1.1-1 是纳米晶金刚石膜与微米晶金刚石膜和单晶金刚石的一些性质的比较<sup>[10]</sup>。

表 1.1-1 纳米金刚石膜、常规金刚石膜和单晶金刚石的性能比较

性能	纳米金刚石膜	常规 CVD 金刚石膜	单晶金刚石
硬度(GPa)	39~78	85~100	50~100
摩擦系数	0.05~0.1(未抛光)	0.1(已抛光)	0.05~1
表面粗糙度(RMS)	几十 nm	粗糙	
电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	具有半导体特性,与掺杂杂质金刚石相近	大于 $10^{12}$	$10^{14} \sim 10^{15}$
带隙(eV)	4.2	5.2	5.45
化学稳定性	极好	极好	极好
杨氏模量(GPa)	864	1040	>1000
剪切模量(GPa)	384	354~535	

但是,由于纳米金刚石膜制备方法的多样性和结构表征的复杂性,迄今为止在不少问题上仍然存在争议。比如,在微米金刚石膜表征中用得最为普遍的拉曼(Raman)谱在纳米金刚石膜的表征中就已受到质疑。由于制备方法不同,甚至会导致金刚石膜的生长机制发生根本性的变化,以致对纳米金刚石的定义也会产生争议。

Gruen 等提出了鉴别纳米金刚石膜的四项准则<sup>[11]</sup>:

- (1) 膜的晶粒度在几个到几百个纳米之间:3~15nm,纳米晶粒;15~75nm,超细晶粒;75~375nm,细晶粒。
- (2) 膜的厚度至少在  $3\mu\text{m}$  以上。
- (3) 非金刚石成分要小于 5%。
- (4) 晶粒随机取向使晶粒之间以最大限度的  $\pi$  键结合。

CVD 金刚石生长的起始阶段是在基底上形成金刚石核, 金刚石核的尺寸通常为几十纳米到几百纳米, 然后金刚石核长大形成连续膜, 进入膜的生长阶段。CVD 金刚石是柱状生长模式, 而且在生长过程中有一个优先机制, 即晶粒越大越容易优先生长( *survival of the largest* ), 所以存在随着金刚石膜厚度的增加, 金刚石晶粒的尺寸越来越大的现象, 厚度为毫米的金刚石膜, 晶粒尺寸在  $100\mu\text{m}$  以上。故必须将处于成核阶段的 CVD 金刚石膜与纳米晶金刚石膜区分开来, 只有膜的厚度大于  $3\mu\text{m}$ , 晶粒尺寸仍保持在  $100\text{nm}$  以下时, 才能认为是纳米晶金刚石膜。

而吕反修则认为<sup>[12]</sup>, 在 Gruen 等提出的四条判据中, 真正重要的是第一和第三条, 即必须显示纳米尺度的晶粒, 同时薄膜应该是晶态金刚石的性质, 无需过分强调膜的厚度和  $\text{sp}^3$  成分的绝对含量。

## 第二节 纳米金刚石薄膜的制备技术

纳米金刚石膜的制备技术可以分为制备设备与制备工艺两个方面。常规微米金刚石薄膜的沉积设备有很多种, 包括微波等离子 CVD ( MPCVD )、热丝 CVD ( HFCVD )、直流电弧等离子喷射 ( Plasma Jet ) 等等, 这些设备也同样应用于纳米金刚石薄膜的制备, 只是纳米金刚石膜的制备工艺与常规金刚石薄膜不同, 获得纳米金刚石薄膜需要两个关键条件<sup>[13]</sup>: 一是非常高的形核密度; 二是非常高的二次形核率, 以抑制晶核的长大。

### 一、纳米金刚石膜的制备设备

从 80 年代起, 科研工作者在金刚石薄膜制备方面进行了大量的多方面的探索与研究, 经过近二十年的研究, CVD 金刚石膜的生长设备和工艺已逐步走向成熟, 并产生了各种先进的制备方法, 到

目前已有二十多种<sup>[14]</sup>,其中常见的有:热丝 CVD、微波 PCVD、直流等离子体喷射 CVD、直流热阴极 PCVD 等。

### (一) 热丝 CVD 法和 EA - CVD 法

热丝 CVD 法<sup>[15~19]</sup>是目前制备金刚石膜的一种常用方法,也是用于沉积金刚石膜最早的方法。热丝法最早起源于 1982 年 Matsu-moto 等人的实验<sup>[20]</sup>,典型的热丝 CVD 装置如图 1.2-1 所示。热丝 CVD 法的基本原理是将含碳气体(如甲烷)和氢气在热丝产生的高温(2000℃ 以上)作用下分解离化后产生含碳基团和原子氢等,它们的相互作用促使构成金刚石的 sp<sup>3</sup> 杂化 C-C 键的形成,从而在基体表面沉积获得金刚石膜。通常热丝采用钨、钽等碳化之后具有高熔点的金属,衬底多采用 Si 或 Mo 等材料,衬底温度一般保持在 800 ~ 1100℃ 之间,CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 则一般保持在 2% 以下,工作气压约为 10<sup>3</sup>Pa 左右。

热丝 CVD 具有设备价廉、操作简单的优点,且通过增加灯丝数目可以扩大生长面积。但生长速率较低,一般小于 10 μm/h,并且热丝表面易积碳,生长过程中易共生石墨,大面积生长时薄膜均匀性欠佳等产生一系列问题。针对这些问题,人们也提出了一些改进措施,比如在热丝与衬底之间施加直流偏压,在偏压的作用下,热丝向衬底发射大量电子,电子对气体的轰击促进了气体的活化、分解和电离,并在热丝与衬底之间产生辉光放电等离子体,可以显著提高金刚石膜的成核率、生长速率和膜的质量,并且膜表面均匀性也较好。这种方法称为电子辅助热丝 CVD (EA - CVD) 法<sup>[21]</sup>。

采用热丝 CVD 方法沉积纳米金刚石膜,采用甲烷/氢气作为气源时,通常需调整反应室的气压,一般需要采用比沉积常规金刚石膜低的反应室气压。在衬底上加偏压的电子辅助热丝 CVD (EA - CVD) 法可在抛光的衬底表面直接沉积纳米金刚石膜,如在硅片上

制备出质量良好、结构致密的纳米金刚石膜<sup>[22]</sup>。此外,北京大学张宇锋等在 HFCVD 装置中引入 Ar, 在硅和硬质合金衬底上都制备出了纳米金刚石膜<sup>[23]</sup>。

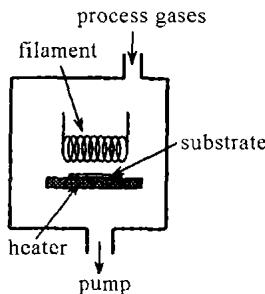


图 1.2-1 热丝 CVD 装置示意图

## (二)微波等离子体 CVD 法

微波等离子体 CVD 法 (MPCVD)<sup>[24]</sup> 是目前较为流行的等离子 CVD 方法,典型装置见图 1.2-2。将微波发生器产生的微波用波导管经隔离器进入反应器<sup>[25]</sup>,并通入 CH<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub> 的混合物,在微波的激励下,在反应室内产生辉光放电,使反应气体的分子离化,从而产生 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 等离子体,在衬底上沉积得到金刚石膜。由于整个制备过程中,等离子体中的电子密度高,产生的原子氢浓度大,产生的离子的最大动能低,而且能够在较大的压力下产生稳定的等离子体,因而在制备高质量金刚石膜方面显示出极大的优势。 MPCVD 法具有沉积温度低、放电区集中而不扩散、不存在气体污染和电极污染、工作稳定、易于精确控制、沉积速度快、有利于核的形成等优点<sup>[26]</sup>。但这种方法也有很大的缺点,就是设备本身造价昂贵,沉积面积很难扩大。