

HFCVD 法高速生长金刚石的研究进展

刘 伟, 满卫东, 曹 阳

(武汉工程大学 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

摘要: CVD 金刚石有着接近甚至是超过天然金刚石的一些优异性能, 如高机械强度、高热传导率、低摩擦系数等, 使得对 CVD 金刚石的研究吸引着众多研究者的不懈追求。文章就热丝 CVD 法 (HFCVD), 阐述了近几年来为了提高金刚石生长速率对传统法做出的改进以及其相应的改进后的效果, 解释了这些改进对推进 CVD 金刚石工业化的意义并就这一方面在未来的发展作出展望。

关键词: 热丝 CVD; 金刚石; 生长速率

中图分类号: TB383; O484

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2016)02-0070-06

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2016.02.002

RESEARCH PROGRESS IN THE GROWTH OF DIAMOND WITH HIGH RATE BY HFCVD

LIU Wei, MAN Wei-dong, CAO Yang

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: CVD diamond has some excellent properties, which approach or even exceed the nature diamond, such as the high mechanical strength, high thermal conductivity, low friction coefficient and so on. Such performances make the study of CVD diamond attracted so many researchers' persistent pursuit. This article is based on the hot filament chemical vapor deposition, elaborated some improvements in traditional HFCVD and their corresponding results in recent years, explained the meaning of these improvements to promote the industrialization of CVD diamond and made a expectation for the development in the future on this side.

Keywords: HFCVD; diamond; growth rate

0 引言

金刚石独特的晶体结构使得其展现出相较于其他材料优异的性能, 这包括已知材料中最高硬度、最高的热传导率、最低的摩擦系数及从远红外到深紫外的高透过性、宽禁带等^[1]。科学技术日益发达的现代社会, 各个领域对材料的性能提出了更高的要求, 而金刚石因其所具备的性能能极大程度的迎合这些需求。但自然界中金刚石的含量太少导致价格昂贵, 从而阻碍了金刚石推往各个领域的广泛应用。于是有了对人造金刚石的研究。

上世纪 50 年代, 美国的通气公司在高温高压下用石墨首次合成了人造金刚石, 随后前苏联 Spitsyn 等在非金刚石衬底上用化学运输法首次合

成金刚石晶体^[2], 直到 80 年代, 日本无机非材料所用 HFCVD 和 MPCVD 异质外延得到了金刚石膜^[3], 到 20 世纪 90 年代, 化学气相沉积 (CVD) 技术已有初步生产化。进入到 21 世纪, 发展出了各种 CVD 生长金刚石技术, 例如热丝 CVD^[4]、微波 CVD^[5]、燃烧火焰法^[6]、等离子体喷射等^[7]。CVD 金刚石在各领域已有所应用^[8-11]。

高压高温合成的金刚石是粉末状, 要制成块状需添加粘结剂, 而这无疑会牺牲金刚石的诸多优异性能, 如机械强度。这正是研究者为何如此热衷于 CVD 金刚石研究的原因。纵使 CVD 金刚石的研究与应用至今已初具规模, 但离成熟的工业化还有很长的时间, 这其中限制其工业化的原因有很多, 如

收稿日期: 2015-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (No.11175137)

作者简介: 刘伟 (1983-), 男, 湖北仙桃人, 硕士研究生, 研究主向: CVD 金刚石及其应用。E-mail: 1005003484@qq.com。

生产成本、生产技术、生产设备等。热丝 CVD 具有装置简单、操作方便、成本较低等特点,但由于灯丝污染和较低的生长速率限制了其应用^[12]。而微波法虽生长所得金刚石质量是所有 CVD 生长金刚石技术中最高的,但受生长面积和生长成本的限制^[13],火焰法与等离子体喷射技术虽沉积速率快,一般达几十上百微米每小时,但薄膜污染较大,沉积质量较差。而热丝 CVD 兼顾生长速率与膜层质量且易于批量生产。另外热丝 CVD 还可以生长纳米金刚石和石墨烯,这是火焰法和等离子体喷射技术所不具备的^[14]。文章就热丝 CVD 技术,综合总结近几年来研究者们为提高生长金刚石速率所作出的改进和相应的效果,高速生长金刚石无疑与提高金刚石生产效率和降低生产成本密切相关,为推进 CVD 金刚石产业化和后来的研究者们提供了更多的思路。

1 传统热丝 CVD 法生长金刚石

传统热丝法是将含有碳源的有机气体与饱和的氢气混合,在两端接在电极上热丝的加热作用下被裂解和激发,形成大量碳氢活性粒子和原子氢,继而在衬底表面沉积成膜^[15]。热丝一般用钨丝、钼丝、铼丝,但钨丝碳化后其碳化物的共晶点低于钼丝碳化后的共晶点,故钨丝的使用温度要低于钼丝的,铼丝价格较昂贵,故常用的为钼丝,使用钼丝时丝温可达 2 600 °C 左右^[16]。传统 HFCVD 法的装置示意图,如图 1 所示,反应过程中,碳氢活性基团在原子氢的作用下在衬底表面形核并生长,这其中原子氢扮演相当重要的角色,首先是原子氢在金刚石的生长过程中会同时刻蚀所生成的石墨和金刚石,只是由于原子氢刻蚀石墨的速率远远大于刻蚀金刚石的速率,其次原子氢活性高,可促进有机碳源离解,最后原子氢的存在是金刚石形核的必要条件,在维持表面 sp^3 悬挂键的同时带走碳氢基团中的氢,使得碳碳键相连而实现形核。使用传统热丝法生长金刚石的速率一般为 $0.1 \sim 2 \mu\text{m/h}$ ^[17],这一速率远满足不了现在工业生产的需求。也有传统 HFCVD 做出改进的,例如 sp^3 公司产的热丝 CVD 装置,加大了腔体体积与衬底面积,同时可在多个衬底上进行沉积。图 2 为其装置实物图。相比于早期热丝 CVD 设备自动化程度更高,操作更简单,设备运行更稳定。其生长速率为 $0.5 \sim 1 \mu\text{m/h}$,但同时可放入 65 ~ 100 个圆化工具进行金刚石沉积且沉积区域内皆能保证均匀生长。

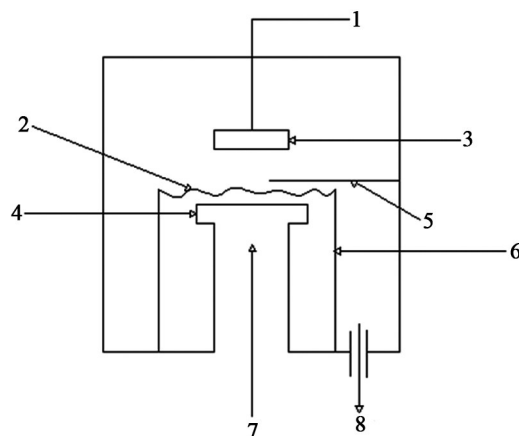


图1 HFCVD装置示意图

1.进气管;2.热丝;3.分气盘;4.基片台;5.热电偶;6.电极;7.冷却水;8.机械泵

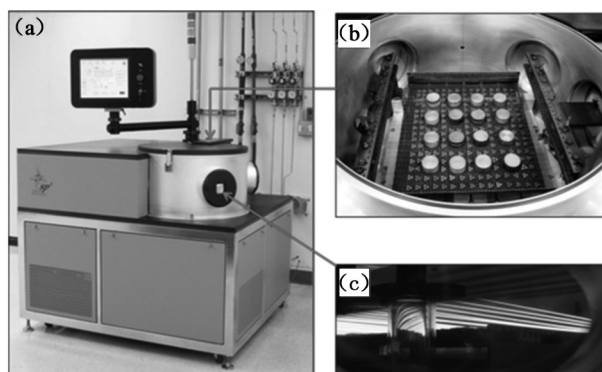


图2 sp^3 公司生长的热丝CVD装置图

(a)装置外观实物;(b)腔体内部构造;(c)热丝沉积的过程

2 主要几种改进方法

2.1 包钨钼

陈振环^[18]提出将热丝换作包钨钼丝并进行了系统的研究,该方法是将传统热丝里常用的钼丝换为包钨钼丝,钨的熔点比钼的熔点要高,然而高温时钨的饱和蒸气压比钼的要高出一个数量级,也就是说高温时钨更易挥发,这一点将会极大的影响生长所得金刚石的质量。为了综合钨丝与钼丝的利弊,对包钨钼的设计就产生了。包钨钼丝的具体做法是将直径为 $\Phi 0.5 \text{ mm}$ 的三根钼丝绞在一起,然后把一根与钼丝等长的直径为 $\Phi 0.2 \text{ mm}$ 的钨丝缠到三根钼丝的沟槽中,图 3 展示了包钨钼丝的截面图,将包钨钼丝固定在电极间,加电流碳化,在丝升温过程中,钨开始熔化并覆盖到钼丝上,随后把电流降到正常值。在热丝中使用包钨钼丝,极大的改善了灯丝的使用寿命,单一的钼丝使用寿命约 100 h,包钨钼丝的使用寿命大致为 300 h,且在使用包钨钼

丝后,生长金刚石的速率可达到 $22 \mu\text{m/h}$ 。图4给出了包钨钼截面SEM图,可以看到钨很好的包覆在钼丝表面^[19]。包钨钼大幅提高金刚石生长速率与其能达到的热气温度密切相关,更高的热丝承受温度给离解混合气体尤其是氢气提供了更高的能量,继而沉积所需活性粒子浓度更高。

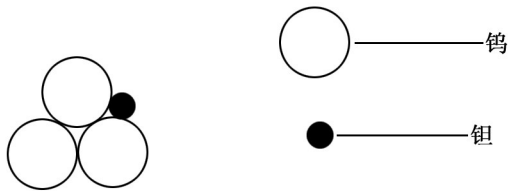
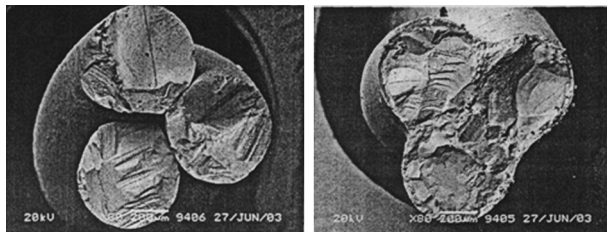


图3 包钨钼截面示意图



(a) 包钨前

(b) 包钨后

图4 包钨钼截面SEM图

2.2 偏压

在传统热丝法中加偏压是另一种比较常见的改进方法,且对提高金刚石形核密度效果比较显著,关于这方面的工作国内也有许多研究者在做,偏压法就是分别在热丝与衬底上加一个电极从而在热丝与衬底间形成一个电场,偏压法根据热丝与衬底的电极转换又可分为正偏压和负偏压,当衬底接低电位,热丝接高电位时称作负偏压法,反之则为正偏压法。负偏压法提高金刚石生长速率的原理是在形核阶段热丝将有机碳源与氢气解离后,产生的活性离子在热丝与衬底间的电场作用下,加速向下轰击基片表面,产生溅射、附着、扩散一系列运动,从而在基片表面形成很多微小的凹槽、缺陷等,这能大幅提高金刚石的形核密度,在孙心媛等^[20]的研究报道中,在传统热丝CVD基础上采用负偏压,可达到 10^9 cm^{-2} 的形核密度,但是无论是正负偏压,对金刚石的生长速率都没有明显提升的效果,这是因为负偏压下高等离子轰击表面生长的金刚石,破坏其结构甚至使之石墨化,正偏压下生长阶段的偏压会使基片表面汇聚大量电子,这将抑制活性粒子中的正离子的沉积,这就是为何一般生长过程中不加偏压的原因。Chattopadhyay等^[21]考察了直流负偏

压对生长金刚石的形貌和附着力的影响,其装置示意图与常用的偏压装置类似,如图5所示。直流负偏压由于提高了金刚石的形核密度和极大改善了成膜均匀性,最终得到机械性能很好的涂层。

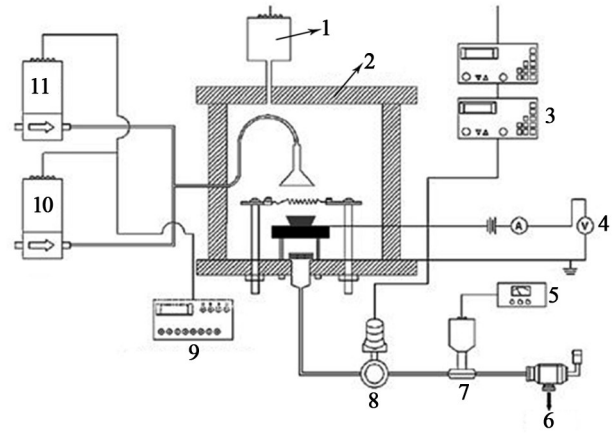


图5 热丝CVD直流负偏压装置示意图

1. 绝对压力传感器;2. 绝对压力面板;3. 节流阀控制器;4. 偏压安排;5. 皮拉尼规显示计;6. 机械泵;7. 皮拉尼规;8. 节流阀;9. 质量流量控制面版;10. 甲烷;11. 氢气

张志勇等^[22]为了充分利用偏压的特性,在前人的基础上,对传统HFCVD施加了1个含有一定直流偏压的射频电场(DC+RF)制备金刚石薄膜,该法的原理是利用射频场的特性,在生长过程中施加射频偏压后,射频的1个周期内一定时间是电子轰击衬底表面,这能有效中和样品表面的正离子,从而消除了正离子在衬底表面聚集的作用,另外射频偏压可利用离子轰击生长在衬底上的非金刚石相,且电场作用下,衬底表面金刚石生长为呈现高取向生长,提高成膜质量。使用该法得到的金刚石形核密度达 10^{10} cm^{-2} 以上,生长速率在 $5 \mu\text{m/h}$ 以上。

2.3 等离子体辅助

该方法同样是基于偏压改进的另一种方法,出发点是让通入腔体内的有机碳源和氢气更充分的离解,使得活性粒子浓度更高、气体利用率更高、沉积速率加大。其原理是在进气盘和热丝之间加1个网格栅极与热丝构成1个电场,气体流经该区域形成等离子体,并在热丝的作用下进一步裂解,再由偏压作用这些活性粒子高效率的沉积在衬底表面,从而达到提高生长效率的目的。

程小华^[23]自行设计了一个直流等离子体辅助偏压装置,如图6所示,在该系统中气体流经紫铜管在直流的作用下离解并被若干小孔均匀的喷射出来,再被热丝进一步离解,这样使得活性粒子浓度和寿

命都得到提升,最终在衬底表面沉积。其中,衬底与紫铜管之间接了1个射频电源,热丝与衬底间接了1个直流偏压,最终得到的结果是相较于不加直流等离子体辅助的90 nm/h的生长速率,加直流等离子体辅助的生长速率为210 nm/h,大幅提升了金刚石的生长速率。Ižák 等^[24]考察了双偏压(等离子体辅助偏压)法对增强形核的影响,图7为实验设备,与常见的等离子体辅助热丝CVD设备类似,在实验中,得出偏压为-170 V,形核时间为60 min时,形核率达到最高,为 10^8 cm^{-2} ,且明显增加了金刚石的生长速率。

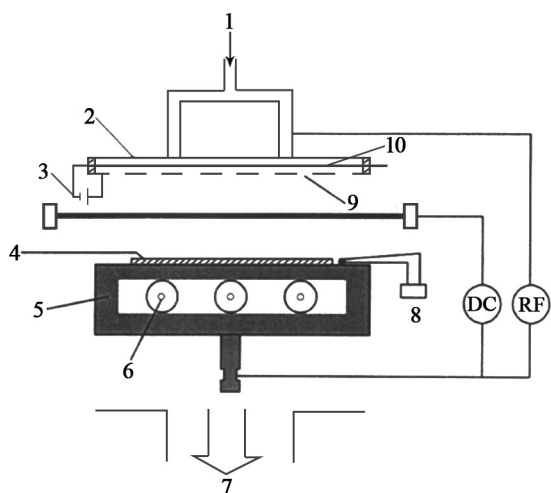


图6 等离子体辅助热丝CVD系统

1. 进气;2. 紫铜管;3. 直流电源;4. 衬底;5. 石墨衬底座;6. 衬底加热的碘钨灯管;7. 抽气;8. 热电偶;9. 喷气孔;10. 钨丝

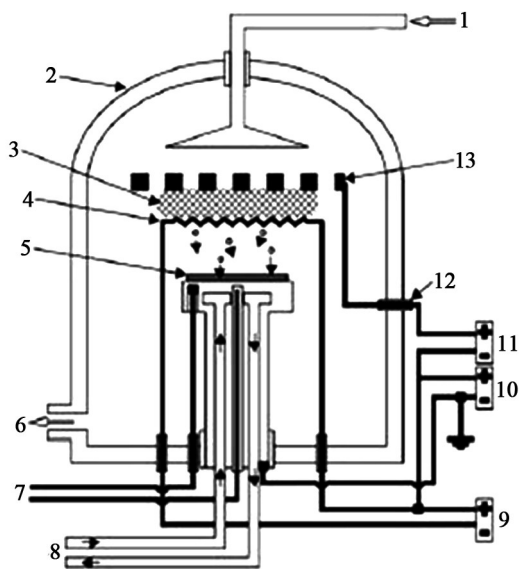


图7 双偏压增强热丝CVD装置示意图

1. 进气管;2. 真空腔;3. 等离子体;4. 热丝;5. 基体;6. 排气口;7. 热电偶;8. 冷却水;9. 热丝电源;10. 偏压电源;11. 等离子体电源;12. 绝缘体;13. 栅极;

2.4 改变碳源

化学气相沉积金刚石使用最早的碳源为甲烷,也是目前使用最多的一种碳源,从理论上讲多数含碳有机气体均可作为化学气相沉积金刚石的前驱气体。另外,早期常用的生长气体多为一种有机碳源加上氢气的混合气体,正因如此,研究者对于不同碳源、添加其他气体对于生长金刚石的影响探索从未停歇。

Wang 等^[25]研究了不同的碳源对于热丝CVD金刚石的形核和生长的比较,主要研究了不同碳源对于生长金刚石的形核密度、形核尺寸以及生长速率的影响,使用的碳源分别为甲烷、丙酮、甲醇、乙醇,最终得出的结论是在相同形核条件下,丙酮和乙醇能提供更高的形核密度或形核尺寸,可能是含氧碳源促进二次形核,在相同的生长条件下,使用甲烷作碳源生长金刚石的生长速率为 $0.52 \mu\text{m/h}$,甲醇的为 $0.64 \mu\text{m/h}$,丙酮的为 $1.15 \mu\text{m/h}$,乙醇的为 $1.13 \mu\text{m/h}$,且甲烷生长的金刚石质量最高,当所需求的金刚石为高形核密度、高形核尺寸、高生长速率且薄膜质量相对较高时,选丙酮作碳源最为合适。

2.5 其他方法

Baik 等^[26]的发明专利中,提出了一种在热丝与衬底间加上一个石墨结构高速生长金刚石的方法,原理是热丝裂解氢气产生的原子氢,刻蚀石墨结构增加了碳在等离子体中的过饱和度,从而实现高速生长金刚石。图8为反应示意图,采用该方法所得的结果是当反应总气流量为 5 L/min 时,金刚石生长速率为 $7 \mu\text{m/h}$ 。Ikegaya 等^[27]在热丝CVD中,在热丝与衬底之间的空间区域加入1个网格电极,分别形成热丝—网格、网格—衬底直流等离子体区域,碳源采用 CH_3CN ,得到金刚石生长速率为 $12.5 \mu\text{m/h}$ 。

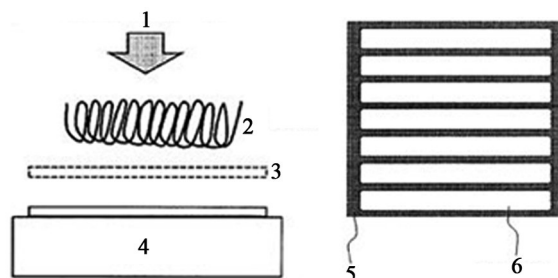


图8 加入石墨结构后热丝CVD示意图

1. 甲烷-氢气混合气体;2. 热丝;3. 5. 石墨结构;4. 冷却块;6. 空出部分;

3 结论与展望

文章立足热丝 CVD 高速沉积金刚石,总结了近几年来为了提高金刚石生长速率和改善薄层质量所作出的各种改进方法,表 1 给出了各种改进方法及其对应效果,包括将灯丝换做钨钼丝,使得金刚石生长速率达 $22 \mu\text{m/h}$,灯丝的制作难易与薄膜的质量有待考察。偏压是目前用的最多的改进方法,尽管单一的偏压对金刚石生长速率没有明显的提高,但对形核密度却有着显著的提升,可达 10^9 cm^{-2} ,另外,将偏压与射频电场结合起来,既增加了形核密度也提高生长速率到 $5 \mu\text{m/h}$,而在热丝 CVD 中引进等离子体也是一种高效沉积金刚石的可取之法,从一定程度上提高了生长速率。最后介绍了改进碳源对生长速率的影响,同等条件下,使用甲烷生长得到的金刚石质量是最好的,若要生长速率高且质量较好,可以考虑用丙酮做碳源。

表 1 改进方法及效果

改进方法	效果
灯丝使用钨钼	金刚石生长速率达 $22 \mu\text{m/h}$
热丝与衬底间加正、负偏压	生长速率无明显提升,形核密度高达 10^9 cm^{-2}
偏压+射频电场	生长速率约 $5 \mu\text{m/h}$
等离子体辅助+偏压	$1 \mu\text{m/h}$
改变碳源种类(重点考察甲烷、甲醇、丙烷、丙酮)	甲烷作碳源金刚石质量最高,丙酮作碳源可实现保质的同时,生长速率较高
加入石墨结构	生长速率为 7 m/h

每种改进方法各有优缺点,也确实是相较于传统热丝 CVD 提高了金刚石的生长速率,但要说明的是,在追求高速生长金刚石的同时应还要保证沉积质量与生长面积。文章调研的数据都是基于薄膜质量较好的条件下,侧重于生长速率,未提及生长面积,这同时也说明现今 CVD 金刚石生长离成熟的产业化(高速大面积高质量)还有一定的距离。通过总结目前常用的方法给这方面的研究工作者一些指导,继而开发出更多新的改进方法,通过组合上述改进方法得到在保证金刚石质量较好的基础上提高金刚石的生长速率,最终将热丝 CVD 法高速生长金刚石在各重点领域的应用推向新的高度。

参考文献:

[1] 满卫东,王传新. 金刚石薄膜的性质,制备及应用[J]. 新型炭材料,2002,17(1): 62-70.

- [2] 吴雷. WC-Co 基体金刚石薄膜涂层刀具的制备及切削试验研究[D]. 郑州:河南理工大学,2011.
- [3] Kamo M, Sato Y, Matsumoto S, et al. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma[J]. Journal of Crystal Growth, 1983, 62(3): 642-644.
- [4] 刘海涛,向道辉,杨广斌,等. 热丝 CVD 金刚石涂层硬质合金衬底两步法预处理的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2013(6): 25-28.
- [5] 唐伟忠,于盛旺,范朋伟,等. 高品质金刚石厚膜的微波等离子体 CVD 沉积技术[C]//中国真空学会 2012 学术年会论文集摘要集,2012.
- [6] 张宏志,姚英学,陈朔冬. 乙炔 2 氧气火焰沉积高质量致密金刚石厚膜[J]. 新技术新工艺,2000(4): 40-41.
- [7] 相炳坤,左敦稳,李多生,等. 直流电弧等离子体喷射法高速制备高质量纳米金刚石膜研究[J]. 超硬材料工程,2008 20(5): 1-4.
- [8] Chen N, Shen B, Yang G, et al. Tribological and cutting behavior of silicon nitride tools coated with monolayer-and multilayer-microcrystalline HFCVD diamond films[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 850-859.
- [9] Wang X C, Shen B, Sun F H. CVD diamond films as wear-resistant coatings for relief valve components in the coal liquefaction equipment[C]//Solid State Phenomena, 2011: 219-225.
- [10] 熊礼威,汪建华,满卫东,等. 化学气相沉积光学级金刚石薄膜的研究进展[J]. 激光与光电子学进展,2006,43(7): 22-26.
- [11] Markhan M L, Donson J M, Scarsbrook G A, et al. CVD diamond for spintronics [J]. Diamond and Related Materials, 2011, 20(2): 134-139.
- [12] Salgueiredo E, Amaral M, Neto M A, et al. HFCVD diamond deposition parameters optimized by a Taguchi Matrix[J]. Vacuum, 2011, 85(6): 701-704.
- [13] 阳硕,满卫东,赵彦君,等. MPCVD 法合成单晶金刚石的研究及应用进展[J]. 真空与低温,2015,21(3): 131-138.
- [14] 肖雄,满卫东,何莲,等. 纳米金刚石的制备及研究进展[J]. 真空与低温,2015,21(2): 004.
- [15] Gracio J J, Fan Q H, Madaleno J C. Diamond growth by chemical vapour deposition [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(37): 37-40.
- [16] 潘园园,沈鸿烈,张磊,等. 灯丝温度对热丝 CVD 法制备 p 型氢化纳米晶硅薄膜微结构与光电性能的影响[J]. 人工晶体学报,2012,41(2): 284-289.

(下转第 80 页)

压转换结构,配合单个超高电阻,同时搭配滤波模块、调零模块、保护模块等电路,可以大幅度降低主要的噪声干扰,实现对于微小离子流的检测放大。通过对商品电离真空计的实验测试,可以实现极高真空 10^{-9} Pa 下对输出离子流的准确检测,检测性能优于国内真空计的控制单元,为实现极高真空测量设备国产化提供了参考。

参考文献:

- [1] 李得天,陈旭,于红燕,等.中国真空计量发展概述[J].真空与低温,2004,10(1):6-14.
- [2] 李得天,成永军,冯焱,等.电离规的新进展[J].上海计量测试,2012(1):2-4.
- [3] 达道安.真空设计手册[M].国防工业出版社,1991:484.
- [4] 朱武,金波,陈秋敏.电离规离子流可编程增益放大器的设计[J].真空,2014,51(1):1-4.
- [5] 远坂俊昭.测量电子电路设计-模拟篇[M].彭军译.北京:科学出版社,2006:40-41.
- [6] 康华光.电子技术基础模拟部分[M].第四版.北京:高等教育出版社,2011:259-267.
- [7] 杨京,张涤新,王骥,等.磁选态铯束管信号微电流放大器的设计与仿真[J].真空与低温,2011,17(1):37-40.
- [8] 刘鹏民,莫德举.T型反馈电阻网络在微弱信号放大电路中的应用[J].电测与仪表,1999(12):31-32.
- [9] 陈济,杜述松,吕建工,等.微电流放大与电阻性T型反馈网络[C]//中国空间科学学会空间探测专业委员会第二十一次学术会议论文集,2008.
- [10] Keithly. Low Level Measurements Handbook[M].7th Edition: 2015:2-18.
- [11] 刘小群.基于Multisim的四阶有源低通滤波器的设计与仿真[J].新技术新工艺,2011(6):34-36.
- [17] Sun X, Zhou L, Li Y, et al. Study on Growth Rate of Diamond Deposited by Radio Frequency Assisted HFCVD Method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(2): 460.
- [18] 陈振环.热丝 CVD 大面积金刚石厚膜的制备研究[D].长沙:湖南大学,2011.
- [19] 孙心瑗,周灵平.热丝 CVD 法沉积金刚石薄膜用灯丝研究现状及改进[J].磨料磨具通讯,2006,15(6):26-32.
- [20] 孙心瑗,周灵平,李绍禄,等.辅助方法对热丝 CVD 金刚石生长速率的影响[J].人工晶体学报,2003,32(4):393-397.
- [21] Chattopadhyay A, Sarangi S K, Chattopadhyay A K. Effect of negative dc substrate bias on morphology and adhesion of diamond coating synthesised on carbide turning tools by modified HFCVD method[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 1661-1671.
- [22] 张志勇,王雪文,赵武,等.辅助偏压等离子体热丝 CVD 方法制备金刚石薄膜的研究[J].人工晶体学报,2009,29(5):145-149.
- [23] 程小华.金刚石薄膜的高速生长工艺研究[D].西安:西北大学,2005.
- [24] Ižák T, Marton M, Varga M, et al. Bias enhanced nucleation of diamond thin films in a modified HFCVD reactor[J]. Vacuum, 2009, 84(1): 49-52.
- [25] Wang X, Zhao T, Sun F, et al. Comparisons of HFCVD diamond nucleation and growth using different carbon sources [J]. Diamond and Related Materials, 2015, 54: 26-33.
- [26] Baik Y J, Park J K, Lee W S. method and apparatus for rapid growth of diamond film, United States, 20140004032[P]. 2014-01-2.
- [27] Ikegaya Y, Suda Y, Shimizu O, et al. Method and apparatus for synthesizing diamond, European, EP0254312[P]. 1990-11-07.

(上接第74页)