

学校代号：10532

学 号：S07131058

密 级：

湖南大学硕士学位论文

基于工业应用的 CVD 金刚石薄膜制备工艺及性能研究

学位申请人姓名：陈峰武

导师姓名及职称：周灵平教授

培 养 单 位：材料科学与工程学院

专 业 名 称：材料物理

论文提交日期：2010 年 4 月 20 日

论文答辩日期：2010 年 6 月 29 日

答辩委员会主席：彭平教授

Research on the Preparation Process and Performance
of the CVD Diamond Thin Films for Industry Application

by

CHEN Fengwu

B.E (Hunan University)

A thesis submitted in partial satisfaction of the

Requirements for the degree of

Master of Science

in

Materials physics

in the

Graduate School

of

Hunan University

Supervisor

Professor Zhou Lingping

April, 2010

摘 要

CVD金刚石薄膜具有优异的物理和化学性质，在力学、声学、热学以及电子学等领域具有广泛的应用前景。本文采用自行设计的大功率热丝CVD系统在单晶硅片和硬质合金衬底上制备了金刚石薄膜，并对金刚石薄膜的均匀性、表面粗糙度、粘结性能以及导热性能进行了系统的分析和研究。

通过采用衬底旋转和灯丝非等距布置等措施，解决了大面积金刚石薄膜制备中衬底变形的难题，并在直径3英寸、厚度0.4mm单晶硅衬底上成功制备出了均匀的金金刚石薄膜。衬底旋转能够细化晶粒，提高膜层的均匀性，但同时降低了薄膜的生长速率。衬底温度场的有限元模拟表明采用灯丝非等距布置能够显著地提高衬底温度场的均匀性，扩大了衬底温度场的等温区间。

沉积气压是控制金刚石薄膜晶粒尺寸和表面粗糙度的重要工艺手段，随着沉积气压降低，金刚石薄膜二次形核率提高，晶粒尺寸变小，表面粗糙度降低。在极低的沉积气压下（0.5kPa）制备出了晶粒度为30nm、表面粗糙度为25nm的纳米金刚石薄膜。

金刚石薄膜衬底预处理工艺和沉积工艺均对其粘结强度有重要影响。组合预处理法能够有效提高金刚石薄膜的形核密度和粘结强度。通过对沉积工艺的研究发现，过高或过低的沉积气压以及碳源浓度都对金刚石薄膜涂层刀具粘结性能产生不利的影 响，制备高粘结强度金刚石薄膜涂层刀具比较合适的沉积气压和碳源浓度分别为 4kPa 和 4%。

采用光热偏转法对金刚石薄膜/衬底复合体的导热性能进行测试分析表明，金刚石薄膜质量越好，（220）择优取向度越高，晶粒尺寸越大，膜厚越厚，其热导率就越高。

关键词：CVD 金刚石薄膜；大面积；均匀性；表面粗糙度；粘结强度；热导率

Abstract

Chemical vapor deposition diamond thin films have a wide range of applications in mechanics, acoustics, thermal and electronics fields for its remarkable physical and chemical properties. The preparation of diamond thin films on the silicon wafer and cemented carbide substrate by means of adopting self-designed high-power HFCVD system in this paper. Moreover, the uniformity, surface roughness, adhesion properties and thermal properties of diamond thin films have been system analyzed and investigated.

The deformation problem of substrates during HFCVD diamond films deposition has been dealt with and deposition of uniform, large area thin diamond films has been realized on 3 inch diameter, 0.4mm thickness silicon wafers through the adoption of the substrate rotation and filaments ununiformity arrange. It is shown that substrate rotation can minue gain, improve the uniformity of the film, but slow down the growth rate at the same time. The finite element analysis of substrate temperature field indicate that the uniformity and the isothermal area of substrate temperature field remarkable improved and enlarged by adopting filament ununiformity arrange.

Deposition pressure is a important process method to control grain size and surface roughness of diamond films. The results indicated that the re-nucleation rate of CVD willl increase, grain size smaller, surface roughness reduce, with the reduction of deposition pressure. Nano-diamond film with 20nm grain size and the 25nm surface roughness has been prepared by ultra low deposition pressure.

Pretreatment process and deposition process have a significant impact on the adhesion strength of diamond films on cemented carbide substrate. The results show that the combination pretreatment method can enhance the nucleation density and adhesive strength of diamond films. Too high or too low deposition pressure and the acetone concentration have a negative impact on the bonding properties of diamond film coated tools, so the much more appropriate for the deposition pressure and carbon concentrations were 4kPa and 4%.

The thermal conductivity of diamond thin film/composite substrate were tested by photothermal deflection technique. The results show that the better the quality of diamond thin films, the higher degree of (220) preferred orientation, the larger size of grain, the more thicker of film thickness, and the much more higher of the thermal

conductivity.

Key Words: CVD diamond thin films; large area; uniformity; surface roughness;
adhesive strength; thermal conductivity

目 录

学位论文原创性声明	I
学位论文版权使用授权书	I
摘 要	II
Abstract	III
第 1 章 绪 论	1
1.1 CVD 金刚石薄膜的晶体结构、性质及应用	1
1.1.1 CVD 金刚石薄膜的晶体结构	1
1.1.2 CVD 金刚石薄膜的性质	2
1.1.3 CVD 金刚石薄膜的应用	3
1.2 CVD 金刚石薄膜的沉积原理	4
1.3 CVD 金刚石薄膜的研究进展	5
1.3.1 大面积均匀金刚石薄膜的研究进展	5
1.3.2 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的研究进展	6
1.3.3 热管理材料用 CVD 金刚石薄膜的研究进展	8
1.4 研究背景和内容	9
第 2 章 CVD 金刚石薄膜的制备及分析测试方法	11
2.1 薄膜制备装置	11
2.2 薄膜样品的制备	11
2.2.1 衬底材料的选择及预处理过程	11
2.2.2 薄膜制备工艺流程	12
2.3 CVD 金刚石薄膜的表征	12
2.3.1 光学显微镜	12
2.3.2 X 射线衍射 (XRD)	12
2.3.3 扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS)	13
2.3.4 Raman 光谱	14
2.4 CVD 金刚石薄膜的性能测试	14
2.4.1 平面度测试	14
2.4.2 电阻率测试	14
2.4.3 粘结强度测试	15
2.4.4 热扩散测试	15
第 3 章 大面积 CVD 金刚石薄膜的制备工艺	17

及均匀性研究	17
3.1 引言	17
3.2 CVD 金刚石薄膜大面积制备常见问题分析	17
3.2.1 衬底变形	17
3.2.2 边缘效应	18
3.2.3 阴影效应	19
3.3 大面积 CVD 金刚石薄膜的制备技术	19
3.3.1 工艺设备改造	19
3.3.2 沉积工艺改进	21
3.3.3 大面积金刚石薄膜的制备	21
3.4 衬底旋转对金刚石薄膜生长的影响	22
3.4.1 衬底旋转对金刚石薄膜晶粒度的影响	22
3.4.2 衬底旋转对金刚石薄膜膜厚的影响	22
3.4.3 衬底旋转对金刚石薄膜生长机制的影响	24
3.5 灯丝非等距布置对衬底温度场均匀性的影响	24
3.5.1 HFCVD 系统热分析	25
3.5.2 有限元分析模型	25
3.5.3 模拟结果	26
3.5.4 衬底温度场均匀性影响衬底变形的原因分析	27
3.6 大面积 CVD 金刚石薄膜的均匀性分析	28
3.6.1 平面度分析	28
3.6.2 膜厚均匀性分析	28
3.6.3 晶粒度均匀性分析	29
3.6.4 电阻率均匀性分析	30
3.6.5 质量均匀性分析	31
3.7 小结	32
第 4 章 CVD 金刚石薄膜晶粒度控制及表面粗糙度研究	33
4.1 引言	33
4.2 CVD 金刚石薄膜晶粒度研究	33
4.2.1 影响金刚石薄膜晶粒度的工艺因素	33
4.2.2 沉积气压对金刚石薄膜晶粒度的影响	34
4.2.3 极低气压下纳米金刚石薄膜的制备	35
4.2.4 纳米金刚石薄膜沉积机理分析	37
4.3 CVD 金刚石薄膜表面粗糙度研究	38
4.3.1 预处理工艺对单晶硅片表面粗糙度的影响	38

4.3.2 沉积气压对金刚石薄膜表面粗糙度的影响	39
4.4 小结	39
第 5 章 基于刀具涂层的金刚石薄膜制备工艺及粘 性能研究	41
5.1 引言	41
5.2 预处理工艺的改进及对涂层刀具粘 5.2.1 组合预处理工艺	41
5.2.2 预处理工艺对金刚石薄膜涂 5.2.3 预处理工艺对金刚石薄膜涂 5.3 沉积工艺对金刚石薄膜涂 5.3.1 沉积气压对金刚石薄膜涂 5.3.2 碳源浓度对金刚石薄膜涂	41 42 44 46 46 47
5.4 小结	48
第 6 章 用作热管理材料的金刚石薄膜制备工艺及导 热性能研究	49
6.1 引言	49
6.2 结构因素对 CVD 金刚石薄膜热导率的影响	49
6.2.1 CVD 金刚石薄膜的质量对热导率的影响	50
6.2.2 CVD 金刚石薄膜的晶粒取向对热导率的影响	51
6.2.3 CVD 金刚石薄膜的晶粒尺寸对热导率的影响	52
6.2.4 CVD 金刚石薄膜的膜厚对热导率的影响	53
6.3 高热导 CVD 金刚石薄膜制备工艺的优化	53
6.4 小结	54
结 论	55
参考文献	56
致 谢	62
附录 A 攻读硕士期间所发表的学术论文目录	63

第 1 章 绪 论

1.1 CVD 金刚石薄膜的晶体结构、性质及应用

金刚石俗称“钻石”，又称“金刚钻”，是自然界中最坚硬的物质。金刚石色彩艳丽，光彩夺目，晶莹剔透，具有“宝石之王”的美称。18 世纪，英国化学家 Tennant 证实金刚石是由单质元素碳构成，金刚石成为继石墨之后人类发现的碳的第二种同素异性体。20 世纪 30 年代，天然金刚石开始应用于工业生产，用于制造工具，但由于价格昂贵，应用受到了限制。1955 年，美国通用电子（GE）公司采用高温高压（HTHP）法合成了世界上第一颗人造金刚石^[1]，首次实现了由石墨向金刚石的转变。但是 HTHP 法人工合成金刚石技术只能制备粉状或粒状金刚石，且杂质含量较高，只能利用其优异的力学性能用于切割工具，机械加工，光学部件的研磨、抛光等机械领域，1982 年，日本国家无机材料研究所的 Matsumoto 等人使用化学气相沉积法（CVD）成功制备出了高质量的 CVD 金刚石薄膜^[2]，使得金刚石的优异性能得以充分发挥，吸引了各国科学家的注意，掀起了研究金刚石薄膜的全球热潮。由于金刚石薄膜兼有金刚石和薄膜的性能，成为 21 世纪最有发展前途的新型功能材料之一。

1.1.1 CVD 金刚石薄膜的晶体结构

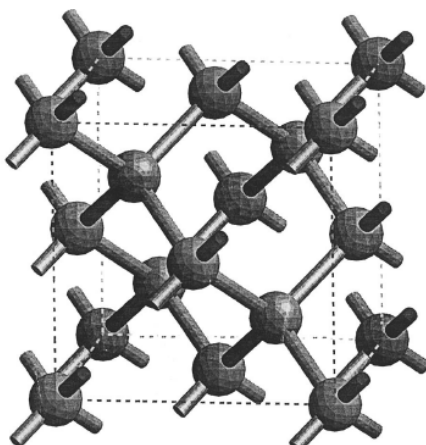


图 1.1 金刚石的结构

金刚石的晶体结构如图 1.1 所示，在每个面心立方原胞内有四个碳原子，这四个原子分别位于四个空间对角线的 $1/4$ 处。金刚石中碳原子的结合是由于碳原子外壳层的四个价电子 $2s$ 、 $2p^3$ 的杂化而形成共价键（ sp^3 ），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。因此，

金刚石结构是个复式格子,由两个面心立方的布喇菲原胞沿其空间对角线位移 1/4 的长度套构而成。晶格常数 $a=0.357\text{nm}$ (25℃), 密排面为 {111} 面, 密排方向为 $\langle 110 \rangle$ 方向。金刚石的宏观晶体形态是多种多样的, 通常所见的晶型是八面体、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。

1.1.2 CVD 金刚石薄膜的性质

CVD 金刚石薄膜具有许多优异的物理化学性质, 表 1.1 列出了 CVD 金刚石膜、天然金刚石、 β -SiC 和 Si 的性质^[3]。

表 1.1 CVD 金刚石膜与天然金刚石、 β -SiC 和 Si 性质比较

性质	CVD 金刚石膜	天然金刚石	β -SiC	Si
晶格常数 (nm)	0.35	0.3567	0.4358	0.543
密度 (g/cm^3)	2.8~3.5	3.515	3.216	2.328
熔点 (℃)	接近 4000	4000	2540	1420
热膨胀系数 ($10^{-6}/\text{℃}$)	2.0	1.1	4.7	2.6
带隙 (eV)	5.45	5.54	3.0	1.1
电子迁移率 [$\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{S})$]		2200	400	1500
空穴迁移率 [$\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{S})$]		1600	50	600
击穿电压 ($10^5\text{V}/\text{cm}$)	1~10	100	40	3
相对介电常数	5.5	5.5	9.7	11.8
电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$> 10^{10}$	$> 10^{16}$	150	10^3
室温热导率 [$\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$]	10~20	20	5	1.5
折射率	2.4	2.42	2.65	3.5
硬度(GPa)		980	34.3	9.8
Johnson 系数 ($10^{23}\text{W}\cdot\Omega\cdot\text{s}^2$)		73856	10240	9.0
Keyse 系数 [$10^2\text{W}\cdot\text{℃}/(\text{cm}\cdot\text{s})$]		444	90.3	13.8
杨氏模量	1050	1200		
纵波声速(m/s)	1800			
热稳定性(℃)	> 1300	1600		
化学稳定性	不与酸碱反应	不与酸碱反应		
光透过率(%)	40~70	71		54

从表1.1中可以看出, CVD金刚石薄膜的各项物理化学性质已非常接近天然金刚石。此外, CVD金刚石薄膜还具有极强的抗辐射能力、极低甚至负的电子亲和势、生物相容性、掺杂后可成为性能优良的半导体等特性, 这些优良的特性使CVD金刚石薄膜成为公认的21世纪最具有发展前途的新型功能材料之一。

1.1.3 CVD 金刚石薄膜的应用

CVD金刚石薄膜具有许多优异的力学、电学、热学、光学和声学性质，在高科技领域具有十分广阔的应用前景，具体应用领域主要包括以下几个方面^[4]：

(1) 力学：金刚石是硬度最高的材料（达到 10000kg/mm^2 ），CVD金刚石薄膜的硬度已接近天然金刚石的硬度值，加之其低的摩擦系数，使金刚石薄膜成为优异的切削刀具、模具的涂层材料。目前，用金刚石厚膜做的镶嵌刀具和金刚石薄膜涂层刀具已有产品销售，成功地用于切削有色金属、稀有金属及复合材料，特别适合汽车、摩托车用高硅铝合金缸体的车削加工。CVD金刚石薄膜还可作耐磨部件、轴承、模具和喷嘴等的保护涂层。

(2) 声学：CVD金刚石薄膜具有高的声传播速率，高的杨氏模量和弹性模量，可作为高保真扬声器高音单元的振膜，是高档音响扬声器的首选材料。也可作性能优异的高频声表面波器件的衬底材料。

(3) 热学：金刚石具的热导率高达 $20\text{ W/ (cm}\cdot\text{K)}$ ，是铜的5倍，高质量CVD金刚石薄膜的热导率与天然金刚石的热导率相近，加上其高的电阻率和高高的击穿场强，使CVD金刚石薄膜可作集成电路的基片或绝缘层以及固体激光器的导热绝缘层，已在大功率激光器、微波及毫米波器件和集成电路上实现了应用。高的热导率与小的热容，尤其是高温下优异的散热效能，也使CVD金刚石薄膜成为极佳的热沉材料。

(4) 光学：CVD金刚石薄膜从紫外(224nm)到远红外(毫米波段)整个波段都具有高的透过率，是大功率红外激光器和探测器的理想窗口材料。低的光吸收系数加上高的折射率、高的热导率、优良的力学性能、发光特性和化学惰性，使CVD金刚石薄膜成为理想的光学应用材料，可作为太阳能电池的防反射膜和各种光学透镜的保护膜。利用金刚石薄膜散热快、耐磨性好、硬度高及雷达波在穿透金刚石薄膜时不易失真的特性，可用金刚石薄膜作传统雷达罩材料(如锆)的保护膜或直接作为雷达罩，可以解决飞行器和导弹在高速飞行时，头部锥形的雷达无法承受高温且难以抵抗高速尘埃和雨点撞击的问题。

(5) 电子学：金刚石薄膜是优异的宽带隙半导体电子材料，具有高的击穿电压（ $10^6\sim 10^7\text{V/cm}$ ）；高的电子、空穴迁移率，特别是空穴迁移率比Si，GaAs高得多；高的电子饱和速度和小的介电常数。Johason指标和Keyse指标均高于Si和GaAs十倍以上，这两个指标是衡量大功率高频器件应用和高压、高集成度应用性能的重要参数。用CVD法掺硼获得P型半导体金刚石薄膜，其电阻率可达 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ ，N型掺杂膜的电阻率可至 $10^2\Omega\cdot\text{cm}$ ，可用于蓝光发射、紫外光探测、低漏电流器件等，还可作大屏幕平面图像显示器，集成电路中X射线光刻掩膜基底材料等。

1.2 CVD 金刚石薄膜的沉积原理

CVD金刚石薄膜的合成方法有很多，按照激活方式的不同可以分为热丝CVD法、电子加速CVD法、直流放电等离子体CVD法、直流等离子体喷射CVD法、微波等离子体CVD法、电子回旋共振CVD法、高频等离子体CVD法、火焰火焰法、激光诱导CVD法、空心阴极等离子体CVD法等，其中综合指标较好的是微波CVD、热丝CVD法，被多家研究单位广泛采用。热丝CVD(HFCVD)是一种低压合成技术，是成功制备金刚石膜的最早方法之一。热丝法装置简单，工艺参数易于准确控制，可以较好的控制膜中的杂质含量，提高金刚石纯度，而且成本低，易于大面积生长，成为制备纯度高、成核密度高、微晶取向一致、晶粒尺寸均匀金刚石薄膜最受关注的方法。但是这种方法在制备金刚石膜的过程中也存在着以下缺点：在生长过程中灯丝变形；衬底温度分布不均匀等等^[5]，从而影响薄膜的质量。

热丝CVD法的基本原理是利用设置在衬底附近的金属热丝高温分解含碳气体，形成活性含碳基团和原子态氢，两着之间及它们与衬底之间相互作用，在衬底表面形成金刚石薄膜。在热丝CVD法沉积金刚石薄膜的过程中会发生复杂的化学反应和物理过程。它们在不同阶段具有不同特征，但是所发生的每一步反应和过程都是相互影响和关联的。热丝CVD法沉积金刚石薄膜的过程如图1.2所示^[6]。

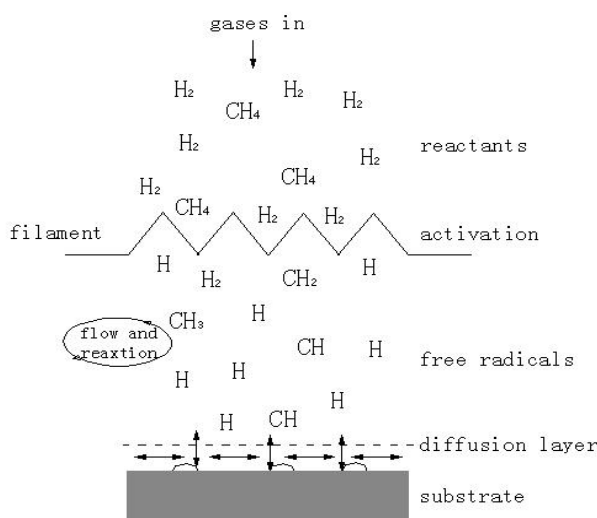


图 1.2 CVD 金刚石薄膜沉积的示意图

金刚石薄膜沉积的工艺过程为：原料气体按比例混合后进入反应腔，进入反应腔的反应物分子在热能的作用下分裂成活性自由基和原子态基团，产生离子和电子，活性离子相互作用并加热气体。这些活性粒子在激活区以下又进行一系列复杂的化学反应，它们撞击到衬底的表面，在衬底表面的某些部位，这些粒子可能在衬底表面被吸附与表面发生反应，解吸或在表面进行扩散运动，直到寻找到适宜的活性点位置。在这些活性点上进行各种表面反应，如果条件适宜即生成金

钻石。

自从CVD金刚石薄膜上世纪80年代初取得突破性进展后，CVD金刚石薄膜的沉积原理就一直是该领域的研究热点。目前，科学家提出了许多CVD金刚石薄膜的生长模型，但尚无一个成熟的模型和理论可以解释所有的实验现象。这些模型归纳起来主要可以分为两大类，一类是动力学模型；另一类是热力学模型。动力学模型把金刚石作为亚稳态，强调控制生长条件以得到亚稳态的金刚石膜，具有代表性的就H原子择优刻蚀模型^[7]和表面吸附物决定生长模型^[8]。热力学模型则认为在特定的条件下，如存在超平衡原子H和缺陷，金刚石已转化为稳定态，非平衡热力学耦合模型^[9]就属于这一类。

1.3 CVD 金刚石薄膜的研究进展

自80年代初期日本科学家采用低压CVD技术首先合成具有实用价值的的金刚石薄膜以来，金刚石薄膜的研制引起了全球科学家的关注。世界各主要工业强国，包括美国、欧盟、俄罗斯、日本和中国等都从国家计划层面给与了极大的重视，如美国的“星球大战计划”、欧洲的“尤里卡计划”、日本的“碳前沿计划(Frontier Carbon Technology)，以及我国的“863”计划等都曾把CVD金刚石薄膜列为重要研究内容^[10]。至上世纪末，CVD金刚石薄膜研究已经取得显著进展。目前，国内外关于金刚石薄膜的研究重点主要集中在以下三个方面：(1) 金刚石薄膜的制备技术，特别是高速、高质量和大面积均匀生长的金刚石薄膜制备技术；(2) 金刚石薄膜生长机制；(3) 金刚石薄膜应用技术，包括为实现某一领域应用而引发的相关技术的研究^[11]。下面就大面积均匀金刚石薄膜的制备技术，金刚石薄膜涂层刀具以及金刚石薄膜热沉的研究进展作一概述。

1.3.1 大面积均匀金刚石薄膜的研究进展

大面积高质量金刚石薄膜的高速、均匀生长技术一直是金刚石薄膜领域的研究热点。目前金刚石薄膜的制备和加工成本较高，与相关同类产品相比，不具有竞争力，极大的限制了金刚石薄膜的工业应用。为了拓展金刚石薄膜产品的市场，必须降低制备成本。提高金刚石薄膜的生长速率是降低成本的一条途径，此外，金刚石薄膜的大面积均匀制备技术也是降低其成本的有效途径之一。据相关资料显示，在微电子和微传感器的应用方面，CVD金刚石薄膜的工业生产规模应达到 $>8\text{in}$ 大面积均匀生长(均匀性 $< \pm 5\%$)才具有可行性^[12]。均匀性指标是大面积薄膜的一个重要技术指标，只有薄膜的均匀性达到要求，大面积薄膜才具备应用的可行性和价值。因此，CVD金刚石膜的大面积制备及其均匀性控制是其工业应用亟待解决的难题。在CVD金刚石薄膜的大面积制备方面，热丝CVD(HFCVD)、微波等离子CVD(MWPCVD)和直流电弧等离子喷射CVD(DC-jet CVD)是采用最多的

低压CVD技术。目前，国内外的研究者通过对上述三种低压CVD技术的设备改造和工艺研究，最高可以制备出直径达12in大面积CVD金刚石薄膜。Jerry W. Zimmer等采用HFCVD法分别在直径100mm和300mm硅衬底上制备出大面积金刚石薄膜^[13]；D. King等通过对MWPCVD设备的改造，成功沉积出直径为150~200mm的大面积金刚石薄膜^[14]；Jae-Kap Lee等采用多阴极直流等离子辅助化学气相沉积技术（DC PA CVD）制备出了3-4in大面积金刚石薄膜^[15]。国内，F.X.Lu等采用气体循环模式的直流电弧等离子体喷射CVD技术制备出直径为60-110mm，厚度为2mm的大面积金刚石厚膜，并且制备出了直径为30-60mm的高质量的透明金刚石薄膜^[16]；Chang Zhi Gu等采用三步法在微波等离子CVD设备中制备出直径为4in的具有（001）织构的大面积金刚石薄膜^[17]。但在CVD金刚石薄膜的均匀性研究方面，相关报道较少。目前，对均匀性的研究主要集中在衬底温度场和气相空间场的数值模拟方面，WOLDEN等^[18]在忽略对流和热传导作用的条件下，对三根热丝体系中不同传热机制下的衬底温度场进行了模拟，结果表明，衬底温度的空间分布主要受热丝辐射的影响。李建国等^[19]建立了热丝CVD系统的二维温度场、速度场和密度场的耦合模型，利用该模型对金刚石膜的空间场进行模拟计算，研究了衬底参数对空间场的影响。汪爱英等^[20]探讨了在热辐射体系中考考虑衬底横向热传导对衬底温度场分布的影响，指出衬底的横向热传导有助于衬底温度场的进一步均匀化。宋胜利等^[21]对大面积HFCVD衬底温度场进行了分析和热丝参数的优化，并建立了基于自回归模糊神经网络控制技术的衬底温度控制系统。徐锋等^[22]通过根接近实际的衬底三维温度场的有限元模拟，得到HFCVD系统衬底温度场的三维分布规律，并讨论热丝直径、热丝温度、热丝根数、热丝-衬底距离和水冷散热系数等对衬底温度大小及均匀性的影响。杨春等^[23]建立了平面衬底三维温度场有限元模型与二维热流耦合模型，并结合实验对衬底温度，热丝与衬底附近的气相温度、流速等进行了系统分析。衬底温度场的均匀性直接影响着金刚石形核和生长的均匀性，是影响大面积金刚石薄膜均匀性的主要因素之一。通过对衬底温度场的数值模拟，可改善衬底温度场的均匀性，制备出均匀性较好的大面积金刚石薄膜。

1.3.2 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的研究进展

金刚石薄膜涂层刀具从20世纪80年代起就得到世界主要工业国家的高度重视，美国的Kennametal、通用电气、诺顿等公司；日本的三菱金属、住友电工、东芝钨金属等公司；瑞典的Sandvik公司；以及德国的Gühring公司等都在致力于CVD金刚石刀具的研制开发，并在以上国家均已有CVD金刚石涂层刀具出售^[24]。当前，限制CVD金刚石薄膜涂层刀具产品大规模工业化应用的主要问题是金刚石涂层与硬质合金刀具之间的附着性能较差^[25]。在切削加工过程中，若涂层与基体

间的附着力过低，在切削力的作用下CVD金刚石膜容易过早剥落，极大地降低了涂层刀具的切削性能和使用寿命。如何提高金刚石在硬质合金基体上的形核密度、进一步提高金刚石的生长速率、改善金刚石膜/基附着性能，确保CVD金刚石优异性能的发挥，综合提高CVD金刚石薄膜涂层刀具的使用寿命和加工性能，是当前国内外材料科学工作者迫切需要解决的问题。

影响CVD金刚石薄膜涂层附着性能的因素很多，归纳起来主要有两个方面的影响因素。一方面是硬质合金基体中Co的催石墨化作用。硬质合金中作为粘结相的Co在金刚石的沉积过程中促进石墨的生长，抑制金刚石的形核与生长，使得涂层与刀具衬底之间的附着力变差。另外一方面是硬质合金基体和金刚石薄膜热膨胀系数的差异。硬质合金的热膨胀系数（ $4.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）比金刚石薄膜的热膨胀系数（ $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）高很多，当从沉积温度（ 850°C 左右）冷却时，会产生较大的热应力，影响金刚石薄膜与基底的附着力。此外，WC和金刚石属不同的晶系（金刚石为立方结构， $a=0.357\text{nm}$ ，WC为六方结构， $a=0.290$ ， $c=0.290$ ）两种材料之间晶格的错配度大，相容性差，对薄膜的附着性不利。

为了提高金刚石涂层的附着力，国内外学者进行了广泛而深入的研究。总结起来，主要有如下几种方法：

（1）衬底表面预处理：包括表面净化与粗化，表面植晶处理和表面热处理。表面净化主要是清除衬底表面的污物、吸附物或氧化物，常用的方法有超声波清洗、化学清洗或等离子体短时间轰击。粗化处理主要是改变衬底表面的微机构，增加衬底表面的粗糙度，从而增加膜层与衬底的接触面积，提高金刚石薄膜的形核密度和附着力。常用的方法有机械研磨、化学粗化以及离子轰击等。Hartnett T研究^[26]发现，研磨时间越长，晶粒形核率越高。Marinkovic S等人^[27]研究表明，当衬底表面粗糙度达到 $0.1\mu\text{m}$ 时，金刚石薄膜与基体之间的附着力达到最大值，但表面过度粗化会使金刚石薄膜与基底之间产生较多的空隙，反而会使附着力下降。表面植晶是用含金刚石微粉的丙酮悬浊液对硬质合金衬底表面进行超声处理，经超声植晶后，残留在衬底表面的金刚石微粉碎屑可为金刚石提供形核中心，从而提高金刚石的形核密度。郝天亮^[3]系统的研究了超声波预处理对不同衬底材料形核密度的影响，指出在最佳条件下多种材料上金刚石薄膜形核密度可达 10^{10}cm^{-2} 。表面热处理可以改善表面成分及应力状态，增加表面粗糙度，提高金刚石薄膜与衬底的结合力。表面热处理的方法主要有表面激光处理，氢等离子体原位脱碳处理等。李成明等^[28]针对准分子激光预处理对金刚石薄膜结合强度的影响进行了研究，发现高能激光束能选择性蒸发硬质合金衬底表面的Co，同时由于激光束的表面改性作用使硬质合金衬底表面得到粗化，对金刚石薄膜产生“钉扎”的锚链效应，从而增加了金刚石涂层的结合力。Cappelli等^[29]研究了浸蚀除去Co后，在氢气中用等离子体对基体表面进行原位脱碳处理，发现沉积时基体表面重新碳

化，形成细小的碳化物，从而增加了金刚石的形核并使得到的金刚石晶体更加稳定。

(2) 减少Co对金刚石膜沉积的不利影响：包括酸蚀去Co和钝化Co。酸蚀去Co是用 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HF 以及他们的混合酸等去除硬质合金衬底表面的Co，消除Co对金刚石薄膜形核与生长的不利影响。Harbner R和Kubelka S^[30]对化学浸蚀去Co进行了系统的研究，发现各浸蚀法中两步浸蚀脱钴法的效果是最好的。其过程为：第一步是用Murakami溶液($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶于 KOH 水溶液)浸蚀硬质合金表面的WC；第二步是 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液浸蚀残留在表面的钴。经两步法除钴后，硬质合金表面上的钴含量极低。钝化Co的采用化学试剂，通过化学物质（如硼、硅、铝等）与金属Co发生反应，生成稳定的化合物，使衬底表层中的Co失去活性。南斯拉夫的S. Stankovic^[31]对氧乙炔火焰处理硬质合金衬底表面进行了研究，发现用氧乙炔火焰处理硬质合金衬底表面，生成了W、 W_2C 、 WO_2 以及CoO和 Co_2P (P是乙炔气体中的杂质)，使衬底表层中的Co失去活性，从而改善了衬底和金刚石薄膜的附着力。北京科技大学王四根等^[32]采用固体粉末渗B工艺，研究了YG6型硬质合金刀片表面渗B预处理对金刚石涂层附着力的影响，结果表明，通过粉末固体渗B，硬质合金表面生成具有较好高温稳定性的、以BCo为主的渗层，克服了金刚石沉积中衬底表面Co的不利影响，使得经渗硼处理的硬质合金刀片试样金刚石涂层附着力优于酸蚀预处理试样。

(3) 施加中间过渡层。在硬质合金衬底和金刚石薄膜之间施加合适的中间过渡层可以显著改善金刚石薄膜的附着性能，施加的中间过渡层应具有如下特点：①降低硬质合金与金刚石薄膜间由热膨胀系数和晶格结构的差异所造成的内应力；②与金刚石薄膜、硬质合金两种异质材料具有较强的结合性能；③能够与金属Co生成稳定的化合物，或阻止Co在高温下向表层以及金刚石涂层的扩散，形成一层阻挡层。一般在衬底表面施加单层或者多次中间过渡层，目前采用的单层过渡层有Cu、Ti、Si、WC、SiC、TiC、TiN、AlN等，多层过渡层有WC/W、B/TiB/B、Mo/Ag/Ni、TiN/TiCN/TiN等^[33-37]

(4) 优化沉积工艺：包括衬底温度的控制，碳源浓度的控制，合适的薄膜厚度和沉积后处理工艺的优化。孙方宏等^[38]研究了碳源浓度对金刚石薄膜涂层刀具性能的影响，结果表明，碳源浓度对金刚石涂层薄膜质量、形貌和粗糙度、薄膜与衬底间的附着力、刀具的耐用度及切削性能有显著的影响。Sadao Takeuchi等^[39]通过控制不同沉积阶段的沉积温度制备出了多层金刚石薄膜，压痕结果表明多层膜的附着力比采用普通工艺制备的单层金刚石薄膜高30%。

1.3.3 热管理材料用 CVD 金刚石薄膜的研究进展

科技的发展使得电子设备、系统进展迅速。然而，任何电子器件及电路在工

作中都不可避免地会产生大量的热，要提高电子产品的性能及可靠性，就必须使产生的热量降低至最小^[40]。CVD金刚石薄膜具有最高的热导率，高电阻率，良好的介电性能和较小的介电损耗，以及与Si的热膨胀系数CTE匹配好，化学稳定好，因此是极佳的热管理材料。由于CVD金刚石薄膜易于大面积沉积，使之成为理想的电子器件大面积散热材料，可作为大功率半导体器件、微波器件和大规模集成电路最好的热沉。将其直接沉积在高导热系数的金属、复合材料或单晶硅衬底上，或制成无支承物的金刚石薄膜片，然后粘结到金属或陶瓷基片上，用于微波雪崩二极管、和激光器上，成功地改进了它们的输出功率。金刚石薄膜在热沉方面的应用目前是仅次于金刚石薄膜涂层刀具的最大的应用领域。

CVD金刚石薄膜具有很高的热导率，在热管理材料方面具有广阔的应用前景，从而受到人们的广泛关注。对金刚石薄膜热导率的研究从80年代末期就已开始，发现了不少影响CVD金刚石薄膜热导率的因素，其中包括杂质、同位素及缺陷的影响，并提出了解决的办法。CVD金刚石薄膜的传热主要是以声子为传热载体进行传导的。声子传热过程中遇到的散射主要包括：声子-声子、声子-同位素、声子-杂质以及声子-晶界之间的散射。因此要提高CVD金刚石的热导率，必须从制备工艺入手，通过优化工艺条件，减少引起上述散射过程的因素。目前，对于CVD金刚石薄膜的热导率的影响因素有如下几点认识^[41-45]：（1）金刚石膜的质量对热导率的影响：高质量的金剛石有高的热导率，微波法制备的金剛石薄膜的热导率高于热丝法制备出的金剛石薄膜。金剛石薄膜中的杂质及非金剛石成分（石墨和非晶碳）越多，热导率越差。金剛石薄膜生长背面的碳化物对金剛石膜的影响显著。因此，采用低碳源浓度可获得高热导率的金剛石薄膜，但碳源浓度越低，金剛石薄膜的生长速率越慢。（2）晶粒取向对热导率的影响：陈灵通过对晶面致密度和单位频率间隔声指数的关系指出，（111）面取向对金剛石薄膜的热导率最有利，其次是（110）；顾长志等认为，高的（100）取向有利于热导率的提高，因为（100）取向的金剛石薄膜有较小的晶界密度。（3）晶粒尺寸对热导率的影响：晶粒尺寸越大，声子受到的散射越小，热导率越高。金剛石薄膜越厚，晶粒越大，热导率也越高。金剛石薄膜的厚度小于10 μm 时的热导率比厚膜的热导率要小得多，一般只有2-6 W/(cm·K)。由于金剛石薄膜呈柱状晶生长，所以金剛石薄膜的纵向热导率大于横向热导率。

1.4 研究背景和内容

CVD金刚石薄膜的研究已经持续了经30年，目前进入了工业化应用阶段。在低端工业应用方面主要是涂层刀具。目前，国外金刚石涂层刀具已经实现了产业化，主要应用领域为：大型石墨模具的加工，各种复合材料(特别是碳纤维增强复合材料(CFRC)和金属基复合材料(MMC))加工，及其它难加工金属、非金属和塑

料加工。我国在金刚石薄膜涂层刀具方面的研发与国外尚有较大差距。目前国内实现金刚石薄膜涂层刀具产业化的技术障碍是：（1）金刚石涂层的附着力仍需进一步提高；（2）迫切需要研发适合于工业化生产的工业化金刚石薄膜工具涂层设备和相应的配套工业化生产技术；（3）需要解决工业化生产中的产品质量检测和质量控制技术。在高端工业应用方面，CVD金刚石膜热沉、光学窗口、粒子探测器、SOD (Silicon on Diamond)器件、SAW (声表面波器件)、BDD电极、高保真扬声器振膜等等在国外市场均已销售，或已经得到应用，但市场规模很小。国内从“八五”计划开始进行金刚石膜的热学应用研发，主要应用目标是高功率激光二极管阵列热沉。但是，由于一些相关的技术问题，如采用热丝法制备的金刚石薄膜热沉热导率不高，至今仍未实现工业应用。

本研究主要是为解决 CVD 金刚石薄膜工业化应用中存在的问题而提出。需要解决的主要问题有：①降低 CVD 金刚石薄膜的制备成本；②用作高频声表面波器件的 CVD 金刚石薄膜衬底的制备；③提高 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的附着力；④用作热管理材料的高热导 CVD 金刚石薄膜的制备。

为了解决上述问题，本研究工作的主要研究内容如下：

（1）大面积CVD金刚石薄膜的制备及均匀性研究。通过对HFCVD设备的改造和沉积工艺的改进来制备大面积均匀金刚石薄膜，一方面可用作高频声表面波器件的衬底材料；另一方面通过大面积的制备，在工业生产中可降低制备成本。

（2）CVD金刚石薄膜晶粒度与表面粗糙度研究。通过对沉积工艺的研究，探索金刚石薄膜晶粒度和表面粗糙度的控制工艺，以满足不同应用领域对金刚石薄膜晶粒度和表面粗糙度的要求。

（3）CVD金刚石薄膜粘结性能研究。通过对硬质合金衬底预处理方法的改进和沉积工艺的研究，制备出高附着力的CVD金刚石薄膜涂层刀具，以解决目前涂层刀具粘结性能差的难题。

（4）CVD金刚石薄膜导热性能研究。通过对影响金刚石薄膜热导率的结构因素的分析，探索制备高热导CVD金刚石薄膜的工艺方法，以解决目前CVD金刚石薄膜热导率不高的难题。

本研究工作对推动金刚石薄膜的产业化应用具有一定的指导意义。

第 2 章 CVD 金刚石薄膜的制备及分析测试方法

2.1 薄膜制备装置

金刚石薄膜是利用自行设计的大功率 HFCVD 系统进行制备的，设备示意图如图 2.1 所示，它主要由真空室、抽气系统、进气系统、水冷系统及电源控制系统组成，其最大沉积功率为 10Kw，能够沉积出 $\Phi 80\text{mm}$ 的金刚石薄膜。真空反应室是由金属钟罩组成，透过其上的石英玻璃窗可观察到反应的进行，反应气体经顶部输气管以扩散方式传输到灯丝上方，气体流量由流量计控制，排气口在反应室的底部，用机械泵抽气。衬底放在有水冷的样品台上，样品台可以间歇式旋转。通过调节灯丝温度和灯丝与衬底间距来控制衬底的温度，衬底温度由热电偶测量，电极及真空侧壁均采用水冷。热丝布置由多根直径为 0.4mm 的 W 丝平行并联排列，热丝间距为可调，热丝与衬底的距离为 5~8mm，由于反应炉内设计了一个热丝变形补偿机构，可以保证沉积过程中热丝不变形。热丝温度用光学高温计测量。实验中，以丙酮/氢气 ($\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2$) 的混合气体为反应气，气体流量 500ml/min。

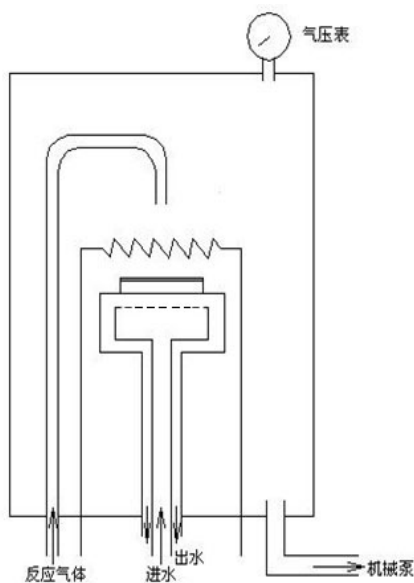


图 2.1 HFCVD 系统的实验装置简图

2.2 薄膜样品的制备

2.2.1 衬底材料的选择及预处理过程

本研究工作采用的衬底材料为硅片和硬质合金刀具。硅片为 N 型 (100) 单晶硅片，厚度是 0.4mm，尺寸有 10mm×10mm、2 英寸和 3 英寸三种规格，硬质

合金刀具为株洲钻石切削刀具股份有限公司所产的 YG6, 型号为 C116。

衬底材料的预处理影响金刚石薄膜的形核和生长, 实验中单晶硅衬底的预处理工艺采用研磨法和超声波处理法。研磨法为将 $1\mu\text{m}$ 的金刚石微粉均匀洒在绸布上, 用酒精湿润, 然后将硅片在绸布上研磨 $5\sim 15\text{min}$ 。超声波处理法为将 $1\mu\text{m}$ 的金刚石微粉和丙酮溶液混合配成悬浊液, 然后将硅片浸入悬浊液中超声波处理 1h 。硬质合金刀具预处理工艺采用二步化学浸蚀法(以后简称二步法), 其过程为: 先用 Murakam 溶液(质量比为 $1: 1: 10$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6+\text{KOH}+\text{H}_2\text{O}$) 刻蚀基体表面的 WC 相 20min , 使表面的 Co 充分的暴露; 然后用 Caro 试剂(体积比为 $1: 7$ 的 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$) 处理 10s , 去除一定深度的 Co, 产生更多的显微孔洞。

衬底材料经预处理后, 接着进行清洗工艺。清洗工艺如下: 首先用丙酮超声清洗衬底材料 10min , 接着用无水酒精超声清洗衬底材料 10min , 最后将清洗好的样品放入干燥箱中烘干备用。

2.2.2 薄膜制备工艺流程

将烘干后的衬底放入真空室, 装好灯丝, 开始抽真空, 真空度达到本底真空后对灯丝进行碳化处理, 以防止灯丝变形和对金刚石膜的污染^[46]。碳化工艺为: 碳源浓度 8% ($\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2: 8\%$), 气体流量为 $500\text{ml}/\text{min}$, 气压为 6kPa , 灯丝碳化温度为 2000°C , 碳化时间为 1h 。灯丝碳化后升上样品台, 调整碳源浓度、沉积气压、衬底与灯丝间的距离以及灯丝温度等工艺参数, 开始金刚石膜的沉积。具体工艺流程如图 2.2 所示。

2.3 CVD 金刚石薄膜的表征

2.3.1 光学显微镜

在压痕实验中利用光学显微镜来观察压痕形貌, 辅助确定薄膜破裂的临界载荷。本文采用的是南京江南仪器厂生产的 XPK-6 型光学显微镜, 其最大放大倍数为 600 倍。

2.3.2 X 射线衍射 (XRD)

X 射线衍射是测定晶体结构的重要手段, 各类晶体结构都可以用 X 射线衍射法测定, 应用极为广泛。X 射线衍射法可以检测到物质的信息有: 物质的晶体结构、物质的化学相、晶粒的大小及其内应力和多晶试样的晶体取向。金刚石和石墨是碳的同素异形体, 金刚石的 X 射线衍射峰主要有: 43.915° 的 (111) 面衍射峰, 75.302° 的 (220) 面衍射峰, 91.495° 的 (311) 面衍射峰, 119.522° 的 (400) 面衍射峰; 石墨的 X 射线衍射峰主要有: 26.425° 的 (002) 面衍射峰。本实验使用 X 射线衍射仪为 Siemens D-5000 型全自动衍射仪。

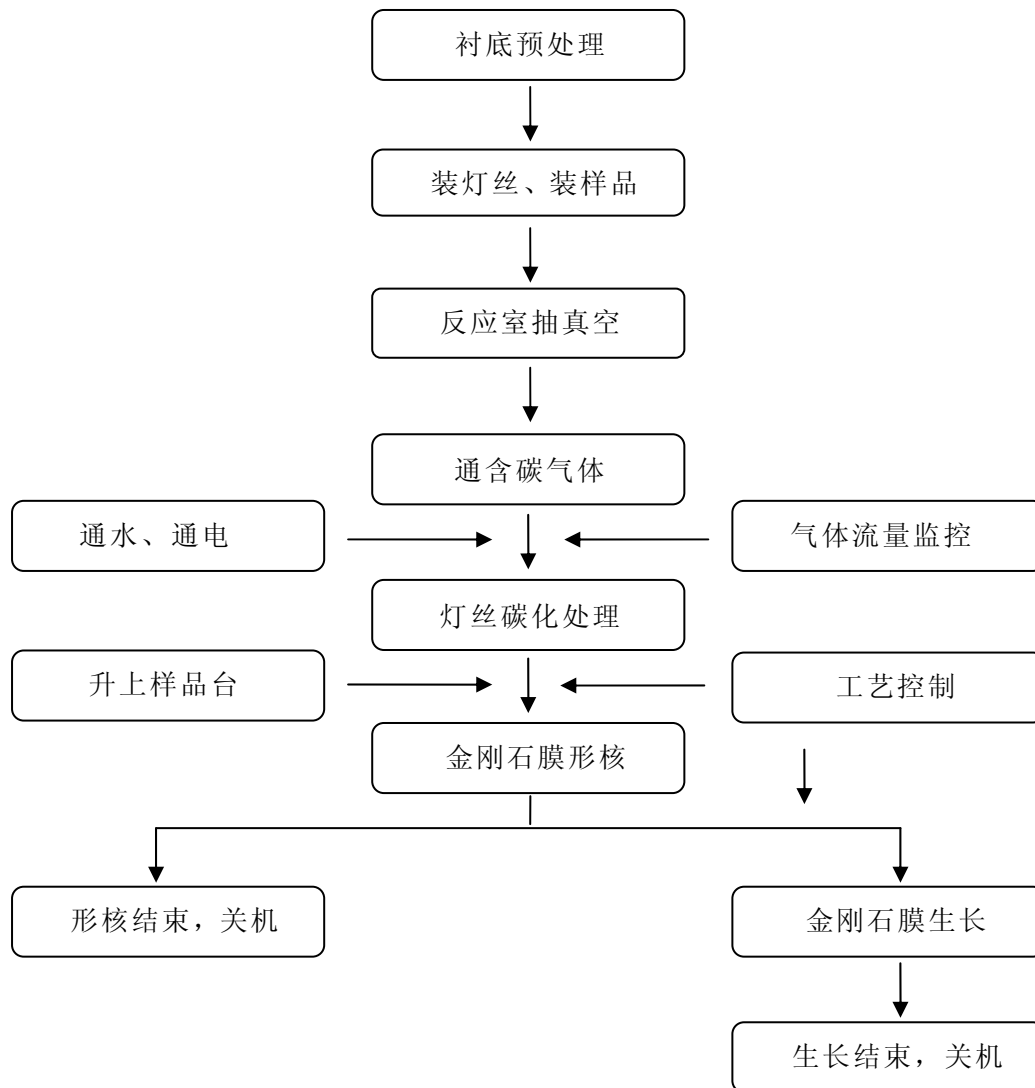


图 2.2 HFCVD 法制备金刚石膜工艺流程图

2.3.3 扫描电子显微镜（SEM）及能谱仪（EDS）

扫描电子显微镜是进行显微观察分析的有力工具，可用于试样组织，界面形貌及断口组织的观察分析，可确定金刚石膜的形核密度、晶粒尺寸、晶粒形貌、以及膜的取向度、织构、膜与基底的过度联结、膜厚等信息。扫描电子显微镜的最大优点是可直接观察较大的样品，其分辨率高、景深大、立体感强，在很宽的放大倍数范围内连续观察，清晰地显示组织形貌。本文所用的扫描电镜为 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜和 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜。

能谱仪（EDS）全称 X-射线能量色散谱仪，被广泛安装在扫描及透射电子显微镜中，是研究中材料成分的重要手段。可对试样成分进行定性和定量分析。能谱仪一般采用 Si 探测器，入射的 X 射线在探测器内产生电子-空穴对，其数目正比于入射光子的能量，采用多道分析器对产生的电脉冲放大，计数之后，就

可给出 X 射线能量与强度的分布关系,从而确定试样的成分。本文的 EDS 在 EDAX 公司 GENESIS 60S 型 X 射线能谱仪完成。

2.3.4 Raman 光谱

激光 Raman 光谱分析是利用激光束照射试样物质时发生散射现象而产生与入射光频率不同的散射光谱所进行的分析方法。Raman 散射反应材料分子的振动谱特征,对短程结构的变化特别敏感,可准确区分金刚石、石墨和非晶碳成分。CVD 金刚石膜的 Raman 谱通常可为 4 部分:(1)位于 1332.5cm^{-1} 附近的金刚石结构的特征散射峰。该峰一般比较尖锐,其半峰宽与薄膜中的晶粒大小及金刚石成分的相对含量有关,而其精确的位置则与金刚石膜中的应力状态有关,压应力使该峰向高频端移动,张应力则使其向低频端移动。(2)位于 1580.0cm^{-1} 附近的晶态石墨结构成分的散射峰。(3)位于 $1350.0\sim 1600.0\text{cm}^{-1}$ 之间的散射宽带,主要来自薄膜中的非晶碳成分。(4)Raman 谱中从低频端到高频端呈上升趋势的荧光背底,主要来源于非晶碳成分的光致发光。以上 4 部分的散射强度不仅与金刚石膜中各种成分的相对含量有关,还与激发光的能量有关。能量越低的激发光,对非晶碳结构的成分越敏感,从而使 Raman 谱中后两部分的散射强度增强^[47]。利用 LABRAM-010 激光共焦拉曼光谱仪(633nm)对金刚石薄膜进行了拉曼光谱测量。

2.4 CVD 金刚石薄膜的性能测试

2.4.1 平面度测试

本文采用翘曲度来表征大面积金刚石薄膜的平面度,翘曲度测试在沈阳科晶设备制造公司产的 SCH- I 型测厚仪上进行。其步骤为:首先将大面积金刚石薄膜片放在测厚仪的基准面上,凸面向上;接着用测厚仪测量金刚石薄膜最大垂直位移,记为 R_1 ,测量金刚石薄膜的厚度,记为 R_2 ,用千分尺测量大面积金刚石薄膜的直径,记为 L ,大面积金刚石薄膜的翘曲度的计算公式如下:

$$\text{翘曲度} = \frac{R_1 - R_2}{L} \times 100\% \quad (2.1)$$

2.4.2 电阻率测试

金刚石薄膜的电阻测试在 ZC 型 $10^{17}\Omega$ 超高电阻测试仪上完成,其测量范围为: $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{17}\Omega$ 。电阻率的计算公式为:

$$R = \rho \times \frac{h}{s} \quad (2.2)$$

其中 ρ 为电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$), h 为板状样品厚度 (cm), s 为电极面积 (cm^2)。在电

阻仪上测试出电阻值后，由公式（2.2）即可计算出薄膜的电阻率。

2.4.3 粘结强度测试

本文采用压痕试验来表征金刚石薄膜的粘结强度，其原理如图 2.3 所示。金刚石压头在静载荷作用下压入薄膜表面，当压头压入薄膜时，薄膜和基底开始发生形变；随着载荷的增加，压痕处开始出现轻微的裂纹；当载荷加载到临界载荷时，涂层表面开始出现横向裂纹，随着载荷的进一步加大，横向裂纹的数量和半径进一步增加，载荷的进一步增加，开始出现周向裂纹；当载荷大于薄膜与基体之间的结合力，薄膜开始大块剥落。因此可以根据压痕形貌推测薄膜与基底的结合强度。实验中，采用洛氏压痕法来进行压痕实验，测试条件为采用 120° 金刚石圆锥压头，加载载荷采取连续递增的方式。

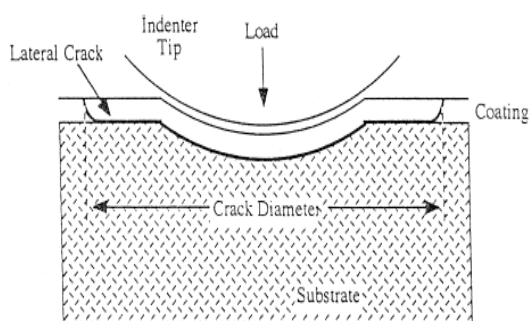


图 2.3 压痕试验示意图

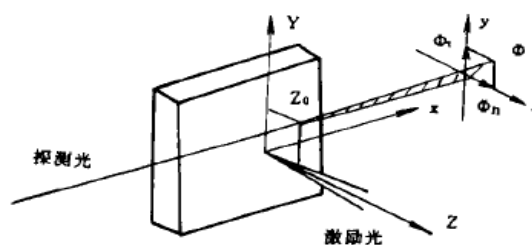


图 2.4 光热偏转法示意图

2.4.4 热扩散测试

本文中金刚石薄膜的热扩散测试在 PTDSII 型光热偏转薄膜热导仪上进行，其基本原理^[48]如图 2.4 所示。当一束强度被调制的光照射在待测样品上时，样品吸收光能而转化为热能，从而在样品及样品周围的偏转介质中形成一周期变化的温度场，这个变化的温度场引起偏转介质折射率的变化。当另一束探测光经过该区域时，其传播方向将发生偏转，偏转量由高灵敏度的位置传感器和锁相放大器接受并处理。偏转量的振幅和位相都与待测试样的热扩散系数有一定的关系，在一定的条件下，偏转量的位相与离开热源的距离呈线性关系，即图 2.4 中位相与坐标 y 的关系变化，从比例系数中可以确定热扩散系数。

在金刚石薄膜样品中，衬底不可避免会吸收激发光并产生热能，由于衬底的热导率远低于金刚石薄膜，在金刚石薄膜比较厚（一般在几百微米以上）的情况下，衬底的影响可以消除；而在薄膜比较薄的情况下（几十微米），衬底对热导率的影响很大，测量的结果为有效热扩散率。测量带有衬底的薄膜材料（几十微米）的热扩散率是很困难的，目前尚未较好的解决。因此，本章以有效热扩散率来表征金刚石膜的热扩散率，虽然结果偏小，但可以定性的表征金刚石膜的热导率与结构因素的关系。热导率与热扩散系数的关系式为：

$$\lambda = \rho \alpha C \quad (2.3)$$

其中 λ 为热导率，单位为 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ； ρ 为密度，单位为 kg/m^3 ； α 为热扩散系数，单位为 m^2/s ； C 为体积比热容，单位 $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。经数据查询得金刚石薄膜的密度为 $3.52\times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ ，比热容为 $550 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。测试出有效热扩散系数 α 后，由公式（2.3）即可以算出金刚石薄膜的热导率。

第 3 章 大面积 CVD 金刚石薄膜的制备工艺 及均匀性研究

3.1 引言

CVD 金刚石薄膜具有优异的物理和化学性质，是一种具有广泛应用前景的全能材料，被国际材料界誉为“决定二十一世纪技术潜力的战略材料”。目前，CVD 金刚石薄膜在涂层刀具、热沉、光学、探测器和传感器、SOD (Silicon on diamond)、SAW (声表面波器件) 等领域有了一定程度的应用，但均未实现大规模产业化^[10]。究其原因主要有两个方面，一方面 CVD 金刚石薄膜的生产和加工成本过高，和其他同类产品相比不具有竞争力；另一方面 CVD 金刚石薄膜针对不同的工业化用途还存在许多工程技术问题，如 CVD 金刚石薄膜用作高频 SAW 器件的衬底材料^[49]，在平面度、表面粗糙度及膜厚和晶粒度均匀性等方面有严格的技术要求。因此，要推进 CVD 金刚石薄膜的工业化应用，首先要实现大面积的制备，以大幅度降低成本，其次要保证金刚石薄膜的均匀性，主要包括晶粒度的均匀性、膜厚均匀性和其他性能的均匀性等，它们都直接影响到产品的一致性、稳定性和可靠性。据相关资料显示^[12]，在微电子和微传感器的应用方面，CVD 金刚石薄膜的工业化规模应达到 >8in 大面积均匀生长（均匀性 < ±5%）才具有可行性。因此，CVD 金刚石薄膜的大面积制备及其均匀性控制是其大规模产业化亟待解决的问题。

3.2 CVD 金刚石薄膜大面积制备常见问题分析

当 CVD 金刚石薄膜的沉积面积较小时（如 10×10mm），不必考虑衬底温度场对金刚石薄膜均匀性的影响。沉积面积较大时，由于衬底温度场难以保证大面积均匀，便出现了衬底变形、大面积 CVD 金刚石薄膜中心部分和边缘部分以及灯丝下方和灯丝之间存在质量差异等问题。在实验室对这些问题的分析和解决，对金刚石薄膜大面积工业化生产具有一定的指导意义。

3.2.1 衬底变形

衬底变形问题是大面积金刚石薄膜制备过程中面临的一个亟待解决的难题^[13, 50]。采用单晶硅片作为衬底制备大面积 CVD 金刚石薄膜时，由于单晶硅片厚度很薄（0.15mm~0.55mm），而热丝法衬底温度较高（800℃~1000℃），故单晶硅衬底在金刚石薄膜沉积过程中易发生翘曲变形，这将严重影响了金刚石薄膜质

量的均匀性和后续加工，甚至使材料报废。因此，衬底变形问题是制备大面积金刚石薄膜必须解决的关键问题之一。

采用常规工艺在 3 英寸单晶硅衬底上镀膜后衬底变形情况如图 3.1 所示。由图可以看出，镀膜后硅片的变形十分严重，其中部凸起，边缘不同部位也出现翘曲变形。单晶硅片上金刚石薄膜极不均匀，呈现环状条纹，中心部分的晶粒十分粗大，边缘部分较细小。这种变形的基片在工业上是无法使用的，故衬底的变形问题是大面积金刚石薄膜制备中必须解决的一个难题。

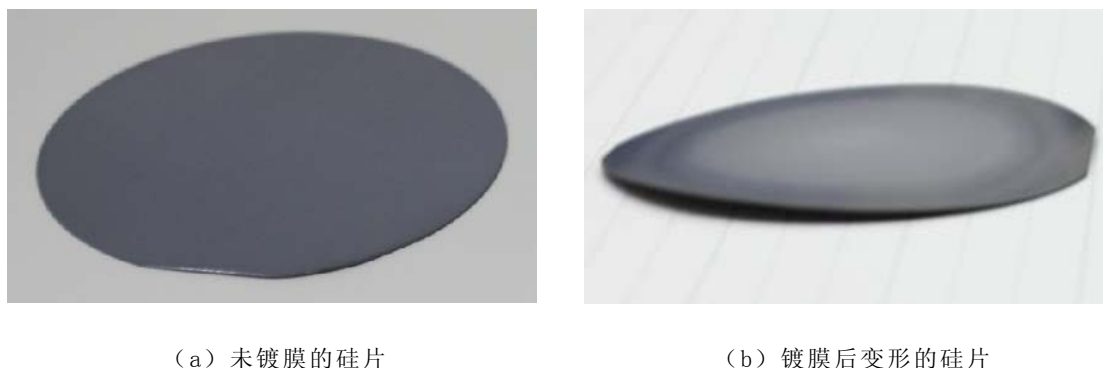


图 3.1 镀膜后衬底变形情况

3.2.2 边缘效应

在金刚石薄膜的大面积沉积过程中，采用普通的热丝 CVD 装置，由于热丝阵列的“边缘效应”，导致衬底的中心温度高，边缘温度低。这样大面积金刚石薄膜的中心部分由于温度高，薄膜生长较快，晶粒较粗，膜厚较厚；边缘部分由于温度低，薄膜生长较慢，晶粒较小，膜厚较薄。此外，由于衬底温度场的不均匀性，导致中心部分和边缘部分金刚石薄膜中非金刚石成分的含量以及薄膜的应力存在较大的差异。大面积金刚石薄膜中心部分和边缘部分晶粒度的差异如图 3.2 所示。

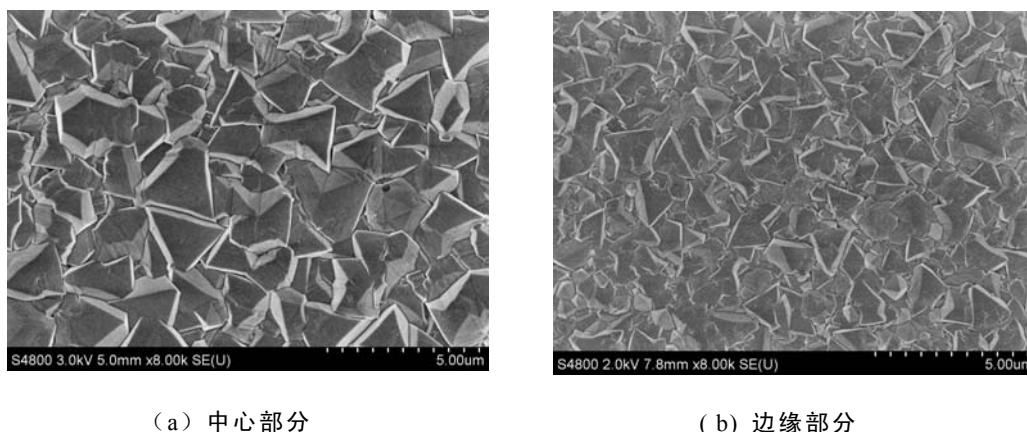


图 3.2 大面积金刚石薄膜中心部分和边缘部分晶粒度的差异

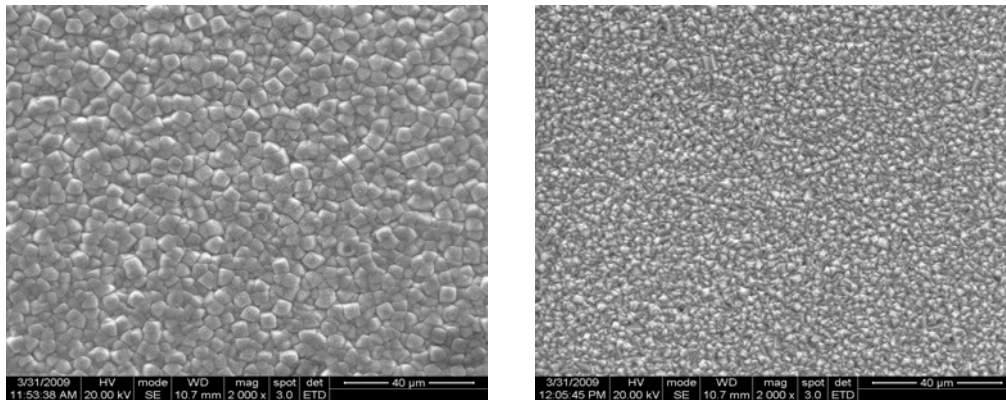
3.2.3 阴影效应

大面积金刚石薄膜上经常出现如图 3.3 所示的带状条纹。带状条纹位于灯丝的下方，像灯丝产生的阴影，故称之为“阴影效应”。大面积金刚石薄膜出现“阴影效应”的原因可能有如下两方面的因素：一方面灯丝对气流存在阴影作用，导致灯丝下方的活性的活性基团的数量低于灯丝之间的活性基团数量；另外一方面灯丝下方的衬底温度高于灯丝之间的衬底温度。这两个方面的因素导致灯丝下方的金刚石薄膜的形貌与灯丝之间的金刚石薄膜存在较大的差异（如图 3.4 所示），宏观上看来就存在一条条的带状条纹。



图 3.3 阴影效应

“阴影效应”的原因可能有如下两方面的因素：一方面灯丝对气流存在阴影作用，导致灯丝下方的活性的活性基团的数量低于灯丝之间的活性基团数量；另外一方面灯丝下方的衬底温度高于灯丝之间的衬底温度。这两个方面的因素导致灯丝下方的金刚石薄膜的形貌与灯丝之间的金刚石薄膜存在较大的差异（如图 3.4 所示），宏观上看来就存在一条条的带状条纹。



(a) 灯丝下方

(b) 灯丝之间

图 3.4 阴影效应下金刚石膜形貌的差异

3.3 大面积 CVD 金刚石薄膜的制备技术

3.3.1 工艺设备改造

由于采用普通的热丝 CVD 设备制备大面积金刚石薄膜存在衬底变形、“边缘效应”以及“阴影效应”等问题，不能获得高质量的大面积均匀金刚石薄膜，为了制备高质量的大面积（直径为 3 英寸）均匀金刚石薄膜，必须对工艺设备进行

改造，具体改造方法如下：

(1) 灯丝布置的改造：采用 9 根灯丝非等距布置（如图 3.5 所示），灯丝之间的距离从左至右依次为 10mm、10 mm、11mm、12 mm、12 mm、11 mm、10 mm、10mm，灯丝阵列总宽度为 86mm，完全可以覆盖 3in 的硅衬底。灯丝阵列的非等距布置一定程度上克服了由于边缘效应导致的中心温度高于边缘温度的问题，使得衬底温度场更加均匀，有效地防止了衬底变形。此外，灯丝覆盖面积的扩大也对提高衬底温度场中心等温区的面积有利。

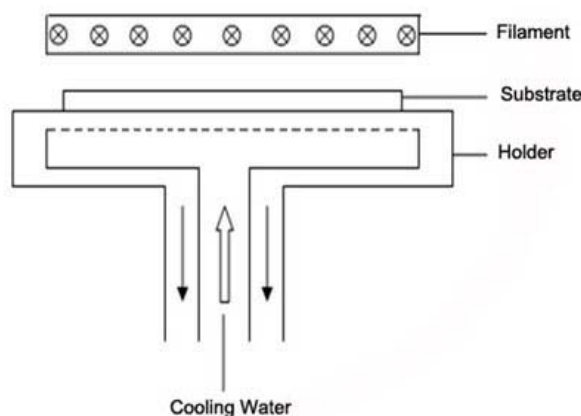


图 3.5 改进后的样品台和热丝布置

(2) 增加了一个灯丝变形补偿机构，如图 3.6 所示。在金刚石薄膜的沉积过程中，灯丝温度很高，高温时灯丝变形导致灯丝不同程度的下垂。W 丝在 2200℃左右的线性膨胀系数为 $6.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，沉积时长度为 150mm 的 W 丝的热膨胀量为 2.2mm 左右，但在实验过程中观察到，W 丝的实际变形量可达到 4~6mm。这可能一方面是由于高温时 W 丝抗拉强度下降的很快(20℃时抗拉强度约为 $190\text{kg}/\text{mm}^2$ ，2200℃时抗拉强度约为 $15\text{kg}/\text{mm}^2$)，在重力的作用下引起变形拉长，另一方面是由于灯丝碳化使组织发生变化引起体积膨胀而伸长。假设 W 丝以弧线形式下垂，计算可知 W 丝中心下垂量为 1.4mm 左右，从而使灯丝阵列不再在一个平面内，这对衬底温度场的均匀性产生非常不利的影 响。为了克服灯丝下垂对衬底温度场均匀性的不利影响，不少研究者对灯丝结构进行了改进。他们所采取的改进方法主要有两种，一直接把灯丝绕制成直径不等的螺旋形灯丝^[51]，利用螺旋形灯丝的伸缩力维持灯丝在实验过程中不下垂。二是将灯丝与高温弹簧连接^[52]，利用弹簧的伸缩力维持灯丝在实验过程中不下垂。这两种改进方法都一定程度上防止了灯丝的下垂，但对设备本身的加载功率都有影响，且都不具备可控性。本文采用的灯丝变形补偿机构通过调整灯丝固定板之间的距离（具体结构见图 3.6），随时补偿灯丝产生的变形量（最大补偿范围达 0~20mm），使灯丝在实验中都保持笔直的状态，严格的保持所有灯丝都在一个平面内，因而很好的解决了灯丝变形的问题，提高了衬底温度场的均匀性，其可控性很好。

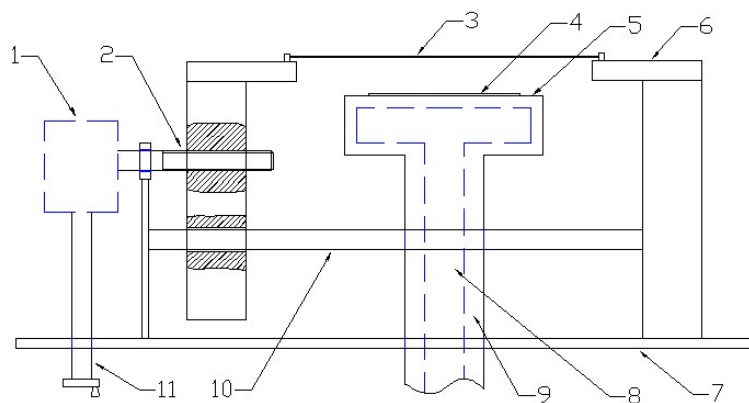


图 3.6 灯丝变形补偿机构示意图

(3) 样品台的改造：改进了样品台的水冷设计，使之冷却更加均匀（如图 3.5 所示）。为了克服边缘效应，改善样品台内部的三维热传递，加大了样品台的面积，加大后样品台直径达 $\Phi 100\text{mm}$ ，相对于之前的样品台面积提高了 25%。同时，为了降低衬底与样品台之间的接触热阻，对样品台的表面进行了抛光处理。

3.3.2 沉积工艺改进

为了克服传统工艺制备大面积 CVD 金刚石薄膜的不足，对沉积工艺作如下改进：

(1) 衬底旋转：为了克服灯丝的“阴影效应”，采用衬底间隙旋转的工作模式，衬底旋转频率视情况而定。衬底连续旋转容易造成样品台的持续震动，不利于金刚石薄膜的生长；此外，连续旋转对设备的要求高，安全隐患也高。因此，实验中不宜采用衬底连续旋转的工作模式。间隙旋转既能改善膜层的均匀性，又能克服连续旋转的不足，是一种较好的工作模式。

(2) 升温过程：在实验开始阶段的灯丝升温过程中，采取较慢的升温速率，避免衬底的热变形。

(3) 降温过程：在金刚石薄膜沉积完成后的降温阶段，采取缓慢的降温速率，灯丝电流断后，关掉衬底的冷却水，对衬底进行退火处理，降低膜层的内应力，防止变形。

3.3.3 大面积金刚石薄膜的制备

通过上述方法对工艺设备的改造和沉积工艺的改进，成功的在 3 英寸和 2 英寸单晶硅衬底上制备出了金刚石薄膜，制备的薄膜样品如图 3.7 所示。从外观上看，金刚石薄膜外观颜色一致，呈青灰色，无带状条纹，衬底没有变形。膜层与衬底结合良好，膜层无裂纹，无脱落现象。光学显微镜下金刚石薄膜晶粒均匀，晶形良好。

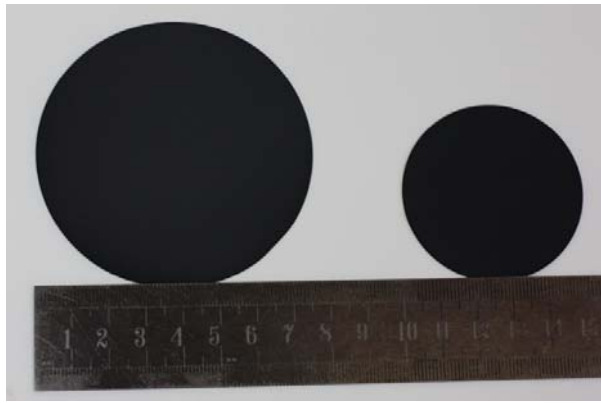


图 3.7 大面积 CVD 金刚石薄膜实物图

3.4 衬底旋转对金刚石薄膜生长的影响

衬底旋转能够消除大面积 CVD 金刚石薄膜的“阴影效应”，解决了灯丝下方与灯丝之间的金刚石薄膜质量的差异，对提高大面积金刚石薄膜的均匀性有很明显的效果。目前国内外研究者制备大面积金刚石薄膜时一般都采用衬底旋转的工作方式，但在衬底旋转对金刚石薄膜晶粒度和生长速率的影响方面的研究还很少。本节详细的研究了不同衬底旋转频率下金刚石薄膜晶粒度和生长速率的变化，并探讨了衬底旋转对金刚石薄膜生长机制的影响。

3.4.1 衬底旋转对金刚石薄膜晶粒度的影响

为了探索衬底旋转频次对金刚石薄膜形核生长的影响，进行了不同衬底旋转频次下金刚石薄膜的沉积实验。实验中，除了旋转频率不同外，其他工艺条件严格保持一致。图 3.8 为不同旋转频率下金刚石薄膜的 SEM 表面形貌图，图中(a)、(b)、(c)和(d)分别为衬底每小时旋转 0 次、1 次、2 次和 4 次，每次衬底旋转 90° 。由图可以看出，衬底不旋转时金刚石薄膜晶粒较粗大，且大小不一，最大晶粒度约为 $3\mu\text{m}$ ，衬底每小时旋转一次时金刚石薄膜晶粒大小与图(a)相近，但晶粒度较(a)均匀，衬底每小时旋转二次时金刚石薄膜晶粒较(a)减小明显，衬底每小时旋转四次时金刚石薄膜晶粒最为细小，晶粒度均匀性最好，最大晶粒度约为 $2\mu\text{m}$ 。由此可见，随着衬底旋转频率的提高，金刚石薄膜的晶粒尺寸逐渐减小，晶粒均匀度越来越高，表明衬底旋转有细化晶粒，提高薄膜均匀性的作用。

3.4.2 衬底旋转对金刚石薄膜膜厚的影响

图 3.8 所对应的金刚石薄膜断面图如图 3.9 所示。图(a)、(b)、(c)和(d)中薄膜厚度分别为 $4.10\mu\text{m}$ 、 $3.69\mu\text{m}$ 、 $2.01\mu\text{m}$ 和 $1.90\mu\text{m}$ 。由此可知，随着衬底旋转频率的增加，金刚石膜的厚度变薄。这说明衬底旋转对金刚石薄膜的生长速率有不利影响。

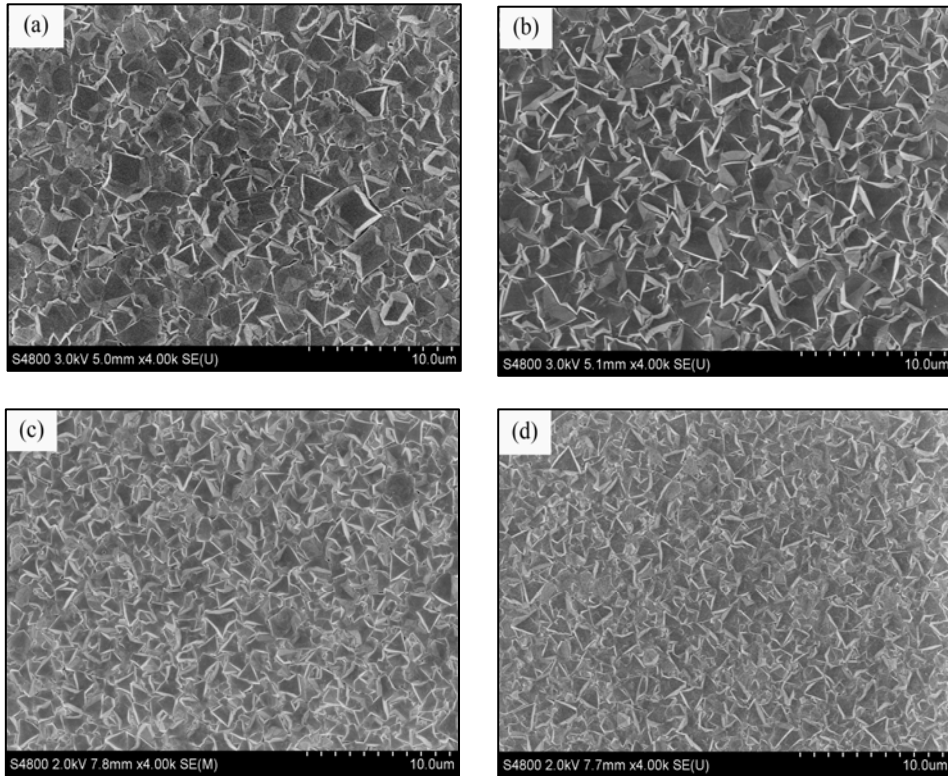


图 3.8 不同旋转频率下金刚石薄膜的 SEM 表面形貌图
 (a) 0r/h (b) 1r/h (c) 2r/h (d) 4r/h

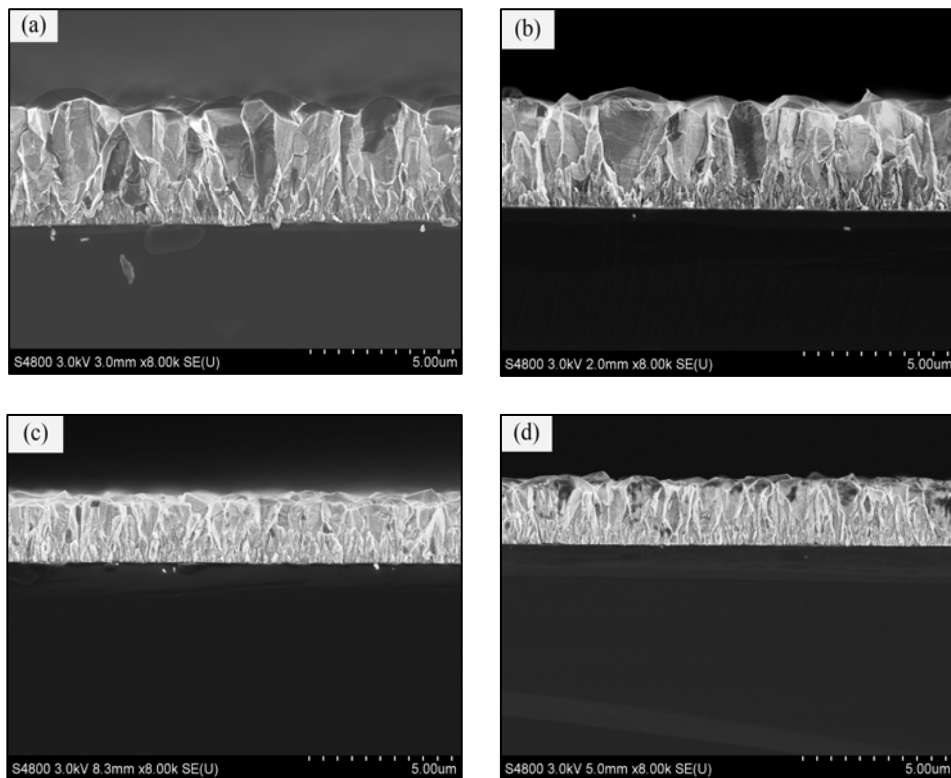


图 3.9 不同衬底旋转频率下金刚石薄膜的断面形貌图
 (a) 0r/h (b) 1r/h (c) 2r/h (d) 4r/h

3.4.3 衬底旋转对金刚石薄膜生长机制的影响

微米金刚石薄膜的生长方式属于典型的柱状晶生长方式，柱状晶生长方式可以用图 3.10 的模型来进行说明^[53]。金刚石在单晶硅上的形核是随机取向的，根据范德瓦尔斯力模型，金刚石的生长方向发生在垂直于晶面方向上，在生长过程中，那些生长较快的晶面逐渐超过生长较慢的晶面，那些生长较快的晶面可以从周围环境中获取更多的“养分”而加快生长，逐渐“吃掉”生长较慢的晶面，这符合“适者生存原理^[54]”。

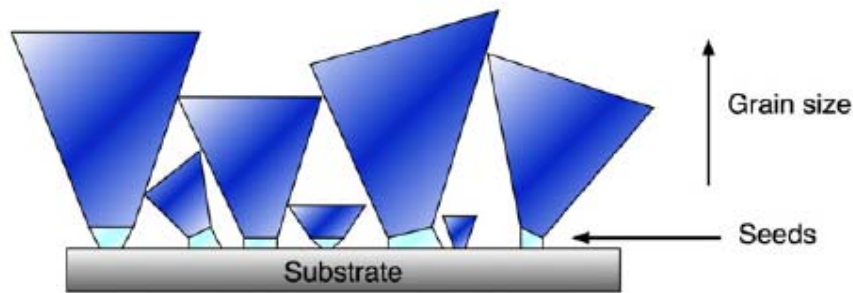


图 3.10 微米金刚石膜生长模型

在薄膜沉积过程中，衬底的每次旋转都会使金刚石晶粒的生长环境发生变化，原来那些相对生长较快的晶面由于周围环境的改变而变慢了，而那些原来生长不利的晶面却由于周围环境的改变变得更加适宜于生长。这样，旋转衬底的结果将导致不是一极独大，而是所有晶面都有机会竞争生长。从另外一个方面来说，衬底旋转破坏了优势晶面的持续生长，金刚石需要重新经历形核和长大过程，薄膜的生长速率得到了抑制，故衬底旋转导致的薄膜晶粒的均匀性是以牺牲薄膜生长速率为代价的。因此，在金刚石薄膜高速沉积的过程中，衬底旋转的频率不宜太高，在满足大面积均匀性的前提下，衬底旋转的频率应小一点，这对工业上金刚石薄膜的高速大面积沉积具有一定的指导意义。

3.5 灯丝非等距布置对衬底温度场均匀性的影响

衬底温度场对制备大面积均匀 CVD 金刚石薄膜有至关重要的影响，其大小和均匀性不仅影响金刚石薄膜的形核，同时还影响金刚石薄膜的生长。在形核阶段，衬底温度场将影响活性粒子或粒子团在衬底表面的扩散、凝聚及形核的临界尺寸，从而决定形核的均匀性；在生长阶段，衬底温度场直接关系到金刚石薄膜表面各种活性粒子的能量状态和分布，并影响金刚石薄膜的生长及均匀性。本节首先分析了 HFCVD 系统的热交换过程，并建立了 HFCVD 系统衬底温度场的三维有限元模型，通过计算机数值模拟，得到了灯丝非等距布置及等距布置条件下

衬底温度场的三维分布规律,最后对照模拟结果,对衬底变形的原因进行了分析。

3.5.1 HFCVD 系统热分析

HFCVD 系统中,存在复杂的能量传递和转变过程。其中,灯丝与衬底和反应气体之间热传递包括热传导、辐射和对流三种方式;衬底与反应气体之间有热传导和对流两种换热机制;衬底内部有三维热传导;此外衬底底部还有循环水的对流换热。HFCVD 系统中这些能量传递机制中,灯丝对衬底的热辐射是主要途径,由于反应室内气压很低,故凡是气体参与的热传递过程都可以忽略。通过上述分析可知,影响衬底温度场的主要因素包括热丝对衬底表面的热辐射、衬底表面和侧面对空间的热辐射、衬底内部三维热传导以及衬底与冷却水之间的对流换热。

(1) 热丝对衬底表面的热辐射以及衬底表面和侧面对空间的热辐射。热辐射的发射功率(单位面积在单位时间内发射的能量) E 由斯蒂芬-玻尔兹曼定律给出:

$$E_b = \sigma T_s^4 \quad (3.1)$$

式中, T_s 为表面的热力学温度, σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, $\sigma=5.67 \times 10^8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$,这种表面称为理想辐射体或黑体。

(2) 衬底内部的三维热传导。热传导速率方程满足傅里叶定律,表达式为:

$$q_x'' = -k \frac{dT}{dx} \quad (3.2)$$

q_x'' 为热流密度,单位为 W/m^2 ,是在与传输方向相垂直的单位面积上,在 x 方向上的传热速率。比例常数 k 是一个物性参数,称为热导率,单位为 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

(3) 衬底与冷却水之间的对流换热。冷却水带走部分热量进行衬底温度的调节,热对流能量传输速率方程牛顿冷却公式表示式如下:

$$q'' = h(T_s - T_\infty) \quad (3.3)$$

式中,比例常数 h 为对流换热系统,单位为 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。

3.5.2 有限元分析模型

在建立衬底三维温度场模型之前,为了简化计算,作出如下假设:①钟罩与下底盘构成的反应室为绝热体。②热丝与衬底之间的换热方式仅为辐射换热,且二者表面是漫射-灰表面。③对与整个结构相比尺寸较小的安装孔,按实际情况进行填充。④各物质的热物理参数在沉积过程中保持常数。

在有限元模型中,灯丝数量 $N=9$,灯丝半径 $R_f=0.2\text{mm}$,灯丝长度 $L=120\text{mm}$,灯丝阵列与衬底间距离 $H_f=6\text{mm}$ 。衬底为样品台,简化为直径为 $\Phi 100\text{mm}$,厚度为 20mm 的圆柱体实体,底下通有循环水冷却。在灯丝等距布置的灯丝阵列中,灯丝间距为 10mm ;灯丝非等距布置的灯丝阵列中,灯丝间距左至右依次为 10mm 、 10mm 、 11mm 、 12mm 、 12mm 、 11mm 、 10mm 、 10mm 。本次模拟的 HFCVD

系统灯丝材料为钨，衬底材料为钼，其物性参数如表 3.1 所示。表中采用的物性参数均为室温（300K）条件下的数值，不考虑其随温度变化。

表 3.1 灯丝材料和样品台材料的物性参数^[55]

材料	熔点/K	密度 $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	比热 $c_p/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	热导率 $\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
钨	3660	19300	132	174
钼	2894	10240	251	138

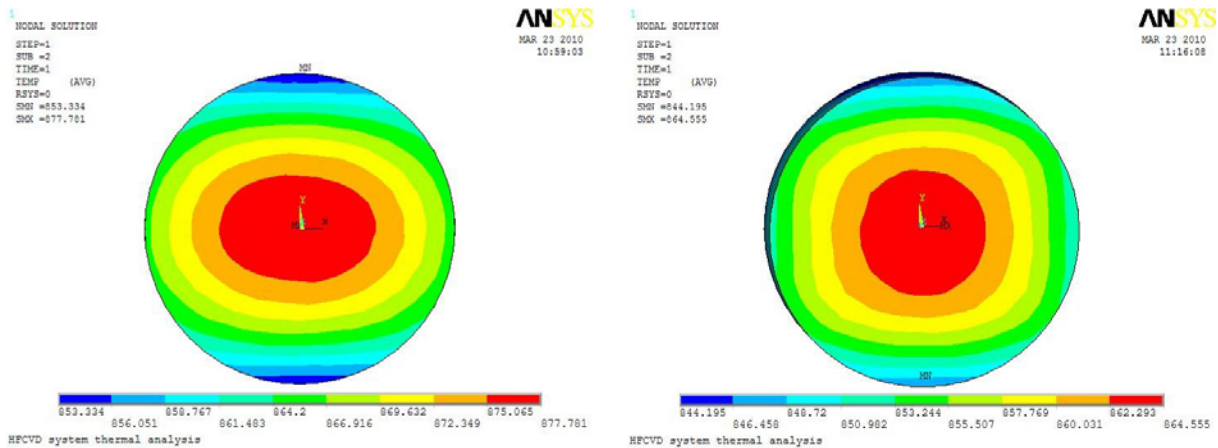
本节使用 ANSYS12.0 软件对衬底温度场的分布情况进行模拟。模拟中，热丝和衬底实体单元采用 SOLID70 单元，对热丝和衬底进行网格划分，其中衬底采用 VMESH 命令进行自由划分网格，灯丝采用 VSWEET 命令扫掠划分网格。在实体划分网格后，使用 ESURF 命令定义灯丝和衬底上表面和侧面为热辐射面，由于 HFCVD 热分析中均为三维实体，故在热丝实体侧表面和衬底上表面覆盖 SHELL57 单元。沉积过程中考虑到 HFCVD 系统是面与面之间的辐射，故采用 AUX12 矩阵生成器，用于生成个辐射面之间的角系统矩阵 F_{ij} ，并将其作为超单元（MATRIX50）进行热分析。

在 ANSYS 求解器中，对建模和网格划分环节中产生的各实体单元施加边界条件和初始条件。灯丝实体施加 2500℃ 约束，衬底施加 25℃ 水冷。由于系统与外界有能量交换，因此是一个开放系统，在有限元模型中必须定义一个空间节点，用于吸收没有被模型中其他辐射面所吸收的能量，以保证能量守恒，空间节点施加 200℃ 约束。采用稳态（Constant）分析模式进行求解。

值得注意的是本模型中的衬底实际上样品台的上表面，由于样品台上表面的温度场与衬底温度场的一致性，故用样品台的上表面的温度场分布来表征衬底温度场分布。

3.5.3 模拟结果

图 3.11 为采用有限元模拟得出的衬底温度场分布的等值云图，其中（a）为采用灯丝等距布置的云图，（b）为采用灯丝非等距布置的云图，X 轴方向为平行灯丝方向，Y 轴方向为垂直于灯丝布置方向。从图中可以看出，（a）和（b）都存在较大面积的等温区域，但（b）中沿 Y 轴方向的等温区域更大，温度分布更加均匀。最高温度都出现在衬底的中心，衬底表面边缘温度明显较低，（a）中 Y 轴方向的温度梯度显著大于 X 轴方向，（b）中 Y 轴方向的温度梯度和 X 轴方向相近。（a）中整个衬底表面的最高温度与最低温度的差值为 24.4℃，（b）中的差值为 20.3℃，且（b）的中心区域和边缘区域的温度都低于（a）。



(a) 灯丝等距布置

(a) 灯丝非等距布置

图 3.11 衬底温度场分布的等值云图

垂直于灯丝布置方向（Y 轴）衬底温度分布二维图如图 3.12 所示，横坐标的零点取灯丝阵列的中心点。从图中可以看出，在 3 英寸的硅衬底范围内，在垂直于灯丝布置方向上采用等距布置的衬底温度的差值为 14.5°C ，采用非等距布置的衬底温度的差值为 9.9°C 。有限元模拟的衬底温度与实际值是有差别的，但其模拟结果却能很好的反映衬底温度场的分布状态。在 3 英寸的衬底范围内，采用灯丝非等距布置的衬底温度场的均匀性相对于改进前提高了 31.7%，因而改进后的衬底温度场的均匀性更好。这是因为采用非等距的灯丝布置方式时，灯丝阵列中心区域的灯丝间距较边缘区域大，一定程度上克服了灯丝阵列的“边缘效应”，降低了衬底温度场的中心区域的温度，拓宽了衬底的等温区间。

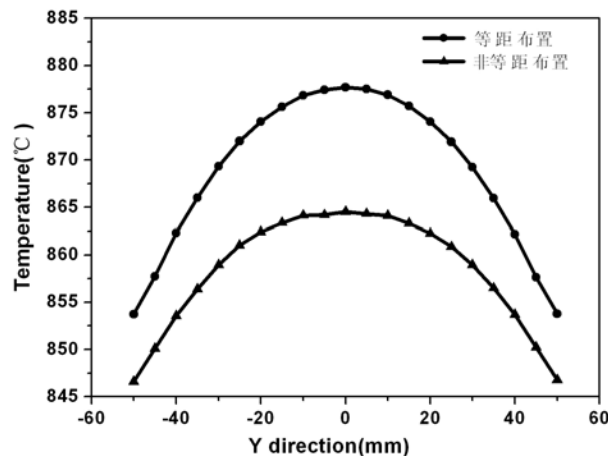


图 3.12 垂直于灯丝方向（Y 轴）衬底温度分布

3.5.4 衬底温度场均匀性影响衬底变形的原因分析

在灯丝等距布置和衬底不旋转的情况下，在制备 3 英寸金刚石薄膜时常出现

衬底变形的现象，这是衬底温度场不均匀导致的结果。由上面各节的分析可知，采用灯丝等距布置时，3 英寸硅片的中心部分的温度比边缘部分的温度高 14.5℃，且在垂直于灯丝布置的方向上存在较大的温度梯度。由于衬底温度场不均匀，大尺寸衬底及金刚石薄膜各处的热应力也不一样；此外，随着薄膜厚度增加，薄膜本征应力也增加。热应力的差异及逐渐增加的本征应力将导致衬底在一定的沉积时间后产生变形。变形一旦产生，其翘曲部分就会脱离样品台表面，这部分得不到充分的冷却，翘曲部分的温度会进一步升高，变形会进一步加剧，变出现了如图 3.1 所示的情况。

采用灯丝非等距布置大大提高了衬底温度场的均匀性，使得 3 英寸硅片的中心部分的温度和边缘部分的差异变小，且垂直于灯丝布置方向的温度梯度显著变小，与平行与灯丝布置方向的温度梯度相近。此外，衬底的间隙旋转提高了衬底周向温度的均匀性。在两者的共同作用下，衬底温度场的均匀性得到了显著的改善，从而降低了大面积金刚石薄膜热应力的差异，衬底变形的难题便迎刃而解。

3.6 大面积 CVD 金刚石薄膜的均匀性分析

薄膜均匀性的程度是衡量大面积 CVD 金刚石薄膜是否具有实际应用价值的一个重要指标，本节对采用传统方法（以后称改进前）制备出来的大面积金刚石薄膜（3 英寸）和通过工艺设备改造及沉积工艺改进（以后称改进后）制备出来的大面积金刚石薄膜的均匀性进行了分析。

3.6.1 平面度分析

平面度指标是光刻、腐蚀及切片工艺精度的重要保证。本文以翘曲度来表征大面积 CVD 金刚石膜的平面度。翘曲度是基片的翘曲或与完美的平面总偏差。测量翘曲度常用的方法是“通过或不能通过”方法，让基片通过被测基片厚度加上容许的最大翘曲的两平行板之间的固定距离。本实验中，采用总翘曲量除以基片发生翘曲方向的最大尺寸来描述翘曲度。

图 3.13 为大面积 CVD 金刚石薄膜衬底的翘曲变化情况。从图中可以看出，改进前大面积金刚石薄膜衬底翘曲程度很大，说明衬底变形严重，中心部分的最大翘曲量达到 2.5mm；改进后，克服了衬底的变形，大面积金刚石薄膜衬底的翘曲程度很小。经计算，改进前大面积金刚石薄膜衬底的翘曲度为 2.66%，改进后其翘曲度为：0.296%。改进后大面积金刚石薄膜衬底的平面度提高了 88.9%。

3.6.2 膜厚均匀性分析

图 3.14 是大面积 CVD 金刚石薄膜直径方向上的厚度变化图。图中横坐标的零点为硅片的中心点，纵坐标为膜厚。膜厚不均匀度计算公式为：

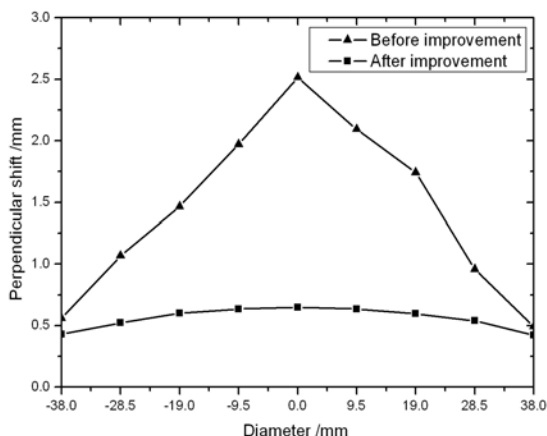


图 3.13 大面积 CVD 金刚石薄膜衬底的翘曲变化图

$$\text{不均匀度} = \frac{S}{D} \times 100\% \quad (3.4)$$

式中 S 表示膜厚标准偏差, D 为膜层厚度的平均值。经计算可得, 改进前膜厚平均值为: $8.46\mu\text{m}$, 膜厚不均匀度为 10.77%, 改进后膜厚平均值为: $8.95\mu\text{m}$, 膜厚不均匀度为 1.53%。改进后膜厚不均匀度比改进前降低了 85.8%。由此可见, 改进后膜厚的均匀性得到了很大的改善。

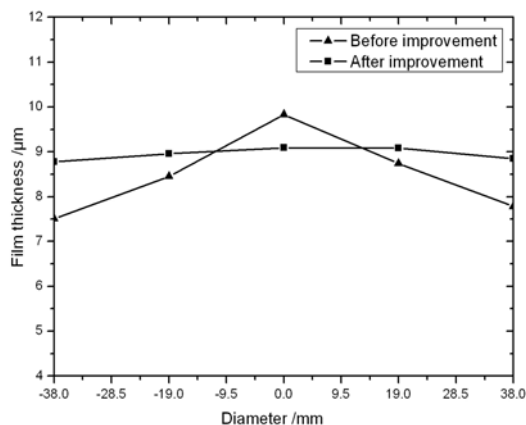
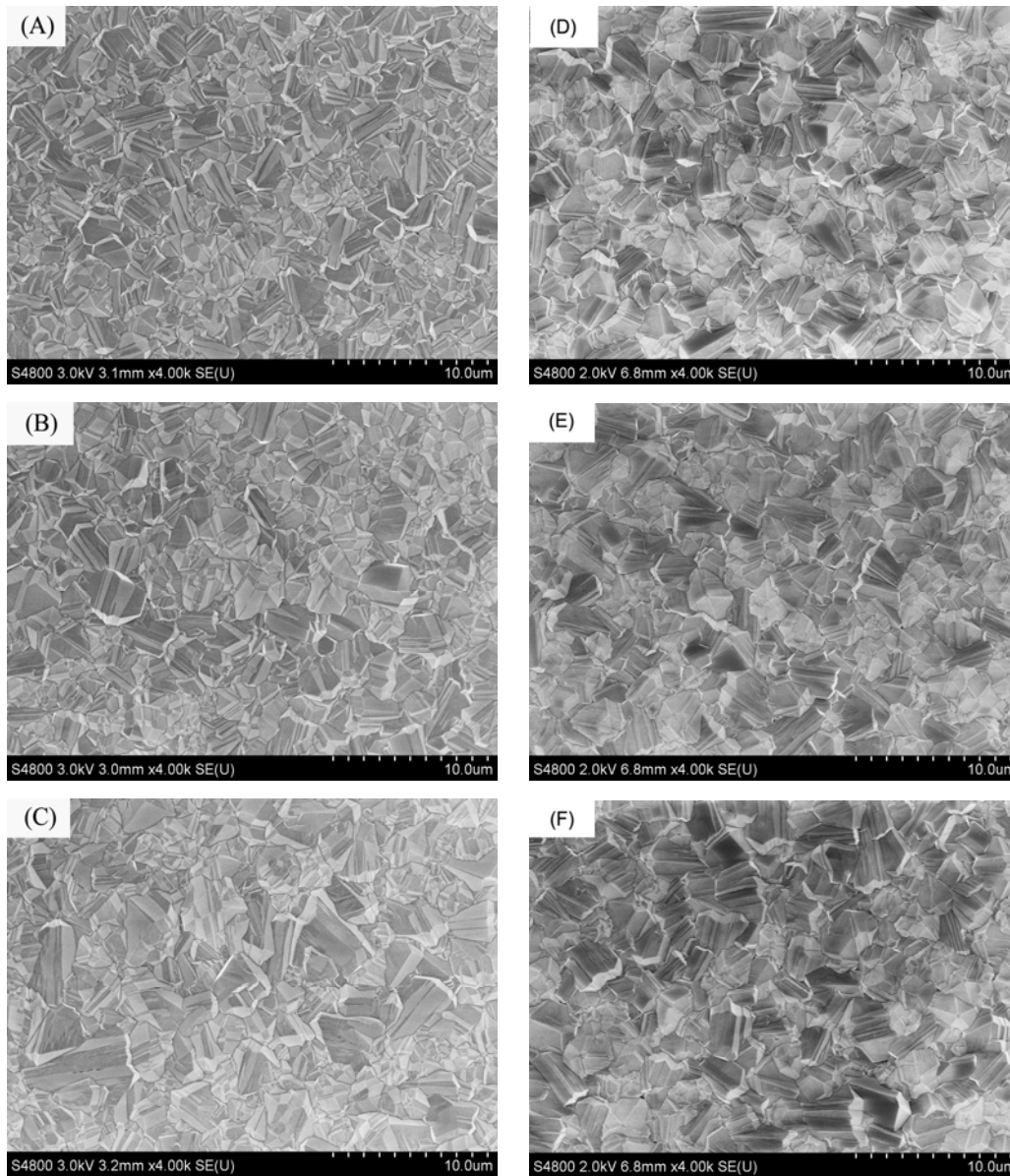


图 3.14 大面积 CVD 金刚石薄膜膜厚变化图

3.6.3 晶粒度均匀性分析

图 3.15 是改进前后大面积 CVD 金刚石薄膜晶粒度均匀性对比图。图 A、B、C 和图 D、E、F 分别为改进前后硅衬底上不同位置的 SEM 图。从图中可以看出, 改进前, 不同位置的金刚石薄膜晶粒尺寸差别较大, 其中边缘点 (图 A) 晶粒较细小, 中心点 (图 C) 晶粒较粗大, 半中心点 (图 B) 晶粒居中, 晶粒度均匀性较差; 改进后, 边缘点 (图 D)、中心点 (图 F) 和半中心点 (图 E) 处晶粒尺寸

差别很小，晶粒度均匀性较好。



(1) Before improvement

(2) After improvement

图 3.15 大面积 CVD 金刚石薄膜晶粒度均匀性对比

3.6.4 电阻率均匀性分析

金刚石薄膜的电阻率是其电子学应用的一个重要指标，如高频声表面器件要求金刚石膜衬底的电阻率高于 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ ，且具有大面积均匀性。为此，对改进后制备出的 3 英寸金刚石膜进行电阻率测定及均匀性分析。

在样品的一条直径上选五点进行电阻率测量，其中 A 和 E 点是边缘点，C 点是中心点，B 和 D 点在半径的中心位置。测量结果如表 3.2 所示，单位为 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。从表中可以看出，大面积 CVD 金刚石薄膜片的中间部分电阻率略高于边缘部分电阻率。整个大片的平均电阻率为 $1.03\times 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ ，满足作为高频声表面波器件

表 3.2 大面积 CVD 金刚石薄膜的电阻率值表

	A 点	B 点	C 点	D 点	E 点	平均值
电阻率	9.56×10^{13}	1.04×10^{14}	1.15×10^{14}	9.96×10^{13}	9.84×10^{13}	1.03×10^{14}

衬底材料对电阻率的要求。金刚石薄膜的电阻率与其晶粒尺寸、晶粒取向及杂质与缺陷等有关^[56]，晶粒尺寸越大，晶粒取向度越高，杂质与缺陷越少，金刚石薄膜的电阻率就越高。由于大片金刚石薄膜中间部分的晶粒尺寸较大，质量较好，故其电阻率略高于边缘部分。经计算，大面积 CVD 金刚石薄膜电阻率不均匀度为 7.38%，均匀性较好。

3.6.5 质量均匀性分析

采用 Raman 谱对大面积 CVD 金刚石薄膜的质量及其均匀性进行了表征。图 3.16 为大面积 CVD 金刚石薄膜的 Raman 谱图，其中 A 点为中心点，C 点为边缘点，B 点在半径的中心位置。由图可知，样品上所取三点在 1332cm^{-1} 附近都有尖锐的金刚石特征峰存在，石墨峰和非晶碳峰均未出现，说明金刚石薄膜纯度很高，质量很好。与天然金刚石特征峰（天然金刚石的特征峰位置为 1332.5cm^{-1} ）相比，A、B 和 C 三点的金刚石特征峰位置有不同程度的位移，其中，A 点金刚石特征峰在 1330.67cm^{-1} 处，B 点在 1331.6cm^{-1} 处，C 点在 1332.52cm^{-1} 处。金刚石的拉曼特征峰位移与内应力有关，压应力使特征峰向高波数移动，张应力使特征峰向低波数移动，且内应力大小与位移量成正比。由此可知，制备出来的大面积金刚石薄膜在不同的位置存在不同程度的张应力，A 点位移量最大，内应力最大；C 点位移量最小，内应力也最小。

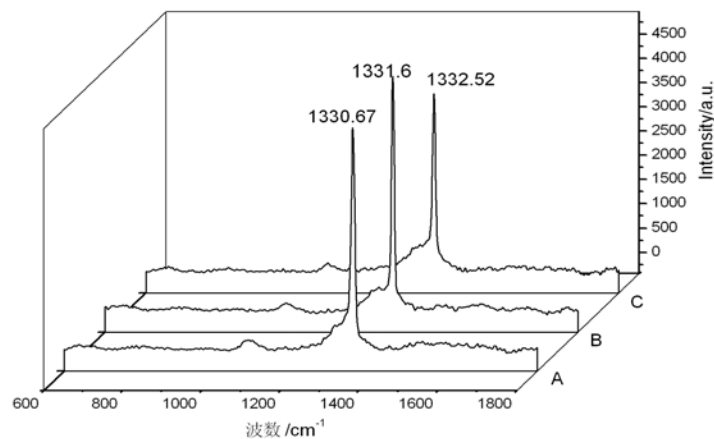


图 3.16 大面积 CVD 金刚石薄膜的 Raman 图谱

金刚石薄膜的内应力与其晶粒度、膜厚、杂质与缺陷以及沉积工艺条件有关。一般，金刚石薄膜的杂质（石墨、非晶碳和氢）产生压应力，缺陷（晶粒间界和

空位)产生张应力;晶粒度越大,碳源浓度越高,应力越小;膜厚越厚,衬底温度越高,应力越大^[57]。由于大面积金刚石薄膜沉积时中心温度较高,薄膜较厚,所以大面积薄膜中心部分的应力较大。由金刚石薄膜的特征峰均向低波数移动可知,大面积薄膜内存在较多的缺陷,杂质较少。

3.7 小结

通过对工艺设备的改造和沉积工艺的改进,成功的在3英寸单晶硅衬底上制备出了大面积CVD金刚石薄膜,研究了衬底旋转频次对金刚石薄膜生长的影响,并且通过有限元方法模拟了灯丝等距布置和非等距布置条件下衬底温度场三维热分布规律,最后对改进前后3英寸金刚石薄膜的均匀性进行了系统的分析,得到如下结论:

(1)衬底旋转能够消除大面积CVD金刚石薄膜的“阴影效应”,细化晶粒,提高膜层的均匀性,但衬底旋转破坏了优势晶面的持续生长,降低了薄膜的生长速率。在金刚石薄膜高速沉积的过程中,衬底旋转的频率不宜太高,在满足大面积均匀性的前提下,衬底旋转的频率应小一点。

(2)衬底温度场的有限元模拟表明,采用灯丝非等距布置能够提高衬底温度场的均匀性,扩大衬底温度场的等温区间。在3英寸硅衬底范围内,采用灯丝非等距布置的的衬底温度场的均匀性相对于灯丝等距布置提高了31.7%。

(3)通过对工艺设备的改造和沉积工艺的改进,大面积CVD金刚石的翘曲度为:0.296%。比改进前提高了88.9%;膜厚不均匀度为:1.53%,比改进前降低了85.8%;制备的大面积CVD金刚石薄膜晶粒度、薄膜质量及电阻率均具有良好的大面积均匀性。

第 4 章 CVD 金刚石薄膜晶粒度控制及表面粗糙度研究

4.1 引言

晶粒度和表面粗糙度是高频声表面波器件 (SAW) 用大面积 CVD 金刚石薄膜衬底的两个重要指标。晶粒度对 SAW 器件的最重要的传输损耗指标有重要影响, 当晶粒度与声表面波波长 (波长为微米级别) 相差越大, 声波反射和损耗越小; 表面粗糙度与光刻工艺有关, 一般 SAW 器件需要衬底的表面粗糙度达到几个纳米水平。目前, 金刚石声表面波器件多采用微米金刚石薄膜作为衬底材料, 但微米金刚石薄膜表面粗糙度高, 必须进行抛光处理才能使用。由于由于金刚石薄膜硬度高, 因对其大面积抛光难度非常大, 成本很高, 甚至超过了金刚石薄膜本身的制备成本, 所以微米金刚石声表面波器件的应用受到限制。纳米金刚石薄膜表面粗糙度低, 晶粒细小, 声波传输损耗小, 是作为 SAW 器件理想的衬底材料, 因此制备纳米金刚石薄膜 (晶粒尺寸为几十到数百纳米) 或超纳米金刚石薄膜 (晶粒尺寸为几个纳米) 用作高频声表面波器件的衬底材料成为研究的热点 [58-60]。在金刚石薄膜涂层刀具应用方面, 晶粒度和表面粗糙度也同样影响着涂层刀具的使用性能。刀具涂层晶粒尺寸越小, 涂层表面粗糙度越低, 精加工工件的表面质量就越高。晶粒度的大小不仅影响着加工工件的表面质量, 还影响着金刚石薄膜本身的力学性能, 不同晶粒尺寸金刚石薄膜的杨氏模量变化范围为 400~800GPa, 硬度变化范围为 45~90GPa^[61,62]。综上所述, 不同的应用领域对金刚石薄膜晶粒度和表面粗糙度有不同的要求, 因此研究金刚石薄膜不同晶粒度与表面粗糙度的控制工艺对于金刚石薄膜工业应用有重要意义。薄膜表面粗糙度与衬底的表面状况和晶粒尺寸有关, 在衬底的表面状况一致的情况下, 薄膜表面粗糙度取决于晶粒尺寸, 而晶粒尺寸取决于沉积工艺。本章首先分析了影响金刚石薄膜晶粒度的工艺因素, 然后重点研究了工艺因素中沉积气压对金刚石薄膜晶粒度的影响, 在此基础上采用极低气压成功的制备出了纳米金刚石薄膜, 最后对金刚石薄膜的表面粗糙度进行了研究。

4.2 CVD 金刚石薄膜晶粒度研究

4.2.1 影响金刚石薄膜晶粒度的工艺因素

影响金刚石薄膜晶粒度的工艺因素很多, 主要包括沉积气压、碳源浓度、衬底温度以及沉积时间。在常规工艺条件下, 金刚石薄膜是以柱状晶生长方式, 随着沉积时间的延长, 金刚石薄膜晶粒尺寸逐渐增大, 金刚石厚膜生长面的晶粒度远大于形核面的晶粒度就是这个原因。衬底温度对金刚石薄膜晶粒度的影响十分明

显，在其他工艺条件一致的情况下，衬底温度高时，金刚石生长速率快，晶粒粗大，衬底温度低时，金刚石生长速率慢，晶粒细小。沉积气压和碳源浓度对金刚石薄膜晶粒度的影响主要通过提高金刚石薄膜的二次形核率来实现。当沉积气压较低，碳源浓度较高时，金刚石薄膜具有很高的二次形核率，高的二次形核率抑制了金刚石薄膜晶粒的长大，从而保持晶粒在较小的尺寸内。金刚石薄膜的晶粒尺寸与薄膜厚度是一对矛盾，沉积时间越长，薄膜越厚，晶粒尺寸也越大；衬底温度和碳源浓度虽然能够影响金刚石薄膜的晶粒度，但低的衬底温度和高的碳源浓度对金刚石薄膜的质量非常不利。因此，通过沉积时间、衬底温度以及碳源浓度控制金刚石薄膜的晶粒尺寸不实际也不理想。沉积气压通过改变金刚石薄膜柱状的生长方式，维持高的二次形核率来控制金刚石薄膜晶粒尺寸，解决了金刚石膜厚与晶粒度的矛盾，是一种较好的控制金刚石晶粒尺寸的工艺手段。

4.2.2 沉积气压对金刚石薄膜晶粒度的影响

本节采用不同的沉积气压制备金刚石薄膜，研究沉积气压对金刚石薄膜晶粒度以及薄膜质量的影响规律。图 4.1 是不同气压下金刚石薄膜的表面 SEM 图。图 (a) 是气压为 6kPa 时的表面形貌，由图可见，薄膜的表面非常粗糙，金刚石晶形良好，晶粒度约为 5~8 μm 。图 (b) 是气压为 2kPa 时的表面形貌，金刚石晶粒仍然可以发育为完整的晶形，二次形核不明显，晶粒尺寸约为 300~500nm，达到亚微米级别，明显小于 6kPa 时的晶粒尺寸。图 (c) 是气压为 1kPa 时的表面形貌，金刚石薄膜的晶形不再完整，很难识别出各个晶面，大晶粒由许多小晶粒组成，小晶粒的尺寸在几十纳米左右，小晶粒是二次形核的结果，说明金刚石薄膜二次形核率较高。上述实验结果表明，随着沉积气压降低，CVD 金刚石薄膜二次形核率逐渐提高，晶粒尺寸逐渐变小。这是因为当反应气体压力较高时，活性氢原子和含碳基团的自由程较短，能量较低，与衬底相碰撞时不易产生二次成核，因此金刚石颗粒容易长大；当反应气体压力较低时，一方面会导致衬底温度上升， H_2 的

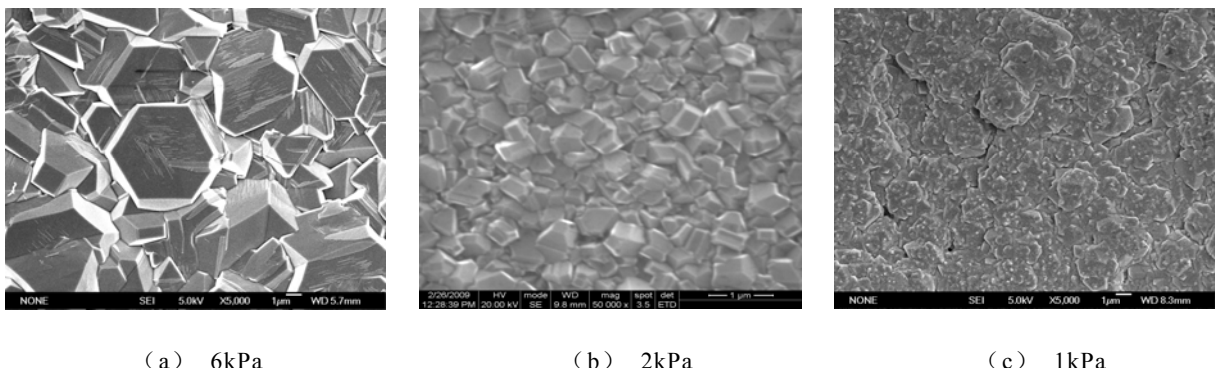


图 4.1 不同沉积气压下金刚石膜的表面形貌

离解率增大；另一方面使反应室中各种粒子的自由程增加，这两方面的因素会使到达衬底的粒子速度增加，能量增大，当其与衬底表面碰撞时，把能量传递给表

面，因此吸附粒子的活性得到增强，使得碳簇在衬底表面快速形成，提高了二次成核速率。此外，由于粒子对衬底的撞击作用增强，使金刚石晶粒难以长大，也是导致二次形核速率增加的一个原因。

图4.2是不同沉积气压下金刚石薄膜的Raman光谱图（激发源波长为633nm）。由图可知，当沉积气压为6kPa时，金刚石在1332 cm^{-1} 处的特征峰非常尖锐，1580 cm^{-1} 处的晶态石墨散射峰没有出现，1350~1600 cm^{-1} 之间的非晶碳散射宽带也没有出现，且600~1600 cm^{-1} 范围内的背底很低，说明金刚石薄膜具有很好的质量。当沉积气压为2 kPa时，金刚石特征峰比较明显，但较6kPa的特征峰有所宽化，1350~1600 cm^{-1} 范围存在一个散射宽带，说明存在非晶碳相。沉积气压为1kPa时，金刚石薄膜的特征峰宽化比较明显，1580 cm^{-1} 处出现了晶态石墨的散射峰，1350~1600 cm^{-1} 非晶碳的散射宽带也很明显，说明金刚石存在较多的非金刚石相，金刚石的质量较6kPa时有所下降。上述实验结果表明，随着沉积气压的降低，金刚石的特征峰强度逐渐减弱，其半高宽逐渐变宽，表明晶粒尺寸变小；非金刚石峰逐渐增强，表明金刚石薄膜质量逐渐降低。

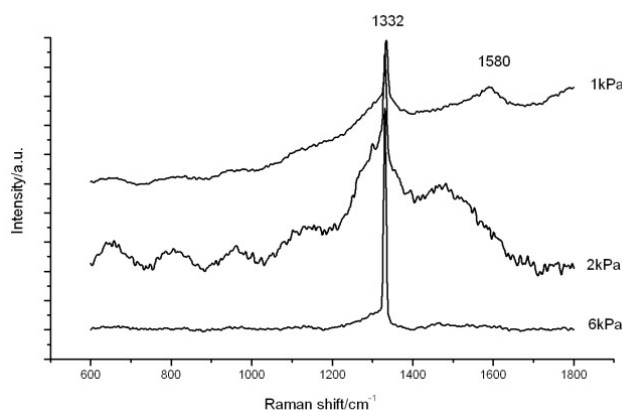


图 4.2 不同沉积气压下金刚石薄膜的 Raman 谱

4.2.3 极低气压下纳米金刚石薄膜的制备

由上一节的实验结果可知，金刚石薄膜的晶粒度强烈依赖于沉积气压的变化。当沉积气压为 1kPa 时，金刚石薄膜出现了很明显的二次形核。本节通过进一步的降低沉积气压，即采用极低的沉积气压和较高的碳源浓度，在无衬底偏压的普通 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$ 气氛中成功的制备出了纳米金刚石薄膜。为了提高金刚石薄膜的形核密度，对单晶硅片衬底采用手工研磨+超声波处理相结合的预处理方法，手工研磨为将 0.1 μm 的金刚石微粉均匀洒在绸布上，用酒精湿润，然后将硅片在绸布上研磨 30min。超声波处理法为将 0.1 μm 的金刚石微粉和丙酮溶液混合配成悬浊液，然后将硅片浸入悬浊液中超声波处理 1h。预处理后将样品分别用丙酮和酒精超声波清洗 10min，最后将清洗好的样品放入干燥箱内烘干备用。沉积纳米金

金刚石薄膜的工艺参数为：碳氢比：8%，沉积气压：0.5kPa，衬底温度：800℃，灯丝温度：2200℃，沉积时间：10h。

采用极低气压制备的纳米金刚石薄膜的SEM表面形貌如图4.3所示，纳米金刚石薄膜的晶粒尺寸约为30nm，比微米金刚石薄膜减小了两个数量级。由图可见，与晶形发育良好的微米金刚石薄膜不同，纳米金刚石膜表面平整光滑，晶粒十分细小，这是金刚石薄膜极高的二次形核率所致。

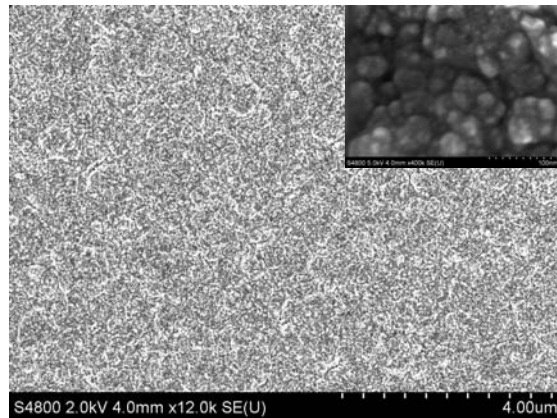
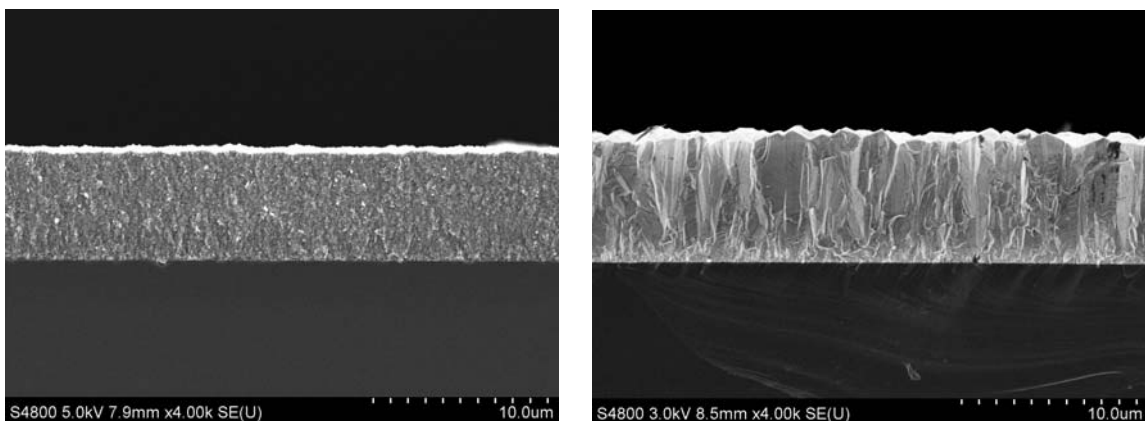


图 4.3 纳米金刚石薄膜的表面 SEM 图

图4.4为纳米金刚石薄与微米金刚石薄断面对比图。从断面形貌来看，与普通微米金刚石薄膜的柱状生长方式不同，纳米金刚石薄膜呈现细沙堆砌状，这是因为极高的二次形核阻碍了原有晶粒的正常生长，使晶粒无法长大。经测量，纳米金刚石薄膜的厚度为6.1μm，由于沉积时间为10h，故纳米金刚石薄膜的生长速率达到0.6μm/h。说明采用极低气压能够制备厚度较厚的纳米金刚石薄膜，且沉积速率快。



(a) 纳米金刚石薄膜

(b) 微米金刚石薄膜

图 4.4 纳米金刚石薄膜与微米金刚石薄膜的断面 SEM 图

图4.5为纳米金刚石薄膜的X射线衍射谱。XRD图中金刚石（111）面、（220）面和（311）面的特征峰非常明显，表明纳米金刚石薄膜具有较完整的晶体结构。

但其半高宽明显宽于普通微米金刚石薄膜,这是由纳米金刚石薄膜晶粒尺寸较小,导致衍射峰宽化。同时,由于沉积过程中采用较高的碳源浓度,谱图中石墨峰也很明显,表明金刚石薄膜质量不高。

图4.6为纳米金刚石薄膜的Raman光谱, 1332cm^{-1} 附近的金刚石薄膜特征峰非常明显,半高宽较宽,这是由晶粒细化引起的。 1580cm^{-1} 处的晶体石墨峰强度较强,说明纳米金刚石薄膜中非金刚石的成分较多,纳米金刚石薄膜的结晶质量不佳。此外,在 1140cm^{-1} 处出现了一个微弱的散射峰。这个散射峰目前还存在争议,它不是直接源自于纳米金刚石 sp^3 结构,但当金刚石薄膜出现纳米结构时其Raman谱中有该峰出现,在别的碳结构如非晶碳、石墨和多晶金刚石薄膜的Raman谱中不存在该峰,因此, 1140cm^{-1} 特征峰被用作判别纳米金刚石薄膜的标志而被广泛使用^[63]。

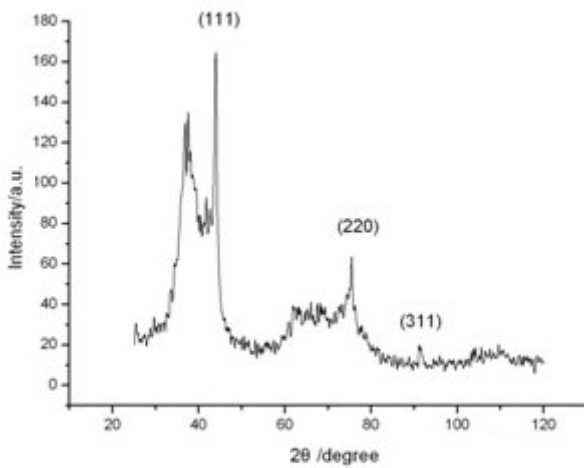


图 4.5 纳米金刚石薄膜的 XRD 图

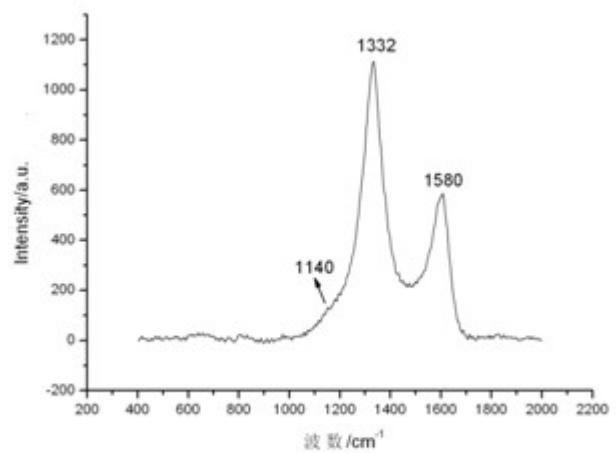


图 4.6 纳米金刚石薄膜的 Raman

4.2.4 纳米金刚石薄膜沉积机理分析

在常规金刚石薄膜沉积过程中,氢是必不可少的,它离解出的原子态氢与金刚石表面结合以保持 sp^3 杂化,维持金刚石的持续生长。并且原子态氢的刻蚀作用可以抑制石墨相和无定形碳的形成。然而在沉积纳米金刚石薄膜时,氢却不是必需的,许多研究者已经采用的反应物沉积获得纳米金刚石薄膜^[64-67]。美国阿贡国家实验室的Dieter M.Gruen博士认为,在纳米金刚石薄膜生长中, C_2 是重要的参与者和决定性的成分。 C_2 是碳氢化合物如甲烷在等离子体中通过非平衡过程形成的,具有极高的活性。当 H_2 大量存在时, C_2 的浓度很低,当Ar的比例逐渐增高时, C_2 的浓度也逐渐增高并达到过饱和状态。若在 C_2 与碳氢化合物浓度比值较小的生长条件下,则它极易与碳氢化合物生成大分子和长链化合物,这样不但难以生成金刚石相,而且还会导致大量非金刚石相(如石墨)的生成;当 C_2 与碳氢化合物浓度之比较高或很高时,就会通过特有的机制形成稳定的金刚石结构。故在少氢或

无氢的沉积气氛中，纳米金刚石薄膜沉积不同于普通微米金刚石薄膜的沉积原理，微米金刚石薄膜是 CH_3 控制生长机制，纳米金刚石薄膜是 C_2 控制生长机制。在 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$ 气氛中制备纳米金刚石薄膜的关键是提高金刚石的二次形核率。通过采用极低的沉积气压和较高的碳源浓度，可获得较高的二次形核率，沉积气氛中的等离子体主要是 CH_3 活性基团， C_2 的浓度很低，因此，此时的纳米金刚石薄膜的生长属于 CH_3 控制生长机制。

4.3 CVD 金刚石薄膜表面粗糙度研究

金刚石薄膜的表面粗糙度与衬底表面状况、晶粒尺寸以及晶体织构有关。衬底表面越光滑，金刚石薄膜晶粒尺寸越小，织构程度越高，金刚石薄膜表面粗糙度就越低。本节首先分析了预处理工艺后单晶硅片表面粗糙度变化，然后重点研究了不同沉积气压对金刚石薄膜表面粗糙度的影响。

4.3.1 预处理工艺对单晶硅片表面粗糙度的影响

沉积金刚石薄膜常用的衬底材料为经过抛光的单晶硅片，抛光面的表面粗糙度一般为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 。在制备金刚石薄膜的过程中，为了提高金刚石薄膜的形核密度，必须对硅片进行预处理，常用的预处理工艺为金刚石微粉研磨（采用的金刚石微米粒径均为 $0.1\mu\text{m}$ ），图 4.7 为预处理前后单晶硅片的表面 AFM 形貌图。由图可知，经金刚石微粉研磨处理后，单晶硅片的表面粗糙度为 12nm ，由此可见金刚石微粉研磨大大增加了单晶硅片的表面粗糙度。这是由于金刚石微粉研磨后在硅片抛光面产生显微划痕和缺陷，从而使单晶硅片的表面粗糙度增加。单晶硅片处理后这么高的表面粗糙度将对金刚石薄膜的表面粗糙度产生不利的影响，因此，探索既能满足金刚石形核率的要求，又能降低处理后衬底的表面粗糙度的预处理工艺非常重要。

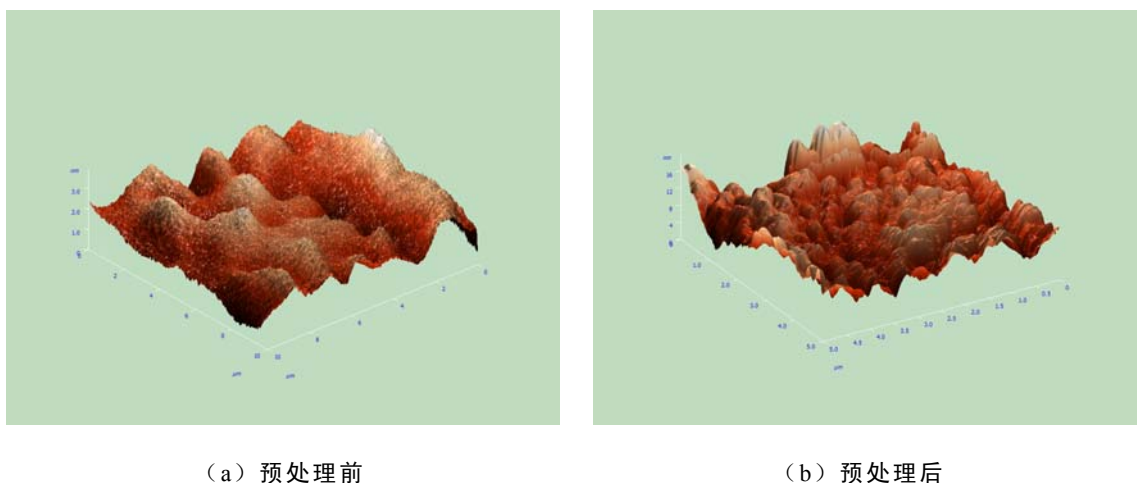
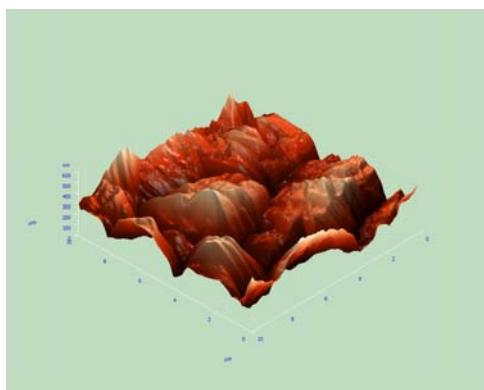


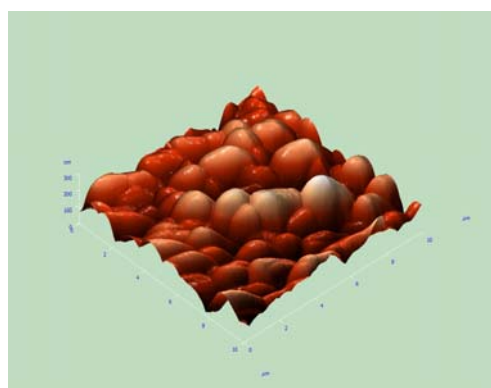
图 4.7 预处理前后单晶硅片的表面 AFM 形貌图

4.3.2 沉积气压对金刚石薄膜表面粗糙度的影响

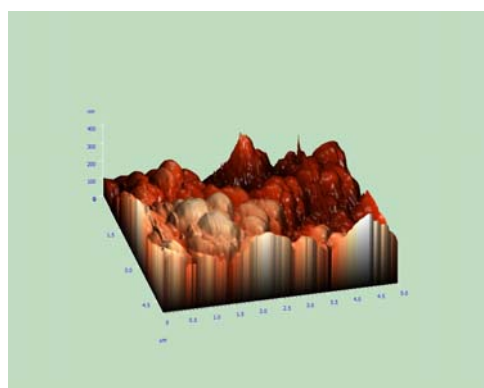
本章的第二节已经较详细的阐述了沉积气压对金刚石薄膜晶粒度的影响，本节将继续探讨沉积气压对金刚石薄膜表面粗糙度的影响。图 4.8 为不同沉积气压下金刚石薄膜的表面 AFM 形貌图。从图中可以看出，沉积气压为 2kPa 时，金刚石薄膜表面比较粗糙，表面粗糙度为 300nm；沉积气压为 1kPa 时，金刚石薄膜表面粗糙程度得到改善，表面粗糙度为 150nm；沉积气压为 0.5kPa 时，金刚石薄膜表面粗糙程度得到极大改善，表面粗糙度为 25nm。这是因为当沉积气压为 2kPa 时，金刚石薄膜的晶粒尺寸较大，故表面粗糙度高；当沉积气压为 1kPa 时，由于有较高的二次形核率，晶粒得到了较明显的细化，故表面粗糙度得以减小；当沉积气压为 0.5kPa 时，由于具有极高的二次形核率，金刚石薄膜的晶粒尺寸很小，故表面粗糙度很低，只有 25nm。因此，通过降低沉积气压，可制备出表面粗糙度为仅为 25nm 的金刚石薄膜。



(a) 2kPa



(b) 1kPa



(c) 0.5kPa

图 4.8 不同沉积气压金刚石薄膜的表面 AFM 形貌图

4.4 小结

本章首先分析了影响金刚石薄膜晶粒度的工艺因素，指出沉积气压是一种较

好的控制晶粒尺寸的工艺手段，系统的研究了沉积气压对金刚石薄膜晶粒度和表面粗糙度的影响，并成功的制备出了晶粒度为 30nm，表面粗糙度为 25nm 的纳米金刚石薄膜。得到如下结论：

(1) 沉积气压显著的影响着金刚石薄膜的晶粒尺寸。随着沉积气压降低，CVD 金刚石薄膜二次性形核率逐渐提高，晶粒尺寸逐渐变小，但膜层质量有所下降。

(2) 采用极低的沉积气压 (0.5kPa) 可制备出晶粒尺寸仅为 30nm 左右的纳米金刚石薄膜，纳米金刚石薄膜的生长速率达到 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

(3) 沉积气压同样影响着金刚石薄膜的表面粗糙度。随着沉积气压降低，CVD 金刚石薄膜表面粗糙度降低，当沉积气压为 0.5kPa 时，制备出来的金刚石薄膜的表面粗糙度为 25nm。

第5章 基于刀具涂层的金刚石薄膜制备工艺及粘 性能研究

5.1 引言

CVD金刚石薄膜涂层刀具是利用CVD技术直接在刀具基体表面沉积一层金刚石薄膜，其薄膜厚度一般小于 $20\mu\text{m}$ 。与金刚石膜厚膜焊接刀具及PCD刀具相比，CVD金刚石薄膜涂层刀具的制备工艺简单，成本低（约为PCD刀具的 $1/4\sim 1/8$ ），且可以沉积在各种形状的硬质合金衬底上，因此具有广泛的应用前景^[68]。CVD金刚石涂层与硬质合金刀具的结合，可以有效解决传统刀具材料硬度与韧性之间的矛盾，大大提高了硬质合金刀具的切削性能和使用寿命。例如，金刚石薄膜涂层刀具在加工有色金属及其合金、复合材料、陶瓷材料时，其使用寿命可提高数十倍^[69]。与Si及Si基陶瓷不同，由于硬质合金基体与金刚石薄膜涂层之间不能形成化学键结合，而且在高温下Co对金刚石薄膜形核生长的不利影响；同时，硬质合金基体与金刚石涂层的热膨胀系数相差悬殊，导致基体与涂层之间的界面结合力较弱。在金刚石薄膜涂层刀具的研究开发过程中，人们先后探索出了一系列提高粘结强度的方法，如用适当粒度的金刚石微粉研磨基体以提高金刚石的形核密度；采用各种表面粗化技术，以提高涂层与基体之间的结合力；通过酸浸蚀或等离子体刻蚀使基体表面脱Co；在基体与金刚石涂层之间设计适合的中间过渡层；优化沉积工艺等，这些方法均能在一定程度上改善金刚石涂层的粘结强度，但距工业化应用还有一定的差距。目前，国外多家公司已初步解决了金刚石薄膜涂层刀具粘结强度的问题，并有产品销售，但其提高金刚石薄膜涂层刀具粘结强度的方法都是商业秘密，不为外人所知。因此，研究提高金刚石薄膜涂层粘结强度的预处理方法和工艺方法，对促进我国金刚石薄膜涂层刀具的进步有重大意义。

5.2 预处理工艺的改进及对涂层刀具粘结性能的影响

5.2.1 组合预处理工艺

90年代中期发展起来的二步化学浸蚀法（简称二步法），由于能够显著提高硬质合金基金刚石膜涂层的粘结强度，因而被研究者广泛采用^[70]。但单纯的二步法预处理工艺并不能完全解决CVD金刚石薄膜涂层刀粘结强度的问题，要进一步提高金刚石薄膜涂层的粘结强度，需要发展新的预处理方法。本章在二步法处理的基础上，再结合其他预处理工艺的优点，提出了一种新的预处理工艺：组合预处理工艺。组合预处理工艺步骤如下：第一步：在抛光机上对硬质合金基体表面

机械抛光5min，可有效有效清除衬底表面的污染物、吸附物和氧化物，达到清洁表面的目的；第二步：对抛光后硬质合金基体的新表面进行二步法预处理，有效的去除表层的Co，粗化基体表面；第三步：金刚石微粉丙酮悬浊液超声波处理1h，采用的金刚石微粉的粒度为1 μ m。市售的硬质合金表面一般比较脏，表面有大量的污染物、吸附物和氧化物，这些杂质将阻碍Murakam溶液对基体表面WC的刻蚀和Caro试剂对Co的去除，对二步法处理产生不利影响。机械抛光能很好的去除这些杂质，使硬质合金基体露出新的表面，以利于后面的二步法处理。此外，二步法处理虽然能够粗化基体表面，去除Co的不利影响，但由于金刚石在WC上的形核较困难，需要采用进一步的措施提高金刚石的形核密度，采用超声波植晶技术无疑是一个很好的选择。

5.2.2 预处理工艺对金刚石薄膜涂层形核密度的影响

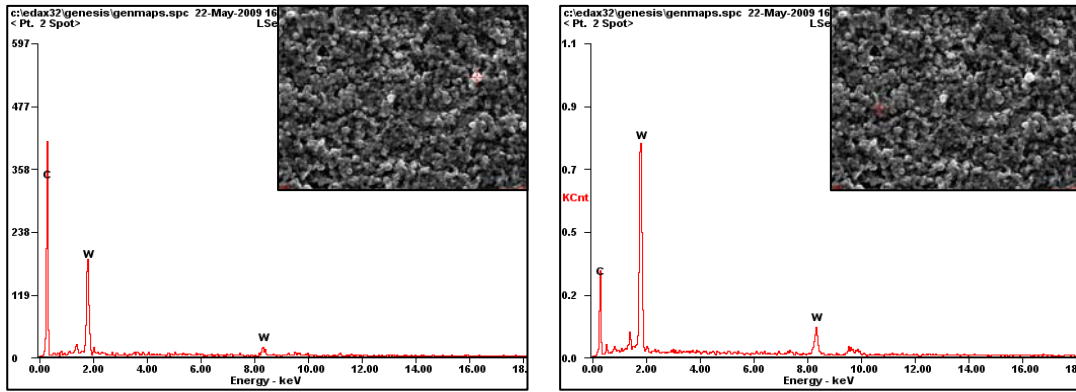
为了研究不同的预处理工艺对金刚石的形核及附着力的影响，进行了不同预处理工艺下金刚石薄膜的形核实验。实验采用的预处理方法如表 5.1 所示。实验采用的衬底材料为 YG6 型硬质合金。形核工艺为碳氢比：6%；沉积气压：4kPa；灯丝温度：2200 $^{\circ}$ C；衬底温度：900 $^{\circ}$ C；灯丝与衬底间距：8mm；形核时间：40min。

表 5.1 不同预处理方法对比

预处理方法	工艺
样品 1 超声波处理	1 μ m 金刚石微粉丙酮悬浊液超声处理 1h
样品 2 酸蚀处理	1 : 1 的 HNO ₃ 水溶液浸蚀 10min
样品 3 二步法处理	先用 Murakam 溶液刻蚀 WC 相 20min；再用 Caro 试剂腐蚀钴 10s
样品 4 组合预处理	机械抛光+二步法+超声波处理

硬质合金由 WC 颗粒和粘结相 Co 烧结而成，对硬质合金进行去 Co 预处理后剩下的 WC 相呈疏松的颗粒状。在去 Co 后的硬质合金表面进行金刚石薄膜形核后，金刚石薄膜的形核籽晶和 WC 相就难以区别。图 5.1 为进行形核实验后硬质合金表面（已去 Co）不同位置的能谱图。（a）为有规则形状的白色小颗粒位置的能谱图，（b）为其它位置的能谱图。由（a）和（b）的对比可知，有规则形状的白色小颗粒位置处的 C 峰远大于其他位置的 C 峰，而 W 峰却小于其它位置的 W 峰。由此可判断有规则形状的白色小颗粒即为金刚石的形核籽晶。

图 5.2 为不同预处理方式下金刚石的形核密度图，其中（a）为超声波处理，（b）为酸蚀处理，（c）为二步法处理，（d）为组合预处理。从图中可以看出，不同的预处理下有不同的形核密度。其中，超声波处理下的金刚石膜形核密度最低；组合预处理方式下金刚石膜的形核密度最高；酸蚀处理和二步法处理的形核密度

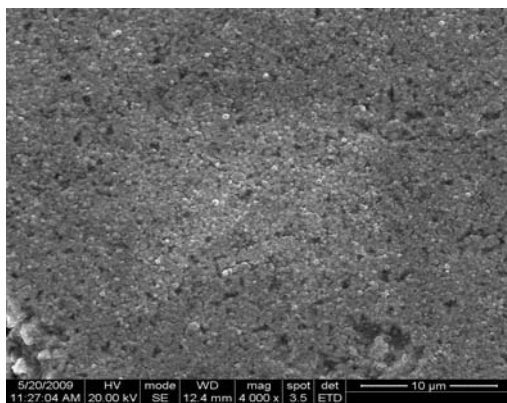


(a) 白色颗粒位置

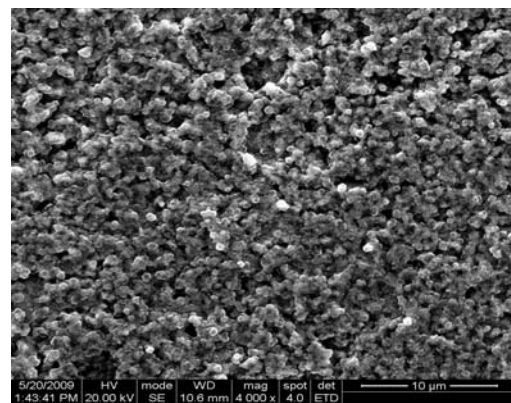
(b) 其它位置

图 5.1 硬质合金表面不同位置能谱分析

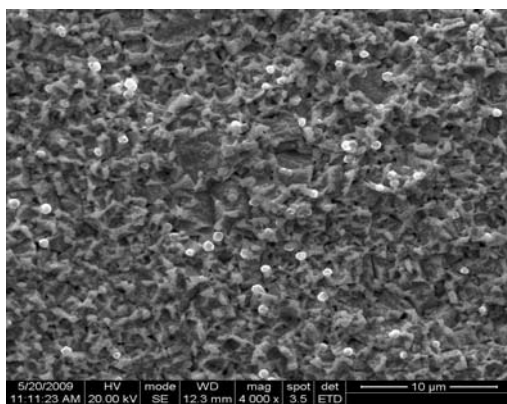
相当。这是因为在超声波处理方式下，虽然能够在基体表面植晶成为金刚石的形核中心，但无法克服硬质合金基体中 Co 的不利影响，所以金刚石膜的形核密度很低。酸蚀处理和二步法处理均能克服基体中 Co 的不利影响，但由于金刚石膜在 WC 颗粒上形核较困难，所以形核密度都不高。而采用组合预处理方式，结合了二步法处理和超声波处理的优势，既能去除基体表层的 Co，抑制 Co 的催化石墨



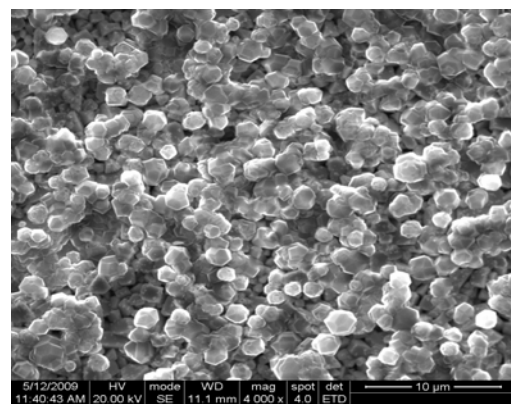
(a) 超声波处理



(b) 酸蚀处理



(c) 二步法处理



(d) 组合预处理

图 5.2 不同预处理方式下金刚石膜的形核密度

化作用，又能使基体表面粗糙，降低形核势垒，还能通过植晶增加形核密度，故组合预处理方式的形核密度最高。

此外，从图中还可以看出，在相同的时间内，不同预处理方式下金刚石形核大小差异很大。超声波的形核中心尺寸很小，组合预处理形核中心尺寸较大，酸蚀处理和二步法处理的形核中心尺寸介于两者之间。这是由于在超声波处理方式下，基体表层的 Co 有抑制形核的作用，导致金刚石的形核孕育期很长，故形核中心尺寸很小；酸蚀处理和二步法处理都腐蚀了基体表层的 Co，但在金刚石膜的沉积温度下，基体内部的 Co 会向表层扩散，导致基体表层仍然存在一定的 Co 含量，这些扩散到基体表面的 Co 依旧对金刚石的形核产生抑制作用，但抑制作用没有超声波处理下那么强烈，故此二种预处理方式的形核中心的尺寸较大。组合预处理方式由于超声波表面植晶的作用，导致金刚石的形核密度大增，形核中心在生长过程中，不断的相互吞并长大，所以图片 5.2 (d) 中的形核中心的尺寸比上述三种预处理方式的都大。

5.2.3 预处理工艺对金刚石薄膜涂层粘结性能的影响

金刚石薄膜涂层与硬质合金基体之间的粘结强度采用压痕法测试。压痕试验是评价薄膜粘结性能的一个常用手段，其评价方式有两种：一是考察临界载荷大小，即压痕周围刚好出现微小剥落或者垂直周向裂纹时的载荷，临界载荷越大，说明薄膜与基体的粘结性能越好；另一种方式是在相同或近似载荷下，比较不同样品的薄膜剥落程度，薄膜剥落越严重，说明薄膜粘结性能越差^[71]。图 5.3 为采用不同预处理方式的金刚石薄膜涂层刀具的压痕 SEM 图。从图 5.3 可以看出，采用不同的预处理方法，金刚石薄膜涂层的粘结强度差别很大。采用超声波处理方法的金刚石薄膜粘结强度最低，薄膜开始破裂的临界载荷为 196.0N；采用组合预处理方法的金刚石薄膜粘结强度最好，薄膜开始破裂的临界载荷为 705.6N；采用酸蚀处理和采用二步法处理的金刚石薄膜的临界载荷分别为 352.8N 和 470.4N。当加载载荷为 352.8N 时，采用酸蚀处理的金刚石薄膜出现了裂纹和起泡现象，说明薄膜已开始剥落，而采用二步法处理的膜层却完好无损；当加载载荷为 470.4N 时，酸蚀处理的膜层已大面积剥落，而二步法处理的膜层才开始剥落，这说明采用二步法预处理的膜层粘结强度优于酸蚀处理，但改善不大。同样的比较二步法处理和组合预处理的剥落情况可以发现，当加载载荷为 705.6N 时，采用组合预处理的膜层无裂纹和剥落现象，而采用二步法处理的膜层已大面积剥落，当加载载荷为 784.0N 时，组合预处理的膜层才出现大面积的剥落，这说明采用组合预处理方法的膜层粘结强度明显优于二步法预处理。计算可知，采用组合预处理方法的粘结强度比采用二步预处理方法提高了近 50%。

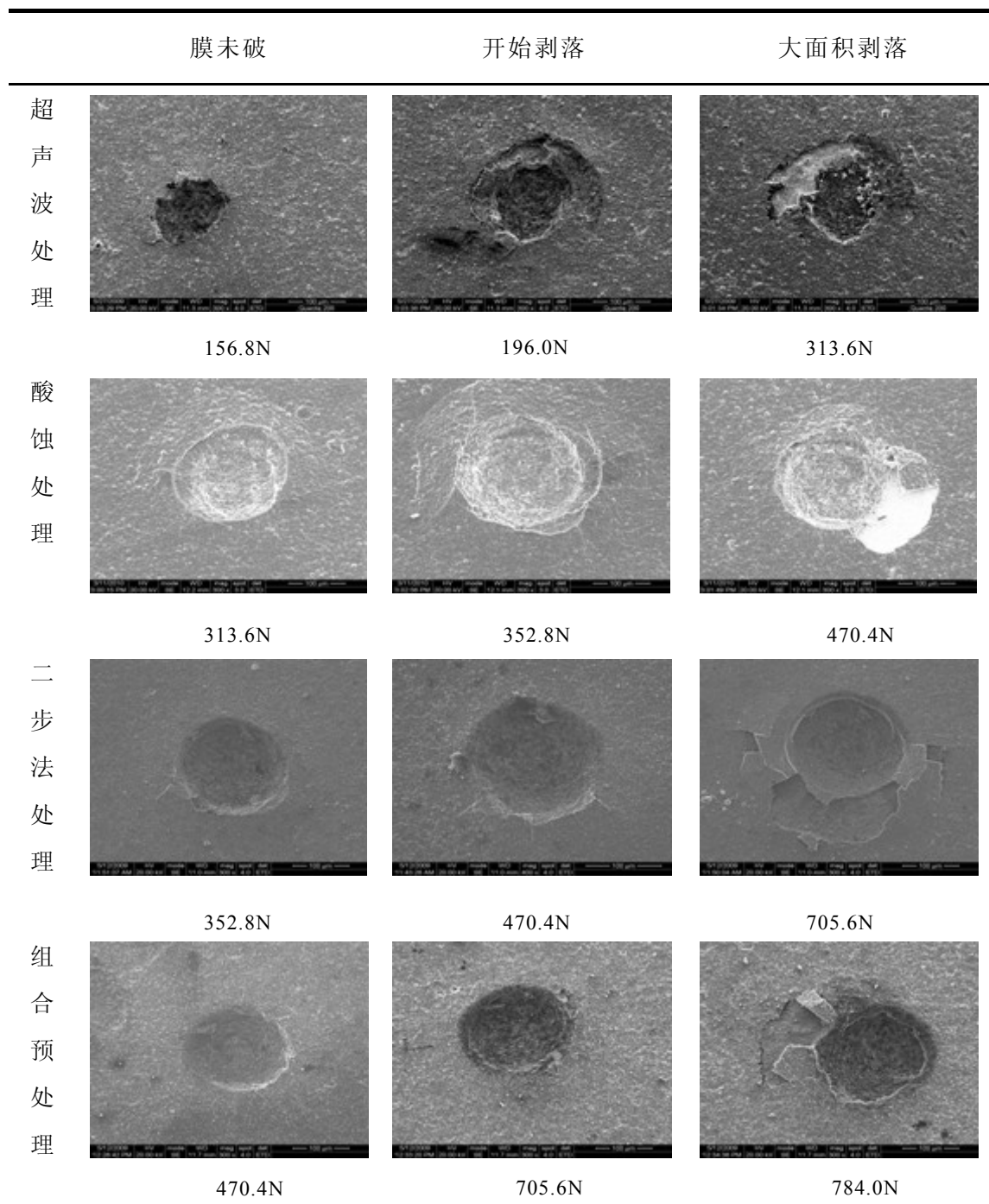


图 5.3 不同预处理方式下金刚石薄膜涂层压痕 SEM 图

薄膜与衬底的附着机理主要有三种：物理结合、化学结合和机械结合。物理结合是由范德瓦尔斯引力而使薄膜与基体结合在一起。这种引力的数值较小，每对原子间的作用能只有 0.1eV 量级，但它仍会造成很强的薄膜附着力。界面两侧若因费米能级不同而造成电荷转移，也可能因产生双电层而引发相互静电吸引作用，即薄膜与衬底间产生附着力。化学结合是膜基界面两侧原子间形成化学键合而结合在一起，化学键的形成对于提高薄膜的附着力具有重要的贡献。机械结合是由于薄膜本身和基体均是凹凸不平的，因而两者之间形成相互交错咬合。在这

种情况下，提高界面的粗糙度可以提高薄膜的附着力。粗糙的表面提高了相互接触的界面面积，并可促进界面两侧物质间形成微观尺度上的相互咬合。金刚石薄膜与硬质合金基体的附着就属于这种类型^[72]。在四种预处理方法中，组合预处理既能提高硬质合金基体的表面粗糙度，又能提高金刚石的形核密度，减小了膜基界面处的空隙，加强了膜基界面的机械锁合作用，因而其粘结强度最高。

5.3 沉积工艺对金刚石薄膜涂层粘结性能的影响

影响 CVD 金刚石薄膜涂层刀具粘结性能的因素除了预处理工艺外，还有沉积工艺。沉积工艺包括沉积气压、碳源浓度、衬底温度、薄膜厚度及沉积后的后处理等，这些都对金刚石薄膜涂层刀具的粘结性能有很重要的影响。本节将重点研究沉积气压和碳源浓度对金刚石薄膜涂层刀具粘结性能的影响。

5.3.1 沉积气压对金刚石薄膜涂层粘结性能的影响

为了探索沉积气压对金刚石薄膜涂层粘结性能的影响，进行了如下一组实验。制备工艺如表 5.2 所示，预处理工艺为组合预处理方法。

表 5.2 金刚石薄膜涂层制备工艺对比

	沉积气压	碳氢比	衬底温度	灯丝温度	灯丝与衬	沉积时间
	/kPa	(体积比)	/°C	/°C	底间距/mm	/h
样品 5	6	4	800	2200	8	8
样品 6	4	4	800	2200	8	8
样品 7	2	4	800	2200	8	8
样品 8	1	4	800	2200	8	8

图 5.4 为不同沉积气压下金刚石薄膜涂层的压痕 SEM 图。由图可知，不同沉积气压下金刚石薄膜涂层的粘结性能差异很大。沉积气压为 6kPa 时金刚石薄膜涂层的压痕临界载荷为 744.8N；沉积气压为 4kPa 时的临界载荷为 823.2N；沉积气压为 2kPa 时的临界载荷为 548.8N；沉积气压为 1kPa 时的临界载荷为 352.8N。沉积气压为 4kPa 时金刚石薄膜的粘结性能最好，沉积气压为 1kPa 时金刚石薄膜粘结性能最差。表明沉积气压过高或过低都对金刚石薄膜涂层的粘结性能产生不利影响。当沉积气压较高时，石墨和非晶碳沉积速度加快而金刚石的沉积受到抑制，导致薄膜的附着力下降，粘结性能差。降低沉积气压，粒子的自由程增加，能量增大，对衬底的轰击作用增强，提高了金刚石的形核密度，有利于金刚石薄膜粘结性能的提高。但沉积气压过低时，衬底温度将大大提升，一方面导致薄膜内应力增加，另一方面，Co 的扩散加剧，导致金刚石膜形核困难，石墨等非金刚石成分增多。因此，过低的沉积气压不利于金刚石膜粘结性能的提高。

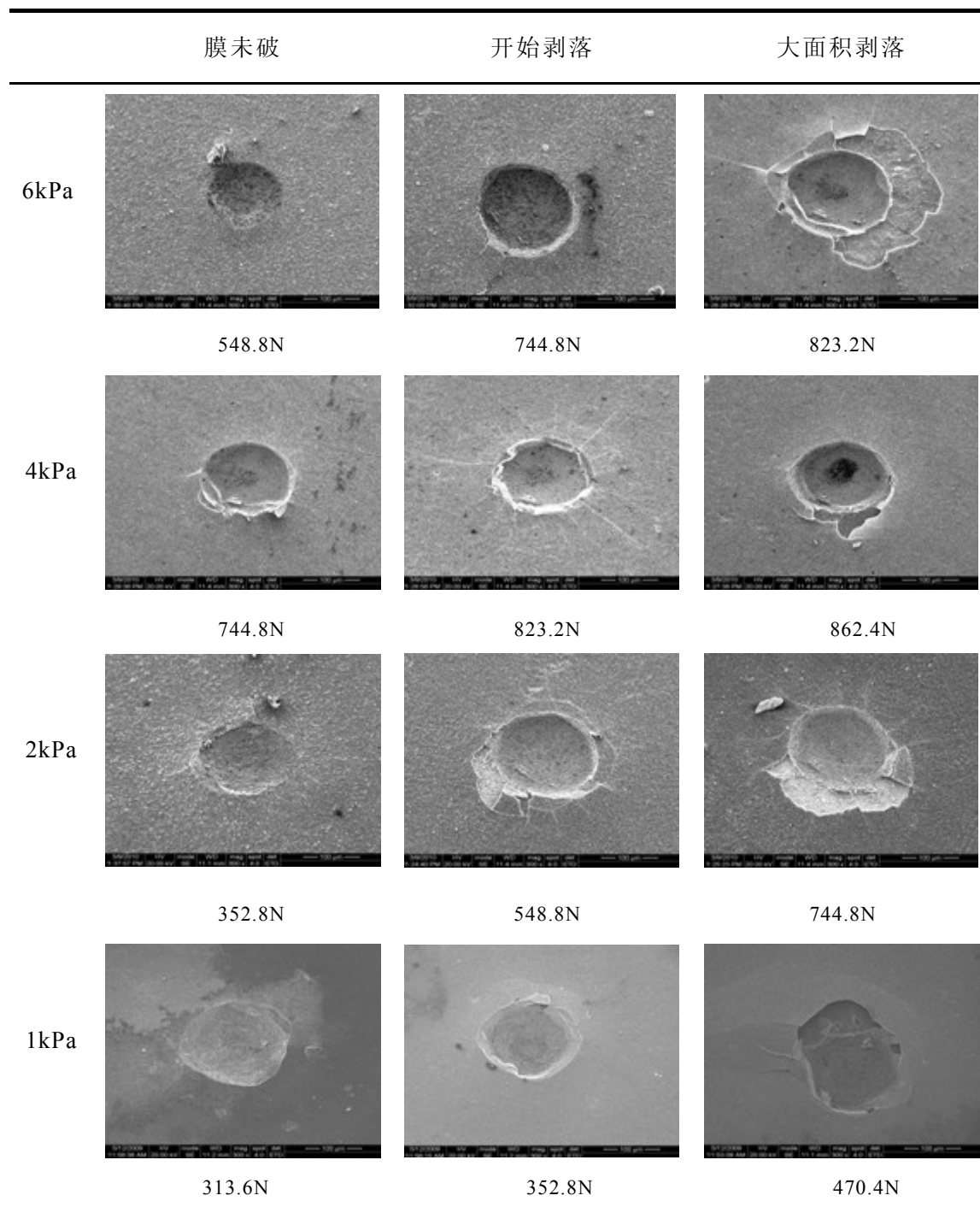


图 5.4 不同沉积气压下金刚石薄膜涂层压痕 SEM 图

5.3.2 碳源浓度对金刚石薄膜涂层粘结性能的影响

在其他工艺参数保持一致的情况下（沉积气压为 4kPa），仅改变碳源浓度，研究碳源浓度对薄膜粘结性能的影响。图 5.5 为在相同的载荷下，不同碳源浓度金刚石薄膜涂层压痕 SEM 图。从图中可以看出，当加载载荷为 823.2N 时，图(b)中薄膜出现了大量的裂纹，但膜层未见剥落；而图(a)和图(c)中的膜层已大块剥落。说明碳源浓度为 4% 时，金刚石薄膜涂层的粘结性能最好，高碳源浓度（6%）和

低碳源浓度（2%）薄膜粘结性能不佳。这是因为，碳源浓度较高时，含碳活性基团增多，使得合成的金刚石薄膜晶形较差，且界面处非金刚石成分（石墨、类金刚石等）较多，金刚石膜纯度不够，质量较差，导致附着力差，粘结性能不佳。碳源浓度较低时，虽然合成的金刚石薄膜晶形完整，纯度很高，但金刚石形核密度较低，生成的金刚石晶粒较大，且连续性差，导致膜基界面处存在较多孔隙，使得机械咬合作用减弱，粘结性能也变差。

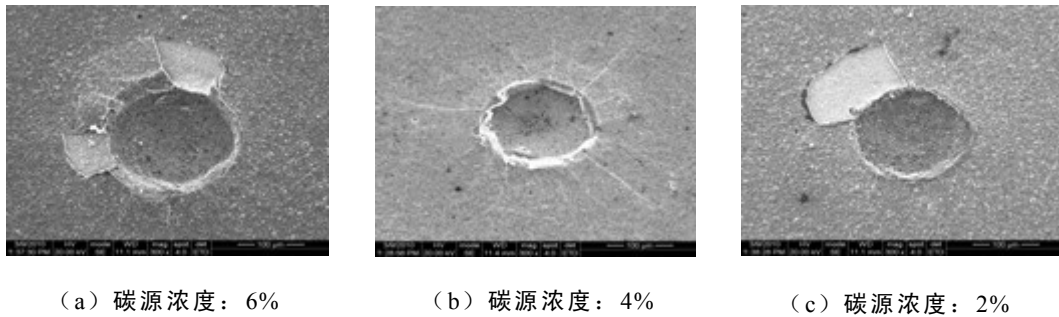


图 5.5 不同碳源浓度，相同载荷下（823.2N）金刚石薄膜涂层压痕形貌

5.4 小结

本章通过对预处理工艺的改进，提出了“组合预处理”的新方法，并且比较了组合预处理与其它预处理方法在形核密度和粘结性能上的差异，系统的研究了沉积气压和碳源浓度对金刚石薄膜涂层刀具粘结性能的影响，得出如下结论：

（1）组合预处理法结合了二步法和超声波处理法的优势，能够大大地提高金刚石薄膜在硬质合金基体上的形核密度，提高金刚石薄膜涂层刀具的附着力。采用组合预处理方法下涂层的附着力比采用二步法提高了近 50%。

（2）沉积气压过高或过低都对金刚石薄膜涂层刀具粘结性能产生不利的影响，4kPa 是制备高粘结强度金刚石薄膜涂层刀具比较合适的沉积气压。

（3）碳源浓度过高或过低都对金刚石薄膜涂层刀具粘结性能产生不利的影响，4%是制备高粘结强度金刚石薄膜涂层刀具比较合适的碳源浓度。

（4）采用组合预处理的预处理技术，当沉积气压为 4kPa，碳源浓度为 4%时，金刚石薄膜涂层刀具的粘结强度可达 823.2N。

第6章 用作热管理材料的金刚石薄膜制备工艺及导热性能研究

6.1 引言

随着功率电子器件输出功率和集成电路芯片集成度的不断提高,导致了功率电子器件和集成电路芯片单位体积发热量的增加,尤其是器件小型化,使散热面积相对减小,热阻增加。而电子器件的失效率与温度几乎成指数关系,因此,功率器件和集成电路的散热问题在器件设计和制造中的地位越来越重要。CVD金刚石膜具有高热导率、高绝缘电阻、极低热膨胀系数等特性,是用作功率器件和集成电路热沉的理想材料^[73]。CVD金刚石膜相对其它半导体材料具有禁带宽度大、介电常数小、载流子迁移率高、热导率高以及抗热震性能优良等特点,在军事上可以制作其它红外光学材料不能制作的高速拦截导弹头罩和红外阵列热成像引导窗口。此外,CVD金刚石膜也可用于空间电子系统的热控制,在宇航电子学中对热量的控制是很重要的,其每一个电子部件均配有相应的冷却系统,为了降低卫星系统的尺寸和质量,使用金刚石膜芯片等散热技术,可减少90%的质量,卫星和发射费用将下降到只有原来的几分之一。由于尺寸的减少和热量的降低将使其结构紧凑和改善工作环境,从而也增强了电子系统的功能和可靠性。在涂层刀具领域,由于金刚石薄膜具有高的热导率,低的摩擦系数,因此金刚石薄膜涂层刀具在加工过程中切削润滑性好,切削力小,不会因发热而发生“粘刀”现象,且工件不会发生热变形,有利于提高切削速度^[74]。美国Allison公司比较测试了几种刀具切削铝合金时的切削力,在切削参数相同的情况下,金刚石薄膜涂层刀具的切削力最小。

但是,目前采用CVD方法制备的金刚石薄膜为多晶结构,膜内存在大量的杂质与缺陷,其导热性能一般还达不到天然金刚石的水平^[75]。因此,要实现CVD金刚石膜在热管理领域的大规模应用,必须制备出高热导率的CVD金刚石薄膜,使其性能达到或接近天然金刚石的水平。本章将研究CVD金刚石薄膜的质量、晶体结构、晶粒尺寸及膜厚对金刚石膜热导率的影响,探索提高金刚石薄膜热导率的方法,以实现其广泛的应用。

6.2 结构因素对 CVD 金刚石薄膜热导率的影响

通过对CVD金刚石薄膜热导率的研究发现,影响金刚石薄膜热导率的因素主要有:晶粒取向、晶粒尺寸、膜层质量、膜层厚度等结构因素和衬底温度、沉积

气压、碳源浓度、沉积时间等工艺因素。图6.1为不同工艺因素和结构因素对金刚石薄膜热导率的相互影响图。从图中可以看出，工艺因素对热导率的影响是很复杂的，任何一项工艺因素的改变都导致金刚石膜多项结构因素的变化，而不同的结构因素对热导率性能的影响是不一样的，这样导致很难判断出工艺因素与热导率的变化规律。例如碳源浓度的变化引起晶粒尺寸、膜层质量和晶粒取向三种结构因素的变化，而晶粒尺寸、膜层质量和晶粒取向对热导率的影响是不一样的，所以不能笼统的说明碳源浓度的高低对热导率的影响是好还是坏。研究工艺因素对金刚石薄膜热导率的影响规律比较复杂，而研究结构因素却比较容易得到金刚石薄膜热导率的变化规律。因此，本节系统的研究了不同结构因素对金刚石薄膜热导率的影响规律。

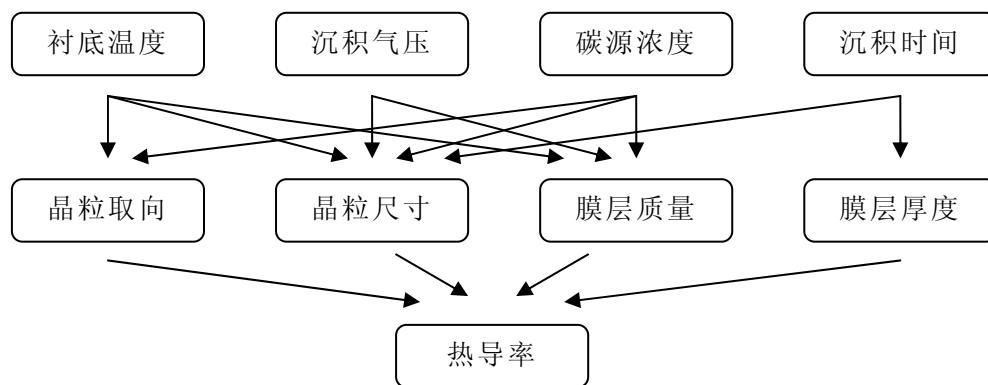


图 6.1 工艺因素和结构因素对金刚石薄膜热导率的相互影响

6.2.1 CVD 金刚石薄膜的质量对热导率的影响

在确保其他条件一致的情况下，制备出了不同质量的金刚石薄膜，金刚石薄膜的质量用Raman光谱表征。图6.2为不同质量金刚石薄膜的Raman图谱。从图中可以看出，金刚石薄膜的质量相差很大。其中，样品A在 1332cm^{-1} 处的金刚石特征峰很尖锐，无石墨和非晶碳的散射峰存在，说明质量很好，无非金刚石成分的杂质。样品B在 1332cm^{-1} 处的金刚石特征峰比较尖锐，但强度相对于样品A有所减弱。在波数为 1580cm^{-1} 附近出现了石墨的散射峰，在 1360cm^{-1} 附近出现了非晶碳的散射宽带，说明样品B金刚石薄膜的质量有所下降，含有一定的石墨和非晶碳成分。样品C在 1332cm^{-1} 处金刚石的特征峰已明显减弱，在 1580cm^{-1} 附近的石墨散射峰和 1360cm^{-1} 附近的非晶碳散射峰很明显，且强度较强，说明样品C的金刚石膜的质量显著下降，非金刚石成分明显增多。

对样品A、样品B和样品C进行热扩散率测量后计算热导率分别为： $171.92\text{ W/(m}\cdot\text{k)}$ 、 $131.26\text{ W/(m}\cdot\text{k)}$ 和 $77.83\text{ W/(m}\cdot\text{k)}$ 。由此可见，金刚石膜的质量对热导率

的影响很大，样品A的热导率为样品C的2.2倍。用 I_d/I_n 的比值（其中 I_d 为金刚石特征峰的强度， I_n 为非金刚石散射峰的强度。由于Raman光谱对石墨和非晶碳的敏感程度为金刚石的50倍，故非金刚石散射峰强度 I_n 应为测量强度的1/50）来表示金刚石薄膜的纯度，定量的来表征金刚石薄膜的质量。由图6.2可知，从样品A到样品C，金刚石薄膜的 I_d/I_n 逐渐减小，结合热导率的变化可知，金刚石薄膜的热导率随 I_d/I_n 单调变化，当 I_d/I_n 比值较大时，热导率高；当 I_d/I_n 比值较小时，热导率小，这与J. E. Graebner^[76]的研究结果一致。 I_d/I_n 比值较小时，其膜层内非金刚石成分含量较多，这些非金刚石成分的存在，破坏了金刚石晶格的完整性，晶格振动受到了破坏，成为声子的散射源，降低了薄膜的热导率。

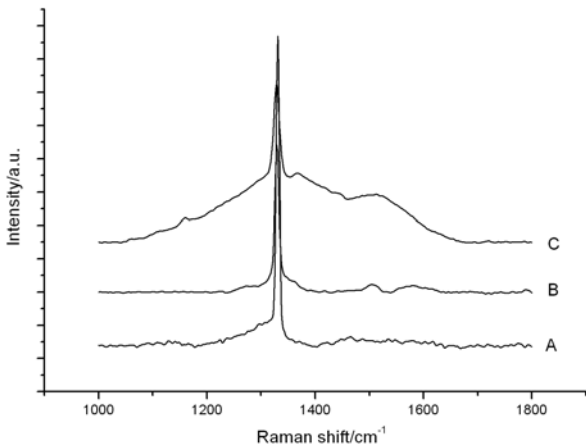


图 6.2 不同质量金刚石膜的 Raman 图谱

6.2.2 CVD 金刚石薄膜的晶粒取向对热导率的影响

CVD金刚石薄膜的晶粒取向对热导率的影响已经有了较多的报道。采用不同的制备方法和设备制备的金刚石薄膜，其晶粒取向对热导率影响不同^[43]。图6.3为采用热丝法制备的具有不同晶粒取向的金刚石薄膜。从图中可以看出，从样品a

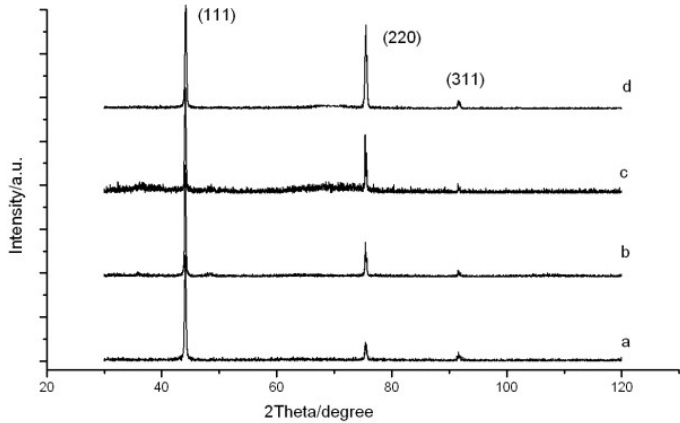


图 6.3 不同晶粒取向的 XRD 图谱

到样品d, 金刚石的(111)面峰强度逐渐下降, 而(220)面峰强度逐渐增强, (311)面峰的强度变化不大。

表6.1列出了四个样品的峰强比值与热导率的关系。从表中可以看出, 四个样品中 $I_{(220)} / I_{(111)}$ 差别很大, 而 $I_{(311)} / I_{(111)}$ 变化不大。对应热导率数据可知, 随着(220)取向程度的提高, 热导率也逐渐变大, 当 $I_{(220)} / I_{(111)}=80\%$ 时, 热导率为205.92 W/(m·K), 比 $I_{(220)} / I_{(111)}=17.28\%$ 时的热导率值121.58 W/(m·K)提高了69.37%, 表明(220)取向程度的提高对提高CVD金刚石薄膜的热导率有利。这是因为随着(220)取向程度的提高, 膜内晶粒排布的有序程度提高, 晶界密度变小, 声子受到的散射几率变小。另外, 由于薄膜取向度的提高, 金刚石膜的表面变得更加平滑, 声子在表面附近的传输受到的散射可能性也较小, 因此金刚石薄膜热导率得到明显的提高。

表6.1 峰强与热导率的关系

	$I_{(220)} / I_{(111)}$	$I_{(311)} / I_{(111)}$	热导率 (W/(m·K))
样品a	17.28%	8.16%	121.58
样品b	31.42%	6.33%	131.26
样品c	55.12%	8.73%	165.72
样品d	80%	7.59%	205.92

6.2.3 CVD 金刚石薄膜的晶粒尺寸对热导率的影响

为了研究金刚石薄膜热导率与晶粒尺寸之间的关系, 制备出了一系列不同晶粒尺寸的金刚石薄膜, 如图6.4所示。从图中可以看出, (a)中金刚石薄膜的晶粒十分细小, 约为 $0.5\mu\text{m}$, (c)中金刚石薄膜的晶粒粗大, 为 $5\sim 8\mu\text{m}$, (b)中金刚石薄膜的晶粒尺寸适中, 为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。经测量, 薄膜(a)的热导率为: $95.06\text{ W/(m}\cdot\text{k)}$, (b)的热导率为: $146.94\text{ W/(m}\cdot\text{k)}$, (c)的热导率为: $264.46\text{ W/(m}\cdot\text{k)}$ 。由此可见, 晶粒细小的金刚石薄膜, 其热导率低; 晶粒粗大的金刚石薄膜, 其热导率高。这是因为大晶粒组成的金刚石薄膜膜内的晶界密度较低, 晶界间的杂质含量也相对少,

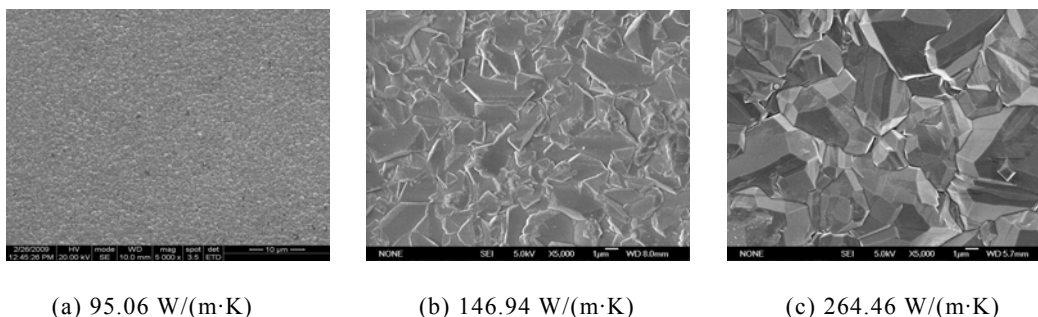


图 6.4 不同晶粒尺寸的金刚石薄膜的 SEM 图

声子-晶界及声子-杂质间散射的几率减少，从而使热导率提高。

6.2.4 CVD 金刚石薄膜的膜厚对热导率的影响

CVD金刚石薄膜的厚度对热导率有较大的影响。陈灵等^[42]报导了膜厚对金刚石膜热导率的影响趋势，在膜厚 $< 100\mu\text{m}$ 时，膜厚对热导率的影响极大，随着膜厚的增加热导率显著增加；在膜厚 $> 100\mu\text{m}$ 后，膜厚的增加对热导率的影响不大。为了验证其正确性，我们制备出了不同厚度的金刚石薄膜，并对它们进行了热导率的测量。结果如下：膜厚为 $9\mu\text{m}$ 时，热导率为 $123.13 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ ；膜厚为 $15\mu\text{m}$ 时，热导率为 $165.72 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ ；膜厚为 $19\mu\text{m}$ 时，热导率为 $303.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 。因此，热导率与膜厚的变化规律和陈灵的研究结果相符。其原因为：在金刚石薄膜成膜后的初期，晶粒竞争生长导致生长速率较慢的晶面被生长较快的晶面所掩盖，随着时间的推移，金刚石薄膜的生长呈现柱状生长的方式，这样导致晶界密度明显减少，热导率显著提高。但是当膜厚 $> 100\mu\text{m}$ 后，晶体的柱状生长趋于稳定，晶界密度趋于不变，因此金刚石薄膜热导率随膜厚的变化不大。

6.3 高热导 CVD 金刚石薄膜制备工艺的优化

根据上面分析可知，要提高金刚石薄膜的热导率，从结构因素方面来说，必须提高金刚石薄膜的质量，减少非金刚石杂质的含量和缺陷的数量；增大金刚石薄膜的晶粒度；增加金刚石薄膜的厚度；以及提高金刚石薄膜结构的程度等。但从金刚石薄膜热沉片的应用来看，增加金刚石薄膜膜的厚度使成本大大提高，因此金刚石薄膜的膜层一般限制在一定的厚度，这样既能满足使用要求，又能降低成本。一般来说，制备高质量缺陷少的金刚石薄膜，其沉积速率一般极慢，因此实际应用中必须兼顾金刚石薄膜的生长速率和膜层质量。另外，提高金刚石薄膜的晶粒度虽然能够大大提高膜层的热导率，但是导致薄膜表面粗糙，大大增加了金刚石薄膜的加工成本，不利于其应用。因此，实际应用中也不可能为了追求金刚石薄膜的高热导性而无限度的提高金刚石薄膜的晶粒度。由此可见，既要制备具有高导热性的金刚石薄膜，又要使其满足使用要求是一件很困难的事。金刚石薄膜的结构因素由其工艺因素决定，可以通过工艺因素的优化解决这个困难。首先从碳源浓度方面来讲，低碳源浓度虽然能够提高金刚石薄膜的质量，但是将会导致膜层生长缓慢，因此碳源浓度不宜过低；沉积气压方面，较高的沉积气压能够制备出晶粒粗大的金刚石薄膜，但是这样导致膜层表面粗糙度高，沉积气压过低导致晶粒细化，提高了晶界密度，降低了热导率，因此沉积气压应该选择一个合适的值。衬底温度能影响金刚石薄膜的质量、晶粒尺寸和晶体取向，因此合适的衬底温度的选择也很重要；沉积时间直接影响金刚石薄膜的厚度，因此根据使用要求控制沉积时间也是降低成本的方法之一。实验中，我们选择碳源浓度为 2%，

沉积气压为4kPa，衬底温度为850℃，沉积时间为6h的工艺条件，制备出了质量好，膜厚约为10μm，晶粒尺寸为1~2μm，热导率为282.56W/(m·k)的金刚石薄膜。

6.4 小结

本章通过影响金刚石薄膜热导率的结构因素系统分析，得到了制备高导热金刚石薄膜的工艺方法。得到如下几点结论：

(1) 金刚石薄膜质量对其热导率有显著影响。金刚石薄膜的热导率随 I_d/I_n 单调变化，当 I_d/I_n 比值较大时，热导率高；当 I_d/I_n 比值较小时，热导率小。

(2) 采用热丝法制备的金刚石薄膜时，具有(220)择优取向的薄膜具有较高的热导率。

(3) 金刚石薄膜的热导率随晶粒尺寸和膜厚的增大而增大。

(4) 通过优化金刚石薄膜的制备工艺，制备出了热导率为282.56W/(m·k)的金刚石薄膜。

结 论

不同的应用对金刚石薄膜有不同的技术要求。基于高频声表面波器件对金刚石薄膜基片尺寸、膜层均匀性、晶粒度及表面粗糙度的要求，研究了大面积均匀金刚石薄膜的制备工艺，并对金刚石薄膜晶粒尺寸和表面粗糙度的控制工艺进行了探索。基于涂层刀具对金刚石薄膜涂层粘结性能的要求，研究了预处理工艺及沉积工艺对金刚石薄膜涂层附着力的影响。基于热管理材料对金刚石薄膜导热性能的要求，研究了金刚石薄膜结构因素对热导率的影响。本文主要结论如下：

(1) 在大面积金刚石薄膜的制备及均匀性研究方面：通过采用衬底旋转，灯丝非等距布置，增加一个灯丝变形补偿机构等设备工艺改进措施，成功的解决了大面积金刚石薄膜制备过程中衬底变形的难题，并在 3 英寸的单晶硅片上制备出了大面积 CVD 金刚石薄膜。衬底旋转能够细化晶粒，提高膜层的均匀性，但衬底旋转破坏了优势晶面的持续生长，降低了薄膜的生长速率；衬底温度场的有限元模拟表明采用灯丝非等距布置能够显著地提高衬底温度场的均匀性，扩大了衬底温度场的等温区间；均匀性表征表明大面积 CVD 金刚石薄膜的膜厚、晶粒度、薄膜质量及电阻率均具有良好的均匀性。

(2) 金刚石薄膜晶粒度和表面粗糙度研究方面：影响金刚石薄膜晶粒度的工艺因素有沉积气压、碳源浓度、衬底温度以及沉积时间。其中沉积气压一种较好的控制金刚石晶粒尺寸的工艺手段。随着沉积气压降低，CVD 金刚石薄膜二次形核率逐渐提高，晶粒尺寸逐渐变小，表面粗糙度降低，但膜层质量有所下降。采用极低的沉积气压 (0.5kPa) 下制备出了晶粒尺寸为 30nm，表面粗糙度为 25nm 的纳米金刚石薄膜。

(3) 在 CVD 金刚石薄膜粘结性能研究方面：组合预处理结合了二步法和超声波处理法的优势，能够大大提高金刚石在硬质合金基体上的形核密度，降低膜基结合界面的间隙，增强机械锁合作用，提高了膜基附着强度。采用组合预处理方法下涂层的附着力比采用二步法提高了近 50%。沉积气压以及碳源浓度过高或过低都对金刚石薄膜涂层刀具粘结性能产生不利的影响，4kPa 和 4% 是制备高粘结强度金刚石薄膜涂层刀具比较合适的沉积气压和碳源浓度。

(4) 在 CVD 金刚石薄膜导热性能研究方面：影响金刚石薄膜热导率的结构因素有金刚石薄膜的质量、晶体结构、晶粒取向以及膜层厚度。金刚石薄膜质量越好，(220) 择优取向度越高。晶粒尺寸越大，膜厚越厚，热导率就越高。通过沉积工艺的优化，制备出了热导率为 282.56W/(m·k) 的金刚石薄膜。

参考文献

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, et al. Man-made diamonds. *Nature*, 1955, 176: 51-55
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, et al. Vapor deposition of diamond particles from methane. *J. Appl. Phys.*, 1982, 21(4B): L183~L185
- [3] 郝天亮. 热丝化学气相沉积制备超薄纳米金刚石膜研究: [博士学位论文]杭州, 浙江大学, 2006: 13
- [4] 陈光华, 张阳等. 金刚石薄膜的制备与应用. 北京: 化学工业出版社, 2004: 7-10
- [5] 梁继然, 常明, 潘鹏. 热丝 CVD 法制备金刚石膜. *天津理工大学学报*, 2005, 21(1): 40-43
- [6] 万隆, 陈石林, 刘小磐. 超硬材料与工具. 北京: 化学工业出版社, 2006: 149-152
- [7] B. V. Spitsyn, *Handbook of Crystal Growth*(D. T. J. Hurle, Ed.). Elsevier Science, B. V., 1994: 419
- [8] 林彰达, 孙碧武. 亚稳态 CVD 合成金刚石的机理. *薄膜科学与技术*, 1991, 4(3): 69-76
- [9] 王季陶, 张卫, 刘志杰. 金刚石低压气相生长的热力学耦合模型. 北京: 科学出版社, 1998
- [10] 吕反修. CVD 金刚石膜新兴研究方向及市场现状与趋势. *金属热处理*, 2008, 33(11): 1-5
- [11] 顾长志, 金曾孙. 金刚石膜的性质、应用及国内外研究现状. *功能材料*, 1997, 28(3): 232~236
- [12] H. E. Hintermann. Advances and development in CVD technology. *Materials science and engineering A*, 1996, 209: 366-371
- [13] Jerry W. Zimmer, Gerry Chandler, Tarun Sharda. Wide area polycrystalline diamond coating and stress control by sp^3 hot filament CVD reactor. *thin solid films*, 2008, 516: 696-699
- [14] D. King, M.K. Yran, T. Schuelke, et al. Scaling the microwave plasma-assisted chemical vapor diamond deposition process to 150-200mm substrates. *Diamond and related materials*, 2008, 17: 520-524
- [15] Jae-Kap Lee, Kwang Yong Eun, Young-Joon Baik, et al. The large area deposition of diamond by the multi-cathode direct current plasma assisted

- chemical vapor deposition(DC PACVD) method. *Diamond and related materials*, 2002, 11: 463-466
- [16] F.X.Lu, W.Z.Tang, T.B.Huang, et al. Large area high quality diamond film deposition by high power DC arc plasma jet operating at gas recycling mode. *Diamond and related materials*, 2001, 10:1551-1558
- [17] Chang Zhi Gu, Yue Sun, Xianyi Lu, et al. The preparation of (001)textured diamond films with large areas. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 142-144: 698-701
- [18] WOLDEN C, MITRA S, GLEASON K. K. Radiative heat transfer in hot-filament chenmical vapor deposition diamond reactors. *Applied Physics*, 1992, 72(8): 3750-3758
- [19] 李建国, 刘实, 李依依等. 热丝化学气相沉积金刚石薄膜空间场的数值分析. *金属学报*, 2005, 41(4): 437-443
- [20] 汪爱英, 孙超, 皱友生等. HFCVD金刚石薄膜温度场的数值研究. *金属学报*, 2002,38(11): 1228-1232
- [21] 宋胜利, 左敦稳, 徐锋等. 大面积热丝化学气相沉积系统衬底温度自回归模糊神经网络控制技术. *机械工程学报*, 2005, 41(7): 136-140
- [22] 徐锋, 左敦稳, 卢文壮等. HFCVD 衬底三维温度场有限元模拟. *机械工程学报*, 2007, 43(6): 21-25
- [23] 杨春, 卢文壮, 左敦稳等. HFCVD系统中衬底温度场及气相空间场的数值分析. *人工晶体学报*, 2009, 38(2): 434-439
- [24] 匡同春, 成晓玲, 白晓军等. CVD 金刚石涂层硬质合金刀片的基体预处理方法进展. *硬质合金*, 2001, 18(1): 50-54
- [25] 杨仕娥, 马丙现, 李会军等. 金刚石涂层刀具的研究进展. *真空与低温*, 2001, 2 (7): 68-71
- [26] Hartnett T, Sein H, Rego C, et al. Intermediate layers for the deposition of polycrystalline diamond films. *Journal of Vaccum Science and Technology*, 1996, 36 (8) : 2129-2133
- [27] Marinkovic S, Matsumumoto S. Pretreatment process for improved nucleation of diamond film. *Surface and Coatings Technology*, 1991, 37 (123) : 436-441
- [28] 李成明, 王建明, 吕反修等. 激光预处理硬质合金衬底沉积金刚石薄膜研究. *金属热处理学报*, 1996, (4) : 35-39
- [29] Cappelli E, Orlando S. Pulsed laser treatment of WC-Co tool substrates to improve Coremoving and diamond nuclecation . *Materials Research Society Symposium-Proceedings*. Germany: MRS, 1998: 361-365

- [30] Haubner R, Kubelka S, Lux B, et al. Murakami and H₂SO₄/H₂O₂ pretreatment of WC - Co hard metal substrates to increase the adhesion of CVD diamond coatings. *J de Phys*, 1995, 5(Coll. C5): 753 - 60
- [31] S. Stankovic, Z. Rakocevic, S. Marinkovic. Effects of the pretreatment of a cemented carbide surface on its properties and on the properties of diamond coatings deposited by oxygen-acetylene flame CVD. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8: 207-210
- [32] 王四根, 唐伟忠, 吕反修. 硬质合金表面渗硼处理 CVD 金刚石涂层形成的影响. *金属热处理*, 1998, (10): 1-2
- [33] Y. S. Li, Y. Tang, Q. Yang, et al. Al-enhanced nucleation and adhesion of diamond films on WC-Co substrates. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26: 465-471
- [34] S. K. Sarangi, A. Chattopadhyay, A. K. Chattopadhyay. Effect of pretreatment, seeding and interlayer on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2008, 26: 220-231
- [35] M. S. Raghuvver, S. N. Yoganand, K. Jagannadham, et al. Improved CVD diamond coatings on WC-Co tool substrates. *Wear*, 2002, 253: 1194-1206
- [36] 黄扬风, 马志斌, 汪建华等. Cu和Cu/Ti过渡层对金刚石薄膜附着力的影响. *材料保护*, 2003, 36(11): 16-18
- [37] 刘炯, 胡东平, 薛妃等. CVD金刚石薄膜与硬质合金基体之间过渡层技术. *表面技术*, 2007, 36(5): 88-90
- [38] 孙方宏, 陈明, 张志明. 碳源浓度对金刚石薄膜涂层刀具性能的影响. *金刚石与磨料磨具工程*, 2000, 5(119): 3-6
- [39] Sadao Takeuchi, Masaharu Kojima, Sigeto Takano, et al. Adhesion strength of multi-layered diamond films on WC-Co alloy substrate. *Thin Solid Films*, 2004, 469-470: 190-193
- [40] 夏扬, 宋月清, 崔舜等. 热管理材料的研究进展. *材料导报*, 2008, 22(1): 4-7
- [41] 顾长志, 金曾孙, 吕宪义等. 金刚石膜内晶粒尺寸和取向对其热导率的影响. *高技术通讯*, 1997
- [42] 陈灵, 黄元盛开, 邱万奇等. CVD 金刚石薄膜热导率的研究. *理化检验-物理分册*, 2002, 38(2): 50-52
- [43] 郭世斌, 吕反修, 王耀华等. 大面积高质量金刚石自支撑膜热导率的影响因素研究. *功能材料*, 2006, 12(37): 1935-1937
- [44] 顾毓沁, 余立新, 朱德忠. 金刚石薄膜的导热性质研究. *中国科学 (E 辑)*,

1996, 26(2): 103-108

- [45] 顾长志, 金曾孙, 吕宪义等. 金刚石膜的厚度及背表面过渡层对热导率的影响. 高压物理学报, 1997, 11(1): 61-65
- [46] 何贤昶, 张志明, 沈荷生. 钨和钽丝碳化后的结构变化及其对金刚石成膜质量的影响. 上海交通大学学报, 1995
- [47] 杨仕蛾, 李会军, 边超等. CVD 金刚石膜生长过程的 Raman 分析. 真空与低温, 2002, 8 (2) : 90-92
- [48] 张纪法, 王冠中, 崔景彪等. 光热偏转薄膜热导测试系统及其应用. 高技术通讯, 1995
- [49] 陈菁菁, 李冬梅, 潘峰. 金刚石声表面波器件的研究与进展. 真空科学与技术, 2003, 23(6): 417-424
- [50] 张玉军, 吕反修, 张建军等. 声表面波器件金刚石薄膜基片的制备工艺. 北京科技大学学报, 2008, 30(5):544-547
- [51] P. Mehta Menon, A. Edwards, C. S. Feigerle, et al. Filament metal contamination and Raman spectra of hot filament chemical vapor deposited diamond films. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 101-109
- [52] Fanghong Sun, Yuping Ma, Bin Shen, et al. Fabrication and application of nano-microcrystalline composite diamond films on the interior hole surfaces of Co cemented tungsten carbide substrates. Diamond and Related Materials, 2009, 18: 276-282
- [53] O. A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, et al. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. Diamond and related materials, 2008, 17: 1080-1088
- [54] 黄天斌, 刘敬明, 钟国仿等. 大面积无衬底自支撑金刚石厚膜沉积. 北京科技大学学报, 2000, 22(3): 234-237
- [55] 葛新石, 叶宏译. 传热和传质基本原理. 北京: 化学工业出版社, 2007: 561-582
- [56] 胡颖, 邢修三. HFCVD 金刚石膜电阻率研究. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(5): 588-590
- [57] 方亮, 王万录, 王健等. 金刚石薄膜内应力研究现状. 材料导报, 1999, 13(6): 39-41
- [58] O. Elamazria, F. Benedic, M. El Hakiki, et al. Nanocrystalline diamond films for surface acoustic wave devices. Diamond and related materials, 2006(15):193-198
- [59] Y. C. Lee, S. J. Lin, V. Buck, et al. Surface acoustic wave properties of natural

- smooth ultra-nanocrystalline diamond characterized by laser-induced SAW pulse technique. *Diamond and related materials*, 2008(17): 446-450
- [60] F. Benedic, M. B. Assouar, P. Kirsch, et al. Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography. *Diamond and related materials*, 2008(17): 804-808
- [61] S. A. Catledge, J. Borham, Y. K. Vohra, et al. Nanoindentation hardness and adhesion investigations of vapor deposited nanostructured diamond films. *Journal of applied physics*, 2002(91): 5347
- [62] M. Wiora, K. Bruhne, A. Floter, et al. Grain size dependent mechanical properties of nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD. *Diamond and related materials*, 2009(18): 927-930
- [63] Y. S. Zou, Z. X. Li, Y. F. Wu. Deposition and characterization of smooth ultra-nanocrystalline diamond film in CH₄/H₂/Ar by microwave plasma chemical vapor deposition. *Vacuum*, 2010(doi:10.1016)
- [64] C. J. Tang, I. Abe, L. G. Vieira, et al. Investigation of nitrogen addition on hydrogen incorporation in CVD diamond films from polycrystalline to nanocrystalline. *Diamond and related materials*, 2010, 19: 404-408
- [65] Chuan-Sheng Wang, Ging-Horng Tong, Huang-Chin Chen, et al. Effect of N₂ addition in Ar plasma on the development of microstructure of ultra-nanocrystalline diamond films. *Diamond and related materials*, 2010, 19: 147-152
- [66] W. Kulisch, C. Popov, H. Rauscher, et al. Investigation of the nucleation and growth mechanisms of nanocrystalline diamond/amorphous carbon nanocomposite films. *Diamond and related materials*, 2008, 17: 1116-1121
- [67] Masato Miyake, Akihisa Ogino, Masaaki Nagatsu. Characteristics of nano-crystalline diamond films prepared in Ar/H₂/CH₄microwave plasma. *The solid films*, 2007, 515:4258-4261
- [68] 杨莉. 硬质合金/金刚石薄膜的制备和附着性能的研究: [硕士论文]长沙, 中南大学, 2004,9
- [69] 吕反修, 宋建华, 唐伟忠等. 金刚石膜涂层硬质合金工具研究进展及产业化前景. *热处理*, 2008, 23(1):2-11
- [70] 龙剑平, 汪灵, 张湘辉等. 化学气相沉积金刚石薄膜刀具膜/基附着性能研究现状. *表面技术*, 2006, 5(35): 54-59
- [71] K Mallika, R Komanduri. Diamond coatings in cemented tungsten carbide tools

- by low-pressure microwave CVD. *Wear*, 1999, 224:245-256
- [72] 崔彩娥, 缪强, 潘俊德. 薄膜与基体间的附着力测试. *电子工艺技术*, 2005, 26(5):294-297
- [73] 董占民, 谢志刚等. 金刚石-铜复合薄膜热沉基片. *半导体学报*, 1999, 20(9): 823
- [74] P. Miranzo, M. I. Osendi, E. Garcia, et al. Thermal conductivity enhancement in cutting tools by chemical vapor deposition diamond coating. *Diamond and related materials*, 2002(11): 703-707
- [75] Changzhi Gu, Zengsun Jin, Xianyi Lu, et al. The deposition of diamond film with high thermal conductivity. *Thin solid films*, 1997(311):124-127
- [76] J. E. Graebner, V. G. Ralchenko, A. A. Smolin, et al. Thermal conductivity of thin diamond films grown from d.c. discharge. *Diamond and related materials*, 1996(5):693-698

致 谢

在此论文完成之际，我首先要向我的导师周灵平教授致以崇高的敬意和衷心的感谢。三年来，无论是论文的选题，还是实验的进行和论文的顺利完成，都离不开周老师悉心的指导和热情的鼓励与帮助。周老师敏锐洞察力和严谨的治学态度，强烈的创新意识和忘我的科研精神令我受益匪浅，并将永远激励着我在今后的学习工作中努力奋斗；在生活上及为人处事上，周老师也给予我莫大的帮助和指导，并为我树立了良好的榜样。

在实验顺利进行和设备的维护过程中，李绍禄老师倾注了大量的心血和汗水，在此致以深深的谢意。李老师宽以待人、兢兢业业、无私奉献的长者风范以及丰富的实践知识、不断学习的钻研精神，将永远值得我学习。在论文的写作和修改过程中，彭坤教授和朱家俊老师给了我很大的指导和帮助，再此表示感谢。

最后，我要深深地感谢我的亲人多年来给我的无私的爱和支持。正是他们的默默支持和无私的付出，我才能在求学的路上走到现在。

陈峰武

二零一零年四月

附录 A 攻读硕士期间所发表的学术论文目录

- [1] 陈峰武, 周灵平, 朱家俊等. 热丝 CVD 法制备金刚石薄膜大片薄基片变形改进. 机械工程材料. (已接受)

湖南大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：陈峰武

日期：2010年6月29日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密 在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：陈峰武

日期：2010年6月29日

导师签名：周志平

日期：2010年9月9日