



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

单晶金刚石的射频喷射等离子体高速生长及其加工
的研究

作者姓名: 刘 浩

指导教师: 陈广超 教授

材料科学与光电技术学院

学位类别: 工学博士

学科专业: 材料学

培养单位: 中国科学院大学材料科学与光电技术学院

二零一九年五月

Study on Single Crystal Diamond Grown by Dual RF Plasma Jet
at High Speed and its Polishing Treatment

By
Liu Hao

A dissertation submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Materials Science

Supervisor: Professor Chen Guangchao

College of Materials Science and Opto-electronic Technology

May 2019

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：刘浩

日期：2019.05.17

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：刘浩

日期：2019.05.17

导师签名：

日期：

PSAB
2019.5.17

摘 要

金刚石具有一系列优异的物理化学性能，被广泛应用于量子信息、核粒子探测、高功率电子器件及大功率激光器等尖端技术领域。天然金刚石数量有限，无法满足大规模工业应用的需求。人造金刚石的制备技术，尤其是以化学气相沉积技术制备的高质量单晶金刚石，大幅度的拓宽了金刚石的应用领域。射频(Radio frequency)等离子体是一种无极放电的方式，可以获得清洁的等离子体。同时，射频的电磁频率相对微波更低，所对应的电磁波波长更长，从而等离子体的空间能量分布更加均匀，有利于实现大尺寸单晶金刚石的制备。在此理论上我们进行了双射频等离子体喷射化学气相沉积技术制备大尺寸单晶金刚石的研究，以及金刚石加工技术的研究。主要工作如下：

1、为提高金刚石的沉积速率，通过数值模拟与实验验证，我们对等离子体发生器进行了改进，我们发现收缩式的等离子体发生器相比于膨胀式等离子体发生器，可以达到更高的温度，实现更高效率的反应气体裂解，为金刚石的快速生长提供更多的有效反应基元；另一方面，收缩式等离子体发生器，在金刚石生长区域的温度场分布更加均匀，有利于实现更大面积金刚石的高质量生长。提升甲烷气体流量都可以提升金刚石薄膜的沉积速率，同时所沉积的金刚石薄膜晶体质量也会出现相应的降低，并且高于一定的甲烷浓度，会出现由单晶生长模式向多晶生长模式的转变；在相同的输入功率及气体流量的条件下，采用收缩式的等离子体发生器，可以获得相对更高的金刚石薄膜沉积速率。

2、通过改变气体引入方式，提高了甲烷气体的解离效率，进而提升金刚石膜

的沉积速度。比于传统的氩气氢气甲烷混合通过射频线圈产生的电磁场进行解离的方式,采用氩气氢气通过射频线圈裂解形成高能等离子体束流,甲烷由等离子体束流下方弧形均匀带孔的石英管中引入的方式进行单晶金刚石的沉积,单晶金刚石的沉积速率更快,且表面晶体发育完整性、均匀性更好。伴随着甲烷浓度的提升,单晶金刚石膜的沉积速率得到迅速升高,单晶生长模式在甲烷浓度为 6% 时发生由二维层状生长向三维岛状生长的转变。同时晶体内部应力伴随甲烷浓度的升高不断下降,在甲烷浓度高于 6%,应力下降较为显著。

3、在提升了单晶金刚石的沉积速率的基础上,进行长时间沉积实验。发现长时间的沉积过程中,金刚石膜的晶体发育完整性变差。为解决长时间制备大尺寸单晶金刚石的过程中遇到的晶体发育完整性差、晶体质量低的问题,我们根据双射频等离子体喷射化学气相沉积的技术特点,从晶体生长的基本原理出发,提出采用动态法进行单晶金刚石的沉积。通过实验我们发现,根据晶体生长的速度,每隔一小时小幅度的降低衬底的位置,金刚石薄膜结晶界面的生长环境改变较小,在晶体的生长过程中不容易出现“断层”的现象,有利于实现大尺寸单晶金刚石的连续生长。

4、针对单晶金刚石的机械抛光,我们提出在抛光的过程中引入有催化活性的金属粉末,利用具有催化活性的金属粉末降低金刚石晶体发生相变所需的温度,以此来提高抛光效率。具体实施方案为采用镍粉、钴粉与金刚石微粉混合作为抛光介质,取代以往的直接以金刚石微粉作为抛光介质的方法。通过对比实验我们发现,以钴粉和金刚石微粉作为抛光介质时可以获得相对较高的抛光速率 ($875\mu\text{m/h}$),和相对较低的表面粗糙度 ($\sim 1.3\text{nm}$)。

5、针对表面存在多晶区域的 CVD 单晶金刚石膜，我们提出采用紫外脉冲激光定点轰击的方法，对样品表面的多晶区域定点进行去除，后采用机械研磨方式对金刚石膜整平，最后通过动摩擦机械抛光的方式完成 CVD 金刚石膜的加工。实验发现脉冲激光的能量和脉冲频率对金刚石材料的去除效率影响较大，脉冲能量越高，材料的去除速率越快；脉冲频率越高，材料的去除速率越快，但当脉冲频率高于 5Hz 时，材料的去除速率增加随脉冲频率的增加速度变慢。载荷以及金刚石磨料粒径对多晶金刚石膜的研磨速率影响较大，载荷越大、磨料粒径越大多晶金刚石膜的研磨速率越高。

关键词：射频等离子增强 CVD，单晶金刚石，多晶金刚石，抛光加工，脉冲激光，动态生长

Abstract

Due to its excellent physical and chemical properties, diamond was widely used in quantum information, nuclear particle detection, high-power electronic devices and high-power laser and other leading-edge technology fields. The quantity of natural diamonds is limited, which can not meet the needs of large-scale industrial applications. The preparation technology of synthetic diamond, especially the high quality single crystal diamond prepared by chemical vapor deposition technology, has greatly broadened the application field of diamond. Radio frequency plasma is a kind of electrodeless discharge, which can obtain clean plasma. At the same time, the electromagnetic frequency of radio frequency is lower than that of microwave, and the corresponding electromagnetic wave wavelength is longer, so the spatial energy distribution of plasma is more uniform, which is suitable for large single crystal diamond. Based on this theory, we have studied the preparation of large single crystal diamond by dual RF plasma jet chemical vapor deposition technology and diamond processing technology. The main contents and innovations are listed as following,

1. In order to improve the deposition rate of diamond, we have improved the plasma generator through numerical simulation and experimental verification. We find that the shrinkage plasma generator can achieve higher temperature, achieve more efficient reaction gas cracking, and provide more effective reaction elements for the rapid growth of diamond than the expansion plasma generator. On the other hand, the shrinkage

plasma generator can realize more uniformly temperature field in the diamond growing area, which is conducive to the high quality growth of larger area diamond. Increasing methane gas flow can increase the deposition rate of diamond films, and the quality of deposited diamond films will decrease correspondingly, and when methane gas flow was higher than a certain concentration value, there will be a transition from single crystal growth mode to polycrystalline growth mode. With the same input power and gas flow rate, a relatively higher deposition rate of diamond films can be obtained by using a shrinkage plasma generator.

2. By changing the way of gas introduction, the dissociation efficiency of methane gas is improved, and the deposition rate of diamond film is increased. Compared with the traditional method of dissociation of argon-hydrogen-methane mixture through electromagnetic field generated by radio frequency coil, high energy plasma beam is formed by argon and hydrogen dissociation through radio frequency coil, methane is introduced under the plasma beam to deposit single crystal diamond. The deposition rate of single crystal diamond is faster, and the surface crystal is more complete and uniform. With the increase of methane concentration, the deposition rate of single crystal diamond films increased rapidly. The growth mode of single crystal changed from two-dimensional layered growth to three-dimensional island growth when methane concentration was 6%. At the same time, the tensile stress in the crystal decreases with the increase of methane concentration, and the stress decreases significantly when the methane concentration is higher than 6%.

3. On the basis of increasing the deposition rate of single crystal diamond, long time deposition experiments were carried out. It was found that the crystallographic integrity of diamond films was poor during long time deposition. In order to solve the problems of poor crystal integrity and low crystal quality encountered in the long time preparation of large-size single crystal diamonds, we propose a dynamic method for single crystal diamond deposition based on the principle of crystal growth and the technical characteristics of dual radio frequency plasma jet chemical vapor deposition. Through experiments we find that, depending on the growth rate of the crystal, reduce the position of the substrate slightly every hour, the change of crystal growth environment on the interface is little, which is suitable for the continuous growth of large single crystal diamond.

4. For the polishing of single crystal diamond, we propose introducing metal powder with catalytic activity in the polishing process, using metal powder with catalytic activity to reduce the required temperature for phase transformation of diamond crystal, so as to improve the polishing efficiency. The specific implementation scheme is to use the mixture of nickel powder, cobalt powder and diamond powder as the polishing medium instead of the previous method of directly using diamond powder as the polishing medium. Through comparative experiments, we found that when use cobalt and diamond mixed powder as polishing media, relatively high polishing rate (875 $\mu\text{m}/\text{h}$) and relatively low surface roughness ($\sim 1.3 \text{ nm}$) could be obtained.

5. For the polishing of CVD single crystal diamond films with polycrystalline

regions on the surface, we propose a method of fixed-point bombardment by ultraviolet pulsed laser to remove the polycrystalline region on the surface of the sample. After that, the diamond film was leveled by mechanical grinding. Finally, the CVD diamond film was processed by dynamic friction mechanical polishing. It is found that the energy and frequency of pulse laser have great influence on the removal efficiency of diamond. The higher the pulse energy is, the faster the removal rate of diamond is. Increasing the pulse frequency can also increase the material removal rate, but when the pulse frequency is higher than 5Hz, the trend of material removal rate increases slowly. Load and diamond abrasive particle size have a great influence on the grinding rate of polycrystalline diamond films. The higher the load and abrasive particle size, the higher the grinding rate of polycrystalline diamond films.

Key words: RF plasma enhanced CVD, single crystal diamond, polycrystalline diamond, polishing, pulsed laser, dynamic growth

目录

摘 要	I
Abstract	V
第 1 章 引言	1
1.1 金刚石概述	1
1.2 金刚石的性质及应用	2
1.3 金刚石加工	7
1.3.1 机械抛光	9
1.3.2 热化学抛光	11
1.3.3 化学辅助机械抛光	12
1.3.4 激光抛光	14
1.3.5 离子束抛光	15
1.4 金刚石的生长理论及主要制备方法	17
1.4.1 金刚石人工合成及生长机理简介	17
1.4.2 热丝法	23
1.4.4 直流电弧法	24
1.4.5 微波法	26
1.4.6 射频法	29
1.5 制备大尺寸单晶金刚石的几种途径	30
1.6 论文的主要研究内容	33
第 2 章 设备和表征方法	35
2.1 化学气相沉积系统	35
2.1.1 等离子体发生器	35
2.1.2 进气系统	36
2.2 金刚石加工设备	38
2.2.1 单晶金刚石加工设备	38
2.2.2 多晶金刚石研磨设备	39
2.2.3 脉冲激光轰击系统	40
2.3 表征技术	41
2.3.1 扫描电子显微镜	41
2.3.2 原子力显微镜	41
2.3.3 X 射线衍射	42
2.3.4 激光拉曼光谱	42
2.3.5 等离子体发射光谱	42

第 3 章 单晶金刚石快速沉积技术研究.....	45
3.1 单晶金刚石快速沉积方法概述.....	45
3.2 等离子体发生器几何形状对等离子体性状的影响.....	46
3.2.1 等离子体发生器的设计.....	46
3.2.2 等离子体发生器温度场数值模拟研究.....	47
3.2.3 等离子体发生器速度场数值模拟的研究.....	49
3.2.4 沉积实验.....	51
3.3 反应气体进气方式对等离子体性状的影响.....	57
3.4 单晶金刚石的沉积.....	63
3.3.1 样品台对生长的影响.....	63
3.3.2 甲烷浓度对生长的影响.....	67
3.3.3 长时间沉积.....	74
3.5 本章小结.....	88
第 4 章 大尺寸单晶金刚石动态生长.....	91
4.1 金刚石晶体动态生长.....	91
4.2 升降台的设计.....	93
4.3 动态沉积实验.....	95
4.4 本章小结.....	104
第 5 章 金属粉末增强机械抛光单晶金刚石.....	107
5.1 单晶金刚石抛光特性.....	107
5.2 金属粉末增强机械抛光单晶金刚石可行性分析.....	109
5.3 金属粉末增强抛光单晶金刚石.....	112
5.3.1 金刚石研磨膏抛光单晶金刚石.....	113
5.3.2 金刚石微粉做抛光介质抛光单晶金刚石.....	117
5.3.3 镍粉与金刚石微粉混合做抛光介质抛光单晶金刚石.....	120
5.3.4 钴粉与金刚石微粉混合做抛光介质抛光单晶金刚石.....	123
5.4 本章小结.....	128
第 6 章 CVD 金刚石单晶膜加工.....	1 3 1
6.1 CVD 金刚石单晶膜加工概述.....	1 3 1
6.2 CVD 多晶金刚石膜研磨加工.....	1 3 4
6.3 紫外脉冲激光加工金刚石.....	1 3 8
6.3.1 脉冲激光能量对金刚石加工的影响.....	1 3 9
6.3.2 激光频率对金刚石加工的影响.....	1 4 2
6.4 紫外脉冲激光辅助抛光 CVD 金刚石膜.....	1 4 4

6.5 本章小结.....	1 5 6
第 7 章 总结与展望.....	159
参考文献.....	163
致谢	177
攻读学位期间学术成果.....	179

第1章 引言

一直以来，金刚石作为财富和爱情的象征而被世人所追捧。此外，同其他材料相比，金刚石具有一系列极端优异的物理化学性能，被广泛应用于量子信息、核粒子探测、高功率电子器件及大功率激光器等尖端技术领域。伴随着化学气相沉积（CVD）技术尤其是等离子体增强化学气相沉积技术的进步，人工合成金刚石正逐步取代天然金刚石，不断满足工业发展及人类生活方面的需求^[1]。

1.1 金刚石概述

作为碳家族一名重要成员，金刚石晶体结构是最重要且普遍的晶体结构之一，半导体硅、锗具有与金刚石相同的晶体结构。金刚石晶体中每个碳原子以 sp^3 杂化轨道与近邻四个碳原子形成共价键，形成正四面体结构，其中一个碳原子位于四面体中心，另外四个碳原子位于四面体顶角。这种结构中，正四面体中心的碳原子与正四面体顶角的碳原子价键的取向不同，因此，金刚石结构是由单一碳原子构成的闪锌矿结构，可以看做两组面心立方晶格嵌套而成，C-C 键长 $1.54\text{\AA}$ ，键角 109.5° 。金刚石的晶体结构可以看做两组面心立方布拉菲原胞延其体对角线平移四分之一的长度嵌套而成的复式格子，原胞中含有两个不等同的碳原子。这种结构的金刚石属立方晶系，常温常压下（ 25°C ，单位大气压）晶格常数为 0.357nm ^[2]。

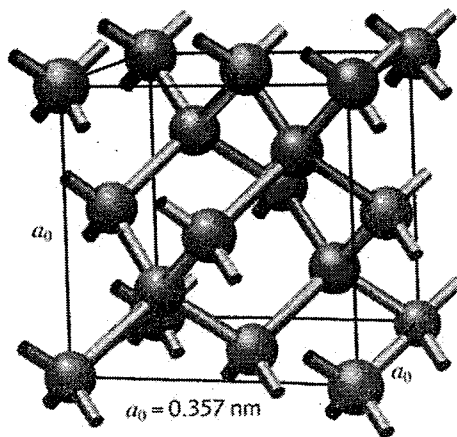


图 1.1 金刚石晶胞示意图^[2]

由经典的热力学理论获得的碳 P-T 相图, 如图 1.2 所示。在金刚石-石墨平衡线以上的 P-T 范围内金刚石是稳定相, 石墨是亚稳相, 在金刚石-石墨平衡线以下的 P-T 范围内石墨是稳定相, 金刚石是亚稳相。在高温高压的条件下, 石墨可以转化为金刚石, 同时, 铁、镍、钴等金属催化剂可以降低转化所需的温度。在自然界的通常环境中金刚石可以稳定存在, 但当温度升高至 1300~2100K 时, 金刚石将开始转变为石墨。化学气相沉积 (CVD) 金刚石一般是在碳相图的石墨稳定区 (700~1200℃, 低于 1atm) 内实现。伴随着纳米尺度热力学理论的发展, CVD 金刚石生长得到了充分的理论支撑^[3]。

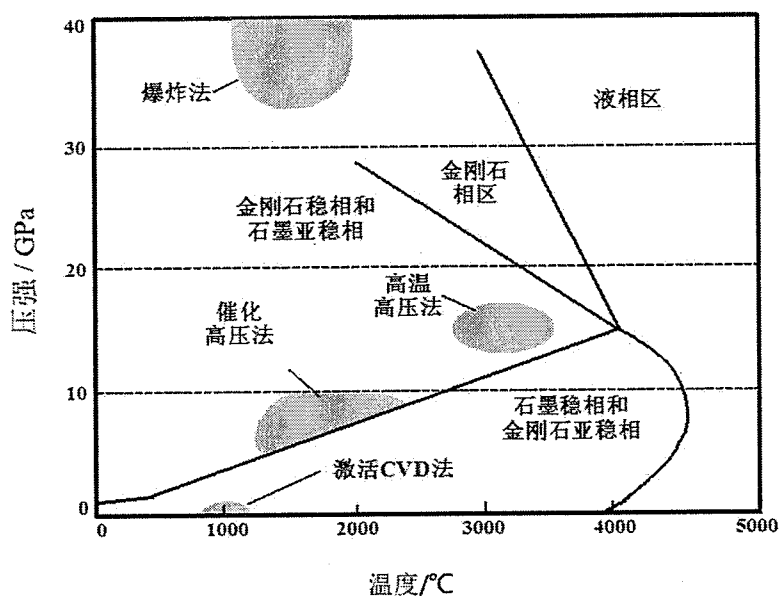


图 1.2 碳的平衡相图^[3]

1.2 金刚石的性质及应用

金刚石的晶体结构决定了其一系列优异的物理化学性质, 使其作为典型的多功能材料在诸多高新技术领域获得广泛的应用。金刚石的主要性能指标如表 1.1 所示。

金刚石的英文名称“diamond”一词来源于希腊语“αδαμας”, 意为坚不可摧的。从字面中也可以猜测金刚石硬度极高的特性。作为已知物质中硬度最高的材料, 金刚石被广泛用于制作高精度切削刀具及耐磨部件^[4-7], 图 1.1 为各种各

样的金刚石切削工具。

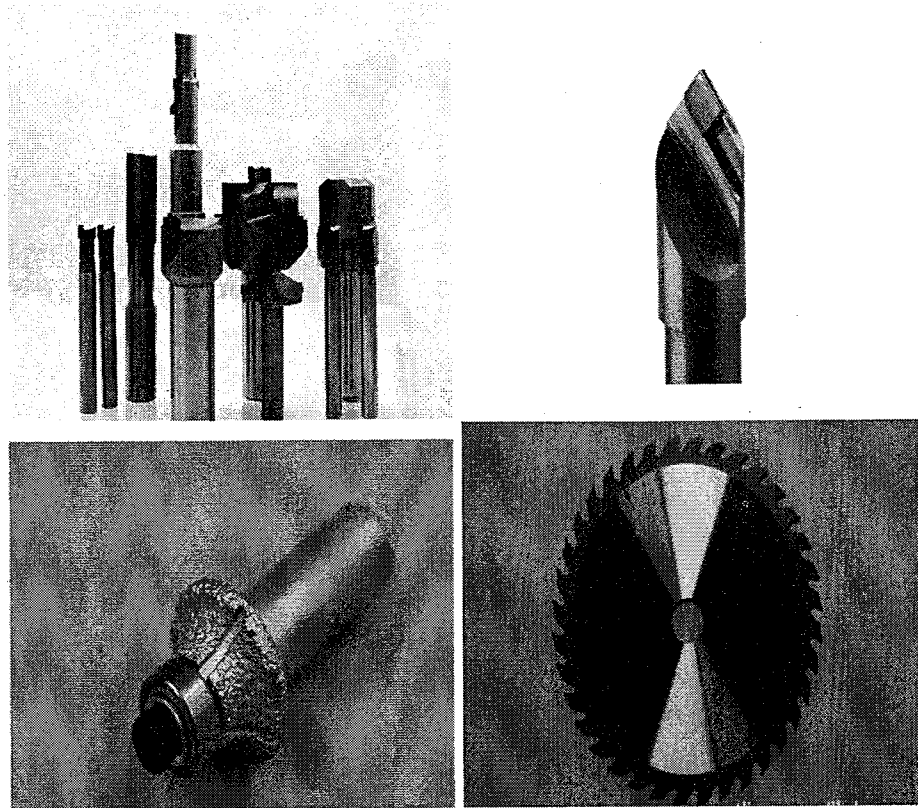


图 1.1 形形色色的金刚石切削工具^[6]

表 1.1 金刚石的主要物理化学性能指标^[8-10]

性能	数值	单位
硬度	1.0×10^4	Kg/mm ²
摩擦系数	约 0.001 (水中)	无量纲
纵波声速	1.8×10^4	m/s
杨氏模量	1050	GPa
密度	3.52	g/cm ³
室温热导率	2000	W/(m·K)
熔点	高温石墨化 (真空状态下 1800~1900°C)	
光学性能	除 3~5μm 处的本征吸收峰外, 从 227nm 至微波波段完全透明, 无任何其他吸收峰	

介电常数	5.7	无量纲
介电强度	1.0×10^7	V/cm
电子迁移率	4500	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
空穴迁移率	3800	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
电阻率	$10^2 \sim 10^{16}$	$\Omega \cdot \text{cm}$
化学稳定性	室温下不与任何酸碱介质反应	

与其他半导体材料相比, 金刚石具有优异的电学性能, 如高达 5.47eV 的禁带宽度、高击穿电压、高电阻率、低介电常数、高载流子迁移率等, 同时, 金刚石具有极高的热导率, 因此金刚石被视为最有希望的新一代半导体芯片材料之一^[11,12]。电子元器件的性能与半导体材料的面比电阻及击穿电压有直接的关系, 面比电阻决定了器件工作过程中的能量损耗, 击穿电压决定了器件的最大输出功率。如图 1.2 所示, 金刚石与其他半导体材料相比具有更高的抗击穿电压和更好的载流子迁移率, 因此在可以用来制作更高功率的半导体元器件。受限于材料本身的性能, SiC 材料适合制作低频率波段的射频元器件, GaN 适合制作高频率波段的元器件, 相比之下, 金刚石材料可被用于制作更宽波段、更高功率的射频元器件, 如图 1.3 所示。

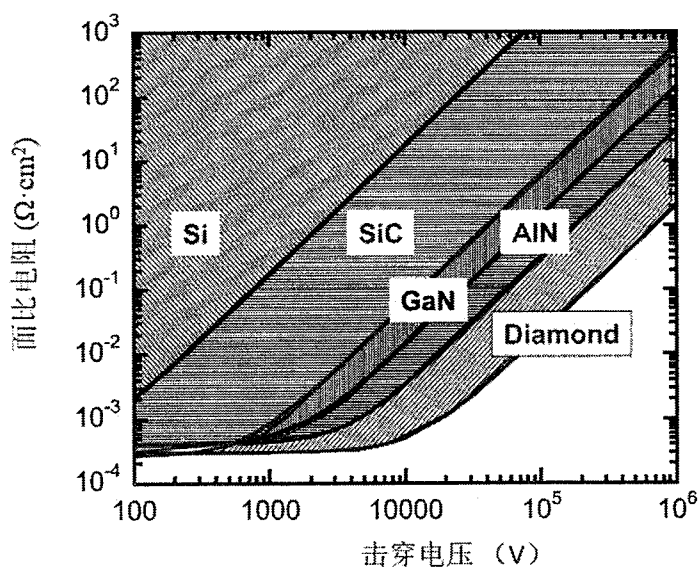


图 1.2 金刚石与其他半导体材料相比具有更高的抗击穿电压和更高的载流子迁移率^[13]

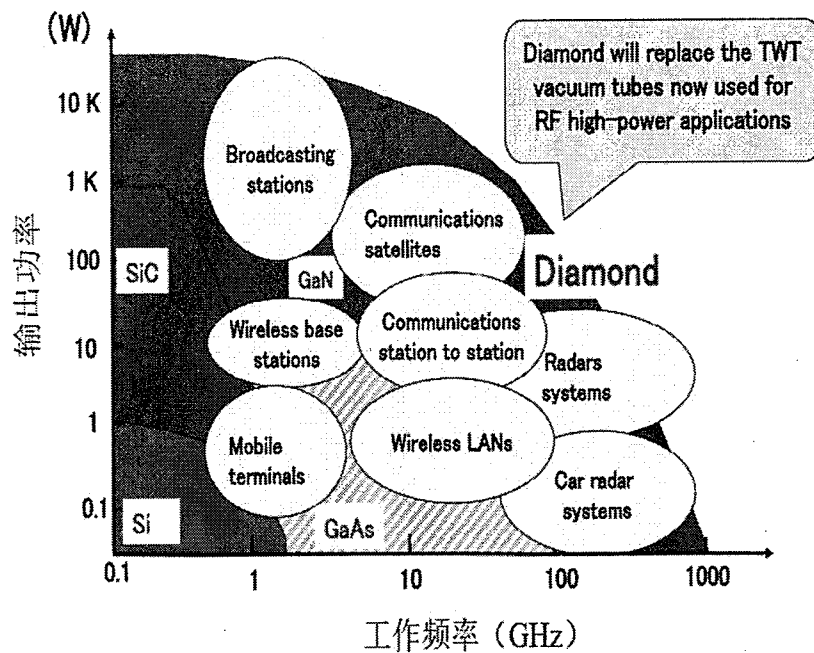
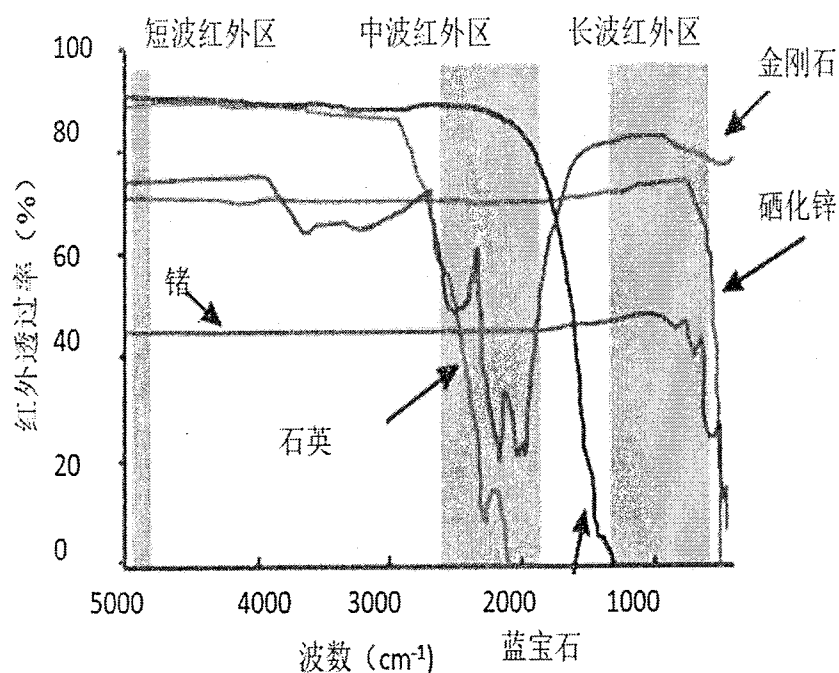


图 1.3 与其他半导体材料相比金刚石在制作 RF 元器件领域具有更广阔的前景^[13]

此外，金刚石还具有优异的抗辐射特性和高温条件下的化学稳定性，使其成为耐高温强辐射的严苛条件下理想的高能粒子（ α 粒子、 β 粒子、 γ 射线、X 射线、质子、中子等）探测用半导体材料。

此外，由于金刚石出众的电学性能还可以被用来制作二极管、晶体管、光刻掩模系统、场发射电子器件、乃至量子通信、超导等^[14-16]。

如图 1.4 所示，金刚石具有宽频域的透光性。结合极其出众的热学和机械性能，使得金刚石在光学领域具备了广阔的应用前景。

图 1.4 金刚石的透光性能^[21]

首先，金刚石的化学惰性强，耐磨损、耐腐蚀及抗辐照损失能力优异，可用于制作工作环境苛刻窗口材料，如装甲战车的 X 光窗口及外太空航天探测器抗高能粒子辐照窗口。其次金刚石的抗热震性能和高导热性能可以使其服役于高速飞行器，保证航天器窗口、高速导弹头罩、雷达探测窗口材料不至于因气动加热而损坏。此外，由于金刚石出众的物理化学性能，在大功率的微波窗口及大功率激光窗口、热成像系统窗口、深海设备观察窗口等光学领域获得越来越广泛的应用^[17-21]。

图 1.5 CVD 金刚石膜红外光学窗口^[18]

由于金刚石同时具有较好的生物相容性，可用来制作生物芯片和生物传感器^[22-25]；掺杂后的金刚石膜具有负的电子亲和势，可以促使光电化学反应在更低的电位进行，使得金刚石膜在污水处理、电化学超级电容器等电化学领域获得重要应用^[26-30]；N、Si、Ni 等元素进入金刚石晶体后可以形成各种各样的色心结构，使得金刚石在量子信息研究领域扮演了越来越重要的角色^[31-35]。

1.3 金刚石加工

伴随着化学气相沉积（CVD）制备大尺寸金刚石技术的不断进步，金刚石在高功率光电子器件、高能粒子探测及量子信息等领域也展现出良好的应用前景。在金刚石的应用中，如高功率电子器件、光学窗口及高能粒子探测等领域，对金刚石材料的表面粗糙度要求较高，通常要求低损伤甚至无损伤的纳米级表面粗糙度的光滑平整的表面^[36-38]。例如，CVD 金刚石膜作为窗口材料时，需要对金刚石进行双面抛光，粗糙的表面会严重影响光波的透过率及成像的清晰度^[39-41]；CVD 金刚石膜做为散热材料使用时，同样要求其具有极低的表面粗

糙度，来保证金刚石膜与产热元器件具有较大的接触面积，从而提高热传导效率，保证产热元器件正常工作^[42-44]；超精密切削技术在航空、航天、航海、核工业、超高精度光学仪器等领域获得越来越广泛的应用，超精密切削加工所用的高精度金刚石刀具刃口部位的粗糙度将直接影响切削加工的精度。因此，对金刚石材料的加工变得越来越重要^[45-47]。如图 1.6 所示，展示了河北普莱斯曼公司生产的抛光前后的光学级金刚石薄膜和各种各样的高精度金刚石刀具。

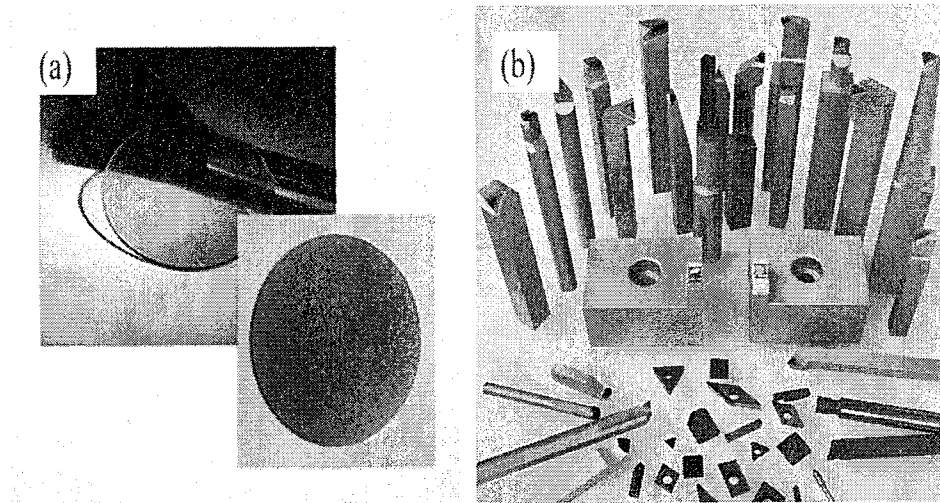


图 1.6 (a):抛光前后光学级金刚石薄膜；(b):高精度金刚石刀具^[46]

采用各种 CVD 方法制备的金刚石表面十分粗糙，需要进行研磨和抛光处理。由于金刚石的硬度和弹性模量极高，脆性较大，化学性质极其稳定，且摩擦系数极低，常规的研磨抛光工艺难以实现金刚石的高效加工，因此，CVD 金刚石膜的加工具有很高的技术难度和独特的技术特点。在气体环境下石墨处于热力学的稳态而金刚石处于热力学的亚稳态，金刚石和石墨的生成焓差异不大，仅为 2.9KJ/mol ，给以相位转化所需的能量，金刚石很容易转化为石墨，铁、钴、镍可以降低金刚石向石墨转化所需的能量，在 750°C 的温度条件下，金刚石与这些材料接触时就会转化成石墨或无定形碳，金刚石这独特的特性为金刚石的加工打开了一扇窗^[48]。CVD 单晶金刚石膜常用的整平抛光技术有机械抛光、热化学抛光、离子刻蚀抛光、激光抛光及化学辅助机械抛光等方法^[49]。

1.3.1 机械抛光

机械抛光是最早用来对单晶金刚石进行抛光处理的技术。机械抛光通常采用直径 30cm~40cm 的铸铁盘或者镍、钴等金属作为研磨盘，在研磨盘表面涂覆 $0.5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 粒径的金刚石研磨膏，金刚石微粉粒径越大，材料去除速率越快，同时加工表面相对较粗糙，机械抛光单晶金刚石时，通常是先采用较粗粒径的金刚石微粉对待加工金刚石进行整平粗抛光，再逐渐采用较小粒径的金刚石微粉进行精细抛光。抛光磨盘以 2500r/min~3000r/min 的速度高速旋转^[50, 51]。

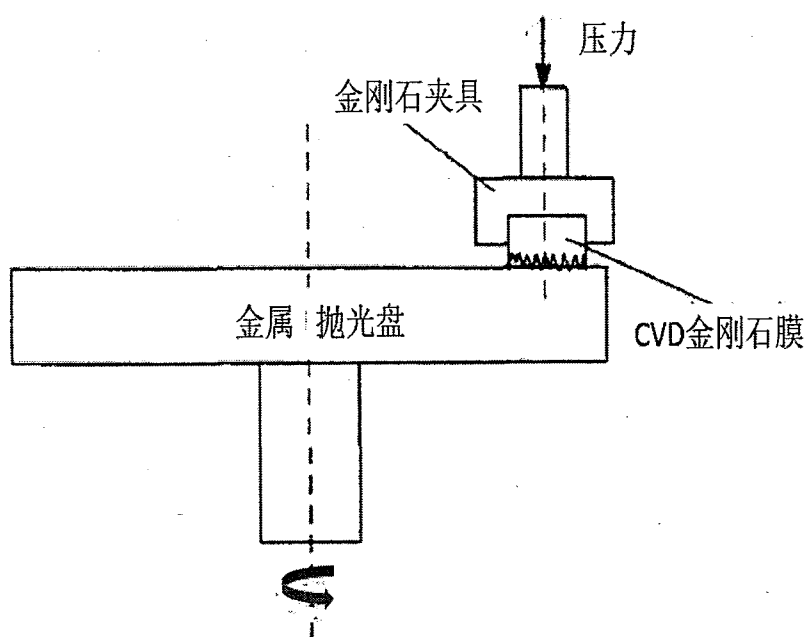


图 1.7 机械抛光装置结构简图^[50]

进行抛光处理时，金刚石与游离于金刚石与研磨盘界面的金刚石微粉发生剧烈摩擦，使得金刚石表层发生变形直至碳碳键断裂形成碎屑脱落，同时剧烈摩擦在接触面产生高温，YUAN 等人通过建立动态接触模型预测了金刚石在抛光过程中温度接触面温度可达到 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，高温使得金刚石中的碳原子扩散至金属板中，同时金刚石膜表面发生石墨化和氧化反应，从而达到材料去除目的^[52]。

图 1.7 为机械抛光装置结构简图。与其他抛光技术相对比，传统的机械抛

光设备简单、成本低廉、抛光效率较高，加工可在室温条件下进行，且工件尺寸不受限制，可完成较大尺寸金刚石的抛光加工。机械抛光缺点在于，金刚石工件表面容易留下微划痕，且膜层表面存在损伤层。同时，在抛光过程中，抛光盘表面由于长期的热扩散，表面的碳元素含量会相对较高，这在一定程度上会影响抛光效率^[53]。而且沿单晶金刚石的不同晶面的不同晶向进行抛光，抛光速率存在极大的差异，由此在金刚石晶体的不同晶面可划分出“软方向”（抛光速率较快）和“硬方向”（抛光速率较慢）。针对这一现象，M.Tolkowsky、Couto、J.E.Field、Pastewka、宗文俊等人针对金刚石抛光过程中 sp^3 相向 sp^2 相转变开展了大量的研究，沿“软方向”抛光时材料的去除机制主要是致密的金刚石晶体 sp^3 碳原子杂化向稀疏的非晶态 sp^2 碳原子杂化转变，同时在高温下碳原子向抛光盘表面的扩散也促进了金刚石材料的抛光^[54-59]。出于经济方面的考虑，抛光盘通常选用铸铁材料，而 Akihisa 等人采用镍材料抛光盘曾获得更快的抛光速率^[60]。

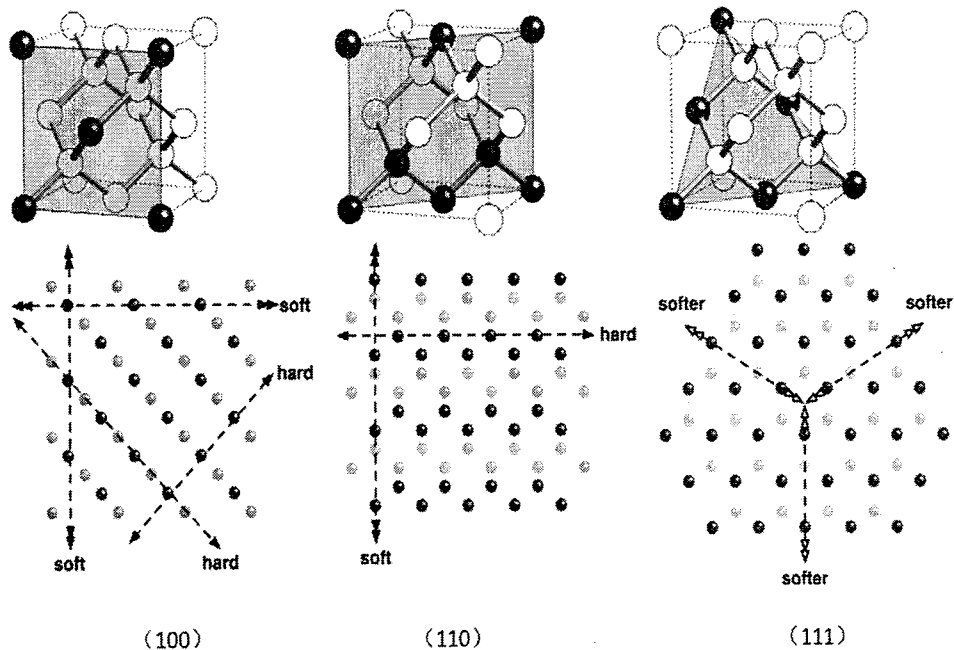


图 1.8 金刚石晶体中不同晶面的“软方向”和“硬方向”^[64]

1.3.2 热化学抛光

热化学抛光法对金刚石材料进行加工主要原理正是基于碳原子向溶碳金属（铁、镍、钴、锰等）中的热扩散，以及高温下金刚石向石墨的相变及氧化反应。在气体环境下石墨处于热力学的稳态而金刚石处于热力学的亚稳态，金刚石和石墨的生成焓差异不大，仅为 2.9KJ/mol ，给以相位转化所需的能量，金刚石很容易转化为石墨，铁、钴、镍可以降低金刚石向石墨转化所需的能量，在 750°C 的温度条件下，金刚石与这些材料接触时就会转化成石墨或无定形碳。

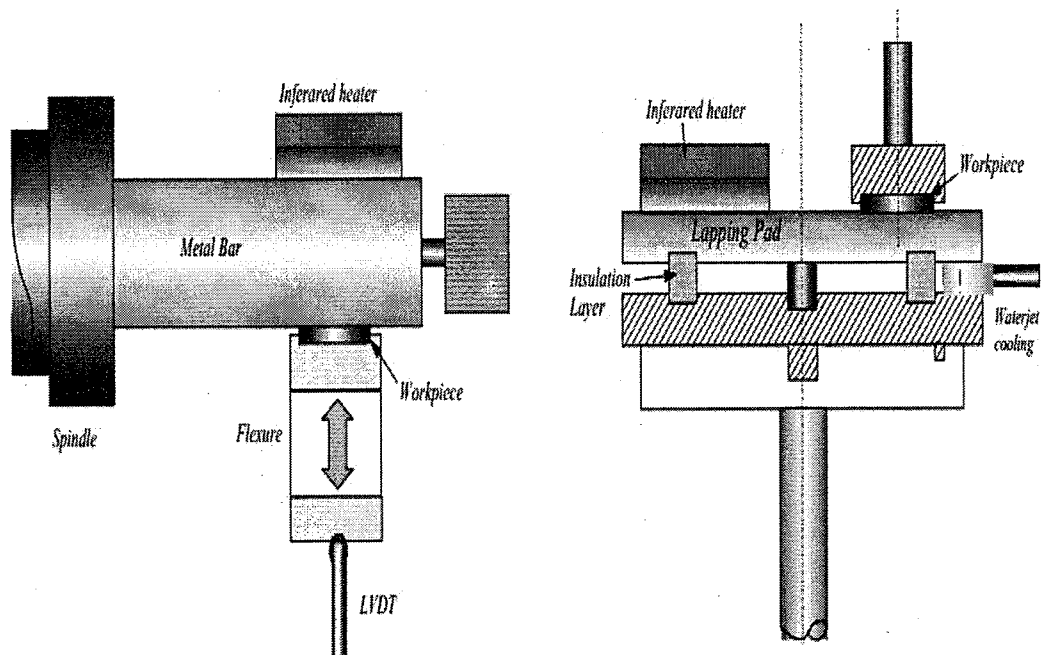


图 1.9 一种热化学抛光装置结构简图^[62]

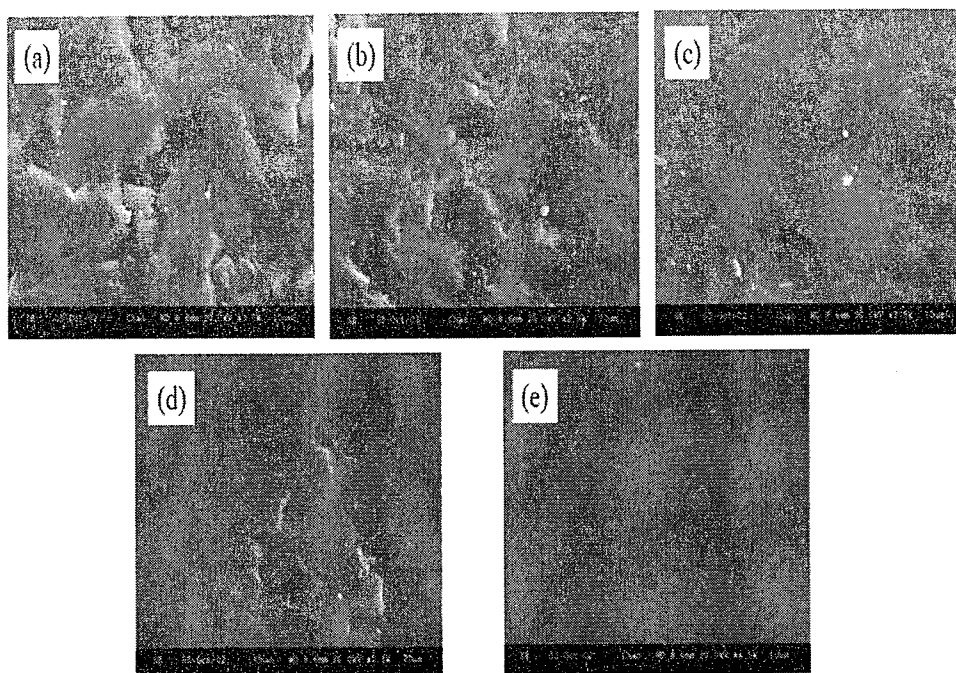


图 1.10 热化学抛光金刚石膜伴随抛光的进行表面形貌演化^[62]

热化学抛光法，由于碳原子持续不断的向金属盘表面扩散，抛光盘表面很快将达到碳饱和的状态，而较厚的抛光盘相对能容纳较多的碳原子。在封闭的富氢抛光环境中进行热化学抛光，氢气可以与扩散到抛光盘中的碳原子发生反应形成甲烷，从而降低抛光盘中的碳原子含量，从而促进金刚石材料的去除，获得更好的抛光质量。热化学抛光抛光过程中没有磨屑产生，具有抛光质量好、机械损伤小、抛光效率高的优点。同时，热化学法抛光金刚石也存在设备复杂、抛光盘金属向金刚石晶格中扩散的缺点^[61-63]。图 1.10 中由图 a 到图 e 展示了热化学抛光法抛光金刚石膜，伴随抛光的进行，金刚石膜表面形貌的演化。

1.3.3 化学辅助机械抛光

化学辅助机械抛光法是结合化学抛光和机械抛光，利用金刚石能够与硝酸钾、氢氧化钾、硝酸钠等氧化剂在高温下能够发生化学反应的特点，结合机械摩擦作用，实现金刚石表面材料的去除，完成抛光。通常是采用氧化铝或铸铁盘作为抛光盘加热到 350℃，将强氧化剂熔融，或将液体分解出氧原子，氧化刻蚀金刚石表面。金刚石材料的去除速率可以通过控制抛光时加入氧化剂的种

类及使用量来调节，温度的高低同样对氧化反应的进行起到很重要的作用，通常情况下，适度提高温度，可大幅度提高抛光效率。此外，抛光时的压力、抛光盘材料的选择及抛光时选用的磨料种类和磨料粒径都对抛光速率有着非常重要的影响。

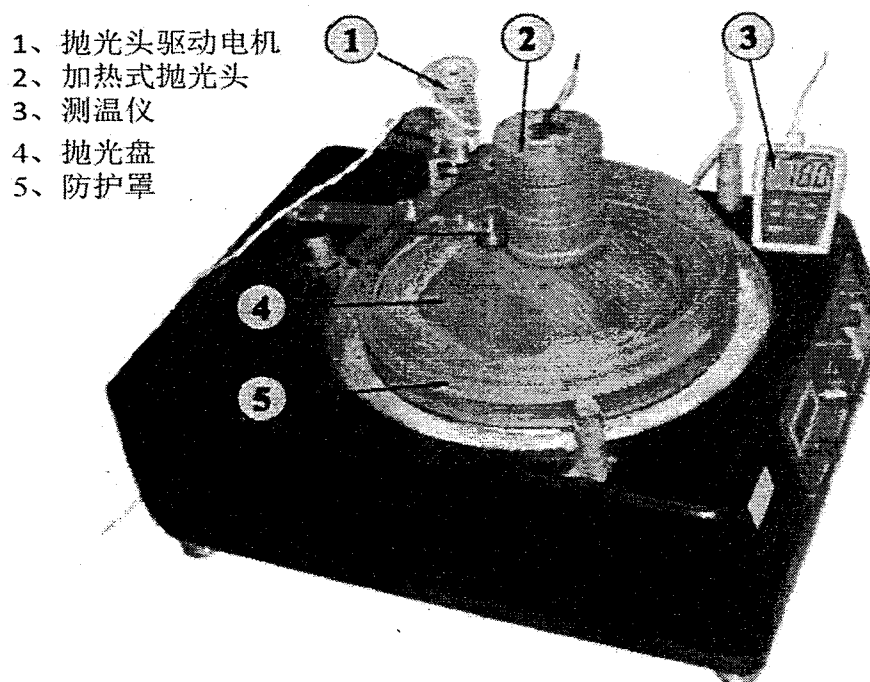


图 1.11 一种用于金刚石抛光的化学机械抛光装置^[75]

同机械抛光相比，化学辅助机械抛光法具有更高的材料去除效率，同时可以获得较低的金金刚石表面粗糙度。化学辅助机械抛光的缺点在于由于操作温度相对较高，对设备的要求也就相对较高，同时，熔融的强氧化剂具有较强的挥发性，对人体和设备极易造成伤害^[65-67]。

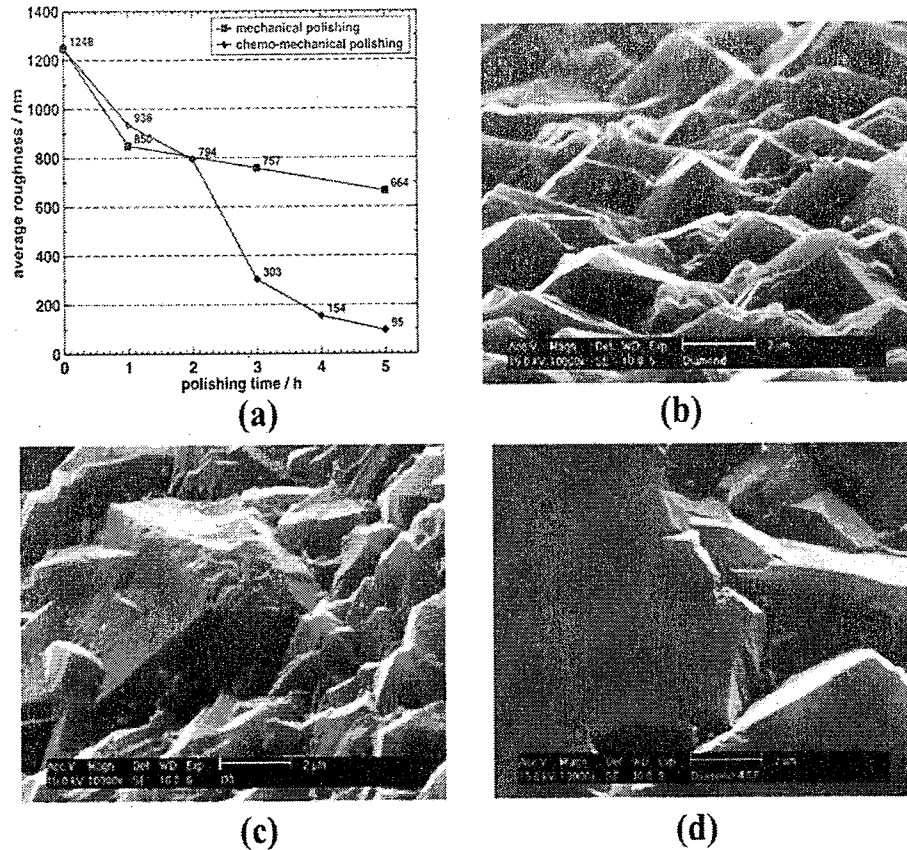


图 1.12 化学辅助机械抛光法与机械抛光法抛光金刚石膜后表面粗糙度随抛光时间的变化对比及两种抛光方法抛光前后形貌对比: (a)两种抛光方法抛光金刚石膜表面粗糙度随时间的变化;(b)未抛光的金刚石膜表面形貌;(c)机械抛光法抛光后金刚石膜表面形貌;(d)化学辅助机械抛光法抛光后金刚石膜表面形貌^[49].

1.3.4 激光抛光

激光抛光是利用高能量密度的激光束辐照粗糙的金刚石表面,高能光子作用于金刚石表面,产生局部高温,烧蚀作用使得金刚石晶体表面发生石墨化和气化,实现材料的去除。激光抛光金刚石,高能激光束除引发金刚石材料的石墨化和气化等热效应外,高能、高密度的光子还可以进入金刚石晶格内部,破坏金刚石 C-C 共价键,同样能实现材料的去除。

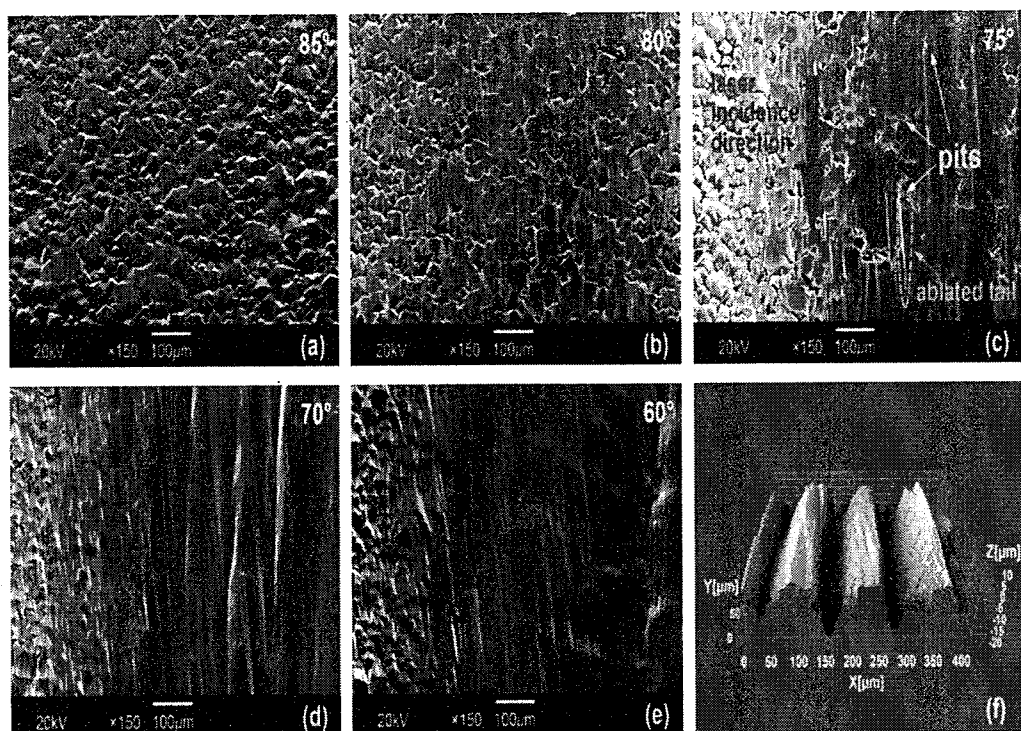


图 1.13 激光以不同的入射角轰击金刚石膜表面形貌^[69]。

图 1.13 为 wang 等人利用 KrF 激光器，以不同的入射角轰击多晶金刚石膜表面后，金刚石膜的表面形貌差异对比。激光抛光技术利用激光束单色性好、能力密度高的特点，可以实现金刚石的高效、精细加工。激光抛光无需借助外力作用，在抛光过程中可以大幅度减少金刚石膜碎裂的风险。激光抛光金刚石缺点在于抛光后的金刚石膜表面较为粗糙，且抛光时产生的局部热效应容易在金刚石膜内部产生残余热应力，此外，高功率的激光源价格较为昂贵，相对其他抛光技术设备成本要高^[68-70]。

1.3.5 离子束抛光

离子束抛光是利用放电电离的高能 Ar、H、O 等粒子束，对金刚石膜进行刻蚀，等离子体轰击金刚石膜表面，碳原子从膜表面脱离出来，从而达到材料去除的目的。通常条件下，氧原子的加入可以大幅度提升材料去除速率，这主要是因为，除去高能粒子束的轰击效应外，氧原子可以与碳原子发生氧化反应，促进抛光的进行。另外，提高离子源的功率，等离子体束流中气体的解离

度提升、带电粒子所携带的能量提升都会促进金刚石抛光的进行。离子束抛光借助高能等离子体束流,同样可以实现金刚石膜的高效加工,缺点在于受限于等离子体束流的尺寸,难以实现大面积金刚石膜的抛光,同时,等离子体的产生一般需要低压环境,抛光一般需要真空设备,对设备要求较高,从而造成成本的增加^[71-74]。

上述几种抛光方法是目前常用的抛光金刚石的方法,此外还有电火花抛光、反应离子刻蚀抛光、磨料水射流等抛光技术。综合而言,针对金刚石的加工,目前没有任何一种可以实现所有金刚石抛光的完美的加工工艺。不同的抛光方法都存在一定的限制,针对特定规格、种类的金​​刚石膜,通常会采用特定的抛光技术或若干种抛光技术的组合。表 1.2 列出各种金刚石抛光技术的对比。

表 1.2 金刚石膜抛光技术对比^[75]

抛光技术	温度	机理	尺寸限制	设备费用	抛光速率	表面粗糙度	操作方法
机械抛光	室温	微切削	无	低	低	10nm	依赖经验
热化学抛光	800~900℃	石墨化,扩散	抛光片大小	低	低	100 nm	简单
化学机械抛光	350℃	氧化	抛光片大小	低	低	50~165 nm	简单
激光抛光	室温	烧蚀	无	高	高	100 nm	复杂
离子束抛光	室温	溅射刻蚀	离子束尺寸	高	高	50 nm	复杂

1.4 金刚石的生长理论及主要制备方法

1.4.1 金刚石人工合成及生长机理简介

由于金刚石所具有的一系列极其优异的物理化学性能，使其成为众多高精尖技术领域一种越来越重要的多功能材料。然而由于大尺寸及高质量的天然金刚石产量少、价格极其昂贵，严重限制了金刚石的工业化应用，由此极大的激发了科研工作者对于人工合成金刚石的探索热情。

从碳的平衡相图中，我们可以看出，理论上来说制备金刚石晶体只有在较高的温度和压强下才能实现。上个世纪六十年代，工业技术高速发展，高温高压设备性能得到不断的提升，1955年美国通用电气公司实现了金刚石的高温高压法人工合成^[76]。自此之后来自全世界各地的科学家开始了对高温高压法制备金刚石材料的广泛研究。目前，用于工具级应用的金刚石材料仍主要由高温高压法人工合成。我国的黄河旋风、四方达、和河南亚龙金刚石制品股份有限公司等企业作为我国人工合成金刚石的龙头企业，使得我国人造金刚石的总产量占到全世界金刚石产量的90%以上。高温高压法制备金刚石一般分为静态法和动态法，动态法是将石墨与炸药混合到一起，利用炸药爆炸时瞬间产生的高温高压实现石墨相向金刚石相的转变。静态法又称温度梯度法，利用石墨作为碳源，铁、钴、镍、锰等金属触媒，可以降低石墨相转化为金刚石相的温度、压强。通常的静态法制备金刚石晶体的工艺条件在温度1300-1500℃，压强5-6GPa，通过碳原子在金属触媒中的扩散实现金刚石的结晶^[77]。经过数十年的发展，该方法已成为工具级金刚石生产的重要方法。

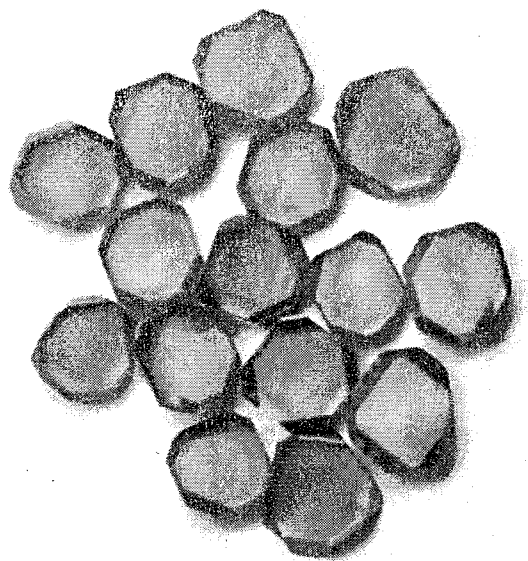


图 1.14 高温高压法合成金刚石晶体^[80]

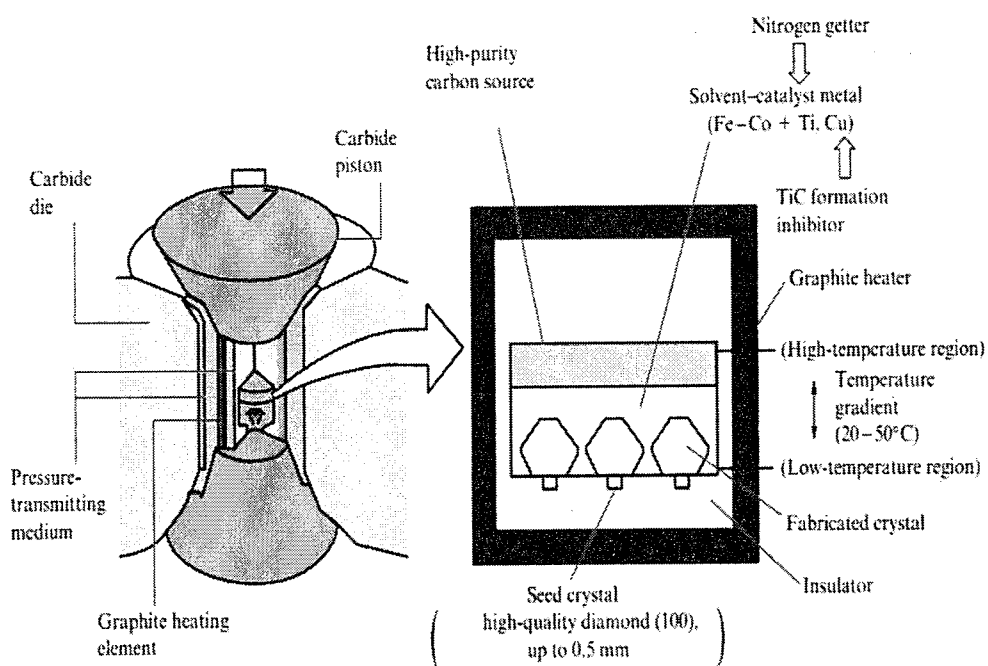


图 1.15 温度梯度法制备金刚石装置结构简图^[77]

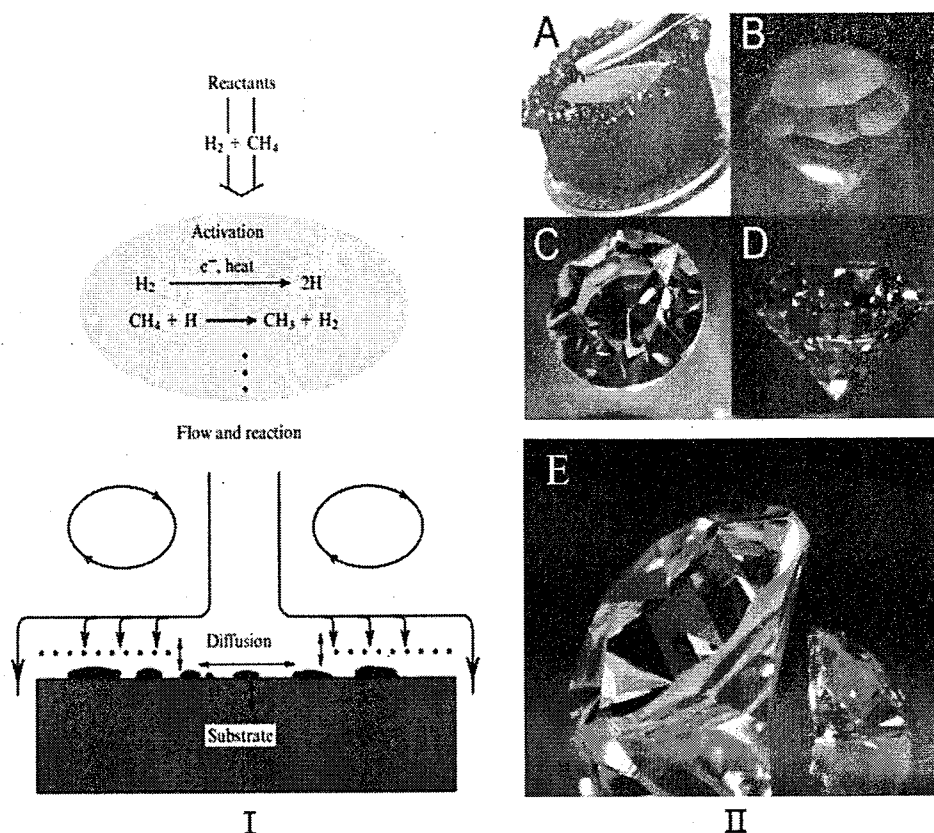


图 1.15 化学气相沉积法制备金刚石主要过程示意图及合成的高质量金刚石单晶并加工成宝石形状, (A)→(D):13.5 克拉 CVD 单晶切割成 2.3 克拉宝石; (E):2.4 克拉、0.25 克拉 CVD 金刚石对比^[78]。

高温高压法需要相对较高的温度和压强, 对设备提出了非常高的要求, 同时高温高压法合成的金刚石尺寸相对较小, 且杂质含量较高, 限制了其在半导体领域的应用, 所以研究学者一直坚持探索一种在较低压强和温度条件下的制备金刚石的方法。幸运的是, 就在 Bundy 等人利用高温高压法成功合成金刚石的同一时期, 俄国科学家报道了一种通过气体裂解在亚稳定的条件下制备金刚石的方法。上个世纪 70 年代 Spitsyn 等人利用化学气相沉积技术制备金刚石取得重大突破^[79], 1982 年 Matsumoto 等人研制出首台热丝 CVD 装置, 并成功的在非金刚石衬底上制备出金刚石膜^[81], 自此引发了化学气相沉积技术制备金刚石的热潮。

现在我们知道, 与石墨相比, 金刚石只有在较高的压力条件下才是热力学

的稳定状态。同时，金刚石和石墨的自由能差异并不大，在 1bar 压力及 1400K 的温度这一典型的用于化学气相沉积制备金刚石晶体的条件下，金刚石与石墨的吉布斯自由能差异仅为 8kJ/mol。作为对比，在 1400K 时，热力学量 KT 的数值为 11kJ/mol。这也就意味着，在通常的化学气相沉积的热力学条件下，金刚石相和石墨相都可以稳定的存在，与两种物质的热力学稳定性无关，而是由两种物质的成核速率和生长速率决定^[82]。在对 CVD 技术制备金刚石的热力学研究中，Bachmann 所归纳的 C-H-O 三元相图，有着重要的指导意义^[83]。

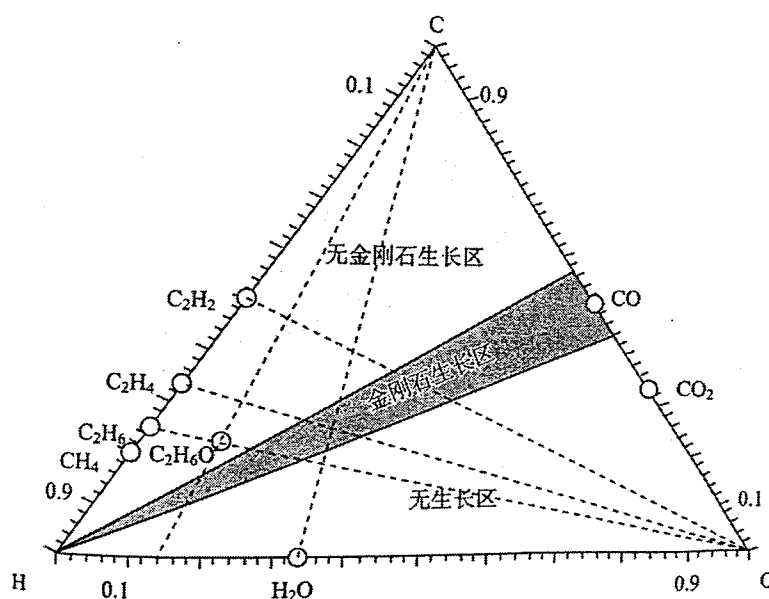


图 1.16 Bachmann C-H-O 三元相图^[83]

从 Bachmann 三元相图和碳热力学平衡相图中我们可以看到，CVD 金刚石的生长区域是在石墨的稳定区金刚石的亚稳定区。长期以来，人们都没有对 CVD 金刚石在碳结构的亚稳定区生长给出完美的热力学解释。21 世纪初伴随着纳米科学的发展，人们对纳米材料的尺寸效应诱导出的一系列的材料物理、化学性能的变化有了更为深刻的认识，考虑到 CVD 金刚石形核阶段的尺寸效应，才终于对 CVD 金刚石的生长有了充分的解释。

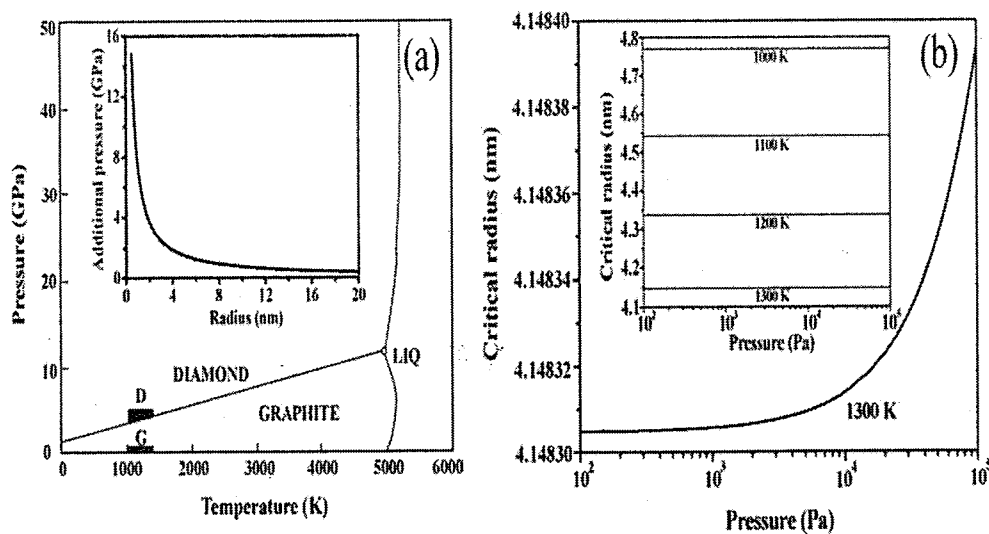
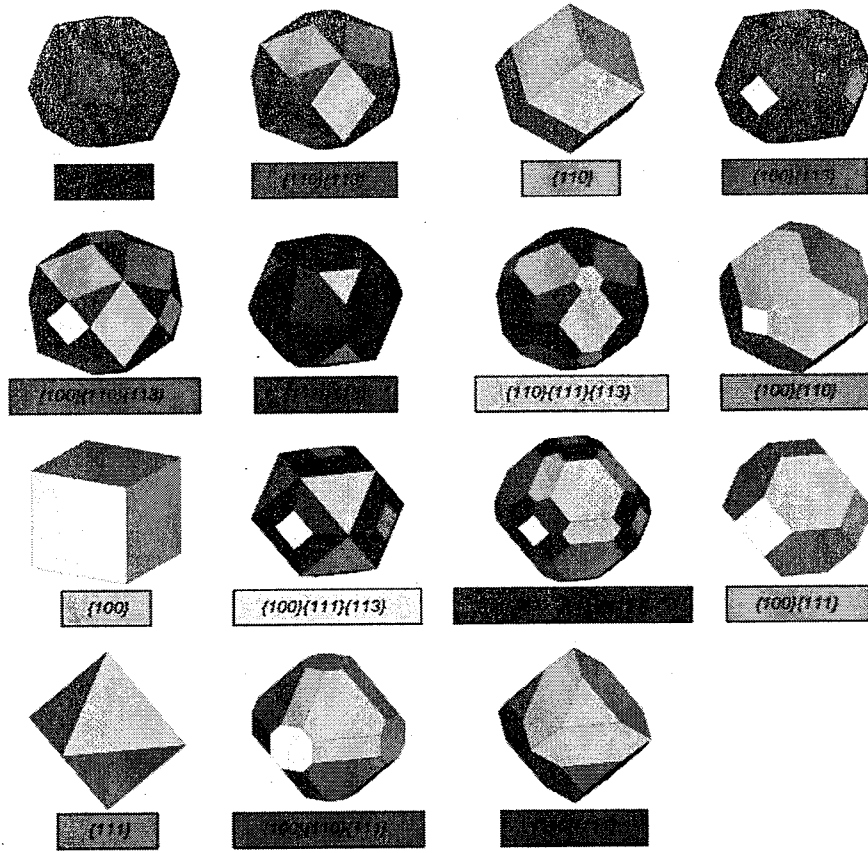


图 1.17 纳热力学对 CVD 金刚石生长的解释: (a)碳热力学平衡相图和纳米诱导附加压强与晶核尺寸关系;(b)临界晶核半径与压强关系及不同温度条件下临界晶核尺寸与压强的关系^[84]。

CVD 金刚石形核石, 晶核尺寸一般在 2nm~6nm 区间内, 由图 1.17(a)中可以看出, 晶核尺寸导致的附加压强将超过碳平衡相图中的平衡线, 进入金刚石的稳定区, 也就是说晶核的纳米尺寸效应将使得 CVD 金刚石形核在碳平衡相图中金刚石的稳定相中。从图 1.17(b)中, 可以看出, 在宽的温度和压强范围内, 临界晶核的尺寸都低于 5nm。由此, CVD 金刚石形核在热力学角度上得到了较为充分的论证。


 图 1.18 由不同暴露晶面围成的单晶金刚石形貌^[85]

人工合成的金刚石有各种各样的晶体形貌，对于单晶金刚石，表现为由不同晶面围成的多面体，如图 1.18 所示。Silva 等人在金刚石晶体生长中，根据 {100}、{110}、{111}、{113} 晶面的生长速度，定义三个变量 α 、 β 、 γ 分别为：

$$\alpha = \sqrt{3} \cdot \frac{V_{\{100\}}}{V_{\{111\}}}$$

$$\beta = \sqrt{2} \cdot \frac{V_{\{100\}}}{V_{\{110\}}}$$

$$\gamma = \sqrt{11} \cdot \frac{V_{\{100\}}}{V_{\{113\}}}$$

根据这三个参数的具体数值,可以推算出单晶金刚石的外露晶面,以此来预测金刚石晶体的形貌^[85]。

1.4.2 热丝法

热丝法化学气相沉积 (HFCVD), 由日本国立研究所 Matsumoto 等人首先研制成功并用于金刚石制备。热丝法化学气相沉积依靠通电加热耐高温灯丝 (如钨丝、钼丝、钽丝等) 产生的高温, 使流过灯丝附近的反应气体裂解, 并在衬底上凝聚成膜。制备金刚石膜时通常所用的反应气体为 H_2 和 CH_4 , 灯丝温度一般在 $1800\sim 2200^\circ C$ 范围内。通过对灯丝材料的选择、沉积压强、灯丝与衬底距离的调控、气体种类、流量及进气方式的变化等工艺参数的优化, 可实现大面积多晶金刚石膜的制备和单晶金刚石颗粒的制备, 2014 年日本国家先进工业科学技术研究所的 Yamada 等人实现了热丝法单晶金刚石的制备。图 1.19 中(a)是最早的 HFCVD 设备结构简图, (b)是 HFCVD 法制备的多晶金刚石膜, (c)(d)是 HFCVD 法制备的单晶金刚石颗粒, (d)是 HFCVD 法制备的单晶金刚石膜。

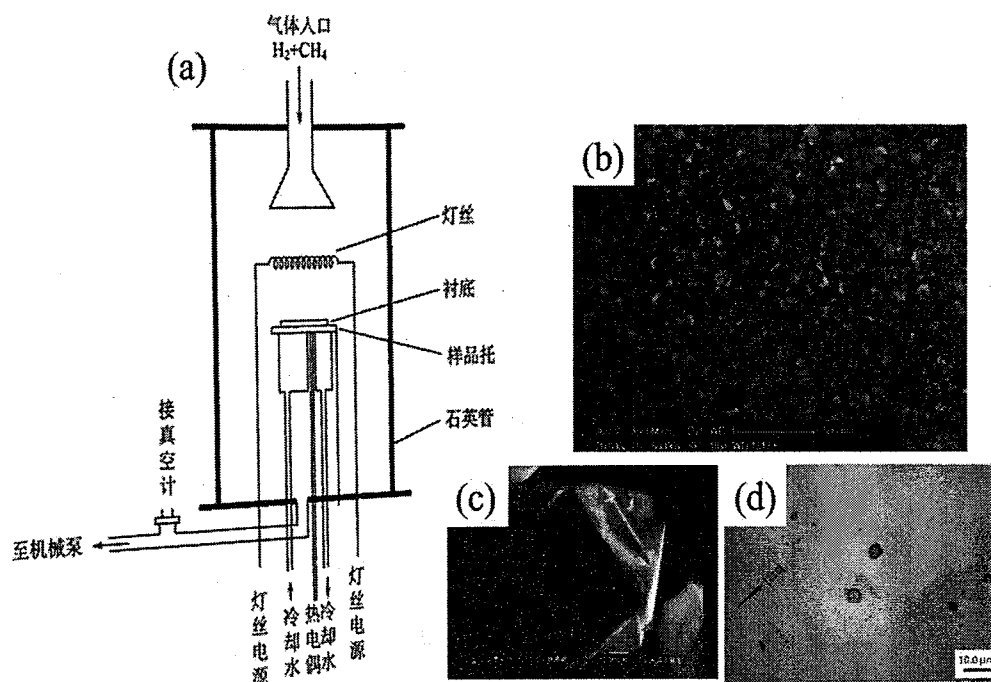


图 1.19 热丝法化学气相沉积: (a)最早的 HFCVD 设备结构简图;(b)HFCVD 法制备的多

晶金刚石膜；(c)(d)HFCVD 法制备的单晶金刚石颗粒^[82,86,87]。

目前瑞士 Neocoat 公司生产的 CVDiam HF120 型热丝设备最大功率高达 120kW，沉积面积高达 400mm×1180mm。此外德国 CemeCon 公司、美国 SP3 公司、瑞士 Balzers 公司以及国内的北京天地东方超硬材料股份有限公司都有相关的 HFCVD 设备与技术。与其他化学气相沉积技术相比，热丝法起步较早，工艺相对较为成熟，且设备结构简单，前期投入较低，同时相对较容易制备复杂形状及大尺寸的金刚石膜。HFCVD 也有一定的局限性，热丝法采用热金属丝作为热源裂解反应气体，容易带来金属污染，另外，这种气体离化率相对较低，难以制备高质量的金刚石薄膜。热丝技术对于 CVD 法制备金刚石技术发展起到了巨大的推进作用^[88-90]。

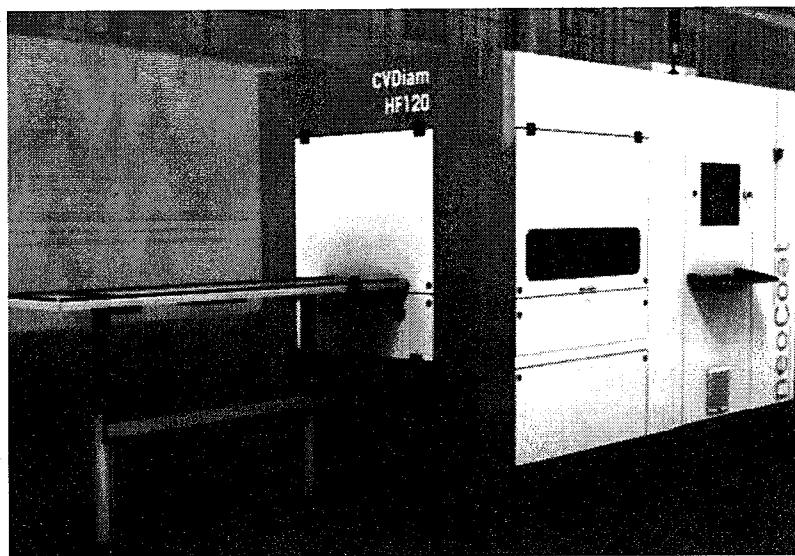


图 1.20 瑞士 Neocoat 公司生产的 CVDiam HF120 型热丝设备^[89]

1.4.4 直流电弧法

日本的 Suzuki 在 1987 年首次报道了利用直流电弧化学气相沉积（DC Arc CVD）技术制备金刚石薄膜，他们利用甲烷和氢气作为反应气体，成功实现了多晶金刚石膜的高速沉积，沉积速率 20 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。图 1.21 为其所用设备的结构简图及所制备的金刚石薄膜^[91]。

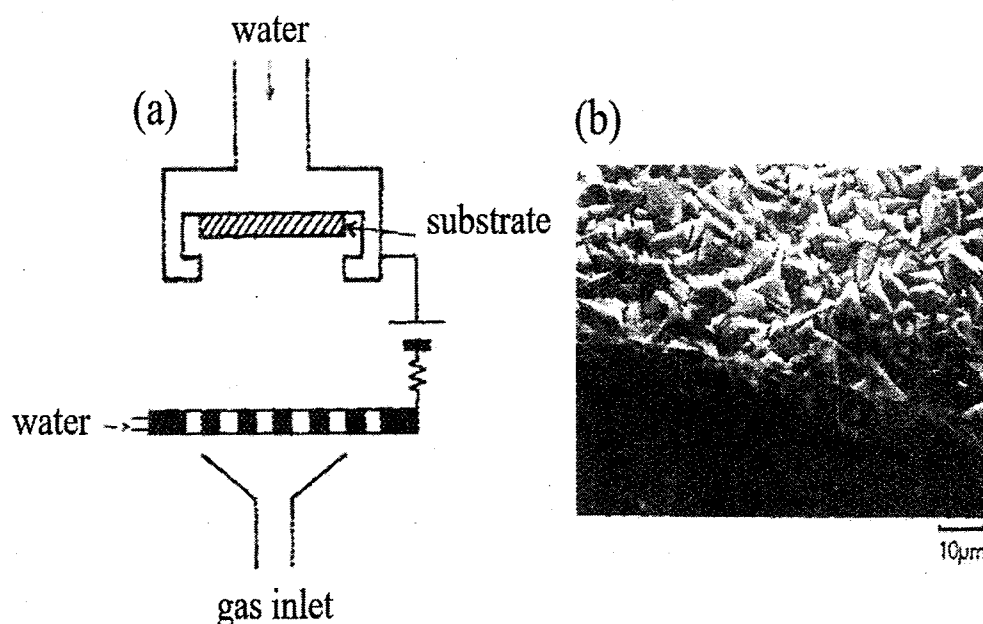


图 1.21 Suzuki 等人报道的 DC Arc CVD 设备结构简图及所制备金刚石膜微观形貌^[91]

直流电弧通常是由杆状阴极和围绕阴极的圆筒状阳极组成，根据气体种类和压强，在两电极间加入适当的直流电压，通过放电击穿流经电极间的气体点燃电弧，为气体裂解提供能量。同热丝法相比，直流电弧法通过强电场击穿气体放电的方式，可以为气体裂解提供更高的能量，实现更高的气体解离效率。气体的高效裂解，意味着可以为金刚石薄膜的沉积提供更多的有效生长基元，同时也就意味着更高的沉积速率，所以直流电弧等离子体增强化学气相沉积技术一度被认为是最有工业化应用前景的金刚石制备技术。不可避免的，直流电弧法在制备金刚石薄膜材料的过程中，也存在一定的缺陷，如金属电极污染导致的金刚石薄膜质量的下降，温度场及流场的不均匀性导致沉积的金刚石膜均匀性较差及内应力较高^[92-94]。

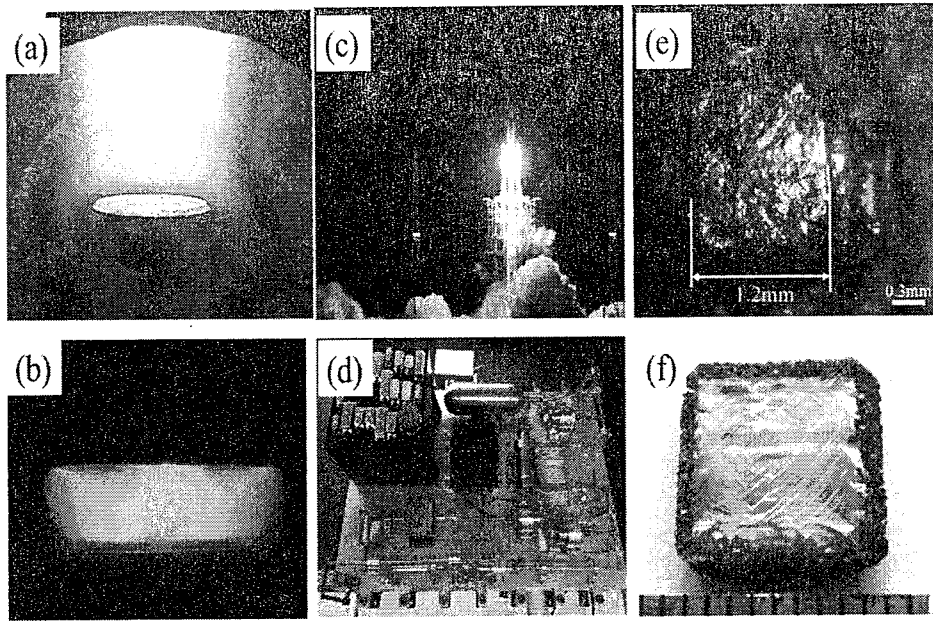


图 1.22 DC Arc CVD 等离子体状态及航天应用及单晶生长: (a)(b) 20kW 30kW DC Arc CVD 金刚石沉积系统; (c) 长征七号运载火箭; (d) 金刚石微槽散热器应用回路; (e) DC Arc CVD 首次合成的单晶金刚石; (f) DC Arc CVD 制备的大尺寸单晶金刚石^[95,96]

经过近几十年科研工作者的不断努力, 尤其是以北京科技大学吕反修、李成明, 河北省科学院激光研究所郭辉、孙振路等学者为代表, 使得我国在直流电弧法制备大尺寸工具级及光学级多晶金刚石薄膜领域获得长足的发展, 并占据一定的国际市场。2010 年陈广超教授利用直流电弧喷射技术成功制备了毫米级单晶金刚石颗粒, 使得直流电弧等离子体喷射技术成为继微波等离子体技术后, 又一项制备单晶金刚石潜在解决方案, 并于 2014 年以 $36\mu\text{m/h}$ 的高沉积速率在高温高压单晶金刚石衬底上获得大尺寸单晶金刚石薄膜。北京科技大学李成明教授团队研制的热沉级金刚石薄膜已成功应用于长征七号运载火箭及北斗导航卫星相控阵组件的核心热管理元件, 为我国国防技术的进步, 做出了重要贡献^[95,96]。

1.4.5 微波法

微波等离子体增强化学气相沉积 (Microwave Plasma Chemical Vapor

Deposition, MPCVD) 是目前制备高品质金刚石应用最普遍的技术。1983 年日本国立无机材料研究所的 Mutsukazu 等人首次采用微波等离子体增强化学气相沉积技术人工合成金刚石晶体^[97]。微波法是将频率在微波波段的电磁波输入到沉积腔内, 在金刚石沉积区域形成交变电场, 在强的交变电场的作用下, 腔体内的甲烷和氢气受到激发形成等离子体球, 受激发的活性基团扩散到衬底表面, 凝聚结晶形成金刚石薄膜。微波法化学气相沉积通常所用的电磁波频率为 2.45GHz 和 915MHz, 沉积装置也经历了从石英管式、石英钟罩式、圆柱谐振腔式到环形天线式及椭球谐振腔式的发展历程^[97-101]。

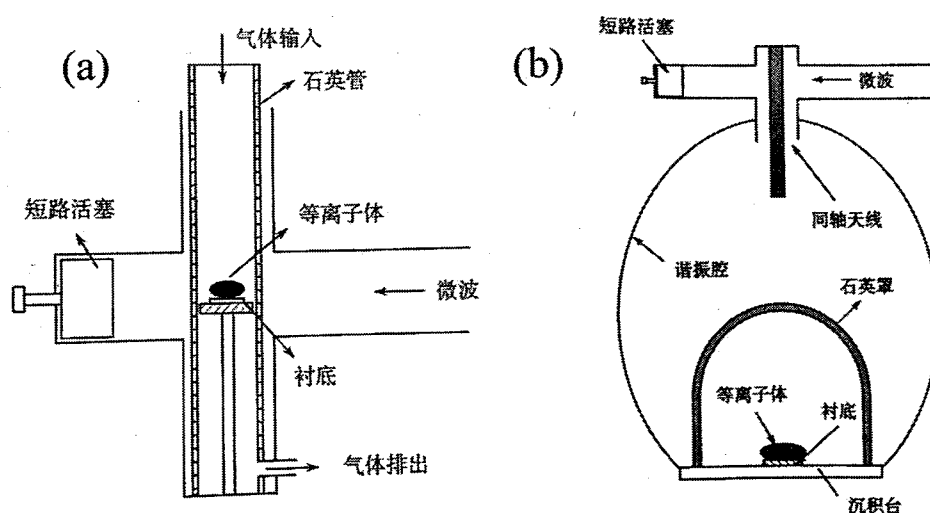


图 1.23 MPCVD 装置: (a)石英管式; (b) 椭球谐振腔式^[100]。

微波法制备金刚石技术经过三十余年的发展, 已经从最开始的只能制备金刚石颗粒, 到近几年利用异质外延技术最大面积可达 4 英寸的高质量单晶金刚石薄膜、反复多次生长制备的高达 17mm 的金刚石柱以及拼接生长获得两英寸的单晶金刚石膜^[97,102-104]。

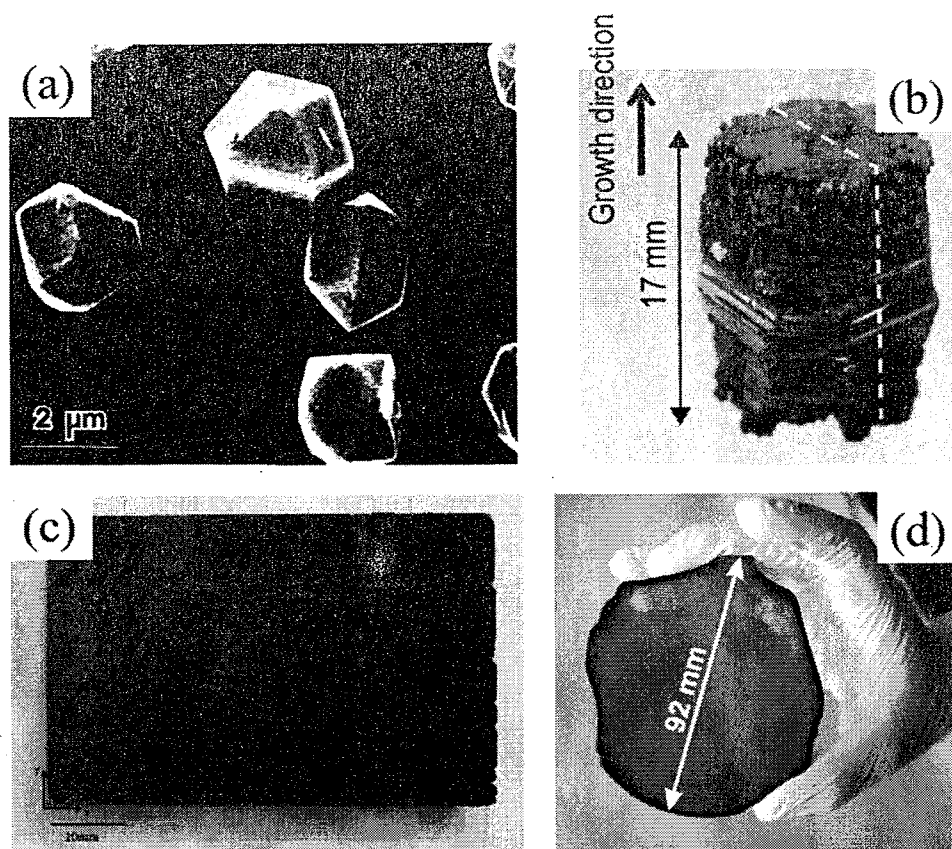


图 1.24 MPCVD 技术制备的金刚石：(a) Mutsukazu 等人首次利用 MPCVD 技术制备的金刚石颗粒；(b) 反复多次生长制备的高达 17mm 的金刚石柱；(c) 拼接生长获得两英寸的单晶金刚石膜；(d) 异质外延技术最大面积可达 4 英寸的高质量单晶金刚石薄膜^[81,102-104]。

MPCVD 技术制备金刚石膜，有着一系列的优势。首先，反应气体的激发是通过传输到沉积腔体中的电磁波完成，不依赖于金属电极，理论上可以产生最纯净的等离子体，可以避免在沉积过程中引入杂质，这对于制备面向电子级应用的高质量金刚石意义重大；另外 MPCVD 激发气体放电区域较为集中，等离子体能量较高，所产生的活性有效基团密度较高，有利于实现金刚石的高速沉积；MPCVD 法激发气体放电过程较为稳定，从而能够保证较长时间的稳定高速沉积，有利于制备大尺寸、高质量金刚石。微波装备技术及金刚石沉积工艺的改进，使得制备的金刚石无论在质量还是尺寸上都得到了极大的提升，大大拓展了金刚石的产业化应用。

1.4.6 射频法

射频等离子体增强化学气相沉积 (RFCVD)，是利用波长在射频波段（电磁波频率 300KHz~300MHz）的电磁波来激发气体放电。日本国立无机材料研究所的 Matsumoto 等人首次通过射频辉光放电的方式实现了金刚石的沉积^[105]。在通过高频电磁场激发气体放电的过程中，施加高频电磁场的方法有电容耦合 (CCP) 和电感耦合 (ICP) 两种。电感耦合的方法是通过通电线圈产生的磁场激发沉积腔中的反应气体放电，电感耦合线圈置于反应腔外，无极放电的方式可以避免金属电极的污染。电容耦合是通过平行平板电极间的高强交变电场激发流过平行板电极间的反应气体放电，是一种有极放电的方式。图 1.25 分别为 ICP 及 CCP 设备的结构示意图和所制备的金刚石膜的表面形貌^[106,107]。

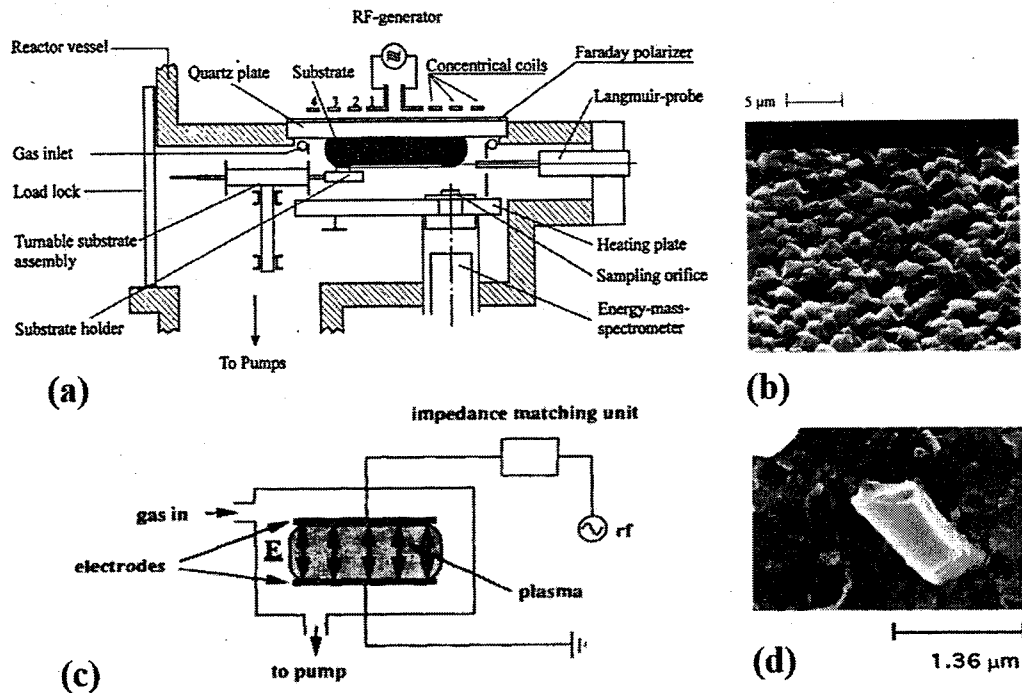


图 1.25 RFCVD 设备示意图及所制备金刚石膜表面形貌：(a)(b)ICP 设备示意图及所制备金刚石膜表面形貌；(c)(d) CCP 设备示意图及所制备金刚石膜表面形貌^[106,107]

同 MPCVD 一样，电感耦合 RFCVD 是一种无极放电激发等离子体的方式，没有金属电极的污染。同时可以在较低的气压条件下产生高密度等离子体，为金刚石膜的高速沉积提供足量的有效基元。另外 RFCVD 设备结构较为简单，有利于实现产业化应用。

1.5 制备大尺寸单晶金刚石的几种途径

由于金刚石所具有的一系列优异的物理化学性能，一直被期望在下一代的大功率半导体材料中扮演重要的角色。然而一个重要的限制金刚石应用的因素，是英寸级单晶金刚石相较于 Si、GaN、SiC 等材料的制备难题。现有的制备金刚石薄膜的几种技术途径中，热丝法所制备的金刚石膜的尺寸最大，但目前热丝法仍未能有效解决氢原子浓度低的问题，仅限于制备大尺寸多晶金刚石膜，尚未有热丝法制备大尺寸单晶金刚石的报道。目前常用的制备单晶金刚石的技术主要有 MPCVD、DC Arc CVD 以及 Dual RFCVD。

由于用于同质生长的 HPHT 单晶衬底一般不高于 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ ，所以直接同质外延生长的办法，难以获得英寸级金刚石。目前，获得大尺寸单晶金刚石的主要方法主要有一下几种技术途径：三维生长法、Mosaic 拼接法、异质外延法。

三维生长法是在金刚石单晶沉积速率较高的情况下，在金刚石单晶籽晶不同侧面上进行多次生长的方式。Mokuno 等人 2006 年通过这种方式获得了 6.6 克拉的单晶金刚石块体，如图 1.26 所示^[108]。

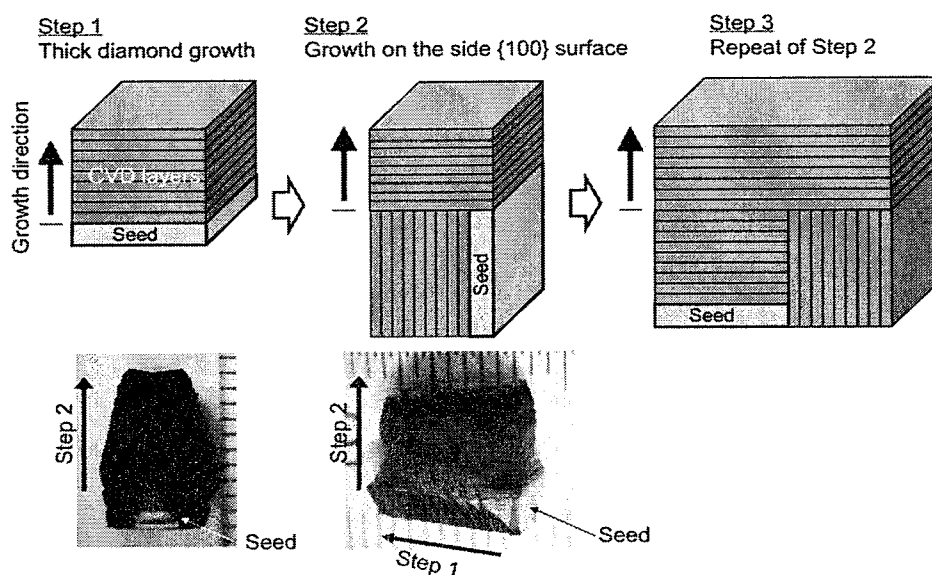


图 1.26 单晶金刚石三维生长法示意图及生长实例^[108]

马赛克法是通过将几个或几十个较小尺寸的单晶衬底紧密排列在一起，之后在其表面同时进行同质外延生长，在生长过程中随着晶体的发育，外延层逐渐拼接到一起，获得大尺寸单晶。这种技术不限于单晶衬底的尺寸，较容易获得大尺寸的单晶材料。难点在于各个单元晶向差异、高度差异、晶体表面缺陷位错等结构差异等都会造成外延膜的非连续性，以及在拼接缝处的多晶、孪晶发育。近年来发展起来的外延层剥离技术，应用于单晶金刚石的拼接生长，使得拼接法制备的单晶质量获得了较大提升，图 1.27 为马赛克拼接法制备大尺寸单晶金刚石技术中直接拼接及克隆拼接示意图及拼接缝处表面形貌对比，及 Yamada 等人通过克隆马赛克拼接法制备的 20mm×20mm 高质量单晶金刚石膜 [109-111]。

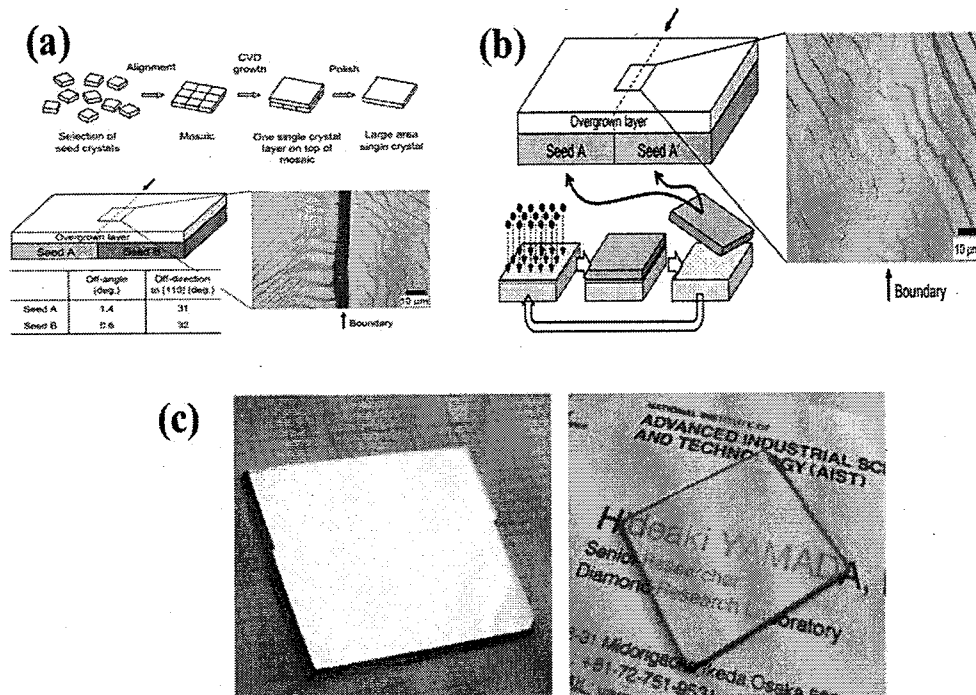


图 1.27 马赛克拼接法制备大尺寸单晶金刚石：(a)马赛克拼接法示意图及拼接缝处表面形貌；(b)克隆法拼接示意图及拼接缝处表面形貌；(c)Yamada 等人通过克隆马赛克拼接法制备的 20mm×20mm 高质量单晶金刚石膜^[109-111]。

异质外延法是在非金刚石衬底上进行金刚石单晶的沉积。异质外延金刚石

膜的晶体质量与衬底材料的晶体结构、晶格匹配及过渡层的选择密切相关。异质外延生长通常选择与金刚石具有相同的立方结构的晶体材料，如 c-BN、Ir、Ni、Cu、Pt 等。目前已知的最大面积单晶金刚石膜即为异质外延法制备，直径达到 92mm。然而，在面积增大的情况下，晶体质量相对较差，位错密度较高，且晶体内部应力相对较高。图 1.28 所示，为在 Ir 衬底上进行外延生长时，晶体内部缺陷发育示意图，偏压增强形核技术在异质外延生长技术中的应用，异质外延单晶金刚石膜生长示意图^[104,112-114]。

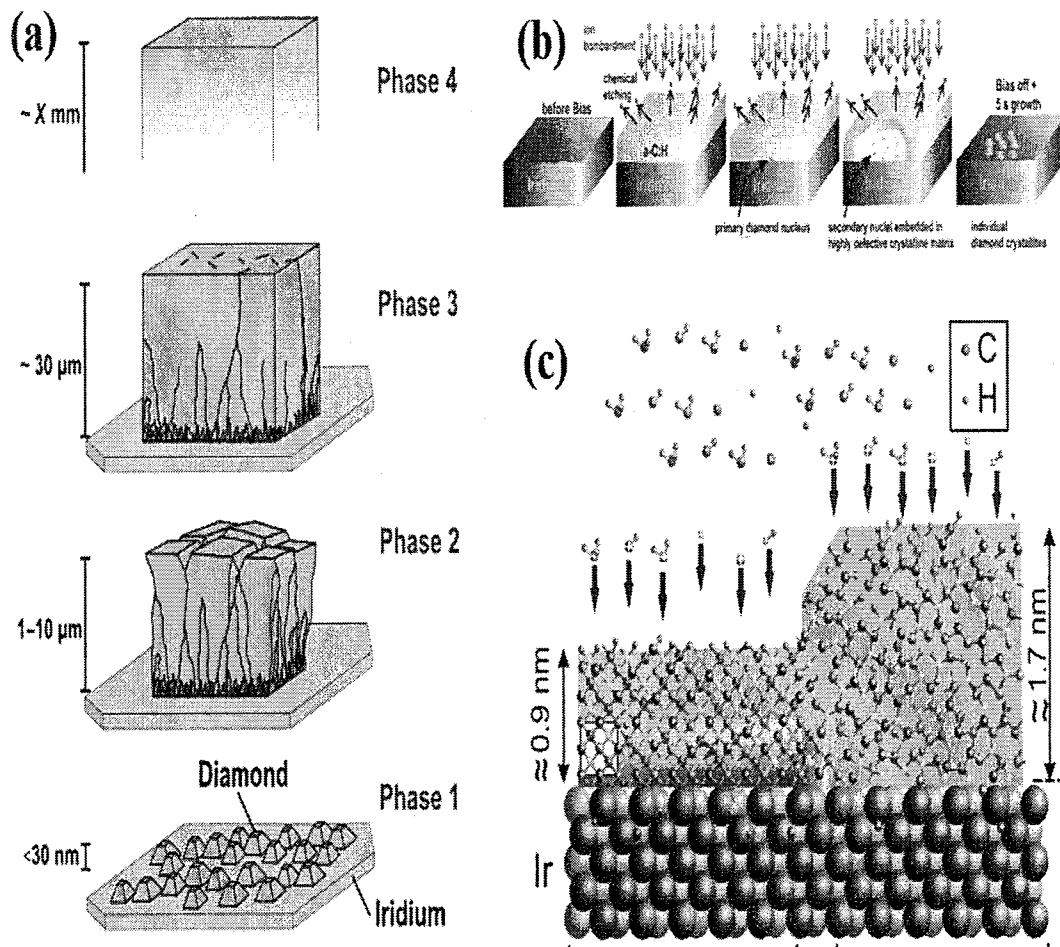


图 1.28 异质外延法生长金刚石单晶:(a)在 Ir 衬底上进行外延生长时，晶体内部缺陷发育示意图；(b)偏压增强形核技术在异质外延生长技术中的应用示意图；(c)异质外延单晶金刚石膜生长示意图^[104,112]。

1.6 论文的主要研究内容

本论文采用双射频电感耦合等离子体喷射化学气相沉积技术，在实验室之前研究工作的基础上，开展了单晶金刚石快速沉积技术的研究、大尺寸单晶金刚石动态生长技术的研究以及针对金刚石晶体加工技术的研究，主要研究内容如下：

1、为提高金刚石的沉积速率，通过数值模拟与实验验证，对等离子体发生器进行了改进，结果发现收缩式的等离子体发生器相比于膨胀式等离子体发生器，可以达到更高的温度，实现更高效率的反应气体裂解，为金刚石的快速生长提供更多的有效反应基元；另一方面，收缩式等离子体发生器，在金刚石生长区域的温度场分布更加均匀，有利于实现更大面积金刚石的高质量生长。提升甲烷气体流量都可以提升金刚石薄膜的沉积速率，同时所沉积的金刚石薄膜晶体质量也会出现相应的降低，并且高于一定的甲烷浓度，会出现由单晶生长模式向多晶生长模式的转变；在相同的输入功率及气体流量的条件下，采用收缩式的等离子体发生器，可以获得相对更高的金刚石薄膜沉积速率。

2、通过改变气体引入方式，提高了甲烷气体的解离效率，进而提升金刚石膜的沉积速度。比于传统的氩气氢气甲烷混合通过射频线圈产生的电磁场进行解离的方式，采用氩气氢气通过射频线圈裂解形成高能等离子体束流，甲烷由等离子体束流下方弧形均匀带孔的石英管中引入的方式进行单晶金刚石的沉积，单晶金刚石的沉积速率更快，且表面晶体发育完整性、均匀性更好。伴随着甲烷浓度的提升，单晶金刚石膜的沉积速率得到迅速升高，单晶生长模式在甲烷浓度为 6% 时发生由二维层状生长向三维岛状生长的转变。同时晶体内部张应力伴随甲烷浓度的升高不断下降，在甲烷浓度高于 6%，应力下降较为显著。

3、在提升了单晶金刚石的沉积速率的基础上，进行长时间沉积实验。发现长时间的沉积过程中，金刚石的晶体发育完整性较差。为解决长时间制备大尺寸单晶金刚石的过程中遇到的晶体发育完整性差、晶体质量低的问题，根据双射频等离子体喷射化学气相沉积的技术特点，从晶体生长的基本原理出发，提出采用动态法进行单晶金刚石的沉积。实验发现，根据晶体生长的速度，间断

式小幅度的改变衬底的位置，金刚石生长界面的环境状态改变较小，在晶体的生长过程中不容易出现“断层”的现象，有利于实现大尺寸单晶金刚石的连续生长。

4、针对单晶金刚石的机械抛光，我们提出在抛光的过程中引入有催化活性的金属粉末，利用具有催化活性的金属粉末降低金刚石晶体发生相变所需的温度，以此来提高抛光效率。具体实施方案为采用镍粉、钴粉与金刚石微粉混合作为抛光介质，取代以往的直接以金刚石微粉作为抛光介质的方法。

5、针对表面存在多晶区域的 CVD 单晶金刚石膜，我们提出采用紫外脉冲激光定点轰击的方法，对样品表面的多晶区域定点进行去除，后采用机械研磨方式对金刚石膜整平，最后通过动摩擦机械抛光的方式完成 CVD 金刚石晶体的加工。

第2章 设备和表征方法

2.1 化学气相沉积系统

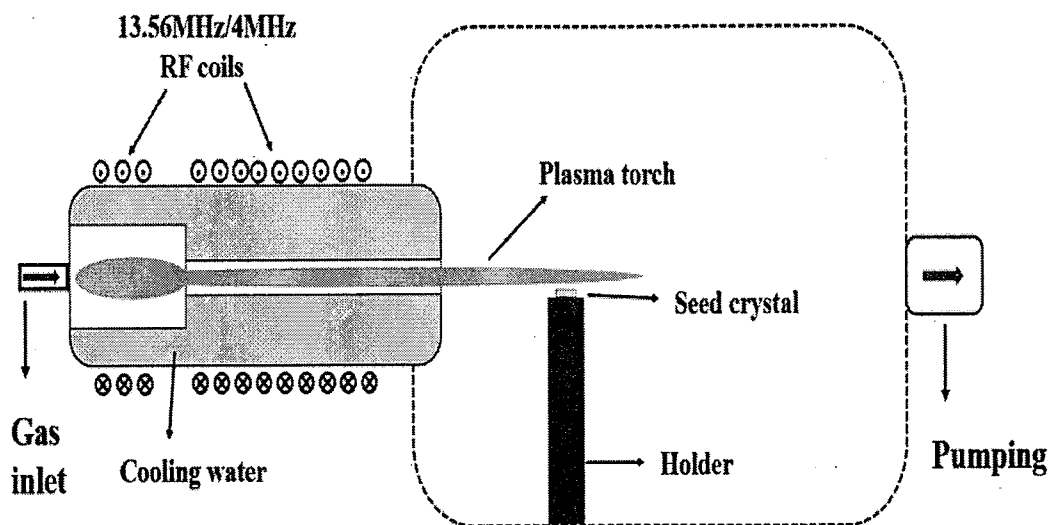


图 2.1 双射频感应耦合等离子体喷射化学气相沉积系统结构示意图

单晶金刚石的沉积使用实验室自主研发的双射频感应耦合等离子体喷射化学气相沉积 (Dual RF ICP Jet CVD) 系统进行。沉积系统包括等离子体发生系统、水冷循环系统、真空维持及供气系统、电力系统几个主要模块。

2.1.1 等离子体发生器

等离子体热力学状态及等离子流动特性通过影响气体解离效率、有效基元输运等来影响金刚石晶体的生长速度及生长质量。等离子体发生器作为整个沉积系统的能量源，其性能的好坏将直接决定等离子体的状态，进而影响金刚石晶体的生长。在我们之前的研究工作中，通过选用双层水冷却的方式，我们利用 Dual RF ICP Jet CVD 技术成功实现了纳米晶、微米晶及单晶金刚石膜的制备^[115-117]。在之前的研究工作中，采用膨胀式等离子体发生器，通过调整反应气体流量比、高低频电源输出功率、样品托位置及形状等一系列工艺参数探索，始终未能

有效的提高金刚石的沉积速率,同时甲烷流量的增加容易造成多晶的发育。因此,我们通过对等离子体发生器几何形状进行探索研究,以期获得高能量密度的等离子体射流。

2.1.2 进气系统

通过 Dual RF ICP Jet CVD 技术制备单晶金刚石,我们采用 $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ 作为反应气体,通过质量流量计对进气流量进行定量控制,在之前的研究工作中,始终是将三种反应气体混合后同时进入等离子体发生器中,三种气体同时流经高频线圈和低频线圈,在高低频磁场的作用下进行放电电离后,到达衬底表面发生气固反应,实现单晶金刚石的生长。由于混合进气的方式始终未能实现单晶金刚石的高速沉积,设计了两种不同的进气方式,以期获得 RFCVD 单晶金刚石的高速高质量沉积。如图 2.2 所示为三种不同的进气方式示意图,图 (a) 为三种反应气体混合进气,三种气体共同通过高低频磁场区域;图 (b) 为 CH_4 由等离子体上方的圆筒形石英管引入;图 (c) 为 CH_4 由等离子体下方的均匀带孔弧形石英管引入。

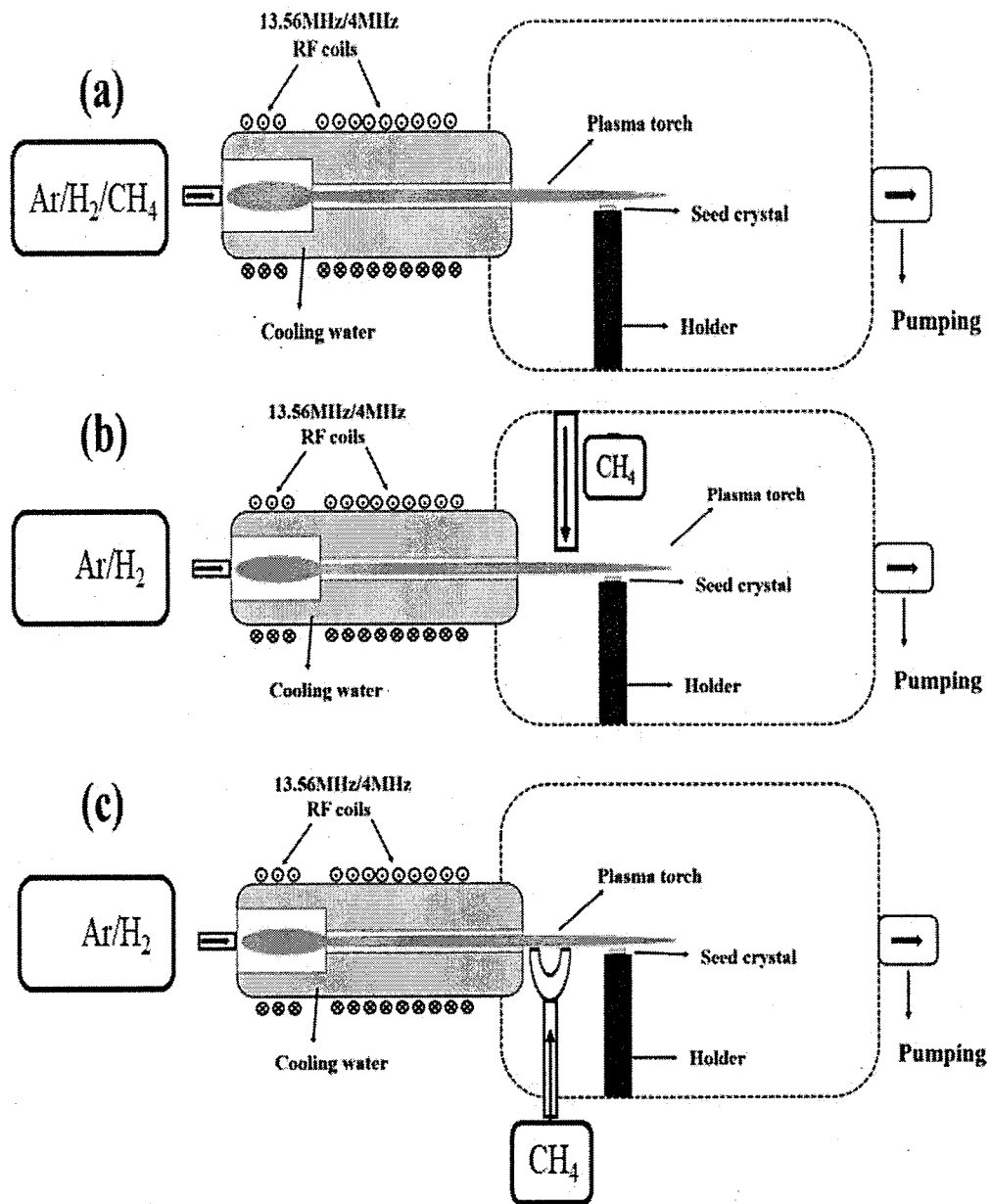


图 2.2 不同进气方式示意图：(a) 混合进气；(b) CH_4 由等离子体上方进入；(c) CH_4 由等离子体下方带孔弧形石英管进入。

2.2 金刚石加工设备

2.2.1 单晶金刚石加工设备

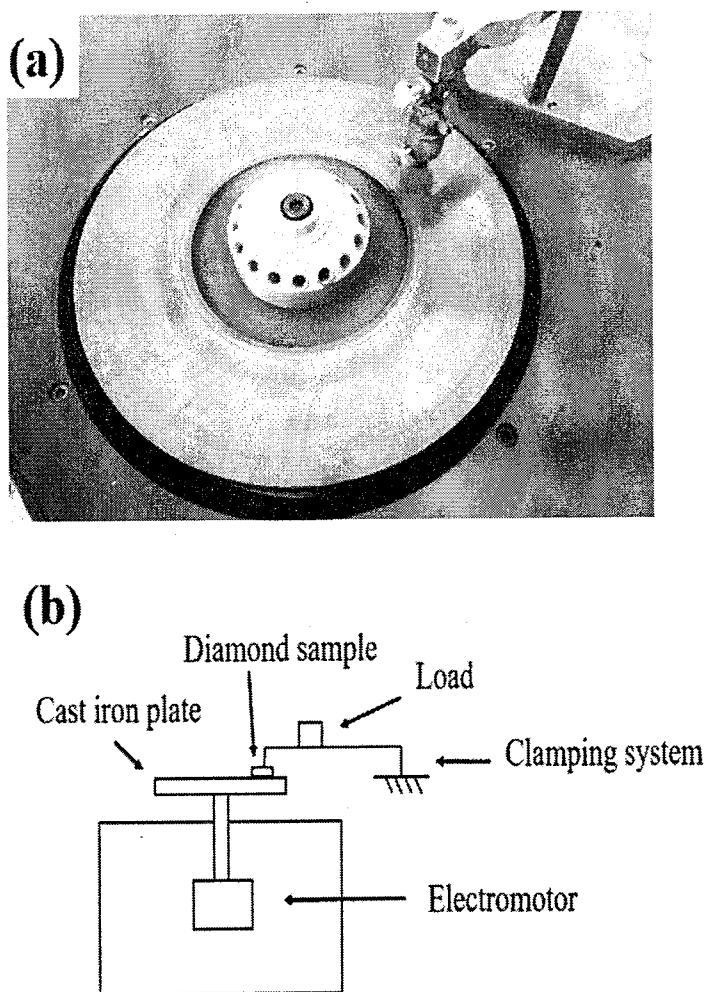


图 2.3 (a) 单晶金刚石抛光设备及 (b) 结构示意图

与其他抛光技术相对比，传统的机械抛光设备简单、成本低廉、抛光效率较高。传统的机械抛光是将金刚石与过渡族金属制成的研磨盘相互研磨，利用游离磨料与金刚石膜表面接触，使金刚石膜表层发生变形直至 C-C 键断裂形成碎屑脱落，同时，剧烈摩擦在接触面产生高温，使得金刚石中的碳原子扩散至金属板中，金刚石膜表面被石墨化和氧化，从而达到材料去除目的。在气体环境下石墨处于热力学的稳态而金刚石处于热力学的亚稳态，金刚石和石墨的生成焓差异不

大, 仅为 2.9KJ/mol, 给以相位转化所需的能量, 金刚石很容易转化为石墨, 铁、钴、镍可以降低金刚石向石墨转化所需的能量, 在 750℃ 的温度条件下, 金刚石与这些材料接触时就会转化成石墨或无定形碳^[50, 51]。YUAN 等人通过建立动态接触模型预测了金刚石在抛光过程中温度接触面温度可达到 700-1000℃^[52]。因此镍、钴等金属元素一定程度上可以提高金刚石抛光的效率。在抛光过程中, 抛光盘表面由于长期的热扩散, 表面的碳元素含量会相对较高, 这在一定程度上会影响抛光效率。基于以上因素, 本文发明一种金属粉末增强机械抛光技术进行单晶金刚石的抛光, 即在传统的机械抛光单晶金刚石的基础上, 引入镍、钴等具有催化活性的金属粉末, 与金刚石微粉混合作为抛光介质材料, 在抛光过程中均匀涂覆于抛光盘表面。抛光设备图及设备结构示意图如图 2.4 所示。抛光盘为铸铁材质, 抛光盘转速 2880r/min。抛光用研磨膏选用 W0.5 型号, 抛光膏中金刚石微粒粒径为 0.5μm; 选用 Besdia 公司生产的粒径为 0.5μm 的金刚石微粉, 金属粉末选用 325 目镍粉、钴粉, 镍粉、钴粉分别与金刚石微粉以质量比 4: 1 的比例混合。

2.2.2 多晶金刚石研磨设备

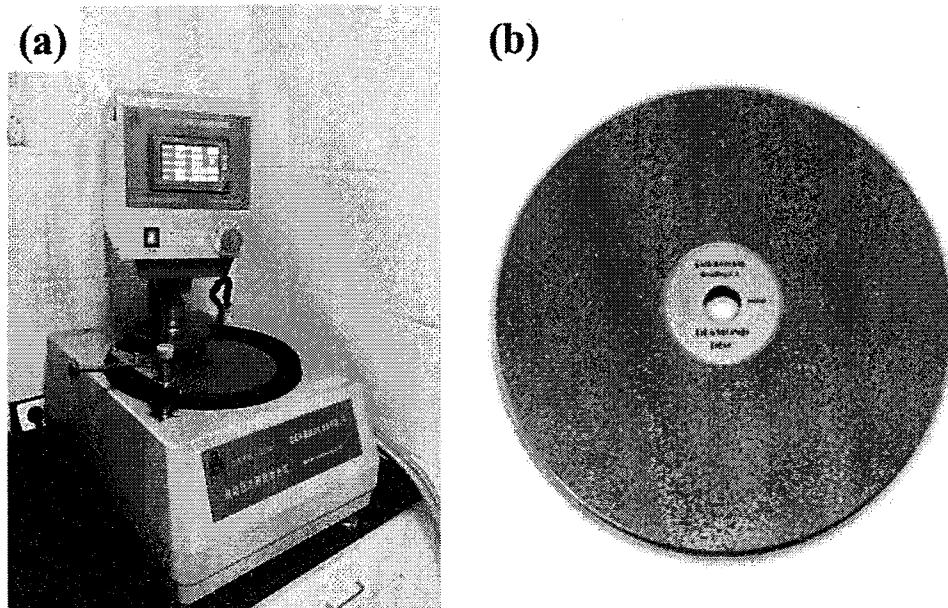


图 2.4 UNIPOL-1200S 自动压力研磨抛光机 (a) 及磁性电镀金刚石研磨片

如图 2.4 所示, 多晶金刚石的研磨整平加工采用沈阳科晶公司生产的 UNIPOL-1200S 自动压力研磨抛光机进行处理。研磨抛光机功率 460W, 载物盘(上盘)直径 160mm, 磨抛盘(下盘)直径 300mm, 磨抛盘上表面磁力吸附磁性电镀金刚石研磨片, 研磨片内部金刚石颗粒粒径为 $65\mu\text{m}$ 。载物盘转速 10rpm-80 rpm, 无级调速, 有正转反转两种工作模式。磨抛盘转速 20 rpm-240 rpm, 增量调速, 最小增量 10。压力自动设定, 压力区间为 0.5kg-20kg, 最小增量 0.5kg。对多晶金刚石进行研磨整平处理时, 为提高研磨效率, 在磨抛盘表面撒入少许金刚石微粉, 根据需要, 可选取不同粒径的金刚石微粉。一般地, 相同条件下金刚石微粉的粒径越大材料去除速率越快, 同时研磨样品表面粗糙度也就越高, 金刚石微粉的粒径越小材料去除速率越慢, 研磨样品表面粗糙度相对较低。通常情况下, 原始的 CVD 多晶金刚石膜表面较为粗糙, 先选用较大粒径的金刚石微粉进行研磨整平, 再逐步选用较小粒径的金刚石微粉, 以此来实现多晶金刚石的整平抛光处理。

2.2.3 脉冲激光轰击系统

金刚石的抛光及加工一直以来都是一项技术难题, 对于多晶金刚石尤其如此。为了去除化学气相沉积制备的单晶金刚石表面的多晶区域和离散生长的多晶颗粒, 通常采用机械研磨的方法处理, 但其速度慢, 效率低, 且容易在单晶金刚石表面产生裂纹、磨损。由于激光具有作用面积小、能量密度高的特点, 本文提出, 对化学气相沉积制备的单晶金刚石表面的多晶区域和离散生长的多晶颗粒, 采用紫外脉冲激光辐刻法进行定点去除, 然后再进行后续机械研磨抛光加工的方法, 实现 CVD 金刚石膜的整平抛光处理。

实验所用激光器为相干公司 (Coherent) COMPexPro201 型紫外脉冲激光。脉冲宽度低于 25 纳秒, 光斑面积为 $24\text{mm} \times 10\text{mm}$, 脉冲能量范围 400-700mJ, 脉冲频率 1-10Hz。根据工作气体的不同, 可产生两种不同波长的激光, ArF 工作气产生 193nm 波长激光, KrF 工作气体产生 248nm 波长激光。

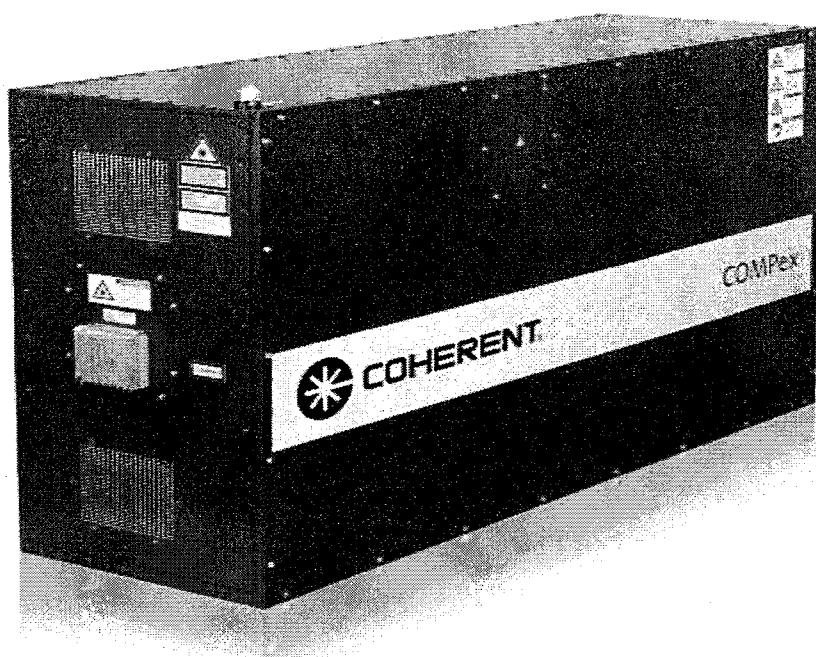


图 2.5 相干公司 COMPexPro201 型紫外脉冲激光

2.3 表征技术

2.3.1 扫描电子显微镜

扫描电镜观测金刚石膜表面形貌，是评价所制备金刚石膜结晶性能最直接有效的手段。根据金刚石膜表面形貌以及断面形貌的观察，可以确定膜沉积生长过程中，晶体的形核、晶粒尺寸、结晶取向等信息。扫描电子显微镜可以直接观察较大尺寸的样品，分辨率高、立体感强，可以清晰的显示薄膜表面的组织形貌。所制备金刚石膜表面二次电子形貌，使用中科科仪 KYKY-8000F 型场发射扫描电子显微镜进行表征，扫描电镜附带 EDAX Element EDS 型能谱仪（energy dispersion spectrum, EDS），可对所制备金刚石膜进行原位元素分析。

2.3.2 原子力显微镜

原子力显微镜是利用微悬臂，感受和放大悬臂上尖细探针与受测样品表面之

间的作用力,根据探针与样品表面原子间作用力的变化,对样品表面的形貌进行表征分析,可精确的显示样品表面的粗糙度信息,具有原子级的分辨率。本文中选用 Micronano-III型原子力显微镜,对所制备金刚石膜进行形貌及粗糙度表征。

2.3.3 X 射线衍射

X 射线又称伦琴射线,是一种波长在 0.001~100 纳米范围内的电磁波,由德国科学家伦琴于 1895 年发现。X 射线波长较短,与晶体原子间的距离具有相同的数量级。因此可以通过 X 射线入射到晶体内,由于晶体原子的规则排列,入射波与散射波在某些特定方向干涉增强,产生强 X 射线衍射,通过接受器对衍射束在空间分布的位置及强度信息进行分析,可以得到晶体内部的结构信息,从而对样品进行物相分析、应力分析等。采用日本株式会社理学 Rigaku smartlab 多功能 X 射线衍射仪,对所制备金刚石膜进行结构表征及应力分析。

2.3.4 激光拉曼光谱

拉曼光谱是利用入射光子与待测样品表面分子发生非弹性碰撞获得拉曼散射光谱,对与入射光频率不同的散射光谱进行分析,可以得到分子的振动能级及转动能级方面的信息。不同的晶体结构具有不同的特征拉曼散射谱,对拉曼位移信息进行分析,即可得到待测样品的物质结构信息及内部应力信息。选用 Renishaw 公司生产的 inVia-Reflex 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪对所制备金刚石膜进行晶体质量及应力分析。

2.3.5 等离子体发射光谱

等离子体是由大量中性粒子、带电粒子组成的电中性的导体,具有较高的能量状态。等离子体增强化学气相沉积技术制备金刚石膜,由等离子体激发方式的不同被分为微波法、直流电弧法、射频法等。在选用相同反应气体的情况下,不同的激发方式所获得的等离子体中所包含有效基元的种类大体相同,不同的是活性基元的密度比、活性基元的空间分布以及各活性基元的稳定性等。等离子体的状态对金刚石的晶体生长速率、生长质量起到决定性因素,因此对等离子体的诊

断分析及调控，是获得高质量、大尺寸金刚石晶体的关键。

等离子体中处于激发态的高能带电粒子，在退激发的过程中会向外发射不同波长的光子，对光子的波长及强度进行分析，可以得到发光基元的成分、空间分布等信息。通过特定物质所产生的不同波长的强度进行分析还可以得到等离子体中电子温度、电子密度等物理量。在金刚石生长过程中，选用 7IMU30 型发射光谱（Optical Emission Spectroscopy, OES）对等离子体进行实时观测和诊断。

第3章 单晶金刚石快速沉积技术研究

3.1 单晶金刚石快速沉积方法概述

为实现 CVD 单晶金刚石的高速生长,一方面需要更高的有效生长基元浓度,这就需要在沉积过程中引入更大流量的甲烷等碳源气体及更高功率的能量馈入。另一方面,为保证单晶金刚石的生长质量,需要更高密度的原子氢实现对生长过程中的非金刚石相的刻蚀。此外,需要对等离子体的能量密度分布、流场均匀性、热场均匀性进行严格的调控,保证单晶金刚石沉积区域的传质、传热的均一性,同时对有效基元的密度梯度及生长界面的温度梯度进行有效的调控。这对等离子体增强化学气相沉积设备及工艺带来极大的挑战。为为实现 CVD 单晶金刚石的高速生长,还可以通过引入具有催化作用的含氮元素气体。Chayahara 等人的研究表明微量的 N_2 引入到沉积气氛中,即可以大幅度提升金刚石膜的沉积速率,但与此同时也会降低所制备的金刚石晶体的质量。

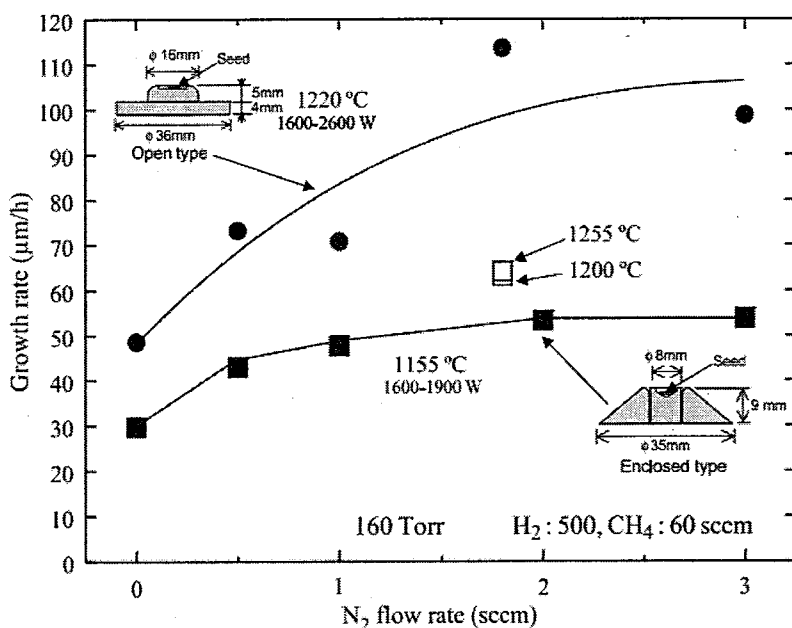


图 3.1 单晶金刚石沉积速率与 N_2 流量的关系^[131]

目前已知的关于高质量化学气相沉积单晶金刚石的高速沉积 ($>10\mu\text{m/h}$) 的

研究报道大部分都是采用微波等离子体增强化学气相沉积实现。Bolshakov 等人于 2016 年在不引入氮气的条件下, MWCVD 单晶金刚石最高沉积速率达到 $105\mu\text{m/h}$ ^[132]。此外, 2010 年陈广超教授利用直流电弧喷射技术成功制备了毫米级单晶金刚石颗粒, 使得直流电弧等离子体喷射技术成为继微波等离子体技术后, 又一项制备单晶金刚石潜在解决方案, 并于 2014 年以 $36\mu\text{m/h}$ 的高沉积速率在高温高压单晶金刚石衬底上获得大尺寸单晶金刚石薄膜^[95,96]。

同 MPCVD 一样, 电感耦合 RFCVD 是一种无极放电激发等离子体的方式, 没有金属电极的污染, 可以用于制备高质量金刚石膜的制备。同时 RFCVD 可以在较低的气压条件下产生高密度等离子体, 可以为金刚石膜的高速沉积提供高密度的有效基元。采用射流喷射的技术, 利用稳定的等离子体射流可以实现有效基元的高效输运。此外, 可沉积的金刚石膜的尺寸受电磁波波长的限制, 金刚石膜的最大沉积尺寸通常不高于所采用的电源激发电磁波波长的半波长。由于射频电磁波具有更低的频率, 与之对应的电磁波的波长更长, 因此, 同 MWCVD 相比, RFCVD 理论上能够实现更大面积的金刚石膜的沉积。

在我们之前的研究工作中, 采用自主研发的双射频感应耦合等离子体喷射化学气相沉积 (Dual RF ICP Jet CVD) 技术, 实现了纳米晶、微米晶及单晶金刚石膜的制备。受限于 CH_4 气体裂解效率较低的原因, 单晶金刚石的沉积效率一直相对较低, 仅为 $\sim 1\mu\text{m/h}$ ^[117]。因此我们开展对等离子体性状调控的研究, 以期获得更高的单晶金刚石沉积速率。

3.2 等离子体发生器几何形状对等离子体性状的影响

3.2.1 等离子体发生器的设计

等离子体热力学状态及等离子体流动特性通过影响气体解离效率、有效基元输运等来影响金刚石晶体的生长速度及生长质量。等离子体发生器作为整个沉积系统的能量源, 其性能的好坏将直接决定等离子体的状态, 进而影响金刚石晶体的生长。在之前的研究工作中, 采用膨胀式等离子体发生器, 通过调整反应气体气体流量比、高低频电源输出功率、样品托位置及形状等一系列工艺参数探索, 始

终未能有效的提高金刚石的沉积速率,同时甲烷流量的增加极容易造成多晶的发育。因此,我们通过对等离子体发生器几何形状进行探索研究,以期获得高能量密度的等离子体射流。在膨胀式等离子体发生器的基础上,我们重新设计了收缩式等离子体发生器,通过对等离子体发生器的几何约束对等离子体进行压缩,来实现更高能量密度的等离子体射流。两种不同形状的等离子体发生器的示意图如图 3.2 所示,图中蓝色条纹区域为气体通道,空白区域为恒温水冷壁。

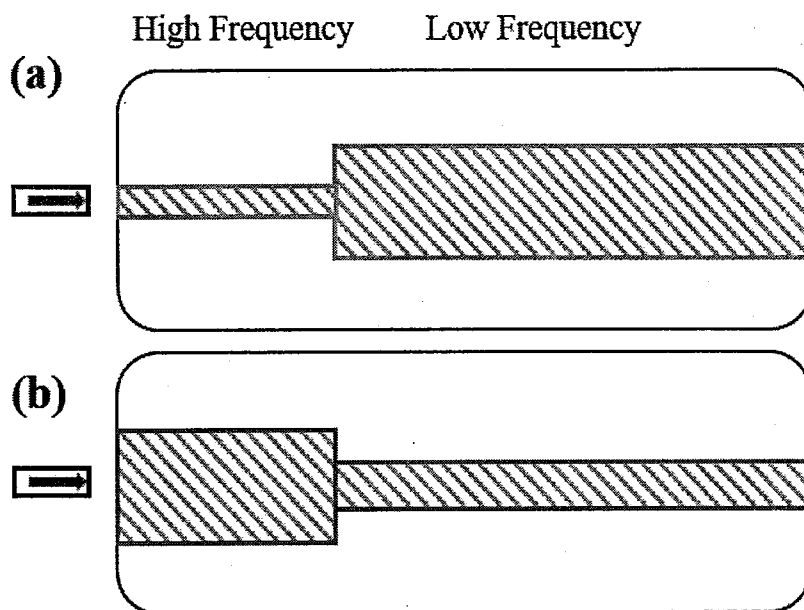


图 3.2 等离子体发生器示意图: (a) 膨胀式等离子体发生器; (b) 收缩式等离子体发生器。

3.2.2 等离子体发生器温度场数值模拟研究

反应气体在等离子体发生器中的流动遵守流体方程,即连续性方程、流动方程以及能量方程^[140]。

连续性方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0$$

流动方程:

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\nabla p + j \times B + \rho g + \rho E$$

能量方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} p + \frac{\rho v^2}{2} \right) + \nabla \cdot \left[q + \left(\frac{3}{2} p + \frac{\rho v^2}{2} \right) v + p \cdot u \right] = j \cdot E$$

设定初始条件为高频 1000W，低频 6000W，工作气体：Ar，入口流速：5slm，出口压强：0，建立轴对称二维模型。图 3.3 为通过数值模拟对两种不同的等离子体发生器的温度场等值线图，图 3.3 (a) (b) 为膨胀式等离子体发生器的温度场分布模拟结果及等离子体发生器出口用于金刚石沉积区域的局部放大图，图 3.3 (c) (d) 为收缩式等离子体发生器的温度场分布模拟结果及等离子体发生器出口位置用于金刚石沉积区域的局部放大图。

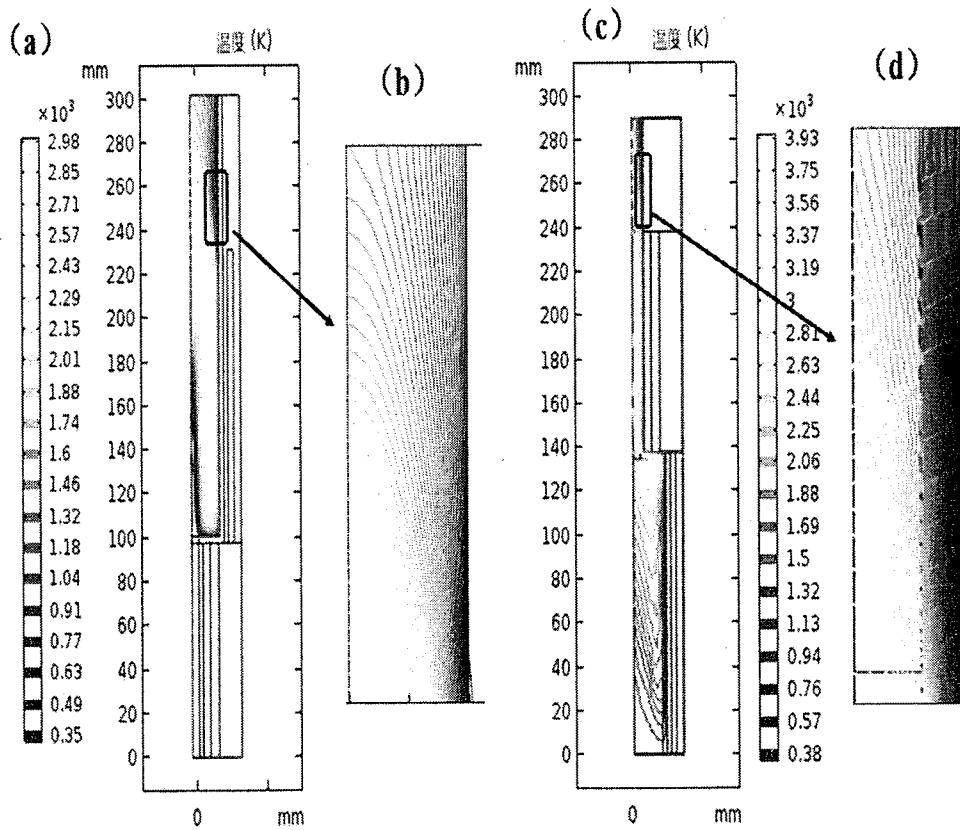


图 3.3 等离子体发生器温度场模拟图：(a) (b) 膨胀式等离子体发生器；(c) (d) 收缩式等离子体发生器。

对比图 3.3 (a) (c), 可以看出相同的气体流量及能量输入状态下, 膨胀式等离子体发生器最高温度为 2980K, 收缩式等离子体发生器最高温度为 3930K。收缩式的等离子体发生器可以达到更高温度, 更高的温度意味着更高的等离子体密度, 能量密度越高, 反应气体的裂解效率也就越高, 从而到达衬底表面参与反应的有效基元浓度越高, 从而可以实现更高速率的金刚石晶体沉积。对比图 3.3 (b) (d), 可以发现在等离子体发生器出口位置, 用于进行金刚石沉积区域的温度场分布均匀性, 收缩式等离子体发生器的表现更好。温度场分布均匀性的提升, 意味着在较大的区域内, 有效生长基元的密度分布更加均匀, 有利于实现更大面积的高质量金刚石膜的生长。

通过对两种不同的等离子体发生器的温度场的数值模拟我们发现, 一方面收缩式的等离子体发生器可以达到更高的温度, 实现更高效的反应气体裂解, 为金刚石的快速生长提供更多的有效反应基元; 另一方面, 收缩式等离子体发生器, 在金刚石生长区域的温度场分布更加均匀, 有利于实现更大面积金刚石的高质量生长。

3.2.3 等离子体发生器速度场数值模拟的研究

通过对等离子体发生器温度场的研究, 对反应气体的解离效率有了大致的了解。等离子体的流动特性对有效基元输运影响较大, 进而影响金刚石晶体的生长, 因此我们开展了对两种不同的等离子体发生器的速度场的数值模拟研究。设定初始条件为高频 1000W, 低频 6000W, 工作气体: Ar, 入口流速: 5slm, 出口压强: 0, 建立轴对称二维模型。

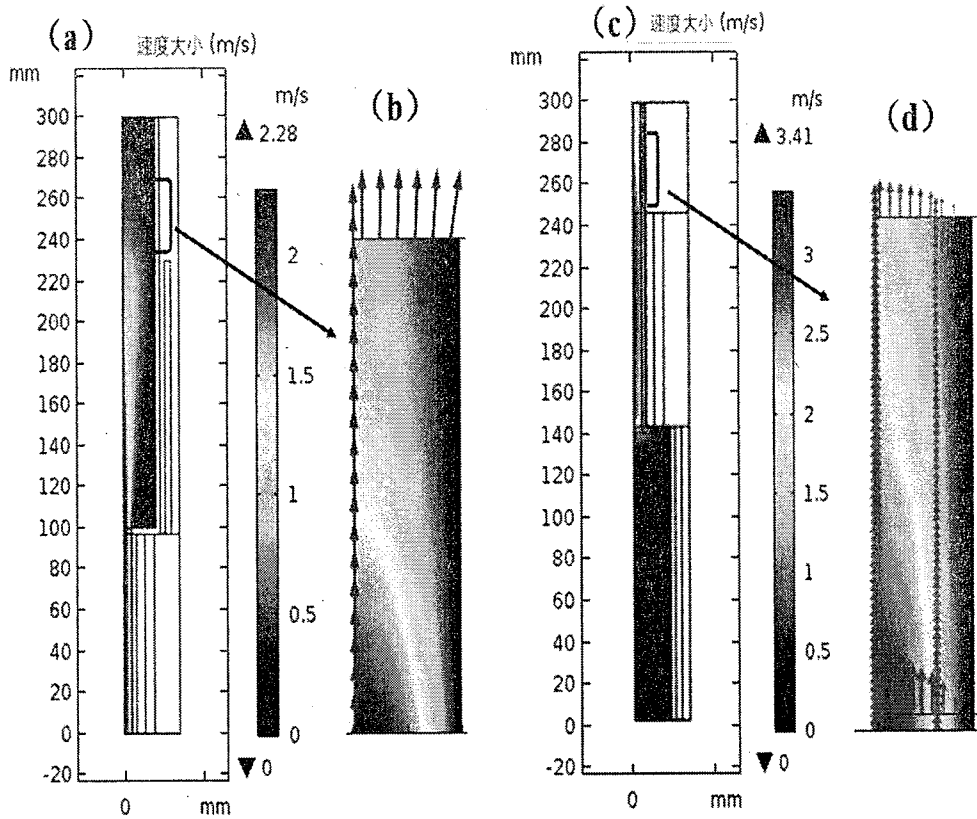


图 3.4 等离子体发生器速度场模拟图：(a) (b) 膨胀式等离子体发生器；(c) (d) 收缩式等离子体发生器。

图 3.4 为通过数值模拟对两种不同的等离子体发生器的速度场等值线图，图 3.3 (a) (b) 为膨胀式等离子体发生器的速度场分布模拟结果及等离子体发生器出口用于金刚石沉积区域的局部放大图，图 3.4 (c) (d) 为收缩式等离子体发生器的速度场分布模拟结果及等离子体发生器出口位置用于金刚石沉积区域的局部放大图。对比图 3.4 (a) (c)，可以看出收缩式等离子体发生器中气体流动速度最大值更高。气体在膨胀式的等离子体发生器中，入口位置由于管径较细所以流速较大，而在后端到出口位置处，由于管径变大，速度相对较小，出口位置到金刚石沉积区域，气体的流动特性较差。气体在收缩式的等离子体发生器中，入口位置处由于管径较大所以相对流速较小，而在后端到出口位置处由于管径变小，气体流速迅速增加，出口位置到金刚石沉积区域，气体的流动特性相对较好。对比图 3.4 (c) (d) 两种不同的等离子体发生器在出口位置金刚石沉积区域的局部放大图，可以看出，收缩式的等离子体发生器在出口位置流速较高，且流速梯度

较小,从而更有助于有效基元的高效、均匀传输。

通过对两种不同的等离子体发生器的温度场及流畅的数值模拟研究,我们发现相对于膨胀式等离子体发生器,收缩式的等离子体发生器在出口位置到金刚石的沉积区域,气体的流动特性更强且气体流速梯度更低。这种特性有利于实现有效生长基元的高效输运,对实现单晶金刚石的高速、高质量、大面积生长具有重要意义。

3.2.4 沉积实验

基于数值模拟的研究结果,我们设计了两种不同的等离子体发生器进行沉积实验。采用 Ar/H₂/CH₄ 混合气体通过射频线圈产生的电磁场,进行裂解。探索甲烷浓度的变化在不同的等离子体发生器的条件下对晶体形貌的影响。沉积过程中采用 OES 对等离子体进行光谱分析,沉积样品采用场发射扫描电镜进行形貌表征,通过显微拉曼光谱对晶体质量进行分析。具体沉积参数如表 3.1 所示。

表 3.1 不同等离子体发生器具体沉积参数

No.	Input power		F(Ar)	F(H ₂)	F(CH ₄)	T _s	P	T	Time
	13.56MHz	4MHz	(slm)	(slm)	(sccm)	(°C)	(kPa)	(μm)	(h)
1	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.5	15	760	7.5	4	5
2	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.5	23	760	7.5	6.5	5
3	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.5	30	760	7.5	7.5	5
4	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.5	8	760	7.5	12.5	5
5	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.5	15	760	7.5	20	5

表中样品 1、2、3 为采用膨胀式石英管等离子体发生器进行沉积,在经酸煮、去离子水超声处理的 HPHT 单晶金刚石衬底(100)面沉积 5h,甲烷浓度分别为 1%、1.5%、2%,经测量计算,对应的金刚石膜的沉积速率分别为 0.8μm/h、1.3μm/h、1.5μm/h。表中样品 4、5 为采用收缩式石英管等离子体发生器进行沉积,在经酸煮、去离子水超声处理的 HPHT 单晶金刚石衬底(100)面沉积 5h,甲烷浓度分

别为0.5%、1%，经测量计算，对应的金刚石膜的沉积速率分别为 $2.5\mu\text{m/h}$ 、 $4\mu\text{m/h}$ 。可以发现两种不同的等离子体发生器在制备金刚石膜的过程中，伴随着甲烷气体流量的提升，金刚石膜沉积速率都会相应的提升。这主要与等离子体中C元素相关活性基元浓度的增加相关。

图 3.5 为甲烷浓度为 1% 时，两种不同的等离子体发生器所激发等离子体光学照片及光谱诊断分析。对比图 3.5 (a) (c) 可以看出收缩式的等离子体发生器所激发的等离子体亮度更高。图 3.5 (b) (d) 为等离子体发生器所激发等离子体的光谱诊断分析。从图中可以看出两种不同的发生器所激发等离子体中发光基团的种类一致，不同的是有效基团的发光强度差异较大。收缩式等离子体发生器所激发的等离子体中的 C_2 、 CH 、 H_α 、 H_β 等基团的发光强度大大强于膨胀式等离子体发生器所激发的等离子体。活性基团发光强度的增加，有利于实现金刚石晶体的高效沉积。

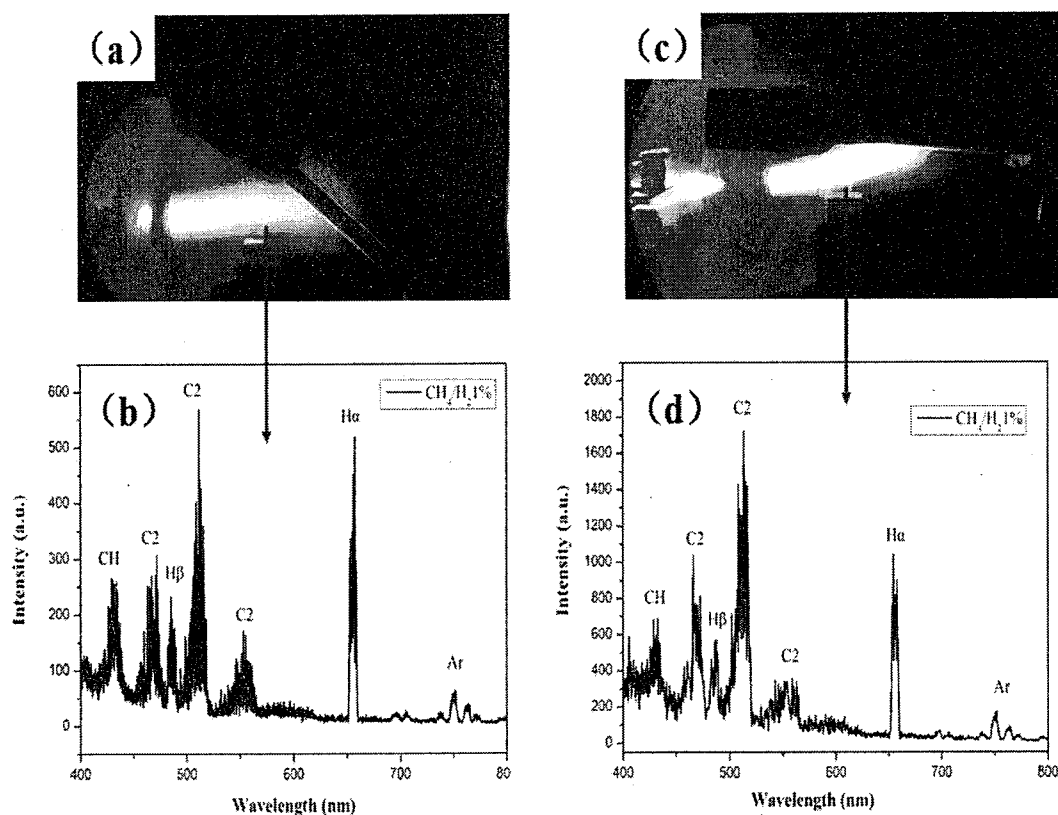


图 3.5 甲烷浓度为 1% 时：(a) (b) 膨胀式等离子体发生器激发等离子体光学照片及光谱诊断结果；(c) (d) 收缩式等离子体发生器激发等离子体光学照片及光谱诊断结果。

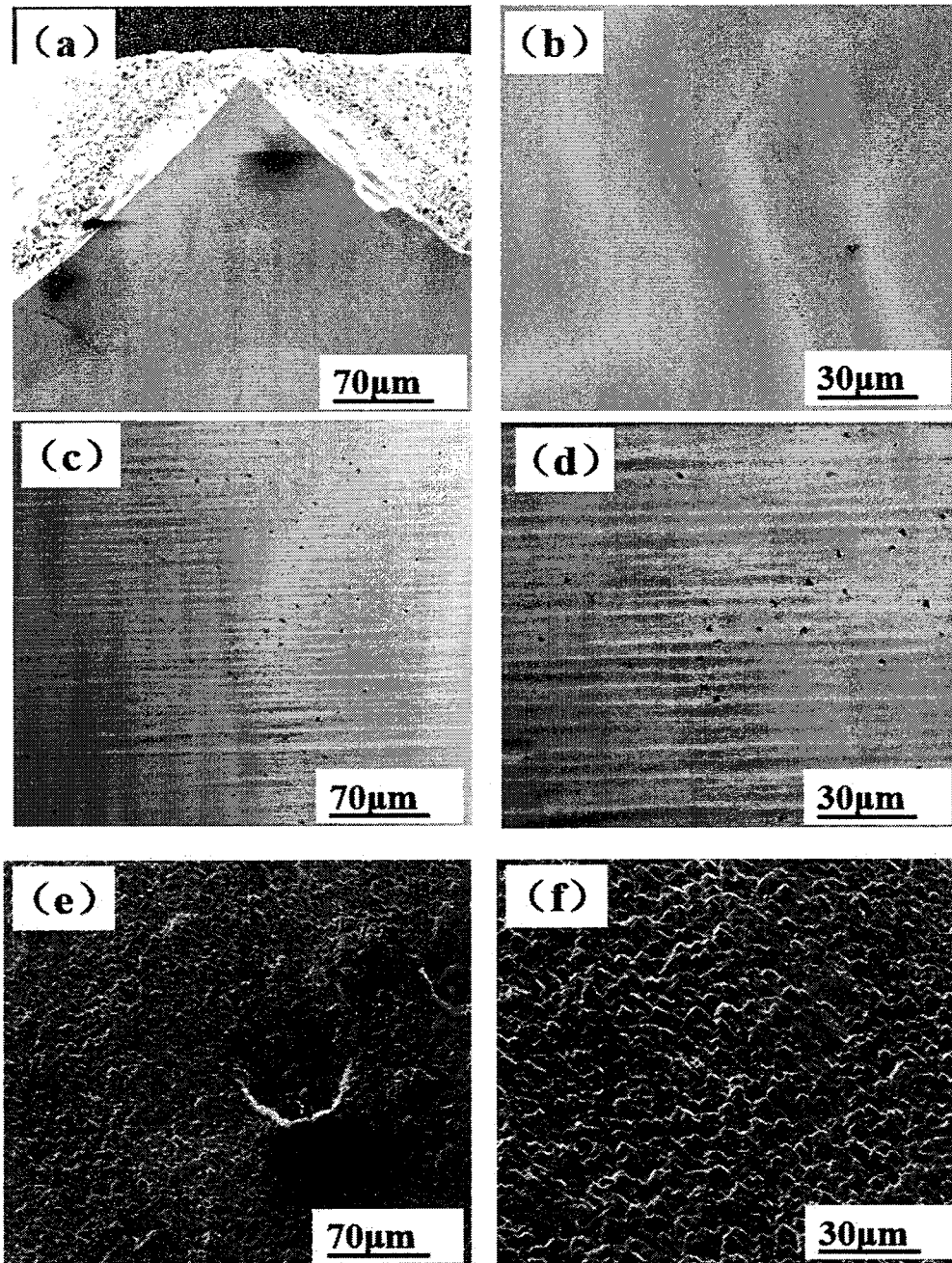


图 3.6 采用膨胀式等离子体发生器在不同甲烷浓度条件下制备的金刚石膜表面形貌：(a) (b) 甲烷浓度 1%；(c) (d) 甲烷浓度 1.5%；(e) (f) 甲烷浓度 2%。

图 3.6 为采用膨胀式等离子体发生器时，在不同的甲烷浓度下所制备的金刚石膜的表面形貌。在甲烷浓度为 1% 时，样品表面为二维生长模式，表面光滑平整，没有明显的台阶或金字塔形貌出现。在甲烷浓度为 1.5% 时，样品表面平整度有所降低，有条纹状形貌及非均匀分布的晶体缺陷。当甲烷浓度达到 2% 时，

单晶形貌消失，表面出现大量晶界，向多晶金刚石发育。图 3.7 为所制备样品的 Raman 光谱分析，可以看出甲烷浓度较低时，所制备金刚石膜晶体质量较高，无明显 G 峰出现。当甲烷浓度为 1.5% 时，Raman 峰中与 sp^2 相相关的 G 峰出现，甲烷浓度为 2% 时，D 峰峰值进一步减弱，G 峰峰值进一步增强。Raman 结果表明，在膨胀式的等离子体发生器进行 RFCVD 金刚石的沉积过程中，伴随着甲烷浓度的增加，金刚石膜生长速度增加的同时，晶体质量也出现了迅速的下降，同时由单晶生长模式转为多晶生长模式。

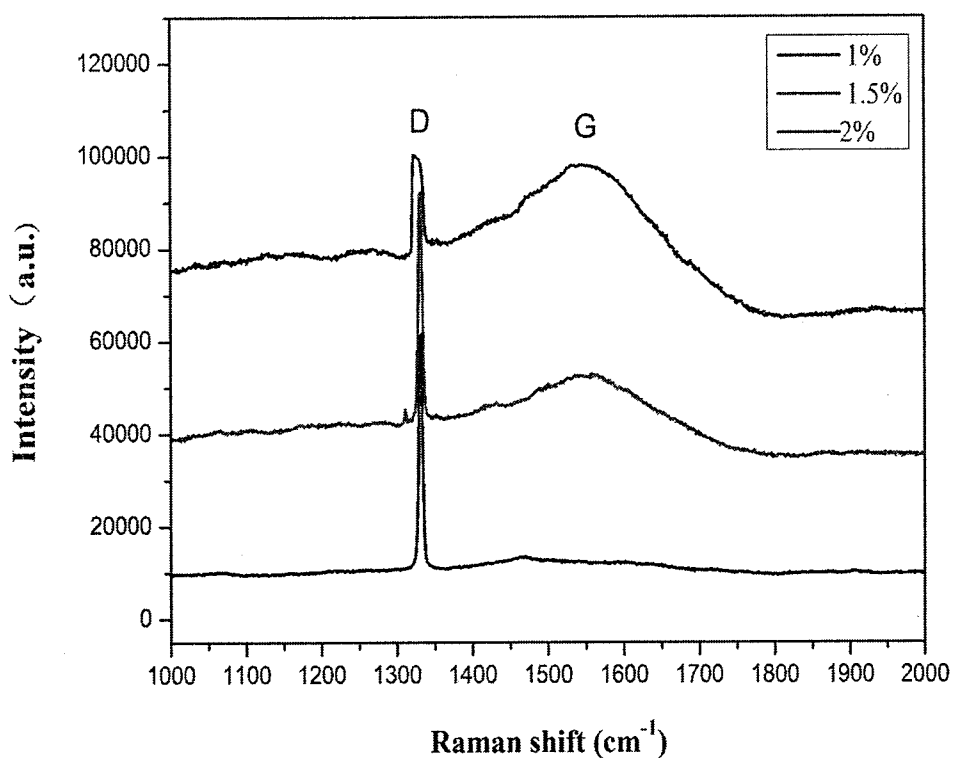


图 3.7 采用膨胀式等离子体发生器在不同甲烷浓度条件下制备的金刚石膜 Raman 光谱分析

图 3.8 为采用收缩式等离子体发生器时，在不同的甲烷浓度下所制备的金刚石膜的表面形貌。在甲烷浓度为 0.5% 时，表面光滑平整，台阶流均匀分布于样品表面。在甲烷浓度为 1% 时，样品表面平整度有所降低，单晶形貌消失，表面出现大量晶界，向多晶金刚石发育。图 3.9 为所制备样品的 Raman 光谱分析，可以看出甲烷浓度较低时，所制备金刚石膜晶体质量较高，无明显 G 峰出现。当甲

烷浓度为 1% 时, Raman 峰中与 sp^2 相相关的 G 峰出现, D 峰峰值减弱, G 峰峰值增强。Raman 结果表明, 在收缩式的等离子体发生器进行 RFCVD 金刚石的沉积过程中, 伴随着甲烷浓度的增加, 金刚石膜生长速度增加的同时, 晶体质量也出现了一定程度的下降, 同时由单晶生长模式转向多晶生长模式。

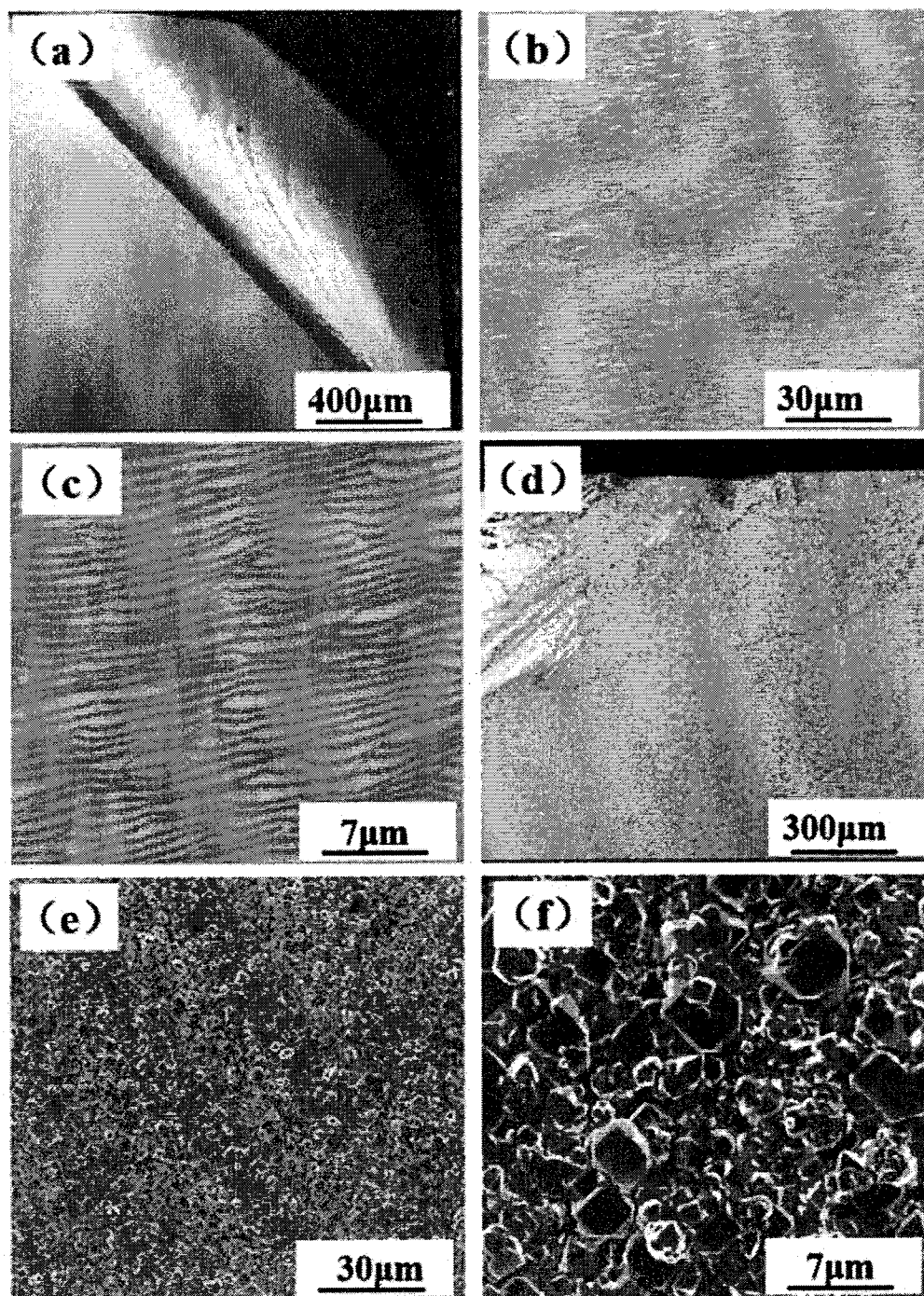


图 3.8 采用收缩式等离子体发生器在不同甲烷浓度条件下制备的金刚石膜表面形貌: (a)

(b) (c) 甲烷浓度 0.5%; (d) (e) (f) 甲烷浓度 1%。

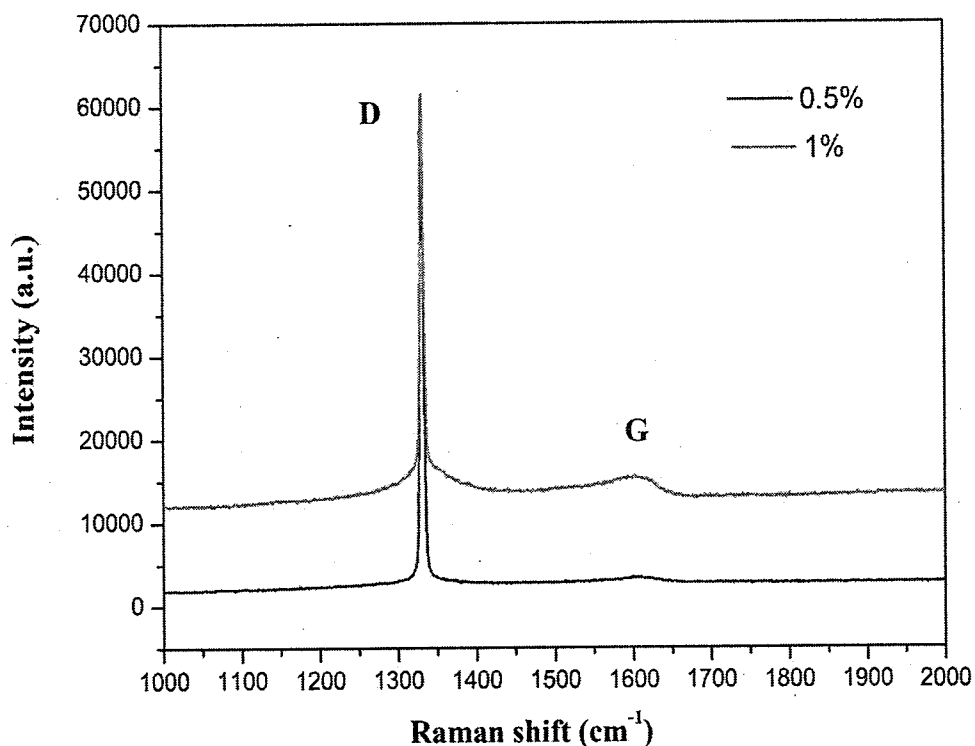


图 3.9 采用收缩式等离子体发生器在不同甲烷浓度条件下制备的金刚石膜 Raman 光谱分析

通过对两种不同的等离子体发生器所激发等离子体进行诊断分析,可以看出,相同的气体流量及输入功率的条件下,收缩式的等离子体发生器所激发的等离子体具有更高的能量密度,能够有效提升反应气体的解离效率;通过沉积实验,我们发现,采用两种不同的等离子体发生器,提升甲烷气体流量都可以提升金刚石薄膜的沉积速率,同时所沉积的金刚石薄膜晶体质量也会出现相应的降低,并且高于一定的甲烷浓度,会出现由单晶生长模式向多晶生长模式的转变;在相同的输入功率及气体流量的条件下,采用收缩式的等离子体发生器,可以获得相对更高的金刚石薄膜沉积速率,这从另一个方面证明了采用收缩式等离子体发生器,反应气体裂解效率的提升。

3.3 反应气体进气方式对等离子体性状的影响

通常的 Ar、H₂、CH₄ 混合后流经射频反应线圈中间的射频电磁场进行裂解，通过实验我们发现，这种气体引入方式下，难以实现单晶金刚石膜的高效沉积。通过采用收缩式的等离子体发生器，有效的提升了反应气体的解离效率。为提升金刚石薄膜的生长速率，需要引入更多的碳源气体。但增大甲烷流量我们发现所沉积金刚石薄膜容易发生多晶发育，同时等离子体稳定性变差。由于甲烷裂解所涉及的反应较复杂，中间产物种类较多，如 CH₃⁺、C⁺、CH₂⁺、C₂H₂ 等，无法直接判断是何种反应物对等离子体的影响较大。因此，我们提出由后端引入 CH₄，由高能 Ar、H₂ 等离子体射流对 CH₄ 气体进行裂解并在 HPHT 单晶金刚石衬底表面进行沉积，如图 2.6 所示。

采用三种不同的甲烷引入方式进行对比，样品 1 采用混合进气的方式，反应气体在外置预混设备中均匀混合后，流经高频线圈与低频线圈，裂解后到达 HPHT 单晶金刚石衬底表面，进行沉积；样品 2CH₄ 由位于等离子体上方的圆形石英管引入；样品 3CH₄ 由位于等离子体下方均匀开有小孔的圆弧形石英管中引入。

通过三种不同的气体引入方式，我们进行了沉积实验。沉积实验选用 HPHT 单晶金刚石衬底，衬底进行沉积前进行酸煮及超声清洗处理。沉积时间为 5h，甲烷浓度均为 5%。沉积结束后，对所制备的样品进行 SEM 形貌表征。具体沉积参数如表 3.2 所示。

表 3.2 具体沉积工艺参数

No.	Input power		F(Ar)	F(H ₂)	F(CH ₄)	T _s	P	T	Time
	13.56MHz	4MHz	(slm)	(slm)	(sccm)	(°C)	(kPa)	(μm)	(h)
1	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.2	60	800	7.5	25	5
2	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.2	60	800	7.5	35	5
3	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.2	60	800	7.5	61	5

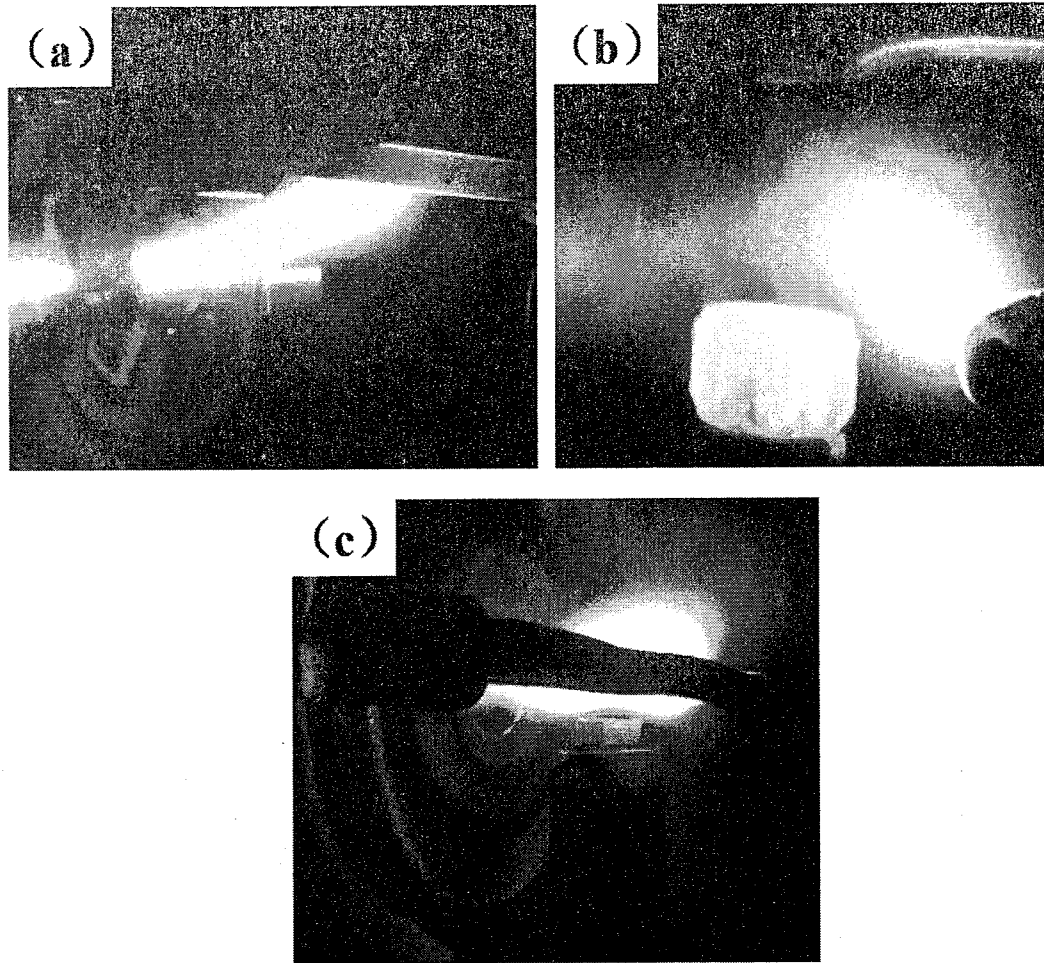


图 3.10 三种不同的气体引入方式等离子体状态的光学照片：(a) 混合进气；(b) 甲烷由等离子体束流上方圆形石英管引入；(c) 甲烷由等离子体束流下方弧形带孔石英管引入

如图 3.10 所示，为三种不同的气体引入方式的条件下，等离子体的状态图。从图中可以看出，由于甲烷气体引入方式的改变，等离子体变化相对较为明显。图 3.10 (a) 为混合进气的方式，反应气体混合后经过射频线圈所产生的电磁场后进入沉积腔。图 3.10 (b) 中，甲烷由等离子体束流上方的圆形石英管引入，可以看出在甲烷引入后等离子体分区现象较为明显。图 3.10 (c) 中，甲烷由等离子体束流下方弧形带孔石英管引入，可以看出在金刚石沉积区域，等离子体未发生明显的分区现象。经 5h 的沉积，样品 1 增厚 $25\mu\text{m}$ ，样品 2 增厚 $35\mu\text{m}$ ，样品 3 增厚 $61\mu\text{m}$ 。

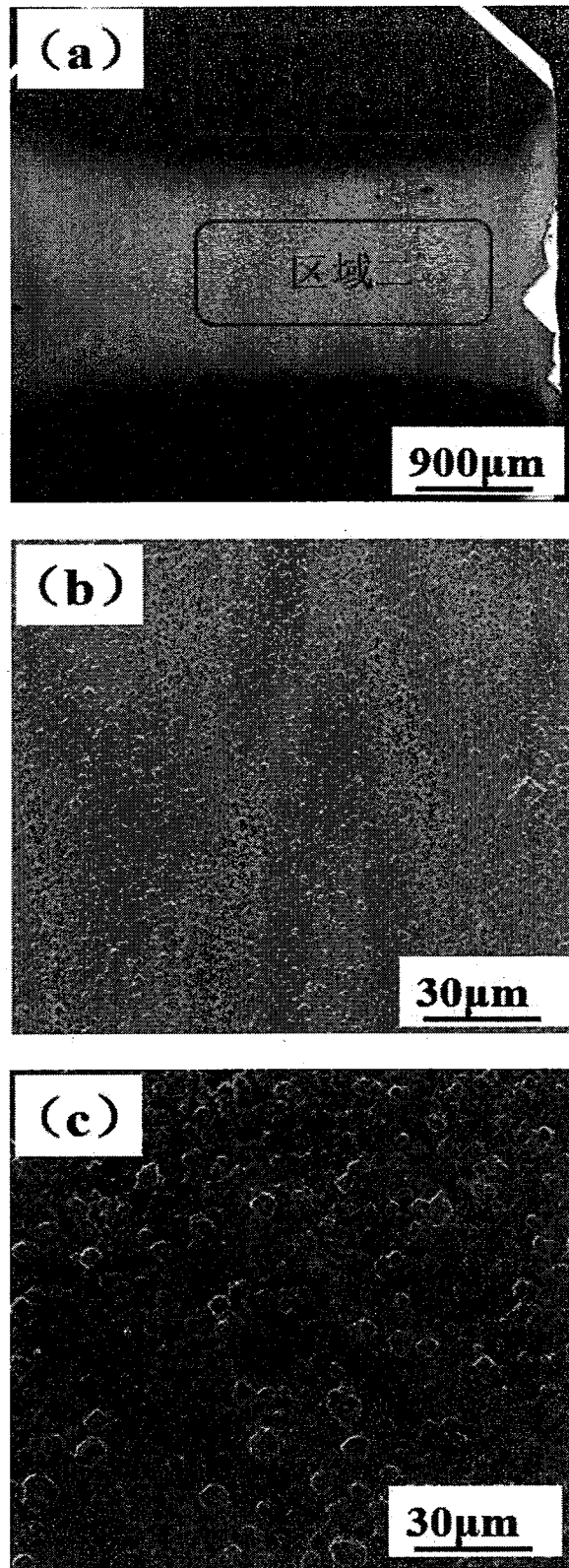
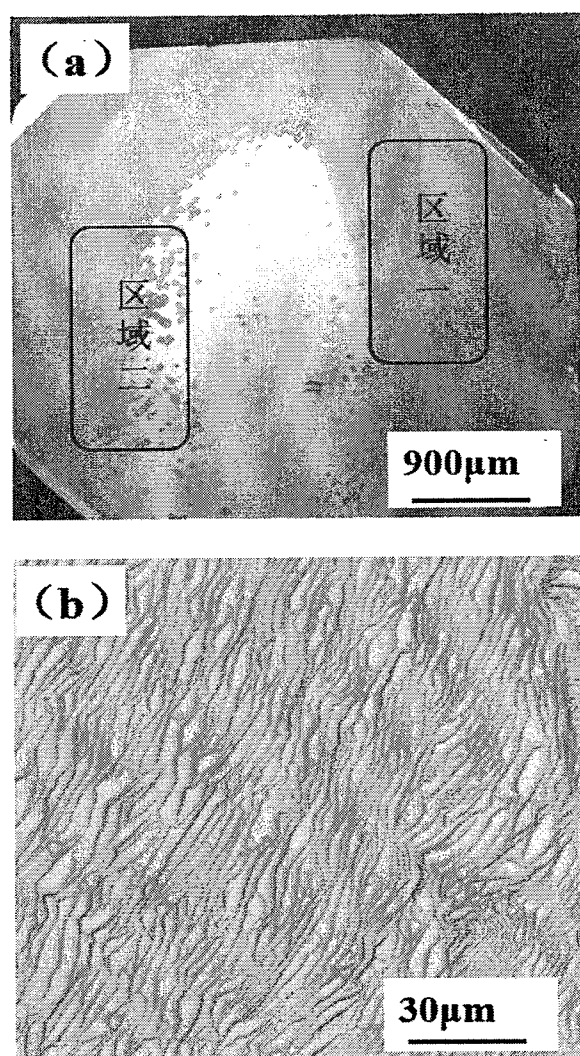


图 3.11 样品一表面 SEM 形貌，图 (b) 图 (c) 分别为图 (a) 中区域一、二的局部放大图

图 3.11 为样品一沉积结束后表面形貌图,可以看出样品一表面为多晶形貌。样品中间区域晶粒尺寸相对较小,两端区域晶粒尺寸相对较大。由此可以看出,甲烷与氩气、氢气混合后通过射频线圈产生的电磁场进行解离的方式,难以实现单晶金刚石膜的高速沉积。猜测这种现象产生的主要原因是伴随着甲烷浓度的提升,甲烷裂解的产物所感应出的电磁场与射频线圈所激发的电磁场发生相互作用,降低了甲烷的裂解效率及传质均匀性,导致了多晶的发育以及生长速率的相对较低。



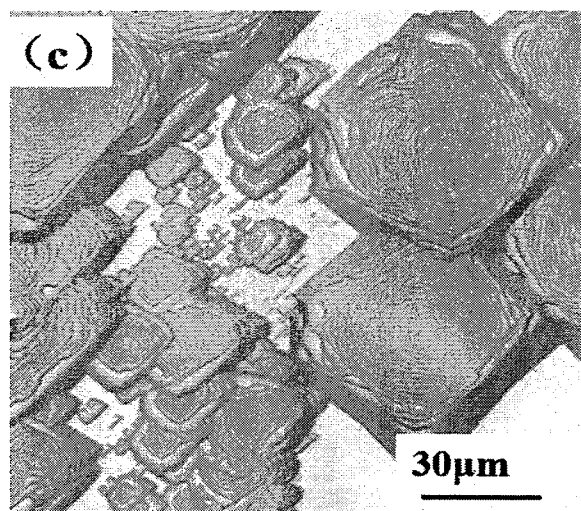
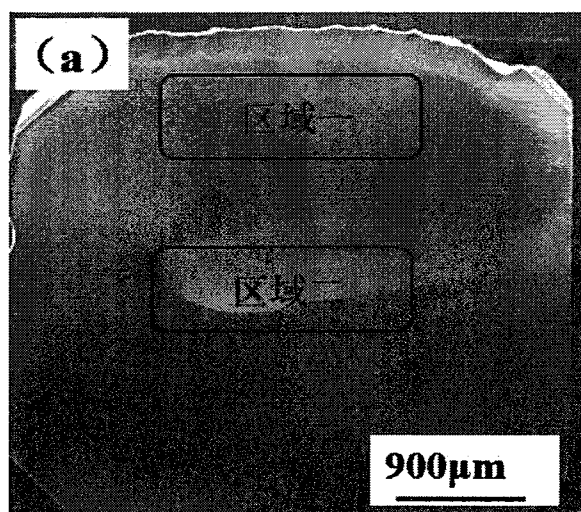


图 3.12 样品二表面 SEM 形貌，图 (b) 图 (c) 分别为图 (a) 中区域一、二的局部放大图

图 3.12 为样品二沉积结束后表面形貌图，样品二表面生长均匀性较差。样品两端区域为单晶生长形貌，而靠近样品中间区域，出现部分晶界，出现由单晶生长模式向多晶生长模式转变的趋势。对比图 3.10 (b)，可以看出甲烷由氩氢等离子体束流上边引入，甲烷裂解效率得到一定程度提升的同时，到达衬底表面的有效生长基元浓度分布均匀性较差，导致样品表面生长的均一性较差。



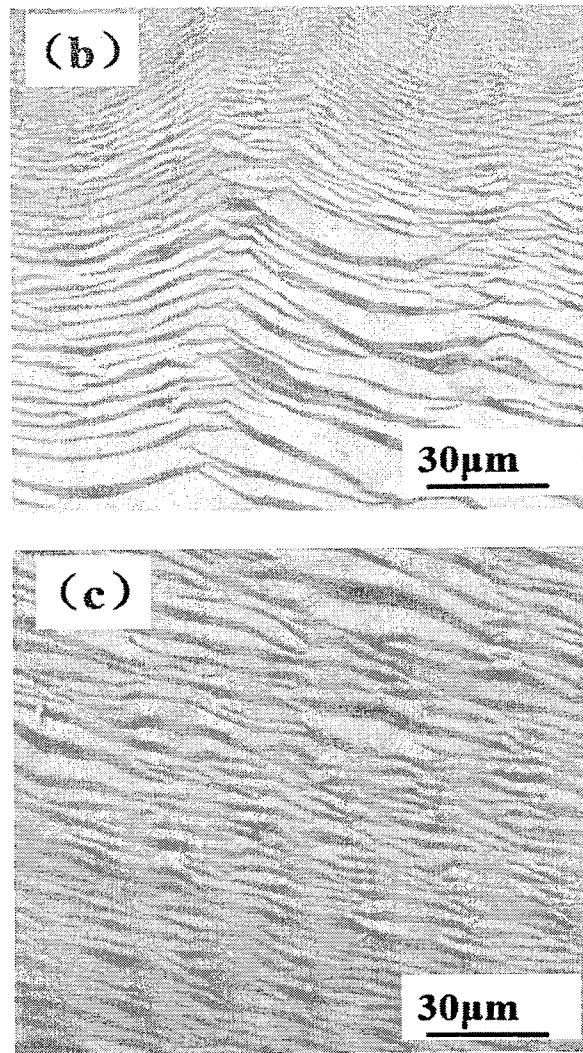


图 3.13 样品三表面 SEM 形貌，图 (b) 图 (c) 分别为图 (a) 中区域一、二的局部放大图

图 3.13 为样品三沉积结束后表面形貌图，可以看出样品表面均为单晶形貌。区域二处台阶密度相对区域一处台阶密度较大，但仍为单晶形貌生长。对比图 3.10 (c) 可以看出，甲烷由等离子体束流下方弧形均匀带孔的石英管中引入，甲烷裂解效率较高，同时可以兼顾有效基元在生长界面的均匀性，保证单晶金刚石膜的高效、高质量沉积。因此，我们采用氩气氢气通过射频线圈裂解形成高能等离子体束流，甲烷由等离子体束流下方弧形均匀带孔的石英管中引入的方式进行单晶金刚石的沉积。

3.4 单晶金刚石的沉积

前期的工作表明,采用收缩式的等离子体发生器,可以有效的提升等离子体的能量状态,进而提升反应气体的解离效率。采用甲烷后端进气的方式可以提升等离子体的稳定性及甲烷裂解效率,同时采用均匀开有小孔的弧形石英管引入甲烷,可以提升活性基元在单晶金刚石衬底表面的均匀性,实现单晶金刚石的高速沉积。因此,采用收缩式等离子体发生器,通过后端均匀开有小孔的弧形石英管引入甲烷气体的方式进行单晶金刚石的沉积。

3.3.1 样品台对生长的影响

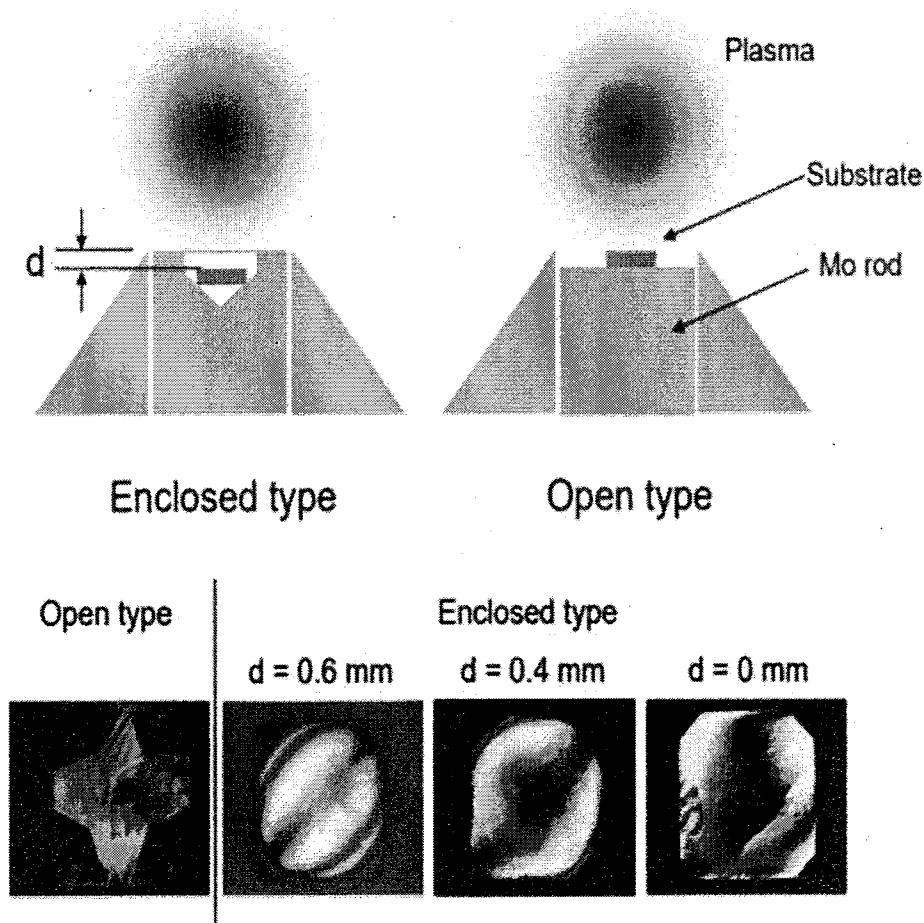


图 3.14 样品台对金刚石生长的影响^[130]

样品台的几何形状及材料选择通过热量传输及有效基元输运对金刚石的沉积影响巨大,如图 3.14 所示, Mokuno 等人曾通过设计不同的样品台,得到不同的沉积结果^[130]。在实验室现有条件的基础上,我们分别进行了开放式沉积及封闭式沉积。开放式沉积为经酸煮及超声处理后的 HPHT 单晶金刚石直接放置于氮化硅基座顶端,衬底直接浸没于等离子体中,有效基元输运较快。封闭式沉积采用经酸煮及超声处理后的 HPHT 单晶金刚石放置于顶端带有凹槽的钼块上,钼块儿形状示意图如图 3.15 所示。

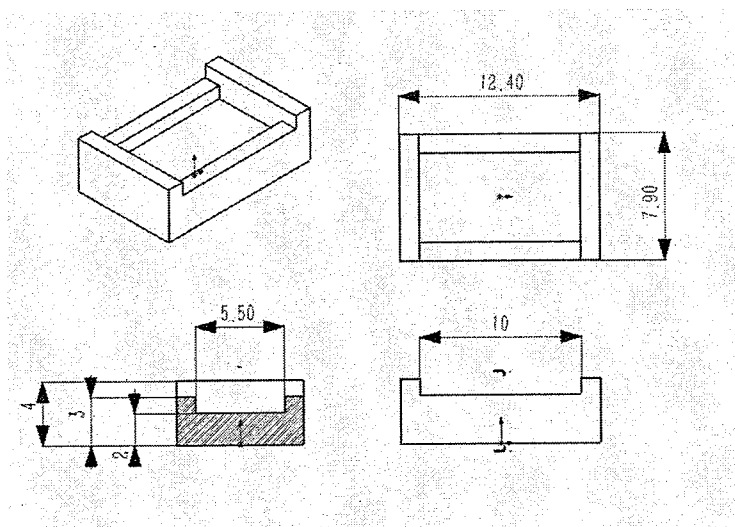
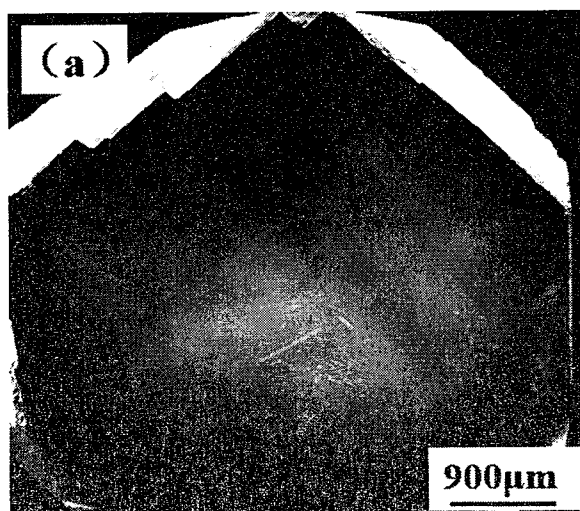


图 3.15 封闭式沉积所用钼块儿示意图

采用两种不同的样品台进行沉积,沉积参数为高频功率 1000W,低频功率 5.5kV $\times$ 1.2A,气体流量分别为氩气 3.6slm、氢气 1.2slm、甲烷 60sccm,沉积压强为 7.5kPa,沉积温度为 800 摄氏度,沉积时长为 10h。



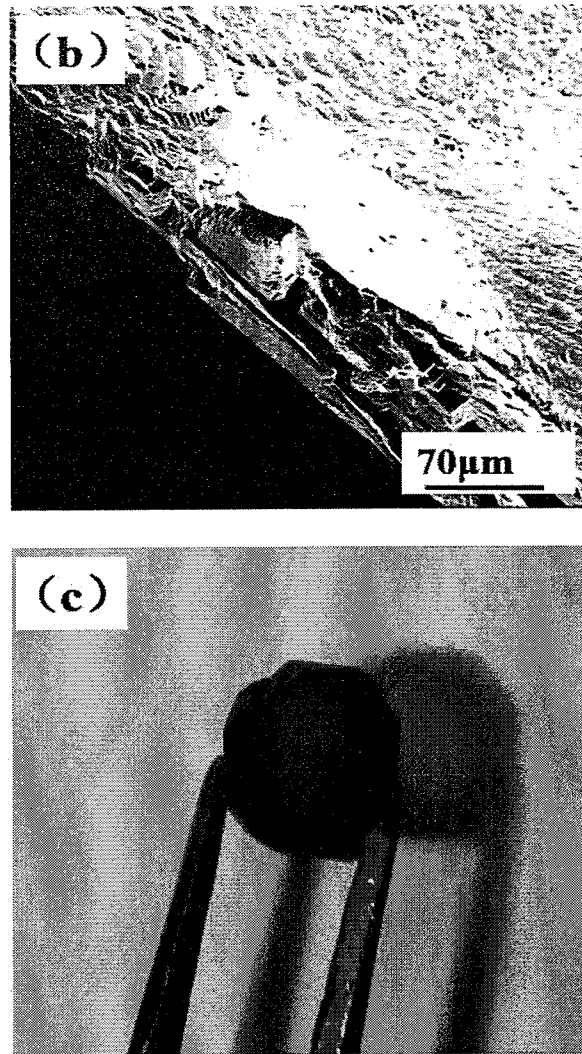


图 3.16 开放式沉积结果：(a) 低放大倍数样品表面 SEM 形貌；(b) 样品前端迎等离子体束流方向侧边刻蚀情况；(c) 样品光学照片

如图 3.16 所示，为采用开放式样品台沉积 10h 后样品的表面情况。由图 (a) (b) 可以看出，迎等离子体来流方向，样品侧边刻蚀情况较严重，不利于增大单晶生长面积。

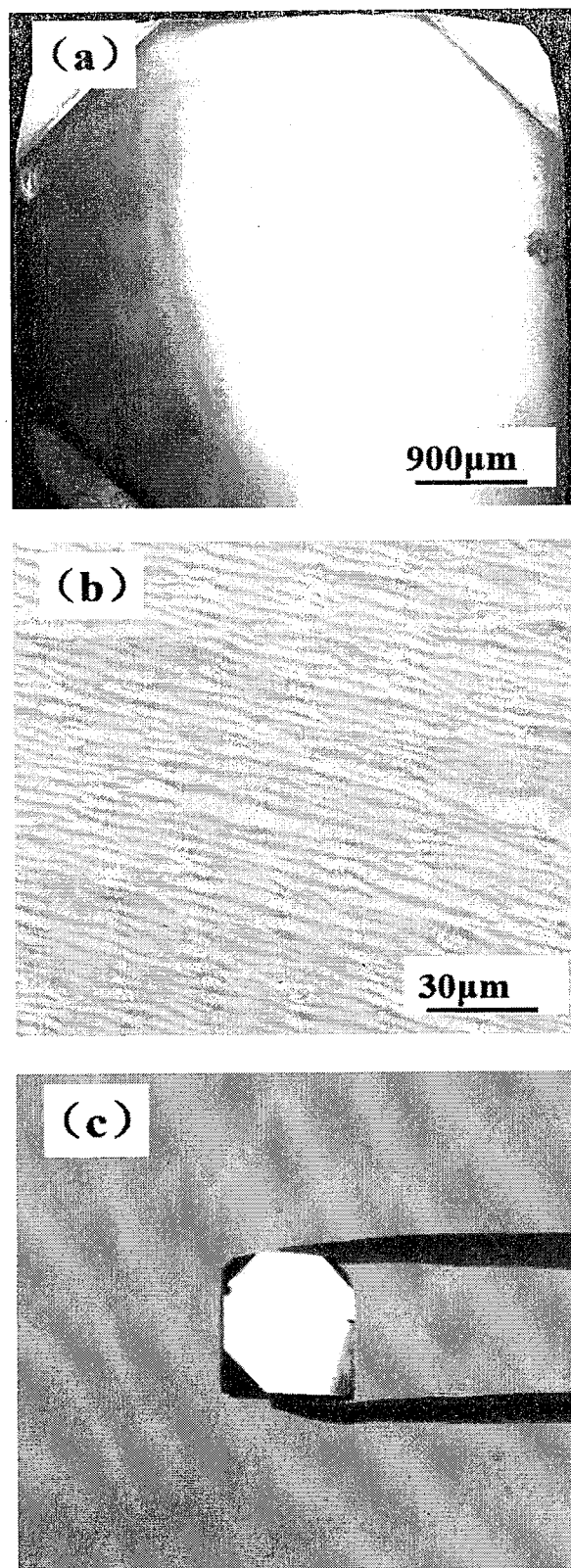


图 3.17 封闭式沉积结果：(a) 低放大倍数样品表面 SEM 形貌；(b) 高放大倍数条件下样品表面 SEM 形貌；(c) 样品光学照片

如图 3.17 所示, 为采用封闭式样品台沉积 10h 后样品的表面情况。样品表面未进行喷金处理, 导电性较差, 造成电子在样品表面分布均匀性较差, 而导致成像效果较差, 但可以看出, 采用封闭式样品台, 样品边缘区域未发生刻蚀现象。图 (b) 为高放大倍数条件下样品表面 SEM 形貌, 可以看到均匀分布的单晶生长台阶形貌。图 (c) 为样品光学照片, 可以看出样品表面光滑平整, 生长均匀性较好。

由于采用封闭式样品台, 可以有效的避免在双射频等离子体喷射化学气相沉积法制备单晶金刚石过程中等离子体束流对单晶衬底的刻蚀作用, 在后续的沉积工艺中, 我们采用封闭式样品台。

3.3.2 甲烷浓度对生长的影响

在实验所采用的氩气/氢气/甲烷气体体系中, 甲烷为金刚石晶体生长提供所需的碳基元, 反应气体中甲烷的含量及解离效率直接决定金刚石晶体生长的速度及生长质量。通过对等离子体发生器、气体引入方式进行改进, 我们实现了甲烷的高效解离及有效输运。对甲烷浓度对生长的影响进行研究, 探索针对所研制设备的最佳沉积工艺条件。沉积参数如表 3.3 所示。

表 3.3 具体沉积参数

No.	Input power		F(Ar)	F(H ₂)	F(CH ₄)	T _s	P	T	Time
	13.56MHz	4MHz	(slm)	(slm)	(sccm)	(°C)	(kPa)	(μm)	(h)
1	1000W	9kW	3.6	1.2	40	800	8	73	10
2	1000W	9kW	3.6	1.2	48	800	8	80	10
3	1000W	9kW	3.6	1.2	60	800	8	125	10
4	1000W	9kW	3.6	1.2	72	800	8	161	10
5	1000W	9kW	3.6	1.2	96	800	8	185	10

沉积过程中采用 OES 对等离子体进行监测, 分析等离子体中发光活性基团浓度随甲烷浓度的变化情况。沉积衬底为 HPHT 单晶金刚石, 样品尺寸为 5mm

×5mm, 采用封闭式样品台。沉积结束后, 通过千分尺进行测厚, 对沉积速率进行分析。样品通过 SEM 进行形貌表征, 通过激光共聚焦显微拉曼光谱及 X 射线衍射进行晶体质量及内应力分析。

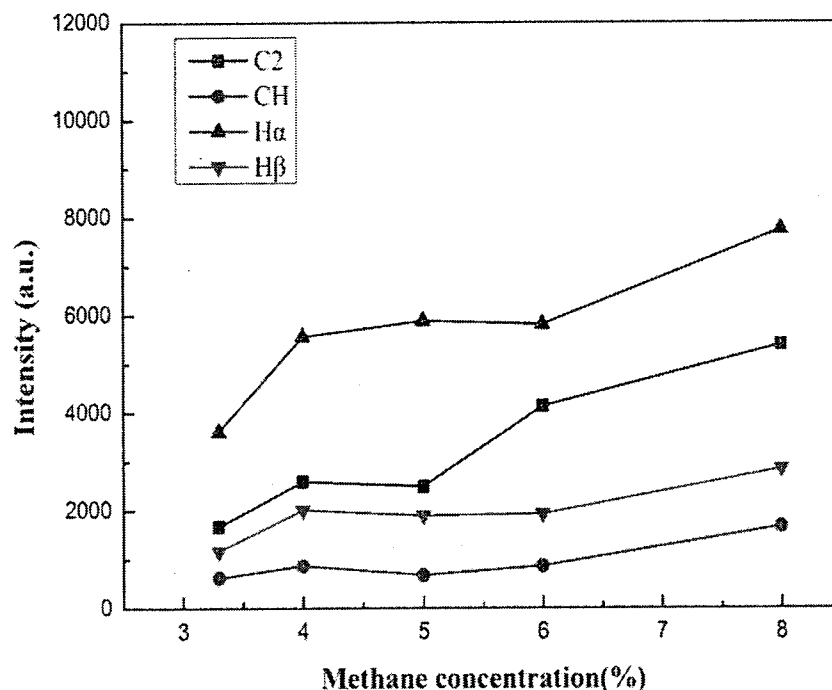


图 3.18 等离子体中发光基元强度随甲烷浓度的变化情况: C₂ (516.1 nm), H α (656.1 nm), H β (486.1 nm), CH (431.5 nm)

图 3.18 显示了等离子体中发光基元发光强度随甲烷浓度的变化情况, 图中四条曲线的变化趋势分别对应于 C₂ (516.1 nm), H α (656.1 nm), H β (486.1 nm), CH (431.5 nm) 发光强度从甲烷气体流量为 40sccm 增加到 96sccm。可以看出, 少量甲烷气体流量的增加就可以带来 C、H 相关发光基团的发光强度的增加, 这种现象可能是由甲烷气体的裂解引起。伴随着甲烷气体流量的增加, 各发光基团的发光强度都得到了明显的提升, 在甲烷浓度由 3.3% 增加到 6% 时, H α 、H β 、CH 对应的发光强度增速较为缓慢, 但当甲烷浓度高于 6% 后, H α 、H β 、CH 所对应的发光强度得到了迅速的增强。C₂ 基团的发光强度, 在甲烷浓度高于 5% 时, 出现了迅速增强。通过等离子体中 H α 、H β 发光强度, 我们可以计算出等离子体的电子温度^[133-135], 式中其中 E 是能级能量, A 是爱因斯坦跃迁几率, g 是统计权重,

λ 是对应的波长, k 为玻尔兹曼常数, T_e 为电子温度。

$$\frac{I_i}{I_j} = \left(\frac{A_i g_i \lambda_j}{A_j g_j \lambda_i} \right) \exp\left(\frac{E_i - E_j}{kT_e}\right)$$

通过计算, 甲烷由等离子体束流下方的均匀带孔的石英管引入, 在甲烷浓度为 8% 时, 等离子体的电子温度可达到 3.92 eV, 在我们之前的工作中电子温度最高为 2.48 eV^[116]。电子温度的提升, 可以促进反应气体的解离, 提高晶体生长所需要的活性基团的数量, 一定程度上提高晶体生长速率。电子温度的提升从另外一方面反映出对等离子体发生器及进气方式的改进提升了等离子体的热力学状态。

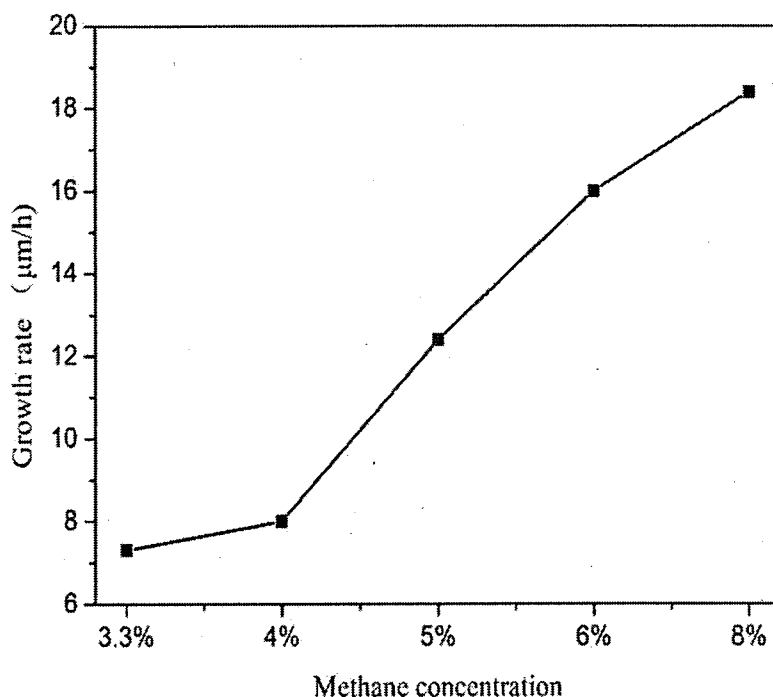


图 3.19 金刚石沉积速率随甲烷浓度的变化

图 3.19 为金刚石薄膜沉积速率随甲烷浓度的变化。可以看出伴随着甲烷浓度的增加, 金刚石薄膜的沉积速率得到了迅速的提升。同时甲烷浓度低于 6% 时, 沉积速率的增加速度相对较快, 甲烷浓度高于 6% 时, 沉积速率的增加趋势相对变缓。

图 3.20 为金刚石薄膜表面 SEM 形貌随甲烷浓度的变化。伴随着甲烷浓度的升高, 薄膜表面形貌出现从“台阶流”向“鼓包”发展的趋势, 这意味着单晶的

生长模式发生了二维层状生长向三维岛状生长的演化。从图 (a) 到图 (c), 样品表面均匀分布着“台阶流”形貌, 同时, 我们可以看出, 伴随着甲烷浓度的升高, 台阶变得更加致密和有序。当甲烷浓度达到 6% 时, 样品表面光滑平整, 无明显台阶形貌, 也没有明显的二次形核及鼓包状形貌出现。当甲烷浓度继续增加, 达到 8% 时, 样品表面出现丘状鼓包形貌, 晶体生长模式向三维岛状生长转变, 这同时也意味着晶体质量的下降^[136]。

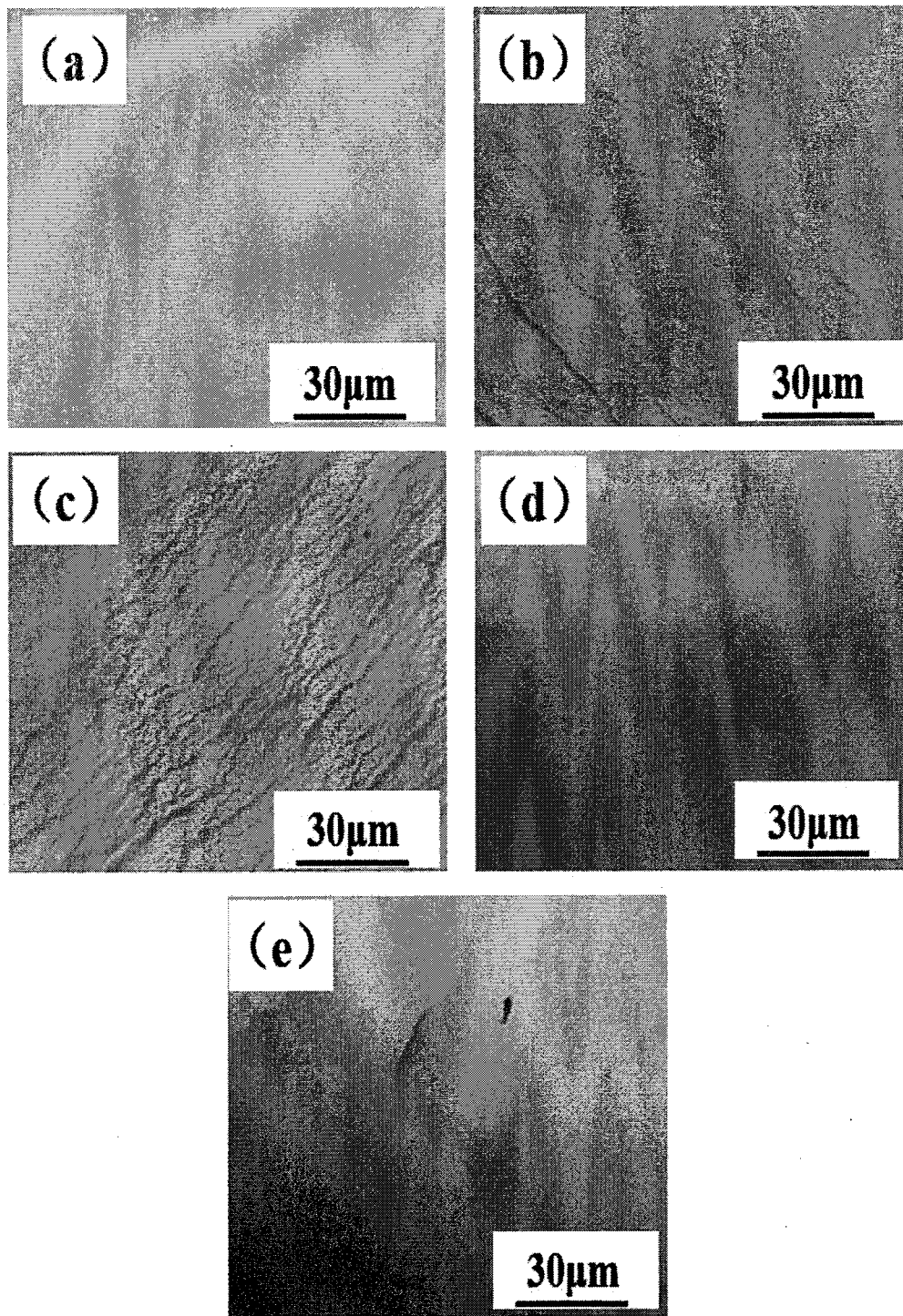


图 3.20 金刚石薄膜表面 SEM 形貌随甲烷浓度的变化: a) 甲烷浓度 3.3%; b) 甲烷浓度 4%; c) 甲烷浓度 5%; d) 甲烷浓度 6%; e) 甲烷浓度 8%。

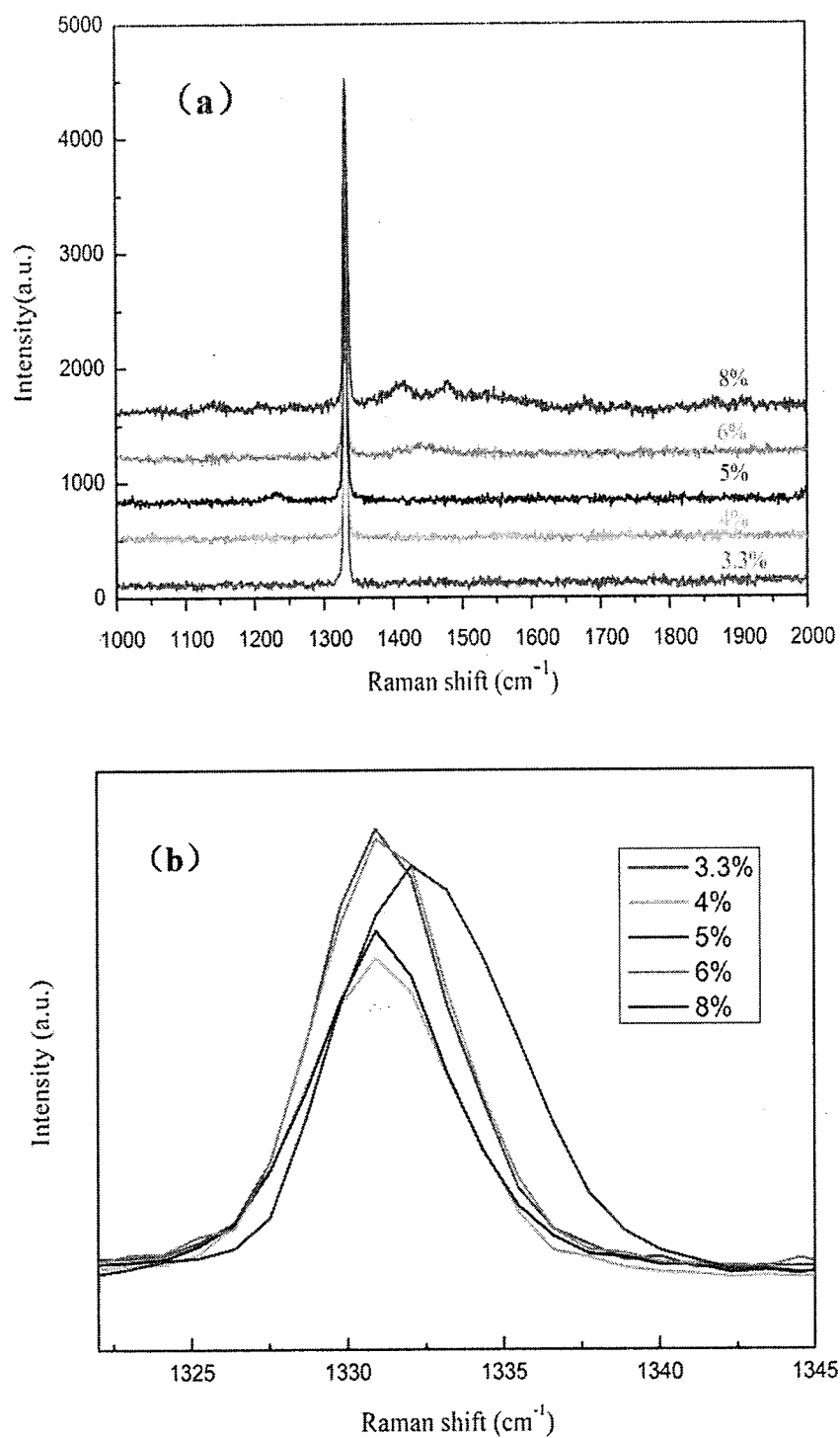


图 3.21 不同甲烷浓度条件下所制备单晶金刚石膜的显微拉曼光谱分析：(a) 全谱图；(b) 1332 cm^{-1} 位置处局部放大图

图 3.21 为不同甲烷浓度条件下所制备单晶金刚石膜的显微拉曼光谱分析。

从拉曼光谱图中我们可以看出当甲烷浓度低于 6% 时, 位于 1560cm^{-1} 处的 G 峰没有出现, 只有位于 1332cm^{-1} 处的 D 峰, 这意味着晶体内部 sp^2 键合的非金刚石相碳元素含量较低, 所制备的 CVD 金刚石膜晶体质量相对较高。当甲烷浓度达到或高于 6% 时, 位于 1560cm^{-1} 处的 G 峰开始出现, 且甲烷浓度越高, G 峰越明显, 这意味着伴随着甲烷浓度的提升, 金刚石膜沉积速率得到提升的同时, 晶体质量也出现了一定程度的降低, 这与图 3.20 金刚石形貌随甲烷浓度的演化相一致。

根据 Boppart 等人的研究结果, 拉曼峰的位移反映出所制备的金刚石膜内部的应力情况^[37]。金刚石拉曼峰的偏移量 $\Delta\nu$ 与其内应力 σ 成正比关系:

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = 2.87\sigma(\text{GPa})$$

不同甲烷浓度调价下制备的单晶金刚石膜的拉曼光谱图中, D 峰的位置分别为 1330.8 cm^{-1} , 1330.9 cm^{-1} , 1330.9 cm^{-1} , 1330.9 cm^{-1} and 1332.1 cm^{-1} , 典型的金刚石的拉曼特征峰位于 1332.5 cm^{-1} 处, 拉曼峰的负偏移表明金刚石薄膜内部存在张应力, 计算出所对应的应力分别为 0.592GPa , 0.557GPa , 0.557GPa , 0.557GPa and 0.139GPa 。可以看出当甲烷浓度高于 6% 时, 晶体内部应力伴随着生长模式的转变发生了大幅度的降低。

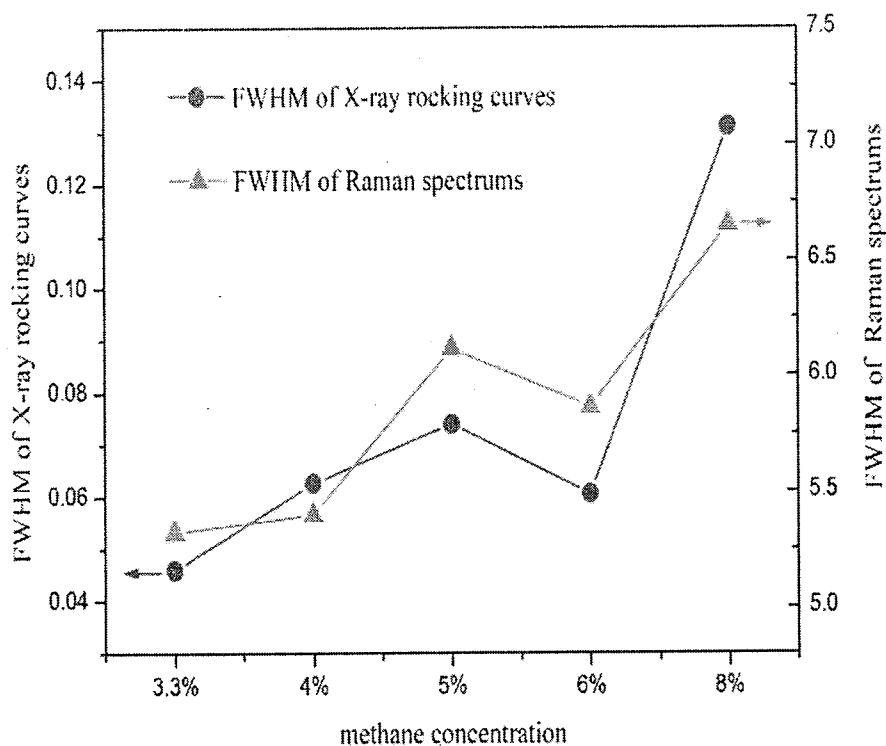


图 3.22 不同甲烷浓度条件下所制备单晶金刚石膜的拉曼光谱半高宽及 X 射线摇摆曲线半高宽

图 3.22 为不同甲烷浓度条件下所制备单晶金刚石膜的拉曼光谱半高宽及 X 射线摇摆曲线半高宽变化趋势。由半高宽数据我们可以对所制备的单晶金刚石膜的晶体质量变化情况进行分析。从拉曼光谱数据及 X 射线摇摆曲线数据可以看出伴随着甲烷浓度的升高，金刚石拉曼特征峰半高宽及 X 射线衍射半高宽都整体呈现出上升的趋势，晶体质量出现一定程度的降低。但当甲烷浓度为 6% 时，金刚石拉曼特征峰半高宽及 X 射线衍射半高宽相对甲烷浓度为 5% 时出现小幅度的降低，这可能是由于单晶金刚石晶体生长模式发生转变的原因导致。兼顾晶体生长速率及生长质量，我们采用 6% 的甲烷浓度进行长时间沉积的尝试。

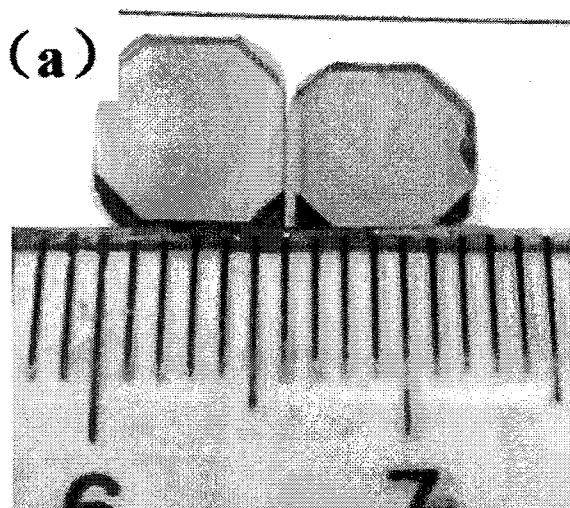
3.3.3 长时间沉积

通过对等离子体发生器的几何形状、反应气体进气方式的改进，以及对甲烷

浓度对所制备金刚石薄膜沉积速率及沉积质量的影响的探索研究,我们发现采用收缩式等离子体发生器,甲烷由后端均匀开有小孔的弧形石英管引入,在甲烷浓度为 6%时,所制备的金刚石薄膜可以兼顾生长速率及晶体质量。在此基础上,我们在 HPHT 单晶金刚石晶体上进行了长时间沉积。

表 3.4 具体沉积参数

No.	Input power		F(Ar)	F(H ₂)	F(CH ₄)	T _s	P	T	Time
	13.56MHz	4MHz	(slm)	(slm)	(sccm)	(°C)	(kPa)	(μm)	(h)
1	1000W	9kW	3.6	1.2	72	800±20	8±0.2	785	50
2	1000W	9kW	3.6	1.2	72	800±20	8±0.2	1760	100
3	1000W	9kW	3.6	1.2	72	800±20	8±0.2	750	50
4	1000W	9kW	3.6	1.2	72	800±20	8±0.2	735	50



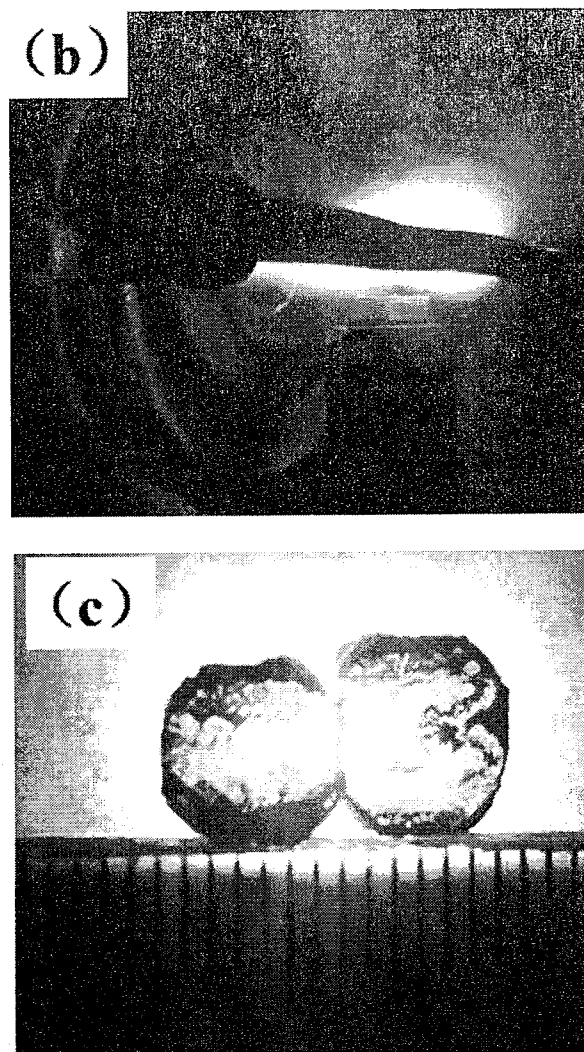


图 3.23 样品一沉积前后样品表面光学照片及沉积过程中等离子体状态

样品一为在两个 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的 HPHT 单晶金刚石衬底表面共同进行沉积，探索适合单晶金刚石生长的区域。经 50h 的沉积，样品增厚 $785\mu\text{m}$ ，平均生长速度约 $15.7\mu\text{m/h}$ 。沉积前后样品表面光学照片及沉积过程中等离子体状态光学照片如图 3.23 所示。可以看出，在甲烷浓度为 6% 的条件下，经 50h 的沉积后，金刚石沉积样品完整透明，样品边缘区域透光性较差。

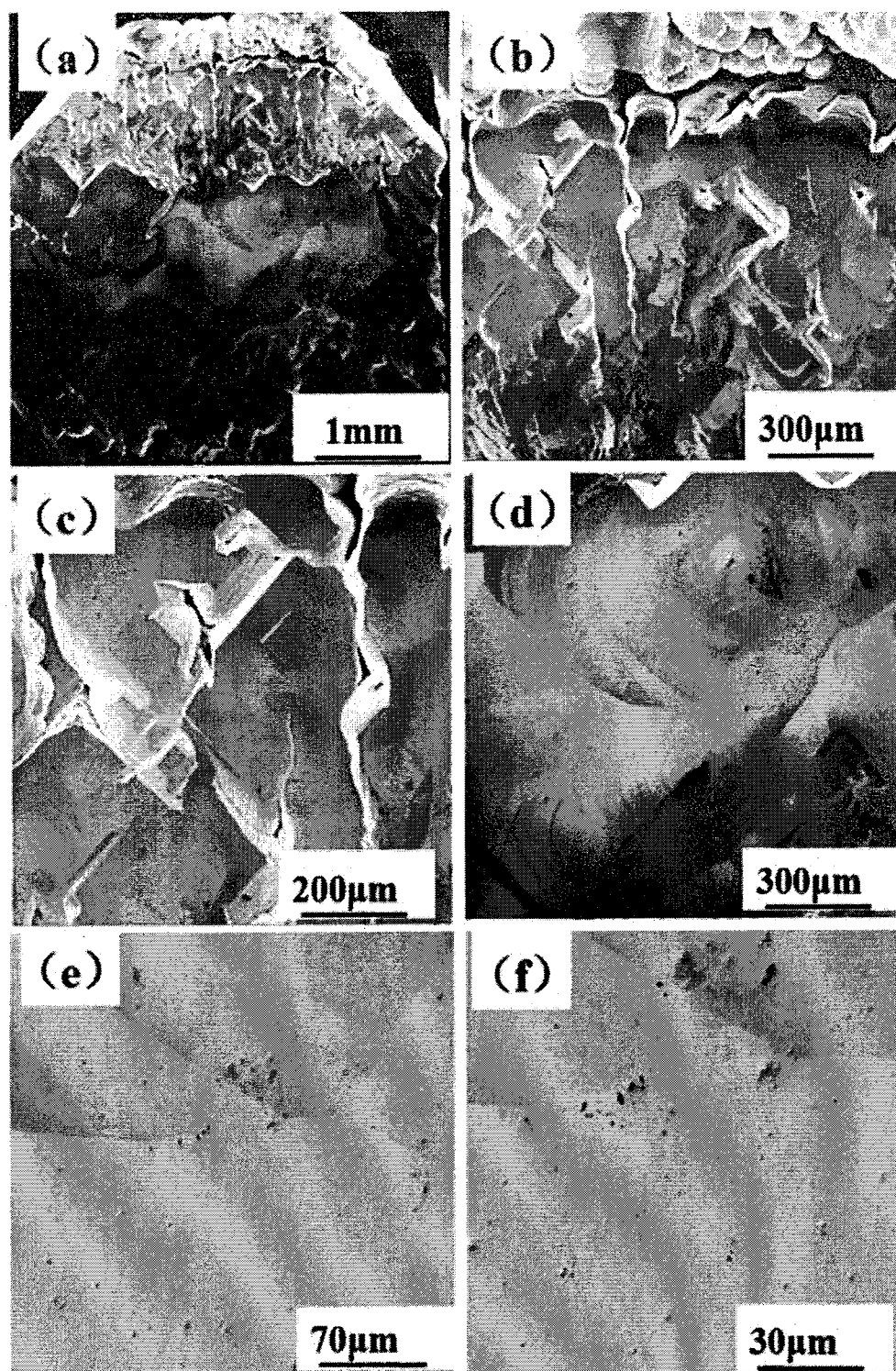


图 3.24 样品一左侧样品 SEM 形貌：(a) 样品全貌；(b) (c) 样品边缘区域；(d) (e) (f) 样品中间区域。

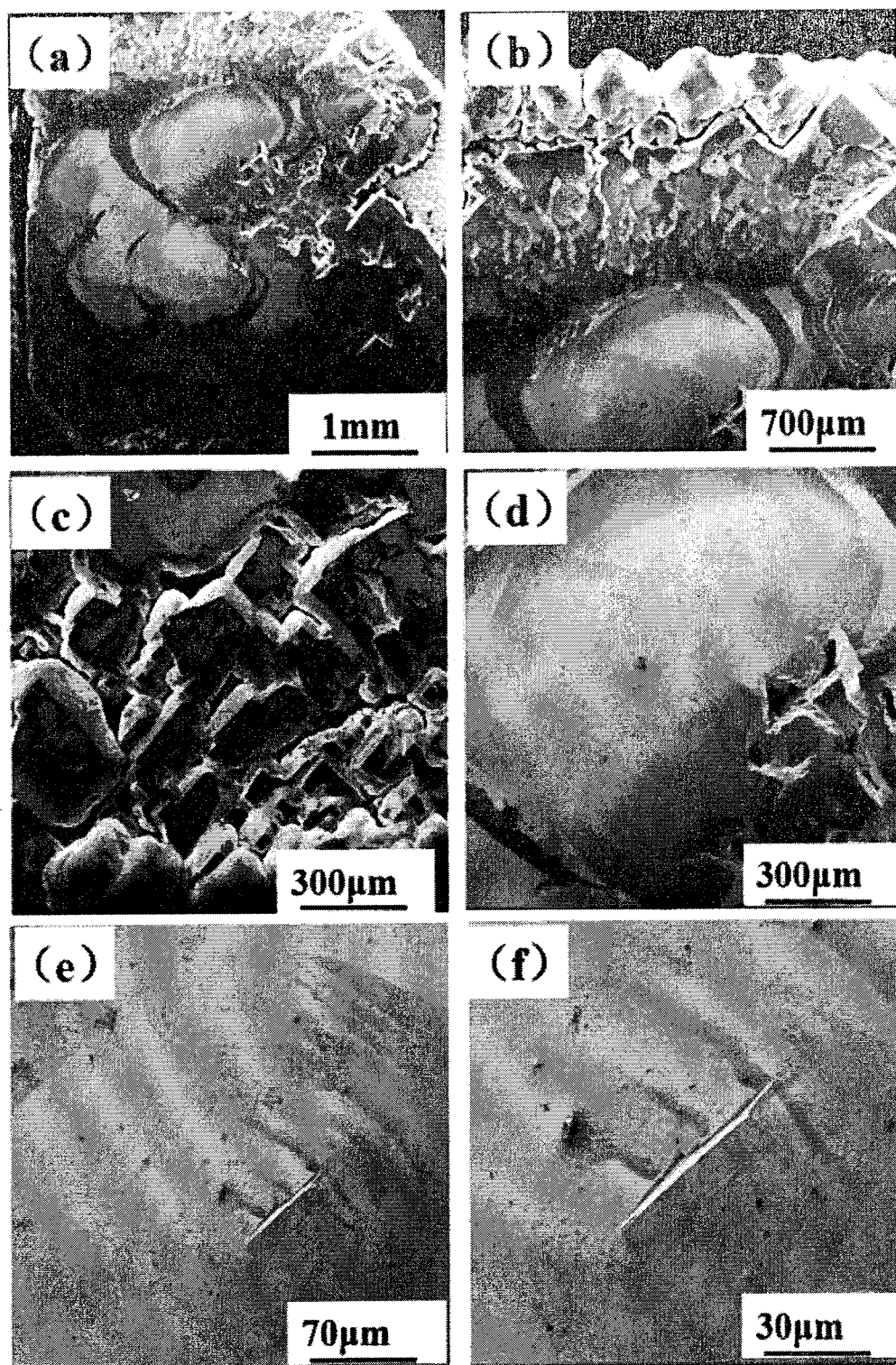


图 3.25 样品一右侧样品 SEM 形貌：(a) 样品全貌；(b) (c) 样品边缘区域；(d) (e) (f) 样品中间区域。

图 3.24 为样品一中左侧 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ HPHT 单晶金刚石衬底经 50h 沉积后，

表面形貌图,从图中可以看出样品边缘区域晶体发育完整性较差,有向多晶发育的趋势。样品中间区域单晶发育情况相对较好,有杂质生成,容易在金刚石膜表面形成二次形核位点,造成晶体质量的降低。

图 3.25 为样品一中右侧 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ HPHT 单晶金刚石衬底经 50h 沉积后,表面形貌图,从图中可以看出右侧样品同左侧样品一样,边缘区域晶体发育完整性较差,有向多晶发育的趋势。样品中间区域单晶发育情况相对较好,有杂质生成,容易在金刚石膜表面形成二次形核位点,造成晶体质量的降低。

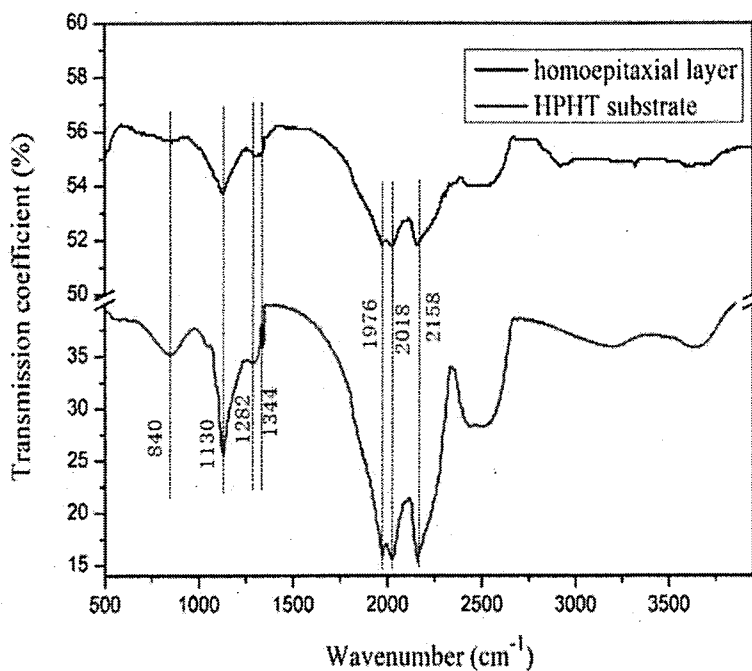


图 3.26 样品一生长层及 HPHT 籽晶衬底的傅里叶红外光谱测试

为进一步表征样品一的光学性能,我们通过抛光的方式去除掉 HPHT 籽晶衬底后,对生长层进行傅里叶红外光谱测试,同时与 HPHT 籽晶衬底的红外光谱测试结果进行对比分析,如图 3.26 所示。通过与 HPHT 籽晶衬底的红外光谱测试结果进行对比,可以看出,生长层的红外透过率相对较好。在 1130 cm^{-1} , 1282 cm^{-1} , and 1344 cm^{-1} 位置处,生长层的红外吸收率明显较低,表面生长层中的 N 相关杂质含量较低,生长层的质量相对较好。

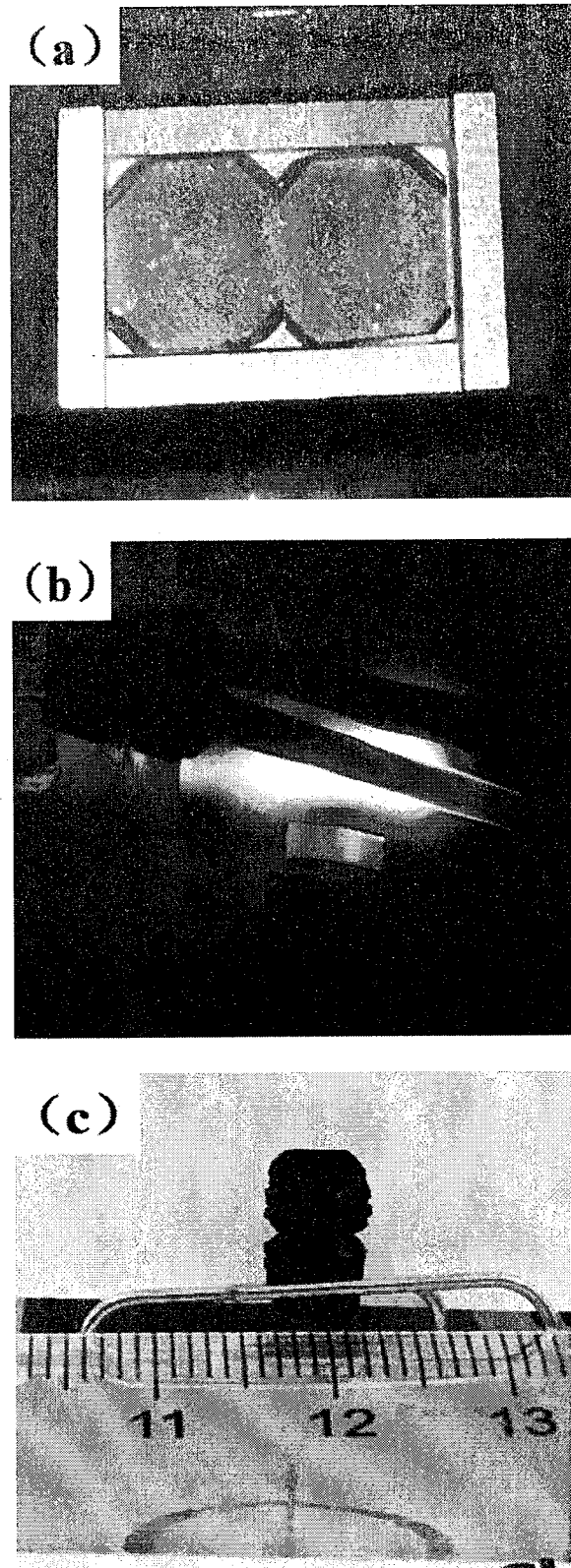


图 3.27 样品二沉积前后样品表面光学照片及沉积过程中等离子体状态：(a) 沉积前；(b) 沉积过程中；(c) 沉积结束后

由于样品一实现了在两块 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ HPHT 单晶金刚石衬底的沉积, 样品二仍采用两块 HPHT 单晶金刚石衬底同时进行沉积。为探究长时间沉积, 边缘区域的多晶发育情况, 我们将沉积时间延长至 100h。经 100h 的沉积, 样品增厚 1.76mm , 平均生长速度 $17.6\mu\text{m/h}$ 。图 3.27 为样品二沉积前后样品表面光学照片及沉积过程中等离子体状态。可以看出, 在 6% 甲烷浓度条件下, 经 100h 的沉积后, 样品表面发育完整性较差。

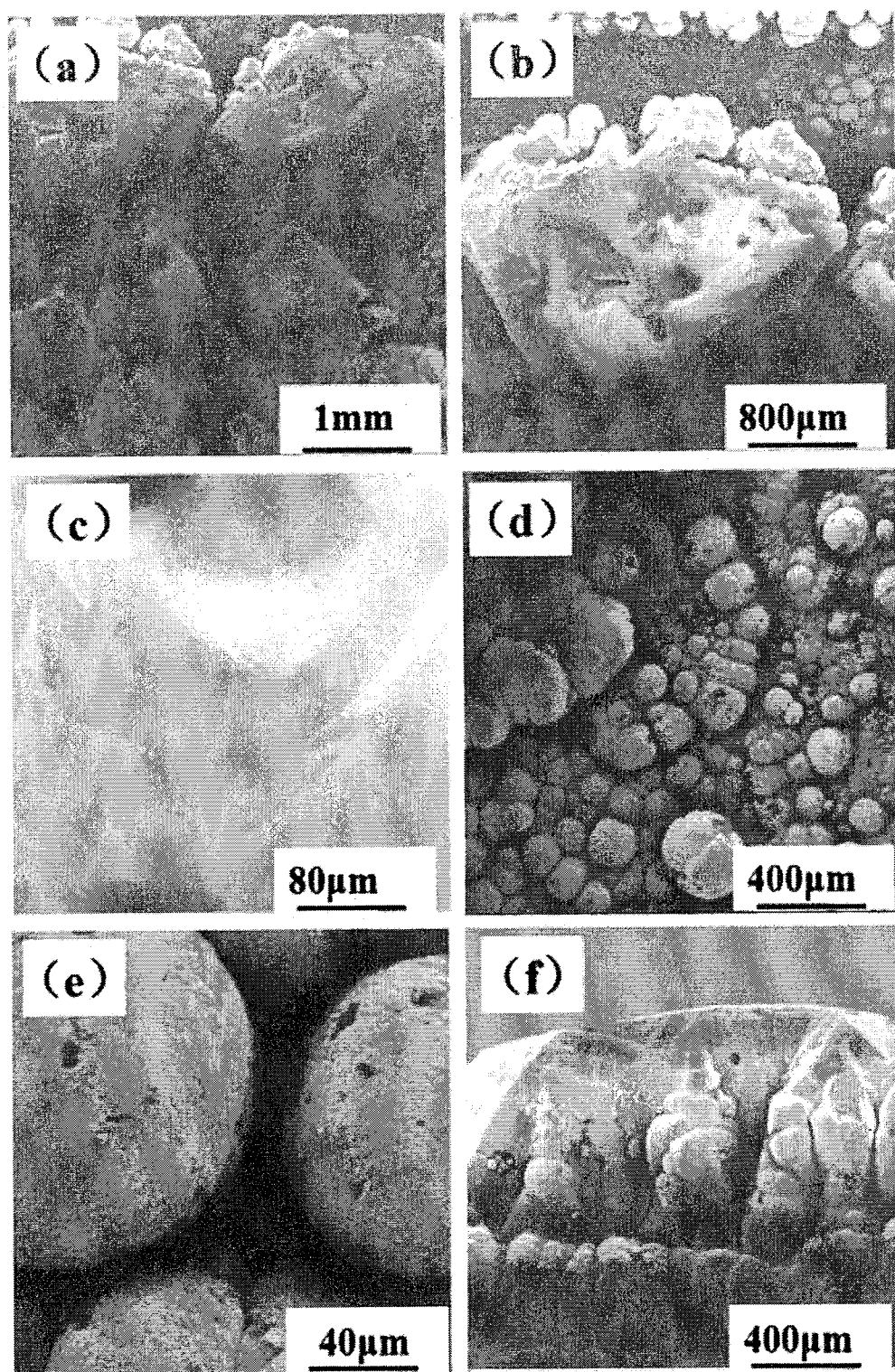


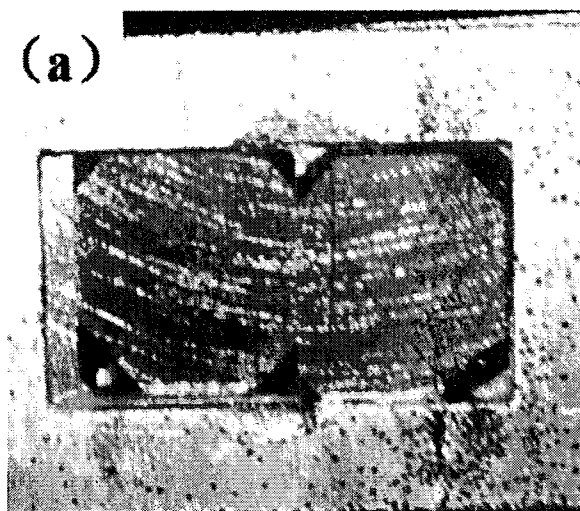
图 3.28 样品二沉积后样品表面及侧面 SEM 形貌：(a) 样品全貌；(b) (c) 单晶生长区域；(d) (e) 多晶生长区域 (f) 侧边形貌。

图 3.28 为样品二沉积后样品表面及侧边的 SEM 形貌。从图中可以看出，在

6%的甲烷浓度条件下,经 100h 沉积后,样品表面发育情况较差,部分区域为单晶生长,生长速度相对较快,在衬底表面发育成单晶柱。部分区域发生多晶生长,生长速度相对较慢。发生这种现象的主要原因在于,在金刚石薄膜生长的过程中,伴随着薄膜越来越厚,生长界面不断的向等离子体中心区域靠近,生长界面的沉积环境包括温度梯度、有效基元输运等条件都会发生剧烈的变化。在 Silva 等人的研究工作中曾指出,在金刚石生长界面上方 1000K/mm,这对于单晶金刚石长时间的高速稳定生长带来了严峻的挑战^[138]。

我们重新设计实验,先进行 50h 沉积,后手动调整样品位置,微微下降样品沉积位置后继续沉积 50h,观察样品表面晶体生长情况。

样品三为先行沉积 50h 样品,沉积结束后对表面形貌进行表征,对沉积厚度进行测量并计算沉积速率。图 3.29 为样品三沉积前后样品表面光学照片及沉积过程中等离子体状态。



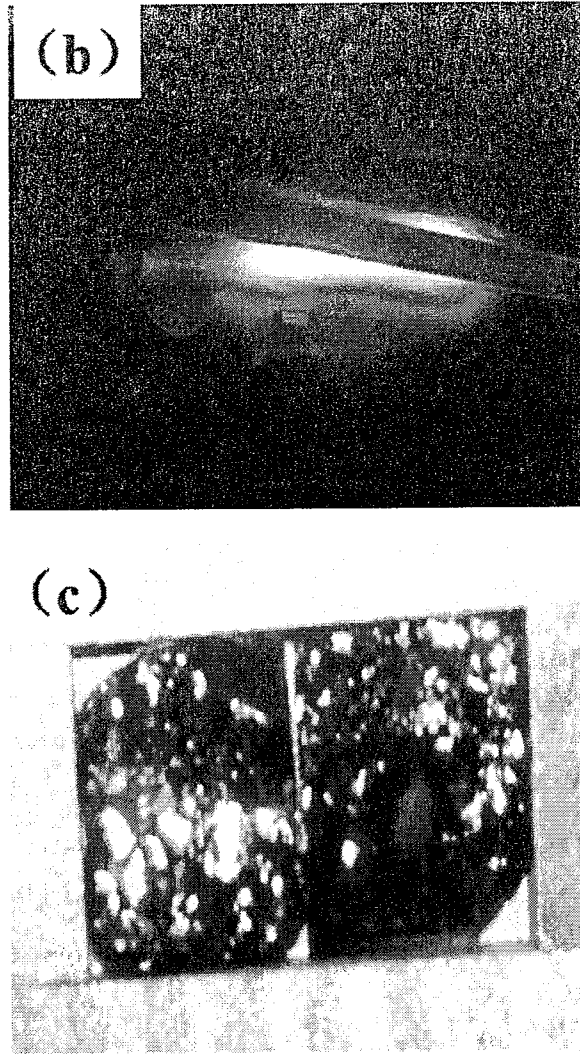


图 3.29 样品三沉积前后样品表面光学照片及沉积过程中等离子体状态：：(a) 沉积前；
(b) 沉积过程中；(c) 沉积结束后

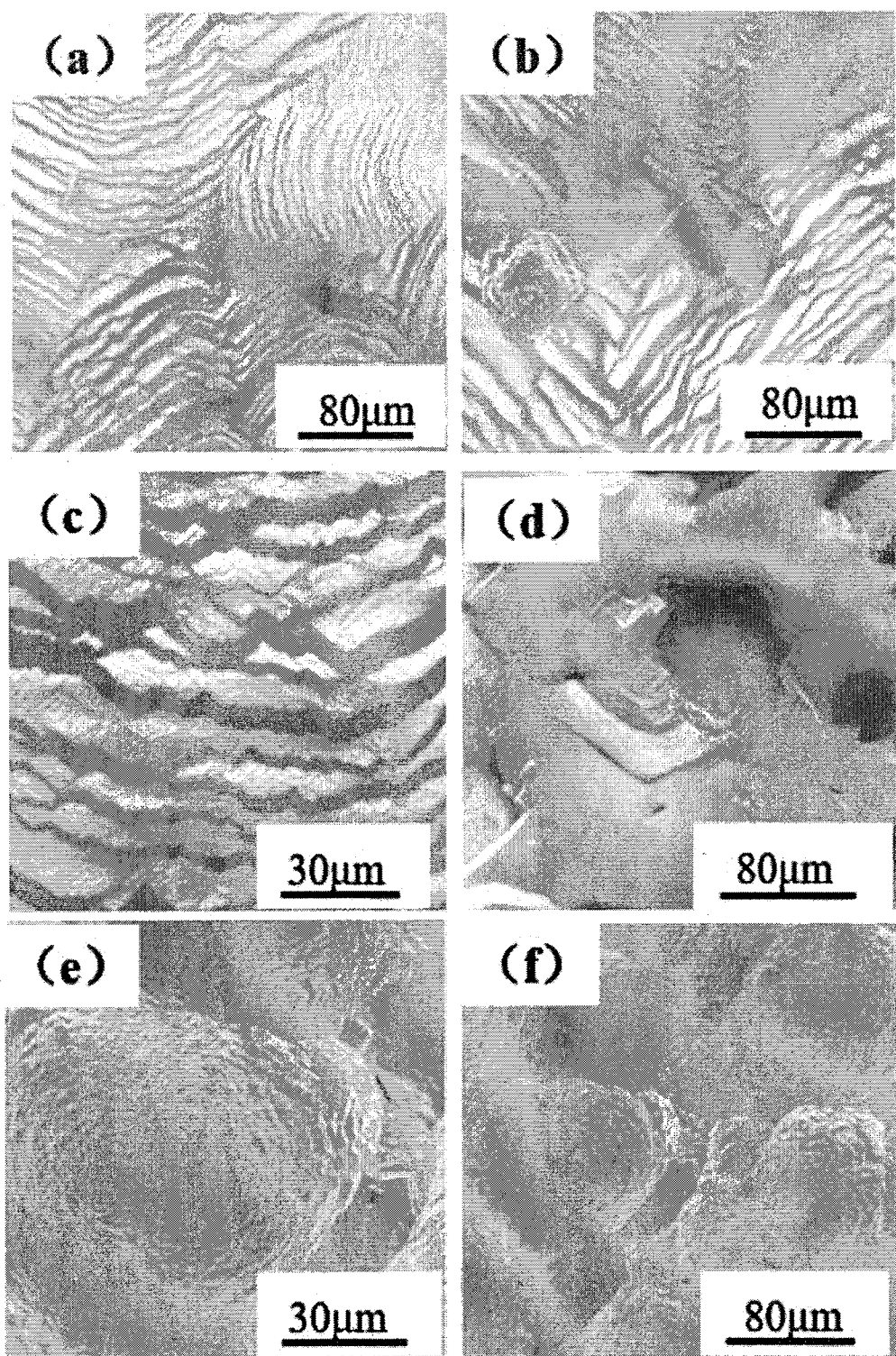


图 3.30 样品三沉积后样品表面及侧面 SEM 形貌：(a) (b) (c) 样品单晶生长区域；(d) (e) (f) 样品多晶生长区域。

经 50h 沉积后，样品增厚 750μm，平均生长速度为 15μm/h。图 3.30 为样品

经 50h 沉积后，样品的表面形貌。样品表面单晶形貌及多晶形貌共同存在。

样品三金刚石样品酸煮去除表面非金刚石相成分，超声清洗后，再进行 50h 沉积，沉积前，样品台位置下降约 750 μm 。所沉积样品命名为样品四。

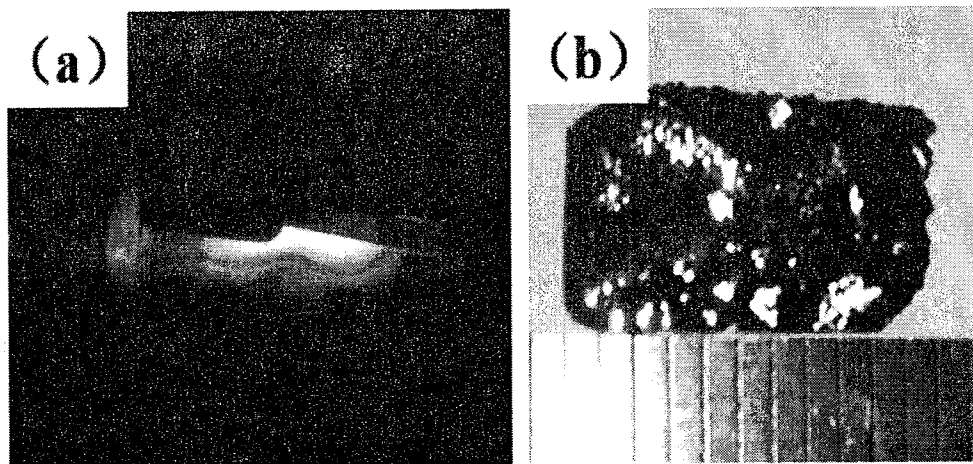


图 3.31 样品四沉积过程中等离子体状态及沉积结束后样品表面光学照片：(a) 沉积过程中；(b) 沉积结束后

在样品三的基础上，进行 50h 沉积后，样品四增厚 735 μm ，平均沉积速率为 14.7 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。图 3.32 为样品四完成 50h 沉积后，样品表面 SEM 形貌。样品四在样品三的基础上，继续进行 50h 的沉积后，通过图 3.31 及图 3.32 可知，样品表面发生分区生长，同样品二相似，产生单晶柱状发育。而对比图 3.32 图 3.28，不难发现，同为沉积 100h，样品四表面晶体发育完整性好于样品二。这说明，在沉积 50h 后，样品台的降低，有效的提升了金刚石膜发育的完整性。

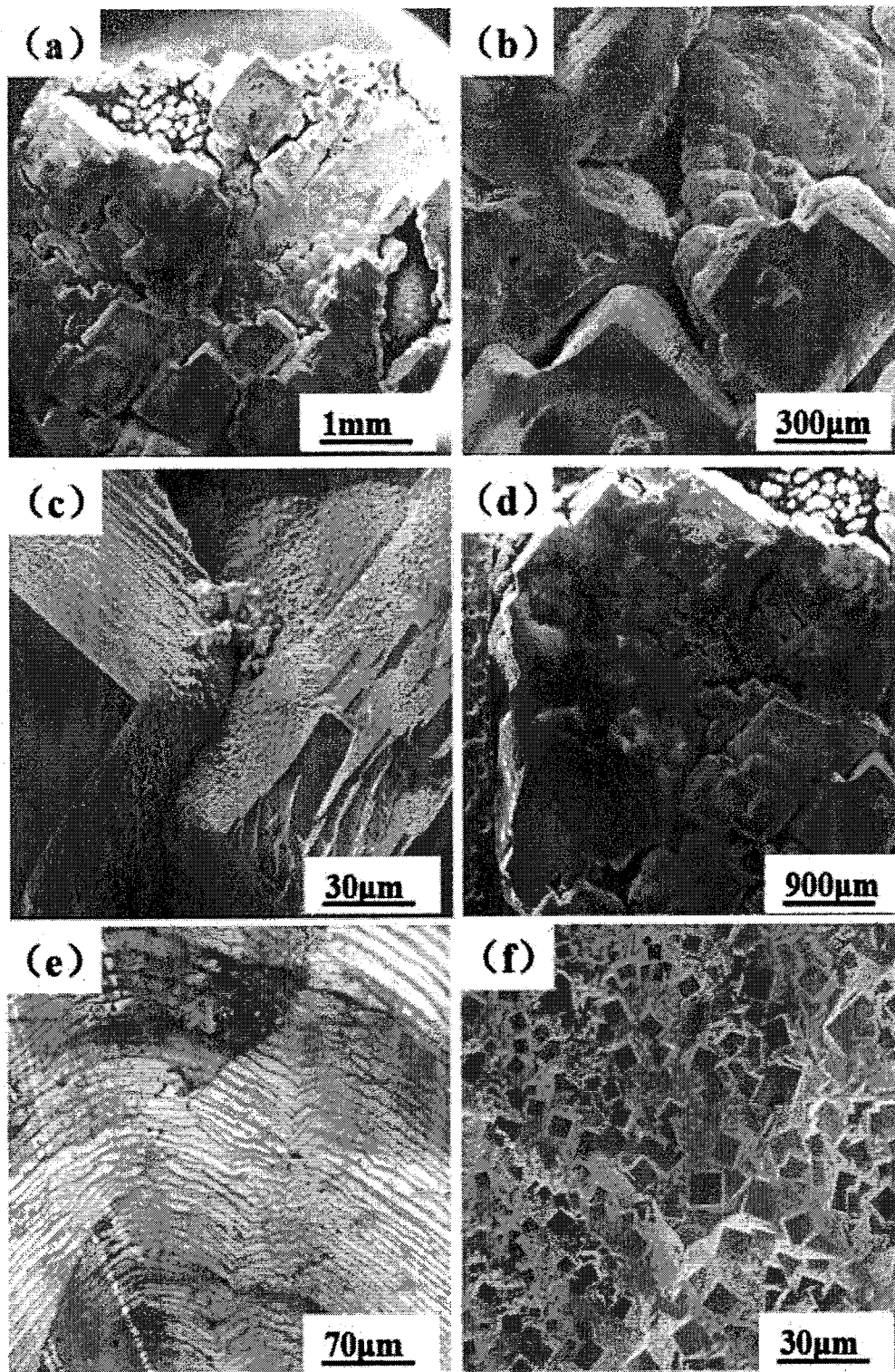


图 3.32 样品四沉积后样品表面 SEM 形貌：(a) 样品全貌；(b) (c) 样品接缝区域；(d) 左侧样品全貌；(e) 左侧样品单晶生长区域 (f) 左侧样品多晶生长区域。

3.5 本章小结

采用双射频等离子体喷射技术进行单晶金刚石的沉积,我们对等离子体发生器、反应气体进气方式进行改进,大幅度提升了单晶金刚石的沉积效率。研究了甲烷浓度对单晶金刚石膜沉积的影响,并进行了长时间沉积的探索研究,得到结论如下:

- (1) 通过对两种不同的等离子体发生器的温度场的数值模拟我们发现,一方面收缩式的等离子体发生器可以达到更高的温度,促进反应气体的高效裂解,为金刚石的快速生长提供更多的有效反应基元;另一方面,收缩式等离子体发生器,在金刚石生长区域的温度场分布更加均匀,有利于实现更大面积金刚石的高质量生长。
- (2) 通过沉积实验,我们发现,采用两种不同的等离子体发生器,提升甲烷气体流量都可以提升金刚石薄膜的沉积速率,同时所沉积的金刚石薄膜晶体质量也会出现相应的降低。膨胀式等离子体发生器甲烷浓度高于 2%,收缩式等离子体发生器甲烷浓度高于 1%,会出现由单晶生长模式向多晶生长模式的转变;在甲烷浓度为 1%时,在相同的输入功率条件下,采用收缩式的等离子体发生器,金刚石薄膜沉积速率为 $4\mu\text{m/h}$,远高于采用膨胀式等离子体发生器时的 $0.8\mu\text{m/h}$ 。
- (3) 相比于传统的氩气氢气甲烷混合通过射频线圈产生的电磁场进行解离的方式,采用氩气氢气通过射频线圈裂解形成高能等离子体束流,甲烷由等离子体束流下方弧形均匀带孔的石英管中引入的方式进行单晶金刚石的沉积,单晶金刚石的沉积速率更快,且表面晶体发育完整性、均匀性更好。
- (4) 相比于开放式样品台,采用封闭式样品台,可以有效的避免在双射频等离子体喷射化学气相沉积法制备单晶金刚石过程中等离子体束流对单晶衬底的刻蚀作用,有利于制备大面积单晶金刚石。
- (5) 伴随着甲烷浓度的提升,单晶金刚石膜的沉积速率得到迅速升高,单晶生长模式在甲烷浓度为 6%时发生由二维层状生长向三维岛状生长

的转变。同时晶体内部张应力伴随甲烷浓度的升高不断下降,由 0.592GPa 降低至 0.139GPa,在甲烷浓度高于 6%时,应力下降较为显著。

- (6) 通过长时间的沉积实验,我们发现伴随着单晶金刚石膜的快速沉积,晶体表面的沉积环境不断发生变化,生长界面不断的向等离子体束流中心靠近,温度不断升高,同时传质均匀性变差。难以实现大尺寸单晶金刚石的长时间稳定沉积。定态沉积已不再适用于双射频等离子体喷射技术制备大尺寸单晶金刚石。

第4章 大尺寸单晶金刚石动态生长

4.1 金刚石晶体动态生长

人工合成金刚石技术经过半个多世纪的发展,在晶体的尺寸及晶体质量方面都获得了长足的发展。在等离子体增强化学气相沉积制备大尺寸单晶金刚石技术领域,微波法作为主流的制备技术,获得了广泛的研究与应用。为摆脱微波等离子体法制备单晶金刚石尺寸方面的限制,我们提出采用波长更长的射频电磁场来激发等离子体,并实现了单晶金刚石的高速沉积。但在通过延长沉积时间以制备大厚度的单晶金刚石晶体方面,由于晶体高速生长造成的结晶界面晶体生长环境的改变,遇到了晶体发育完整性较差的问题,难以获得高质量的大尺寸金刚石单晶。我们从遵循晶体生长规律的角度着手,探讨这一问题的解决方案。

构成物质的基本元素在三维空间的周期性排列组合是晶体的最主要特征。晶体的生长技术主要是利用各种不同的物质的物理化学特性,施加特定的条件控制相变的发生,来获得具有一定的晶体结构、外在晶体形态、尺寸和性能的晶体材料。晶体的生长技术可以根据母相物质来源的物理状态分为以下几类:熔体法晶体生长、溶液法晶体生长、气相法晶体生长、固相法晶体生长。晶体的生长过程同时也是物质发生相变的过程,母相中的原子、分子在结晶界面的凝聚过程以及发生的化学反应、扩散迁移等行为是影响晶体结构完整性的重要因素。此外晶体的生长过程通常是在具有一定梯度的温度场中完成,结晶过程即物质发生相变的过程中也包含着特定的热效应,传热不仅决定着结晶过程能否进行、结晶进行的快慢,同时传热方式控制也是结晶界面的宏观、微观形貌及生长速率控制的重要手段^[139]。

晶体的生长,需要满足热力学原理,即自由能降低原理。所形成的晶体的自由能只有在低于母相的自由能的条件下才能实现晶体的生长。对于气相法晶体生长,发生气-固相变的驱动力为固相晶体自由能与母相气体自由能的差值,即:

$$\Delta G_{G-S} = G_S - G_G = -RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

式中 R 为摩尔气体常量, T 为界面温度, P 为实际蒸汽压力, P_0 为平衡蒸汽

压。晶体的生长速率是由生长的驱动力决定的，母相气体与固相晶体的吉布斯自由能差值越大，生长速率就越大。由上式可以看出，可以通过气相压缩及气相降温实现有效的晶体生长。可以通过控制压强及温度，实现对两相物质吉布斯自由能的差值的控制，进而实现对晶体生长速率及生长形貌的控制。当晶体生长的界面条件（温度场、传质场、电场、磁场等）不均衡时，不同取向及不同位置的生长驱动力不同，从而导致晶体生长速率的差异，从而导致平面结晶界面的失稳，演变出多种晶体生长形态^[139]。

无论微波法、直流电弧法、热丝法还是射频法，在制备金刚石的过程中，都无法脱离晶体生长的基本规律。为实现大尺寸的单晶金刚石，一方面需要提高晶体的生长速度，另一方面需要进行长时间的沉积。晶体生长界面的稳定性包括传质稳定性、传热稳定性将直接决定晶体质量的好坏，在生长高质量的块状大单晶体时，相变需要长时间在稳定的生长界面来完成，以此来保证所制备的目标单晶晶体结构单元的排列均一性。在长时间的沉积过程中，保证晶体生长界面传质及传热的稳定性变得尤为重要。

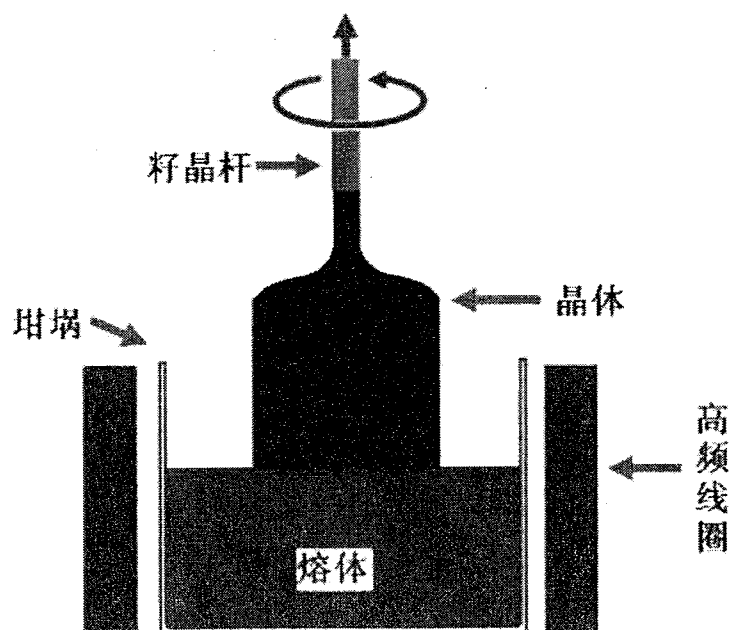


图 4.1 提拉法制备单晶示意图^[141]

4.2 升降台的设计

在实现了双射频等离子体增强化学气相沉积制备单晶金刚石的高速沉积后,为解决长时间沉积单晶金刚石发育完整性差的难题,我们从维持生长界面晶体生长环境稳定的角度出发,提出采用在沉积过程中对衬底位置进行调控的技术方案。

对衬底进行升降存在以下几条技术难点:一是化学气相沉积通常是在较低的压强条件下进行,沉积实验开始前需要对沉积腔进行抽真空操作,这对升降设备在真空腔体中的正常工作提出了较高的要求;二是采用 RFCVD 制备单晶金刚石,目前最高沉积速率仍未达到 $20\mu\text{m/h}$,且生长速度越快晶体质量相对越差,通常长时间沉积时沉积速率一般控制在 $10\mu\text{m/h}\sim 15\mu\text{m/h}$ 区间内,从保证晶体生长界面传质及传热的稳定性角度出发,升降台的位移速度应与晶体的生长速度同步,这样的晶体生长速率对升降台的控制精度提出了较高的要求;其次,在化学气相沉积制备金刚石的过程中,金刚石沉积区域的温度一般在 $1000\text{K}\sim 1500\text{K}$ 的温度范围内,高温对升降台的材料选择及是否采用冷却降温手段提出了一定的要求;最后,采用射频等离子体增强化学气相沉积技术制备单晶金刚石,射频电磁场对电子设备的干扰性极强,对于信号的传输与电动设备的控制影响较大,因此需要对信号传输线路、USB 接口等设备进行电磁屏蔽等防护措施。

通过分析研究,我们选用北京科盈创拓科技发展有限公司生产的 KYCT04DSJ100M 型电动升降台,如图 4.2 所示。

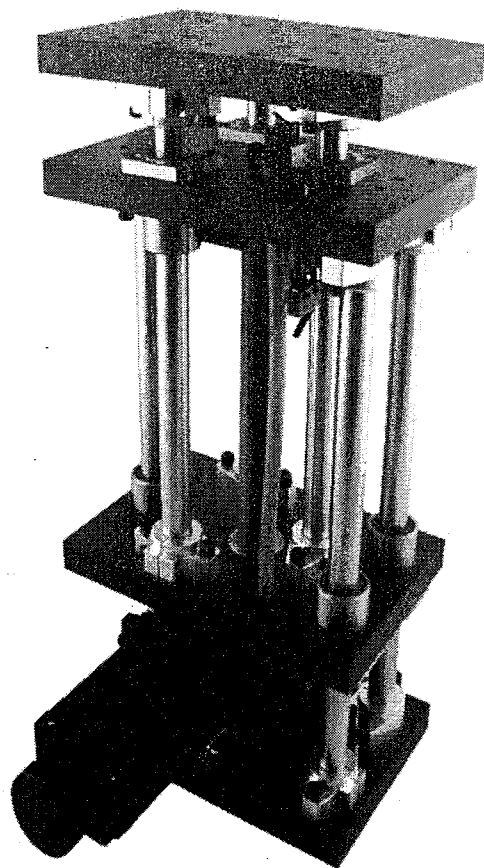


图 4.2 北京科盈创拓科技发展有限公司 KYCT04DSJ100M 型电动升降台

该升降台采用步进电机进行升降调节，与计算机相连接的运动控制器可实现对升降台位置的自动控制。步进电机和丝杆通过进口高品质弹性联轴节连接，传动同步，消偏性能好，大大降低了偏心扰动且噪音小。升降台通过滑动导轨可实现 100mm 的行程，最大升降速度为 10mm/min，步进精度最低可达到 40nm，最大承载重量为 50kg。

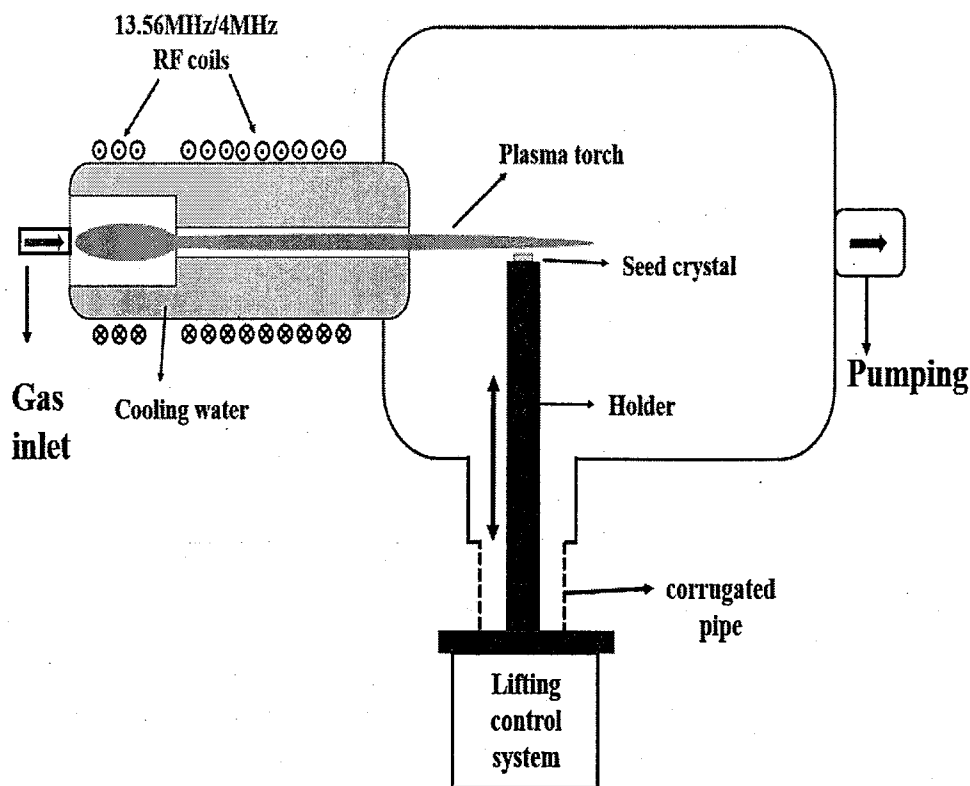


图 4.3 加装升降系统的双射频等离子体增强化学气相沉积装置结构简图

在升降台上方安装四根金属支柱，加装与真空腔体相连接的波纹管，并引入冷却水，避免由于在于等离子体的作用产生温度过高导致样品台融化。沉积装置结构简图如图 4.3 所示。在此设备的基础上我们开展了动态法 RFCVD 单晶金刚石生长实验。

4.3 动态沉积实验

通过改进等离子体发生器几何形状及反应气体引入方式，我们实现了 RFCVD 单晶金刚石的高速沉积。在 RFCVD 制备大尺寸单晶金刚石的长时间沉积过程中，出现了晶体发育完整性差的问题。针对这一问题，我们从晶体生长的基本规律出发，为实现沉积过程中晶体结晶界面传质及传热的稳定性，提出了采用动态法进行单晶金刚石的沉积。

沉积过程中采用 OES 对等离子体进行光谱分析，沉积样品采用场发射扫描

电镜进行形貌表征,通过显微拉曼光谱对晶体质量进行分析。具体沉积参数如表 4.1 所示。

由于现有装置无法实现连续的升降,只能进行定速步进。根据前期实验结果,甲烷浓度为 5%时,金刚石膜沉积速率约为 $15\mu\text{m/h}$,为进行对比分析,样品一在沉积过程中每隔 20 小时进行一次较大幅度降低,降幅 $300\mu\text{m}$ 。样品二每隔一小时降低 $15\mu\text{m}$ 。

表 4.1 具体沉积参数

No.	Input power		F(Ar)	F(H ₂)	F(CH ₄)	T _s	P	Time
	13.56MHz	4MHz	(slm)	(slm)	(sccm)	(°C)	(kPa)	(h)
1	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.2	60	800	8.0	100
2	1000W	5.5kV×1.2A	3.6	1.2	60	800	8.0	100

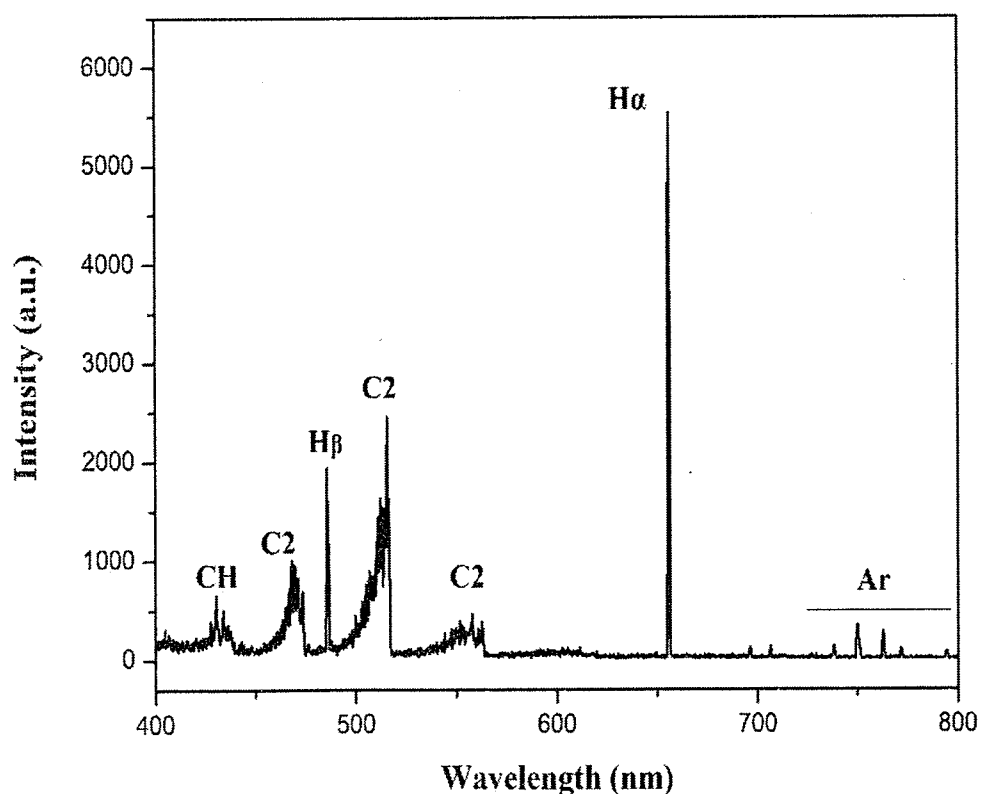


图 4.4 样品一沉积过程中等离子体诊断 OES 结果

样品一沉积过程中的等离子体诊断 OES 结果如图 4.4 所示, 等离子体中发光主要基团为 C_2 (516.1 nm、), H_α (656.1 nm), H_β (486.1 nm), CH (431.5 nm)。

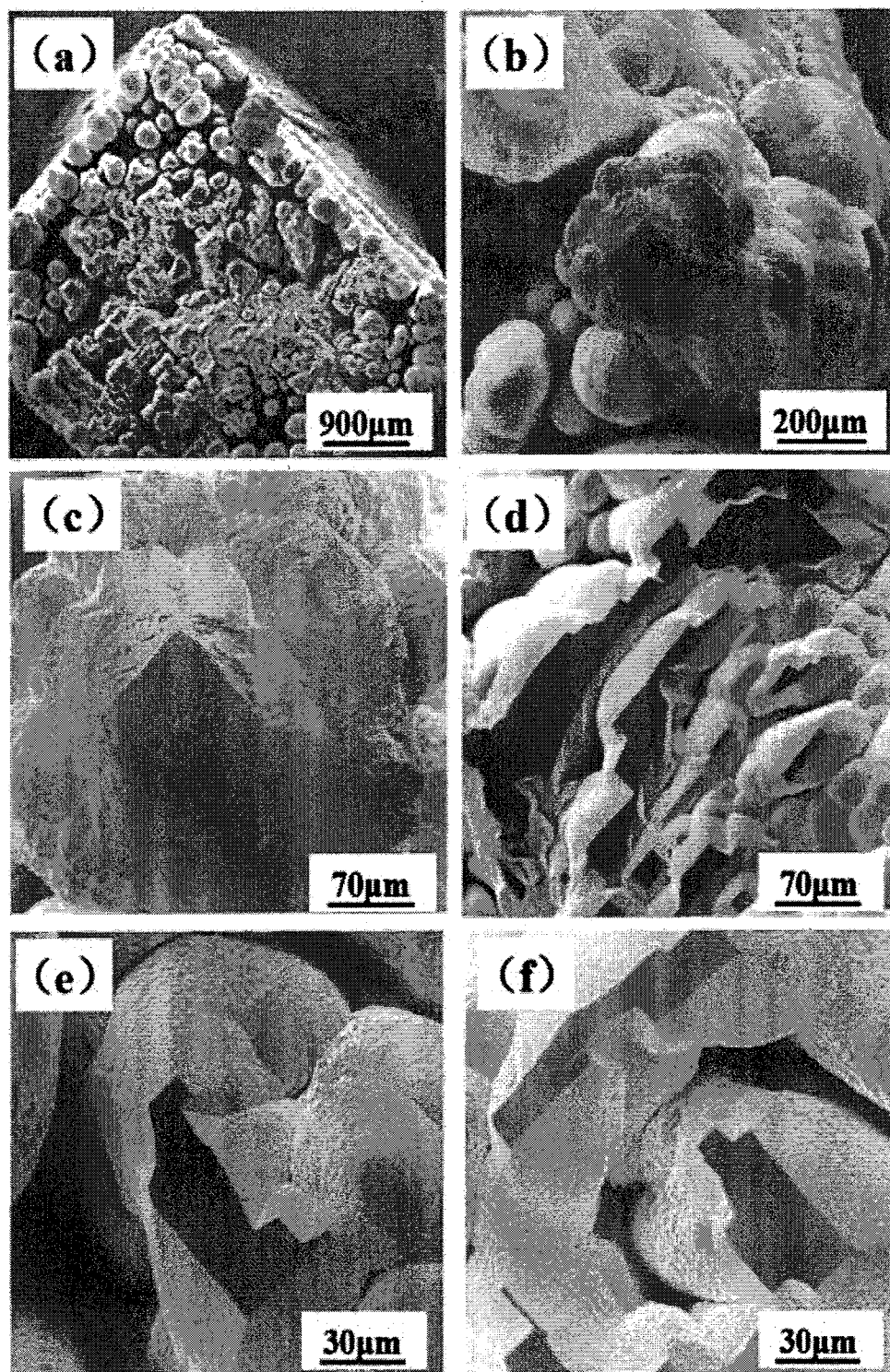


图 4.5 样品一表面 SEM 形貌

图 4.5 所示为样品一沉积结束后样品表面 SEM 形貌图。可以看出, 样品表

面晶体发育完整性较差。从图 4.5 (b)、图 4.5 (c) 中可以看出, 在样品的边缘区域, 有生长速率较高的晶体柱, 在晶体柱的顶端有较为平整的 (100) 晶面, 且晶面面积有收缩的趋势。这主要是由于在样品的边缘区域, 迎向等离子体束流方向, 有效生长基元浓度相对较高, 晶体生长速度相对较快, 在设定的生长条件下 (100) 晶面发育较快, 因此 (100) 面表面面积越来越小。

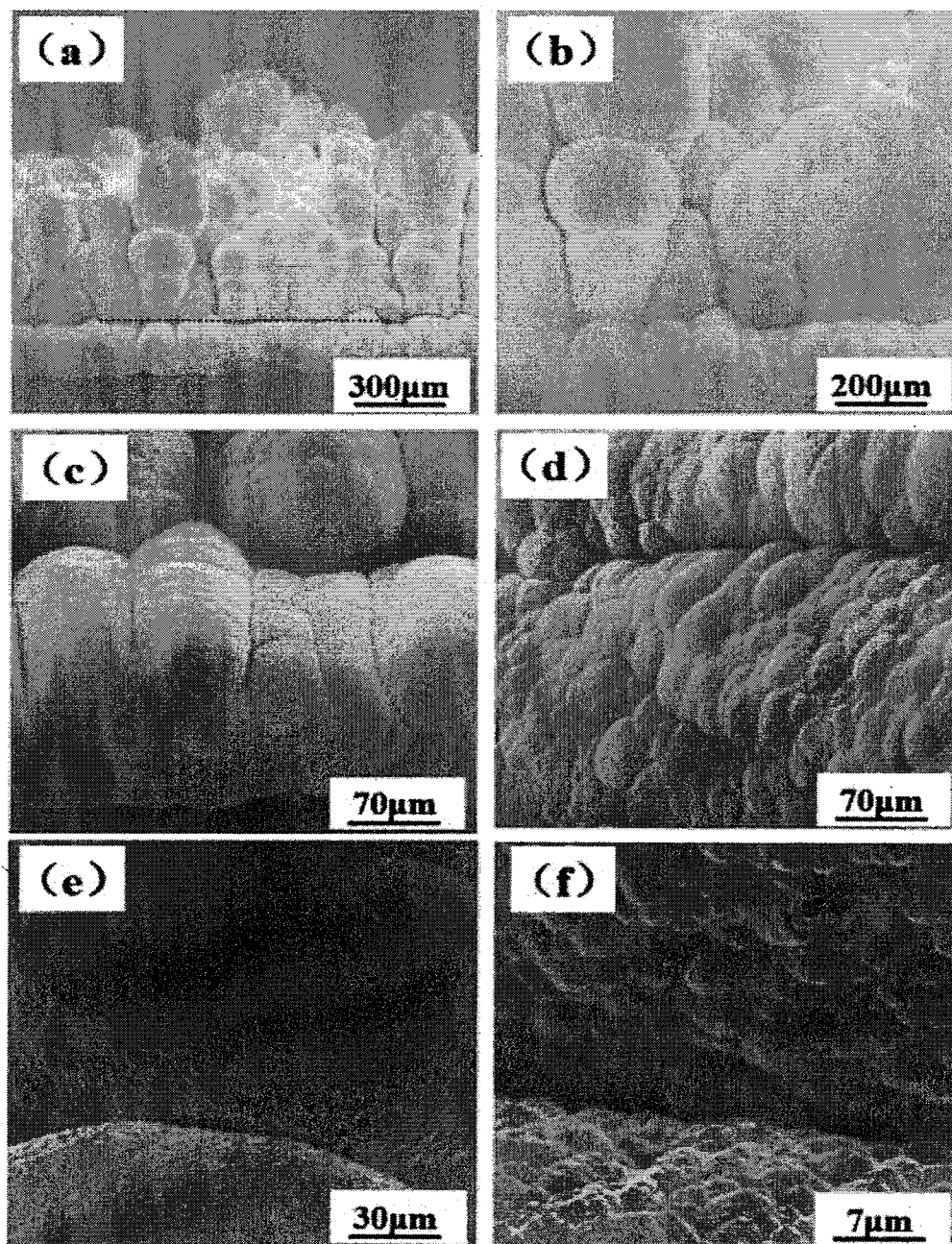


图 4.6 样品一侧面 SEM 形貌: (a) (b) 侧边低放大倍数 SEM 结果; (c) (d) 红线指示“断层”处高放大倍数 SEM 结果; (e) (f) 后期升降样品侧边留下的“断层”形貌

图 4.6 为样品一侧面 SEM 形貌。从图 4.6 (a) 中可以看出样品一侧边有一条明显的分界线，图中以红色虚线标出。分界线为第一次降低衬底留下的痕迹：分界线以下薄膜生长较为均匀，分界线以上，薄膜生长均匀性变差。这主要是由于，第一次升降前金刚石膜表面的生长环境随着薄膜的生长，表面的晶体生长环境虽然发生了变化，但变化相对较缓慢，衬底的第一次升降，由于生长位置出现突然的降低，样品表面的晶体生长环境发生骤变，导致薄膜表面的晶体发育均匀性变差。此外可以看出，样品台的降低，金刚石薄膜表面的生长有面积缩小的趋势。从样品一的侧面 SEM 形貌可以看出，此后的几次升降也留下了一定的痕迹，但由于衬底第一次降低位置之后，晶体发育均匀性已变得很差，部分区域生长较快，部分区域生长较慢，此后升降留下的痕迹已不再如第一次升降留下的痕迹明显。

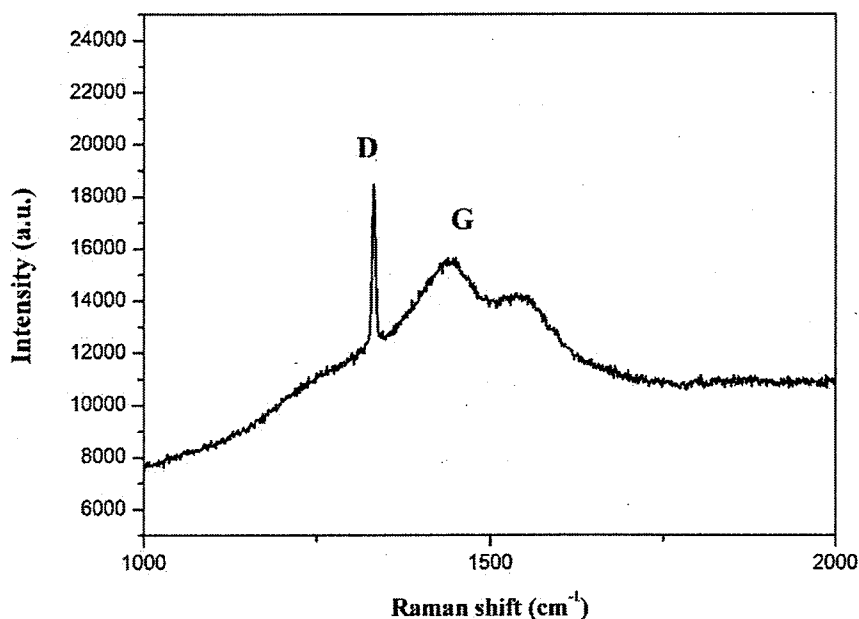


图 4.7 样品一 Raman 光谱检测结果

图 4.7 为样品一表面的拉曼检测结果，从图中可以看出，所制备的金刚石晶体内部存在大量的 sp^2 相，晶体质量相对较差。大幅度的降低衬底沉积位置，不

利于实现金刚石晶体的完整发育和高质量沉积。

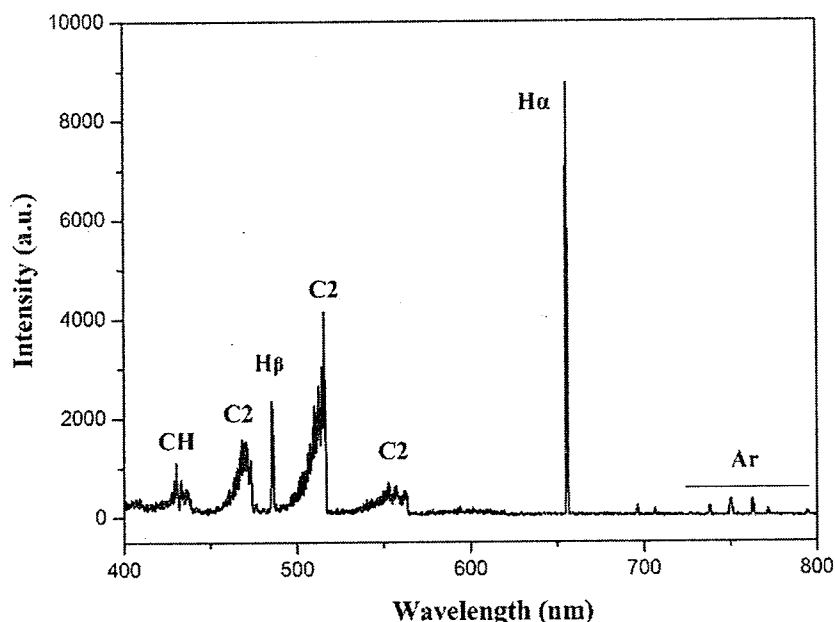


图 4.8 样品二沉积过程中等离子体诊断 OES 结果

样品二沉积过程中的等离子体诊断 OES 结果如图 4.8 所示，等离子体中发光主要基团为 C₂ (516.1 nm、), H_α (656.1 nm), H_β (486.1 nm), CH (431.5 nm)。

图 4.9 所示为样品二沉积结束后样品表面 SEM 形貌图。从图 4.9 (a) 样品二全貌图可以看出，相比于样品一，样品二表面晶体发育完整性得到了很大程度的提高。样品大部分区域为单晶发育，右上角小部分区域为多晶发育。图 4.9 (b) (c) 为典型的台阶形貌。图 4.9 (d) (e) 中，可以看出样品表面在单晶发育的过程中也有部分的缺陷产生，疑似为等离子体发生器在长时间的沉积过程中产生的碳沉积物随等离子体束流沉积到样品表面的残余物导致。图 4.9 (f) 为图 4.9 (a) 中样品右上角多晶区的高倍照片。对比样品一，可以看出衬底根据生长速度每小时降低较小的距离，对于提高金刚石晶体的发育完整性有较大的促进作用。这主要是由于衬底的降低幅度较小，对于结晶界面的晶体生长条件的改变相对较小，根据晶体生长速度每小时降低相应的距离，晶体生长环境的波动性较小，可以在相对较长的时间内维持晶体生长界面的相对稳定，从而提高了晶体发育的完整性。

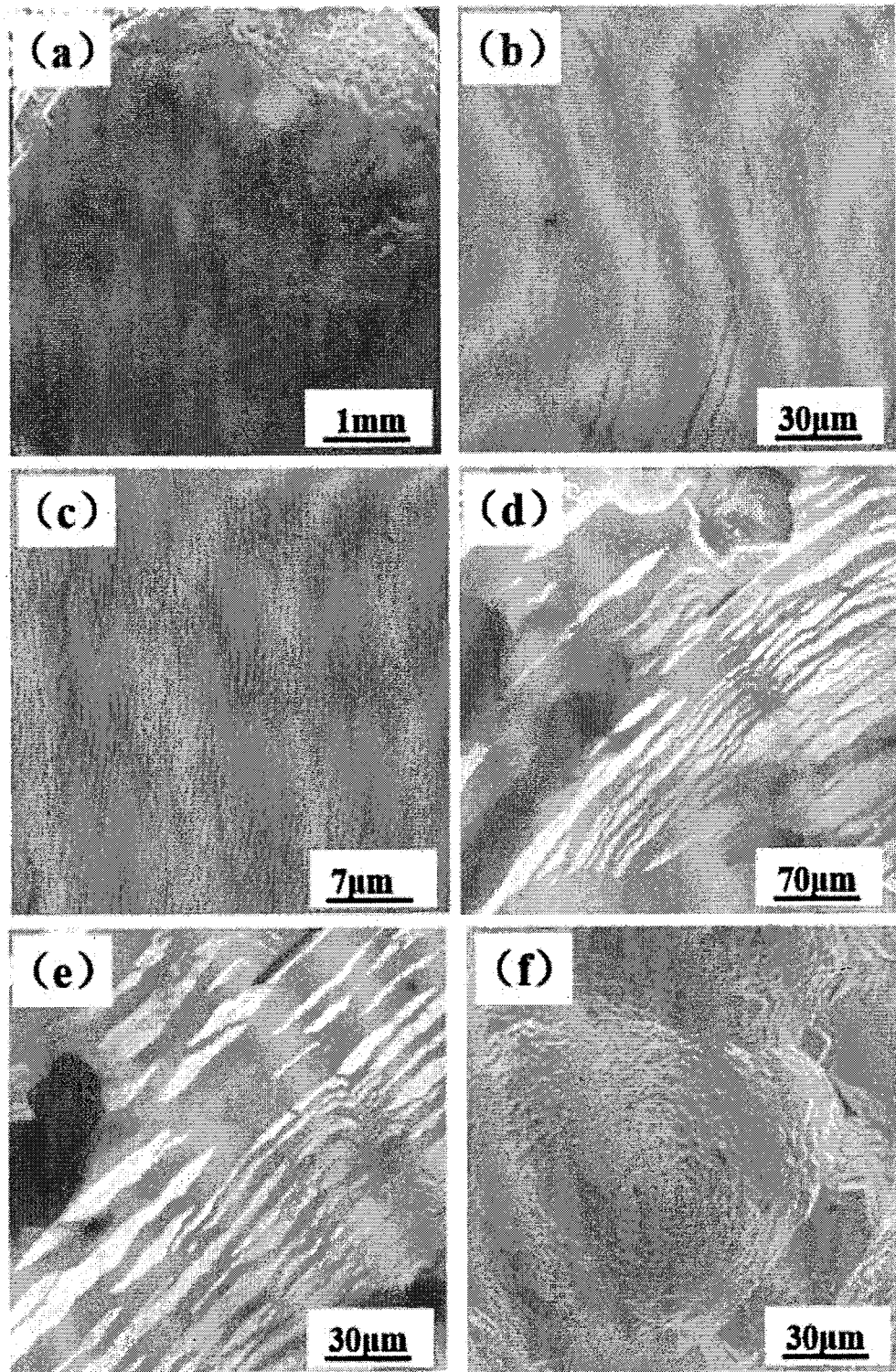


图 4.9 样品二表面 SEM 形貌

图 4.10 为样品二沉积结束后样品侧面 SEM 形貌图。图 4.10 (a) 为样品边角区域的低放大倍数照片，图 4.10 (b) 为样品侧边的低放大倍数照片，从图中

可以看出,在 RFCVD 沉积的过程中,样品二未出现如图 4.6 所示样品一侧边的断层形貌(图 4.10 (b) 中的明暗分界线是由于样品导电性较差,电子在样品表面的富集导致)。这说明在沉积的过程中,晶体发育为连续过程,未发生明显的剧烈变化。图 4.10 (c) (d) 为样品侧面靠近样品表面区域高放大倍数条件下的形貌,可以看出样品表面相对较为光滑平整,晶体发育较为完整,结晶质量相对较高。图 4.10 (e) (f) 为样品侧边抛光后,样品的截面形貌,可以看出在晶体发育过程中,在金刚石晶体内部未观测到明显的晶界,晶体质量相对较好。

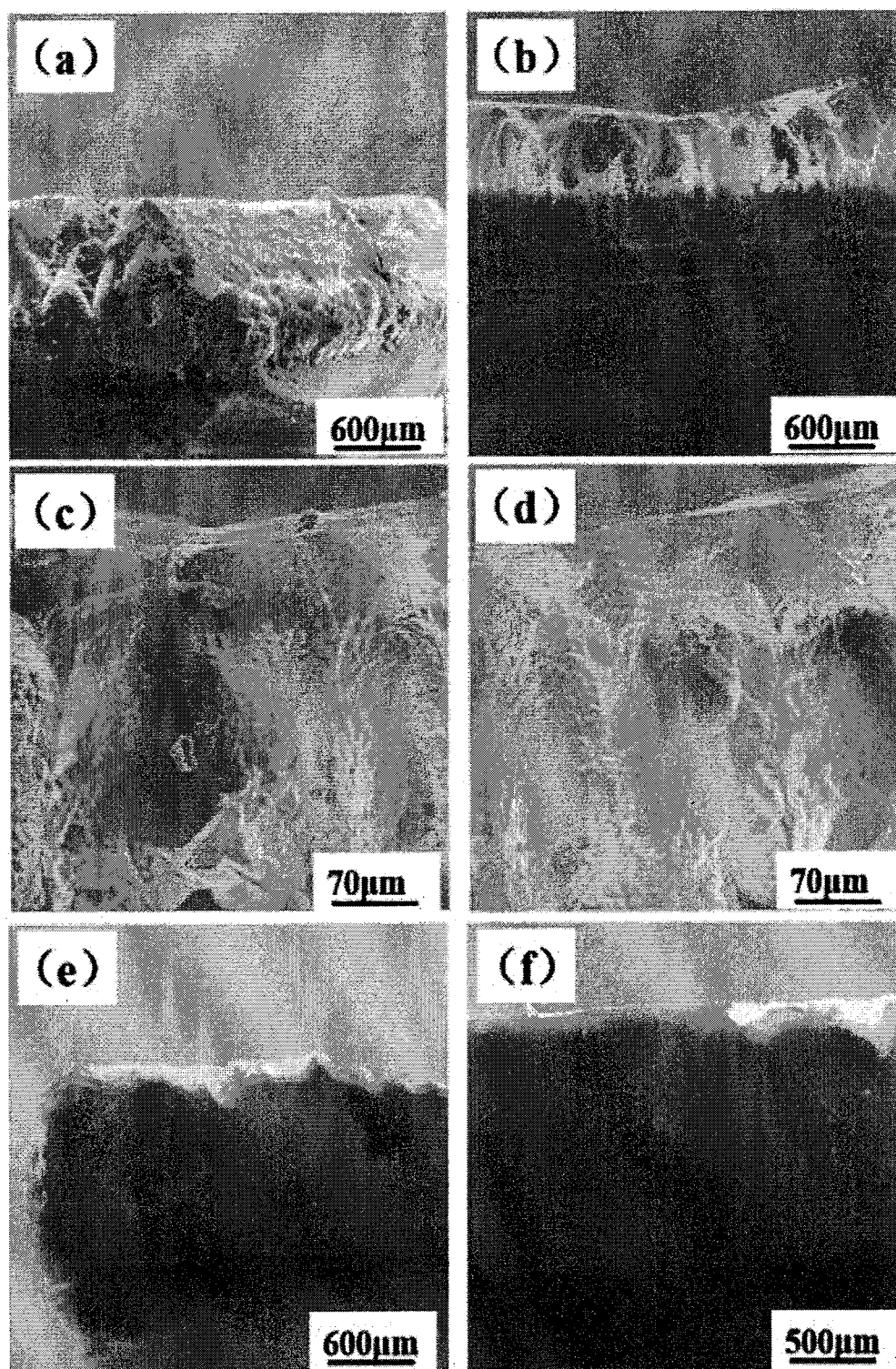


图 4.10 样品二侧面 SEM 形貌: (a) (b) 低放大倍数条件下样品侧边 SEM 形貌; (c) (d) 高放大倍数条件下样品侧边 SEM 形貌; (e) (f) 抛光后样品侧边 SEM 形貌

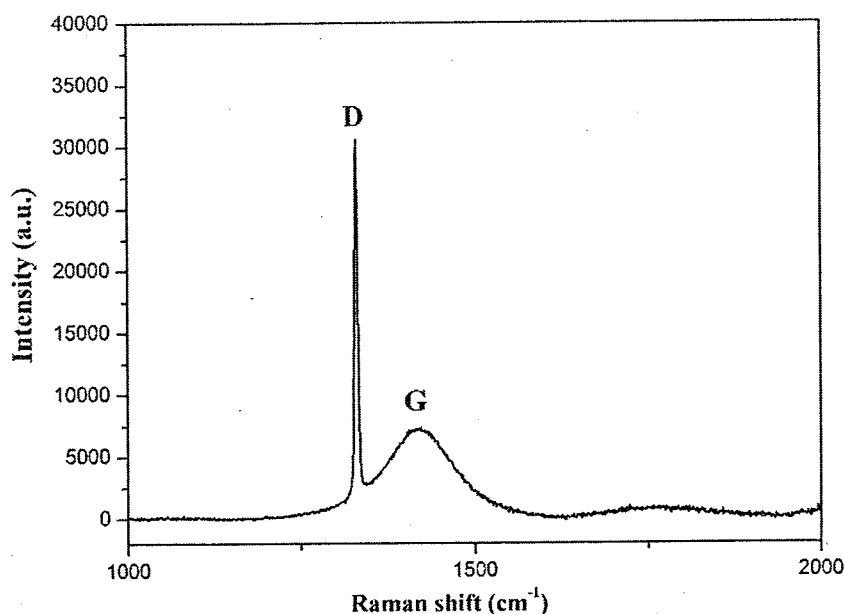


图 4.11 样品二 Raman 光谱检测结果

图 4.11 为样品二表面的拉曼检测结果，从图中可以看出，所制备的金刚石晶体中也存在一定量的 sp^2 相，但相对样品一，Raman 谱中 D 峰更强而 G 峰相对较弱，说明晶体质量得到了一定程度的提升。根据金刚石薄膜的沉积速率，每小时小幅度的降低衬底位置，有利于实现金刚石晶体的完整发育和高质量沉积。

4.4 本章小结

本章中，在实现利用双射频等离子体喷射化学气相沉积制备单晶金刚石的基础上，为解决长时间制备大尺寸单晶金刚石的过程中遇到的晶体发育完整性差晶体质量低的问题，我们根据双射频等离子体喷射化学气相沉积的技术特点，从晶体生长的基本原理出发，提出采用动态法进行单晶金刚石的沉积。通过实验我们发现：

（1）单次的降低衬底的位置 $300\mu m$ ，金刚石薄膜结晶界面的生长环境改变较大，在晶体的生长过程中容易出现“断层”的现象，不利于实现大尺寸单晶金刚石的连续生长。

(2) 根据晶体生长的速度,每隔一小时降低衬底的位置 $15\mu\text{m}$, 金刚石薄膜结晶界面的生长环境改变较小,在晶体的生长过程中不容易出现“断层”的现象,有利于实现大尺寸单晶金刚石的连续生长。后期可以通过减小时间间隔、降低单次衬底降低幅度,甚至实现衬底连续式运动的方式来减小因衬底位置的降低造成结晶界面晶体生长环境的改变来提升金刚石晶体生长质量。

第5章 金属粉末增强机械抛光单晶金刚石

5.1 单晶金刚石抛光特性

作为宝石，金刚石的抛光加工距今已有六百多年的历史。传统的宝石抛光加工方法是在高速旋转的铸铁抛光盘表面涂覆油脂混合的金刚石微粉磨料，让单晶金刚石抛光面与抛光盘表面接触，通过剧烈摩擦来完成抛光。目前，常用的铸铁抛光盘直径可达到30cm，转速可高于2500rpm，由此金刚石与抛光盘间的相对运动速率可达到约50m/h。作为磨料的金刚石微粉粒径区间在 $0.5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 范围内，所施加的压力通常高于10N。一般的，金刚石与抛光盘间的相对运动速率越快，所施加的压力越大，抛光速率也就越快，如图5.1所示。

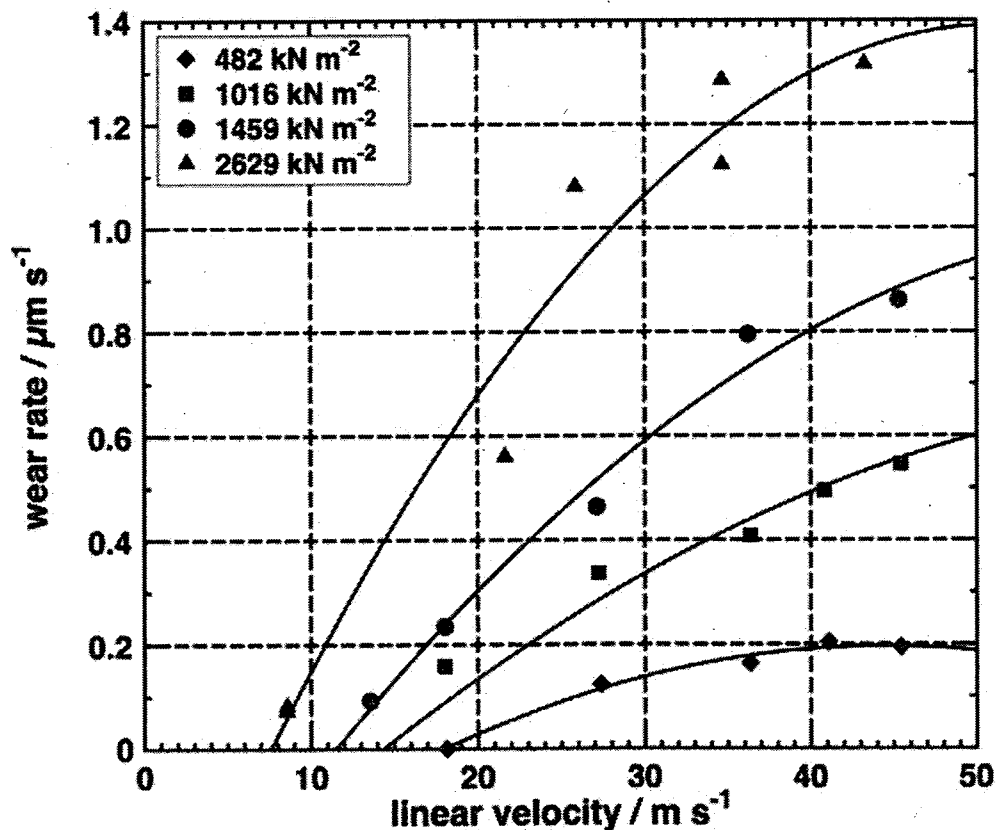


图 5.1 金刚石抛光速率与所施加压力、相对线速度的关系^[118]

对于单晶金刚石的抛光，难点在于在同一晶面上，沿不同的晶向进行抛

光，所展现出来的各向异性的特征。在同一晶面抛光，抛光速率较快的晶向被称作“软方向”，抛光速率较慢的晶向被称作“硬方向”。图 5.2 中展示了金刚石晶体中，典型晶面（100）、（110）、（111）上的软方向及金刚石沿软方向、硬方向抛光后抛光表面的表面形貌对比。图 5.2a 中，c 代表 Cubic（100）晶面，d 代表 Dodecahedral（110）晶面，o 代表 Octahedral（111）晶面。

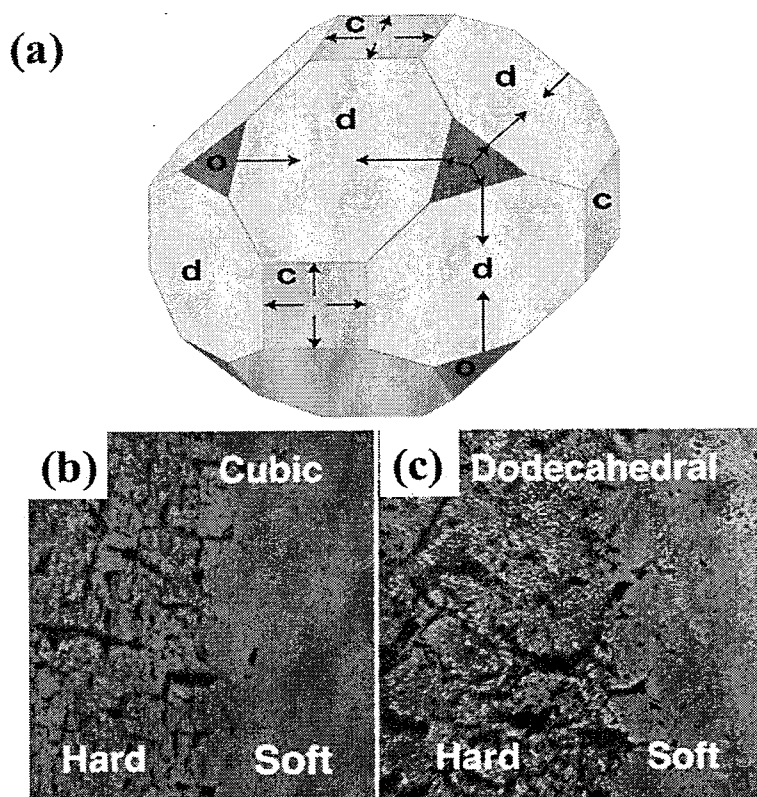


图 5.2 (a) 金刚石晶体不同晶面的软方向示意图；(b) (100) 晶面沿软方向及硬方向抛光后表面形貌对比；(c) (110) 晶面沿软方向及硬方向抛光后表面形貌对比^[64]。

针对这一现象，早在 1920 年，英国 M.Tolkowsky 首次提出微解理模型来解释不同的抛光方向抛光速率不同^[119]；1994 年荷兰 Couto 等人通过扫描隧道显微镜对抛光面进行表征，研究了金刚石机械研磨在“软方向”上的去除机理^[120]；2003 年英国 J.E.Field 等人通过高分辨电子显微镜及电子能量损失谱对金刚石抛光产生的碎屑进行分析，发现沿金刚石硬抛光方向抛光产生的碎屑的主要成分是非晶碳及纳米尺度的金刚石颗粒，沿软方向抛光产生的碎屑的主要成

分是 sp^2 键合的非晶碳纳米团簇^[121]；2010 年德国弗劳恩霍夫材料力学研究所的 Pastewka 等人通过分子动力学模拟两个金刚石对磨，结果表明对磨的两个金刚石表面，尤其是软方向的对磨面，存在 sp^3 向 sp^2 有序向无序的转变^[122]；2016 年哈尔滨工业大学宗文俊应用分子动力学模拟，从原子尺度上分析了金刚石抛光各向异性的原因，研究发现机械作用诱导产生金刚石接触面的晶格畸变，完整的立方晶体转变为 sp^0 , sp^1 , sp^2 和 sp^3 杂化的非晶相，主要成分是 sp^2 和 sp^3 ，两者的比例决定了抛光的速率^[123]。

5.2 金属粉末增强机械抛光单晶金刚石可行性分析

机械抛光单晶金刚石，材料的去除机理相对较为复杂。一方面是利用游离的金刚石微粉与待抛光单晶金刚石表面发生剧烈摩擦，导致单晶金刚石表层在应力的作用下产生变形直至 C-C 键断裂，使得较凸起的部位容易形成碎屑脱落。这里利用物理的微切削作用实现材料去除的观点，在早期得到广泛的认同。

英国 J.E.Field 等人通过高分辨电子显微镜及电子能量损失谱对金刚石抛光产生的碎屑进行分析，发现沿金刚石硬抛光方向抛光产生的碎屑的主要成分是非晶碳及纳米尺度的金刚石颗粒，沿软方向抛光产生的碎屑的主要成分是 sp^2 键合的非晶碳纳米团簇。这说明无论沿软方向抛光还是沿硬方向抛光，在抛光的过程中都存在着金刚石相向非金刚石相的转变^[121]。

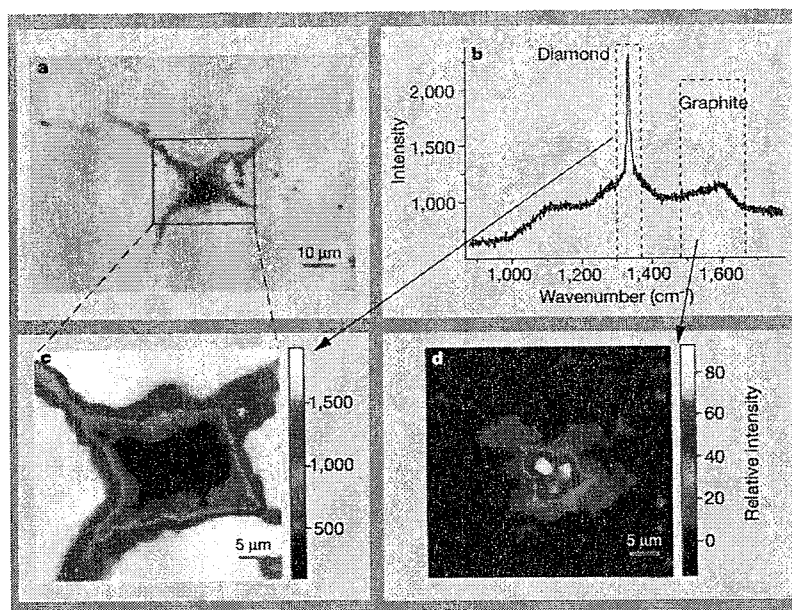
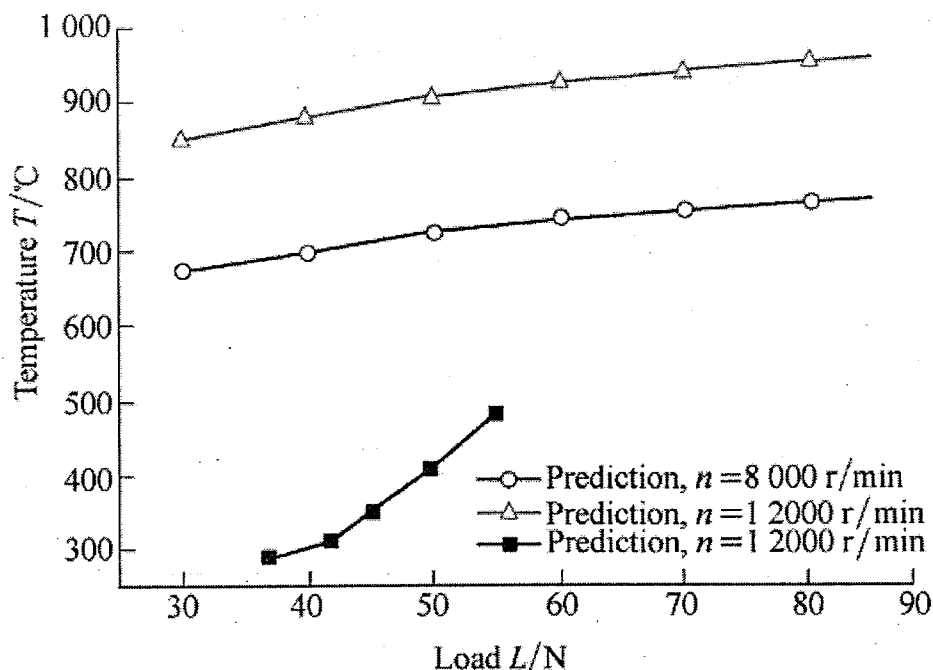


图 5.3 显微拉曼光谱分析应力作用下金刚石向石墨的转变^[124]

1999 年 Gogotsi 等人在压痕实验中,发现由于机械压力的作用,发生金刚石向石墨的转变^[124]。在单晶金刚石的机械抛光过程中,金刚石相向非金刚石相的转变除应力原因导致外,剧烈摩擦产生的高温也能促进相变的发生。在气体环境下石墨处于热力学的稳态而金刚石处于热力学的亚稳态,金刚石和石墨的生成焓差异不大,仅为 2.9KJ/mol,给以相位转化所需的能量,金刚石很容易转化为石墨,铁、钴、镍可以降低金刚石向石墨转化所需的能量,在 750℃ 的温度条件下,金刚石与这些材料接触时就会转化成石墨或无定形碳^[125]。而 YUAN 等人通过建立动态接触模型预测了金刚石在抛光过程中温度接触面温度可达到 700-1000℃^[52],高温同样可以促进金刚石相向石墨相的转变,从而提高抛光速率。

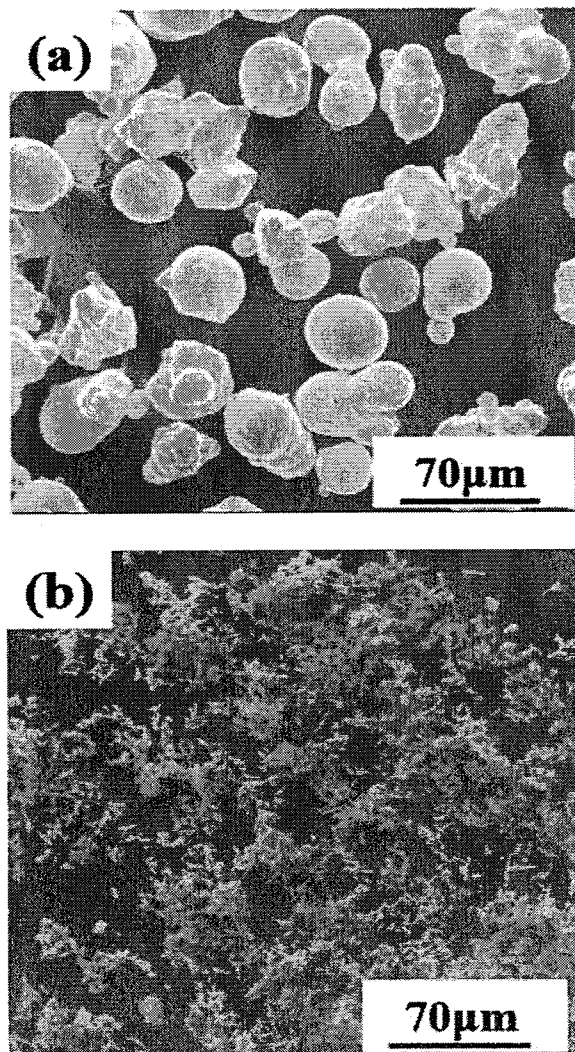
图 5.4 不同的转速条件下抛光时因摩擦产生的温度与施加压力的关系^[52]

机械抛光金刚石的过程中，除去物理的微切削和金刚石相向石墨相的转化，在剧烈摩擦产生的高温条件下，金刚石中的碳原子会向溶碳性能较好的抛光盘材料中扩散，溶碳能力越强的金属材料，越能加速抛光的速率。结合以上几点因素，沿单晶金刚石的软方向进行抛光，在金刚石微粉与抛光盘的共同作用下，通常能获得较快的抛光速率。与此同时，仍存在一定的限制因素。首先，在抛光过程中，金刚石微粉与单晶金刚石的剧烈摩擦，容易在金刚石表面留下沟槽状划痕及二次损伤层，造成抛光的单晶金刚石表面粗糙度相对较高；其次，抛光盘使用较长时间后，抛光盘表面碳原子将达到饱和状态，影响抛光过程中碳原子的热扩散，这在一定程度上会降低抛光速率。

Akihisa 等人采用镍材料抛光盘曾获得比铸铁材料做抛光盘更快的抛光速率^[126]。出于经济方面的考虑，抛光盘通常选用铸铁材料。由于镍、钴等金属对金刚石发生相变转化可以起到催化剂的作用，同时还具有良好的溶碳能力。基于以上方面的原因，我们提出在传统的机械抛光的方法上，采用镍粉、钴粉与金刚石微粉混合作为抛光介质，取代以往的直接以金刚石微粉作为抛光介质的方法。以期获得一种经济、高效、高质量的抛光单晶金刚石的方法。

5.3 金属粉末增强抛光单晶金刚石

抛光实验样品选用高温高压法人工合成IIa型(100)晶面金刚石,抛光前进行酒精超声除油,未抛光的金刚石表面粗糙度约为60nm;抛光用研磨膏选用W0.5型号,抛光膏中金刚石微粒粒径为0.5 μm ;选用Besdia公司生产的粒径为0.5 μm 的金刚石微粉,镍粉、钴粉分别与金刚石微粉以质量比4:1的比例混合。抛光盘转速2880r/min。样品1#用W0.5抛光膏作为磨料;样品2#用0.5 μm 粒径金刚石微粉作为磨料;样品3#用镍粉与0.5 μm 粒径金刚石微粉复合粉末作为磨料,镍粉与金刚石微粉质量比为4:1;样品4#用325目钴粉与0.5 μm 粒径金刚石微粉复合粉末作为磨料,钴粉与金刚石微粉质量比为4:1。



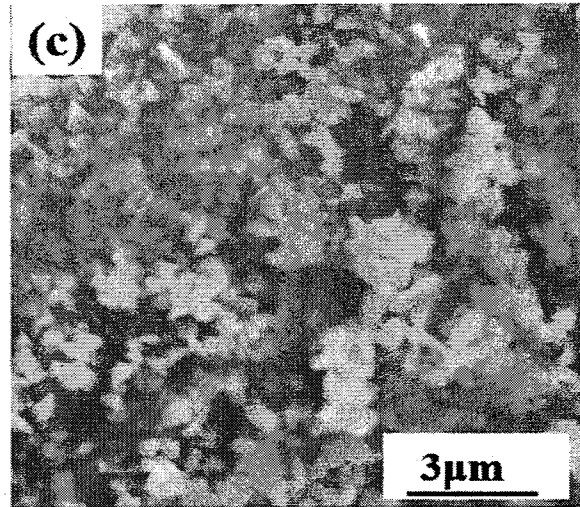


图 5.5 所用抛光介质扫描电镜形貌照片:(a)金属镍粉; (b)金属钴粉; (c)金刚石微粉。

5.3.1 金刚石研磨膏抛光单晶金刚石

抛光前为减少测量误差, 去除金刚石表面金属杂质及石墨相杂质残留, 对籽晶进行酸煮处理。酸煮用浓硫酸、浓硝酸的混合溶液进行, 硫酸硝酸体积比为 5: 1, 在 300℃ 的温度下, 处理 15min~30min。酸煮完成后, 自然降温至室温, 取出待抛光单晶金刚石样品, 依次用去离子水、丙酮、无水乙醇、去离子水超声处理, 彻底去除单晶金刚石表面非金刚石杂质。清洗完成后吹干备用。处理后的籽晶通过原子力显微镜对表面形貌进行表征, 并测试表面粗糙度。

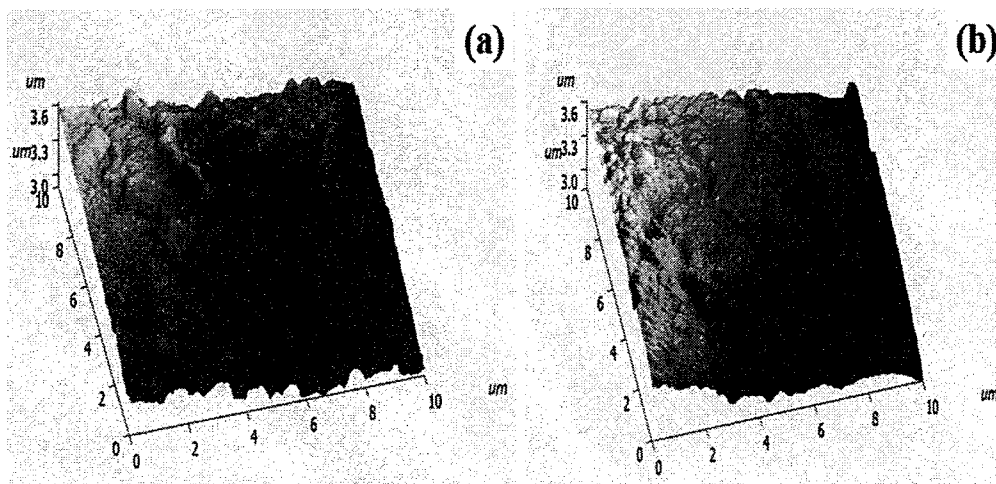


图 5.6 HPHT 单晶金刚石抛光前样品表面原子力显微镜三维形貌。

如图 5.6 所示为 HPHT 单晶金刚石抛光前样品表面任意选取两 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 区域进行原子力显微镜三维形貌表征。可以看出 HPHT 单晶金刚石表面平整度较差，样品表面粗糙不平，存在非均匀分布的微丘状形貌，测得区域 (a) (b) 单晶金刚石样品表面粗糙度分别为 35.044nm 和 34.579nm 。

采用金刚石研磨膏作为抛光介质，进行单晶金刚石的抛光处理。样品沿 HPHT 单晶金刚石 (100) 晶面的 $\langle 100 \rangle$ 晶向抛光 10min 。抛光后进行超声处理，去除样品表面在抛光过程中产生的残留杂质，依次用丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声处理，超声处理完成后吹干并进行后续分析表征。在扫描电镜下进行表征，如图 5.7 所示，用金刚石研磨膏作为单晶金刚石抛光介质，样品抛光完成并经过超声处理后，表面仍残留有杂质。可能是由于抛光膏中的有机物质在抛光过程中，在高温的作用下固结碳化，残留于样品表面。为消除杂质的影响，HPHT 单晶金刚石以研磨膏做抛光介质完成抛光后进行酸洗处理后，再继续进行分析表征。

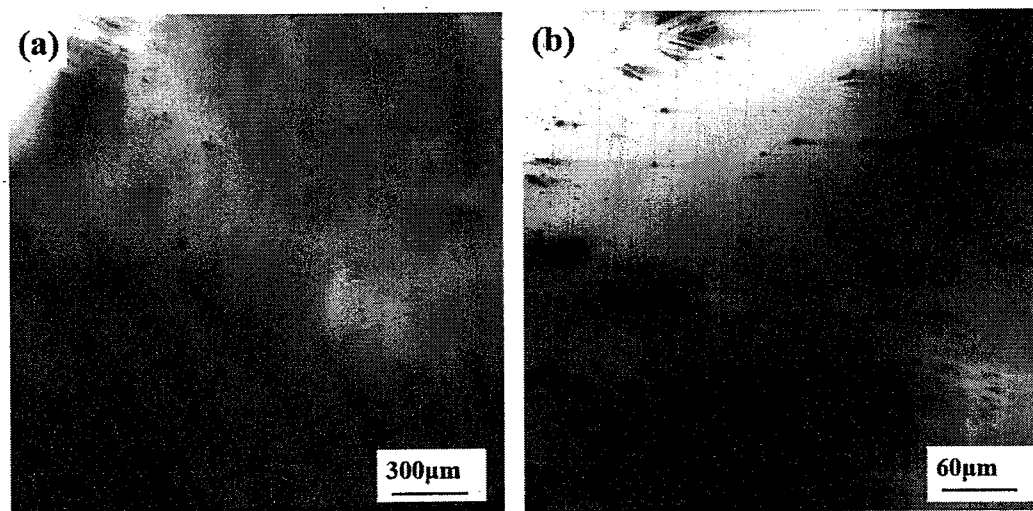


图 5.7 单晶金刚石以研磨膏做抛光介质完成抛光并超声处理后表面扫描电镜形貌

完成抛光和酸煮处理后的单晶金刚石样品，通过 O6223-01 型螺旋测微计计量抛光速率，抛光 10min ，样品减薄 $80\mu\text{m}$ 抛光速度达到 $480\mu\text{m/h}$ 。如图 5.8 所示为样品完成抛光和酸煮处理后的表面 SEM 形貌。图 5.8 (a) 为较低放大倍数条件下样品表面形貌，从图中可以看出较为明显的划痕，且划痕较为均匀，分

布于样品表面。图 5.8 (b) 为相对较高放大倍数条件下样品表面形貌，可以看出划痕深度较浅，且存在划痕中断的现象，这与研磨膏中的金刚石微粉与单晶金刚石抛光表面发生剧烈摩擦的原因相关，金刚石微粉在抛光的过程中也有一定的几率发生碎裂。

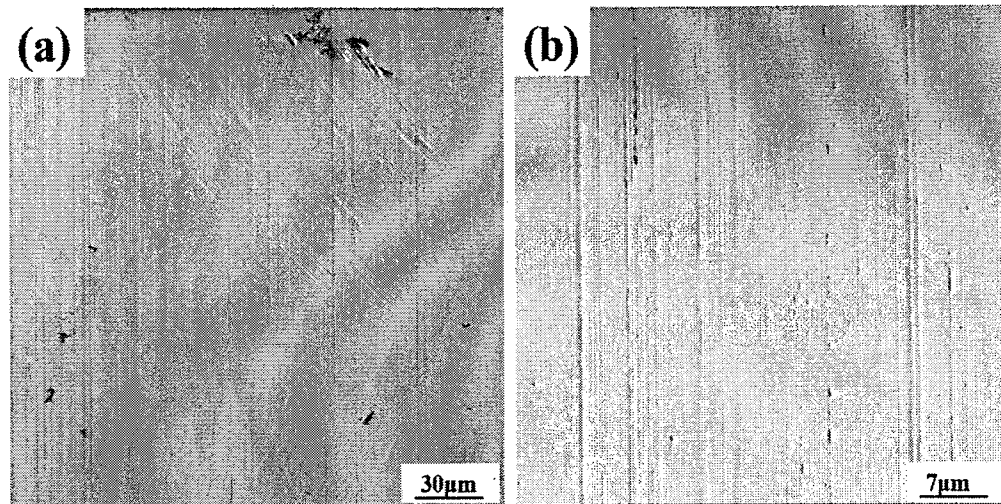


图 5.8 单晶金刚石以研磨膏做抛光介质完成抛光并酸煮处理后表面扫描电镜形貌

图 5.9 为成抛光并酸煮处理后表面 AFM 三维形貌，图 (a) (b) 中，所示区域的粗糙度 R_a 测得分别为 2.153nm 和 1.836nm。表面划痕在 AFM 测试中，表现的更为明显。划痕沿抛光方向规则排列，分布较为均匀，这可能是由于 0.5μm 粒径的金刚石微粉在研磨膏中分布较为均匀，在抛光的过程中未发生团聚现象。经过 10min 的机械抛光，单晶金刚石样品表面粗糙度得到了大幅度的降低。

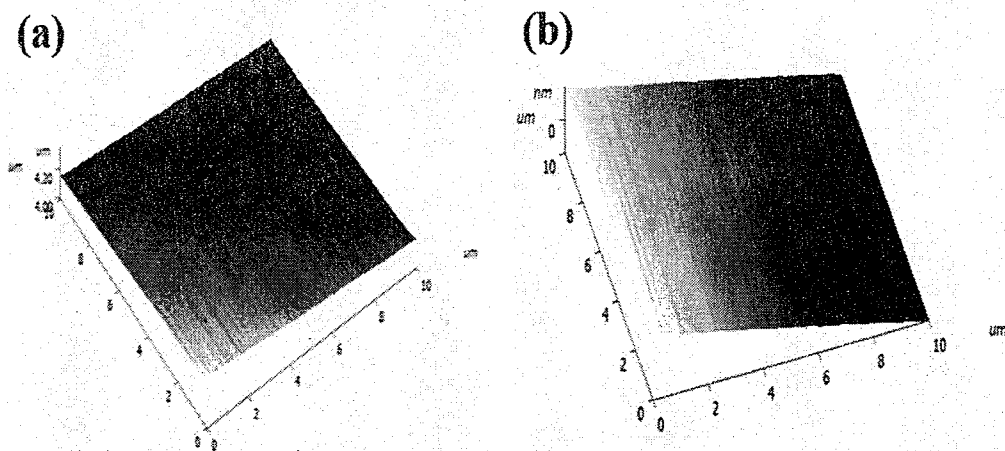


图 5.9 单晶金刚石以研磨膏做抛光介质完成抛光并酸煮处理后表面 AFM 三维形貌

图 5.10 及表 3.1 为以研磨膏做抛光介质完成抛光并酸煮处理后样品表面能谱分析结果，样品表面除 C、O 等元素外，还含有少量 Fe、Al、Si 元素，这主要来源于抛光过程中金刚石与抛光盘剧烈摩擦产生高温引起的元素扩散。O 元素主要来源于抛光过程中金刚石与抛光盘剧烈摩擦产生高温引起的金刚石与氧气发生的氧化反应。

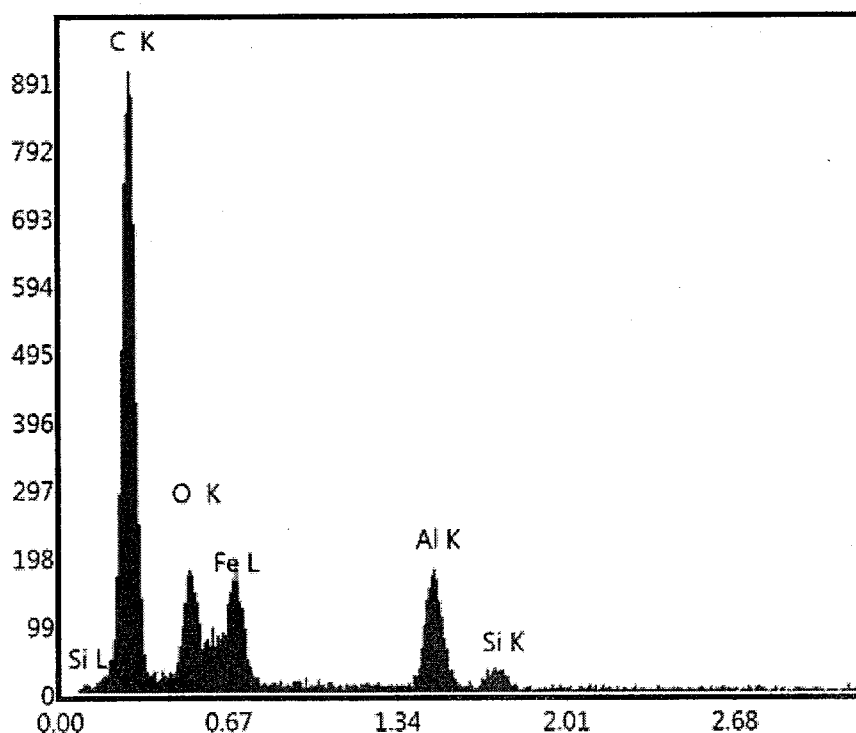


图 5.10 单晶金刚石以研磨膏做抛光介质完成抛光并酸煮处理后表面能谱分析

表 5.1 样品表面元素含量分析

Element	C	O	Fe	Al	Si	Ni	Co
Percentage	79.4	12.6	7.1	0.7	0.2	0	0

5.3.2 金刚石微粉做抛光介质抛光单晶金刚石

同 5.3.1 一样，待抛光样品抛光前进行酸煮及超声处理。处理后的样品通过原子力显微镜进行形貌表征及粗糙度检测。如图 5.11 所示，为单晶金刚石抛光前样品表面原子力显微镜三维形貌，区域 (a) (b) 处表面粗糙度 R_a 分别为 38.264nm、36.157nm。

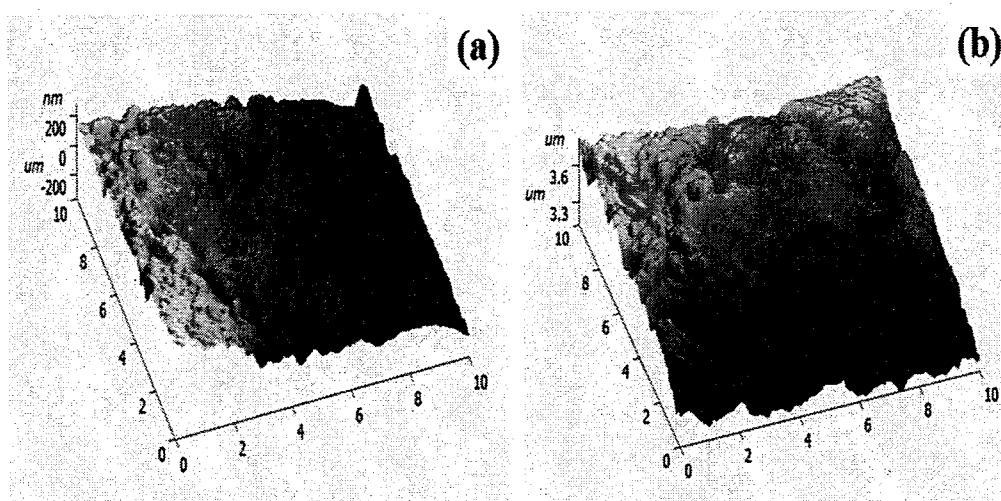


图 5.11 HPHT 单晶金刚石抛光前样品表面原子力显微镜三维形貌

样品抛光选用 $0.5\mu\text{m}$ 粒径的金刚石微粉作为抛光磨料，抛光时均匀涂覆于抛光盘表面。沿 HPHT 单晶金刚石 (100) 晶面的 $\langle 100 \rangle$ 晶向抛光 10min。抛光后进行超声处理，去除样品表面在抛光过程中产生的残留杂质，依次用丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声处理，超声处理完成后吹干并进行后续分析表征。

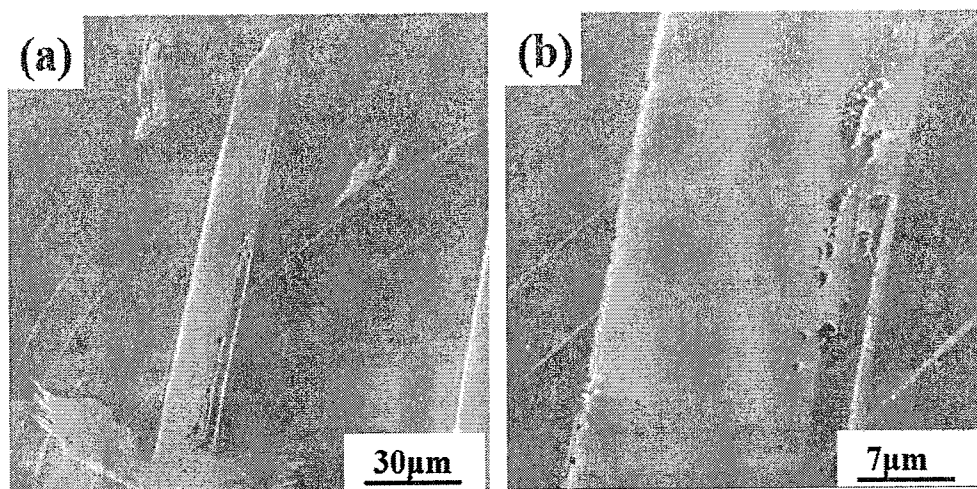


图 5.12 单晶金刚石以金刚石微粉做抛光介质完成抛光后表面扫描电镜形貌

完成抛光和酸煮处理后的单晶金刚石样品，通过 O6223-01 型螺旋测微计计量抛光速率，抛光 10min，样品减薄 $150\mu\text{m}$ 抛光速度达到 $900\mu\text{m/h}$ ，相对于金刚石研磨膏做抛光介质，抛光速率有了较大幅度的提升。图 5.12 为样品抛光 10min 后表面 SEM 形貌照片，从图中可以看出样品表面存在较为明显的划痕。与研磨膏做抛光介质相比，划痕宽度较大，且分布不均匀。这可能是由于在抛光过程中，游离于抛光盘与抛光单晶金刚石界面的金刚石微粉由于粒径较小，表面能较高而发生团聚现象，团聚的金刚石微粉与单晶金刚石发生机械作用，产生较宽的划痕。

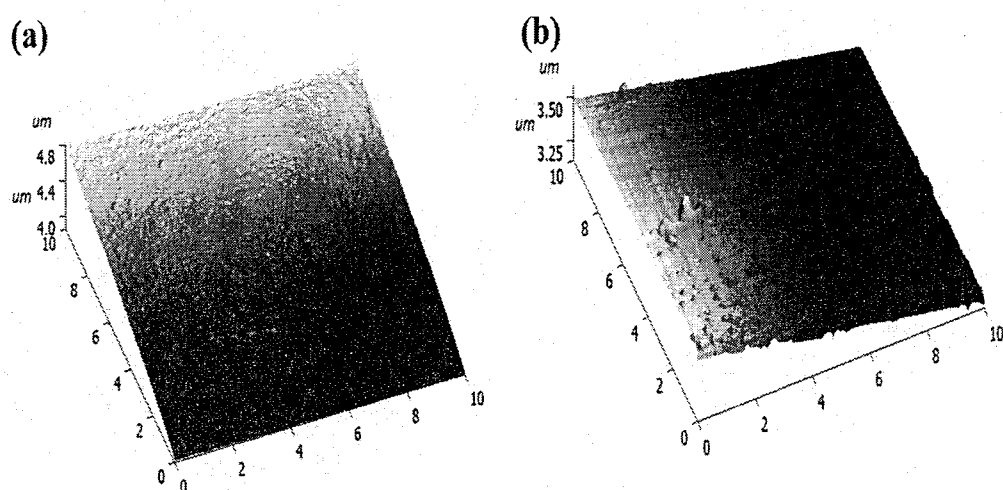


图 5.13 单晶金刚石以金刚石微粉做抛光介质完成抛光后表面 AFM 三维形貌

图 5.13 为单晶金刚石以金刚石微粉做抛光介质完成抛光后表面 AFM 三维形貌, 图 (a) (b) 中, 所示区域的粗糙度 Ra 测得分别为 4.916nm 和 3.806nm。对比图 (a) (b), 可以发现图 (a) 中样品表面较为粗糙, 微型凸起密集, 没有明显的划痕状表面结构, 图 (b) 中出现明显的划痕, 且划痕沿抛光方向规则排列, 分布较为均匀, 同时在划痕中存在凸起的结构。两种不同的抛光形貌, 说明在抛光的过程中金刚石微粉分布不均匀, 产生不同的抛光效果。同以金刚石研磨膏做抛光介质相比, 以金刚石微粉做抛光介质, 单晶金刚石抛光速率获得了较大的提升, 达到 900 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。这主要是由于以金刚石微粉直接作为抛光磨料, 金刚石微粉的用量较多, 金刚石微粉与单晶金刚石抛光面产生更剧烈的机械作用, 由此材料去除速率也就更快。在实现抛光速率大幅度提升的同时, 相对以金刚石研磨膏做抛光介质, 单晶金刚石抛光后表面粗糙度较高, 这可能是由金刚石微粉在抛光过程中发生团聚现象导致。

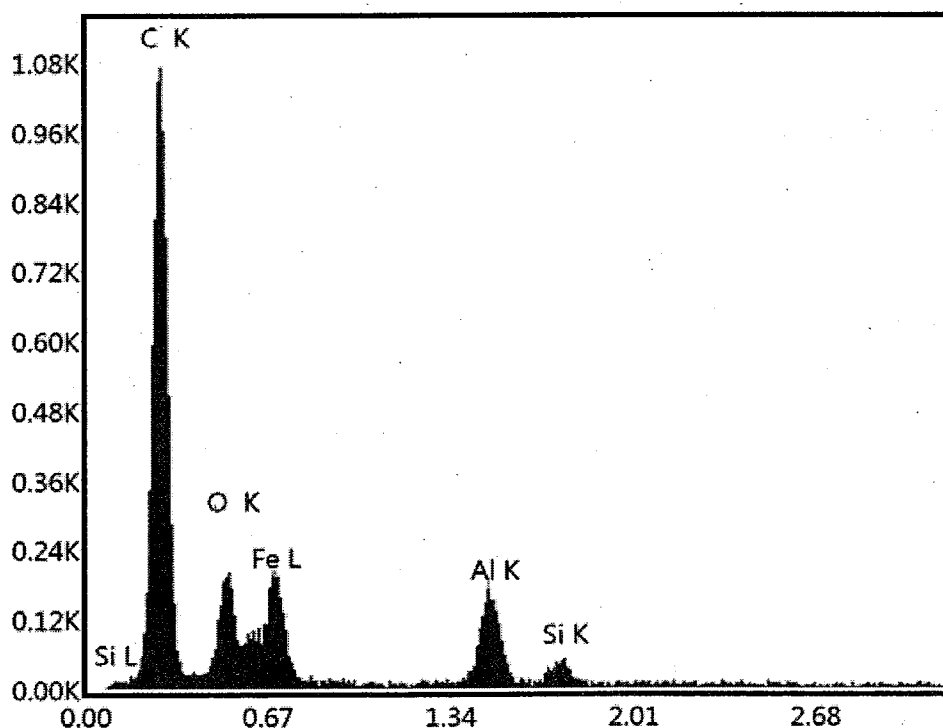


图 5.14 单晶金刚石以金刚石微粉做抛光介质完成抛光后表面能谱分析

表 5.2 样品表面元素含量分析

Element	C	O	Fe	Al	Si	Ni	Co
Percentage	71.9	16.5	9.9	1.3	0.4	0	0

图 5.14 及表 5.2 为以金刚石微粉做抛光介质完成抛光后样品表面能谱分析结果, 同以研磨膏做抛光介质一样, 样品表面除 C、O 等元素外, 还含有少量 Fe、Al、Si 元素。对比表 5.1 及表 5.2 可以发现, 同以研磨膏做抛光介质对比, 以金刚石微粉做抛光介质时, 抛光后单晶金刚石表面 C 元素含量出现下降, O、Fe、Al、Si 等元素含量都出现不同程度的提高。这主要是由于以金刚石微粉做抛光介质时, 抛光界面发生较为剧烈的机械摩擦, 在获得更高的材料去除速率的同时, 产生的温度更高, 发生的元素扩散和氧化反应更为剧烈, 从而导致元素含量的变化。

5.3.3 镍粉与金刚石微粉混合做抛光介质抛光单晶金刚石

同 5.3.1 一样, 待抛光样品抛光前进行酸煮及超声处理。处理后的样品通过原子力显微镜进行形貌表征及粗糙度检测。如图 5.15 所示, 为单晶金刚石抛光前样品表面原子力显微镜三维形貌, 区域 (a) (b) 处表面粗糙度 Ra 分别为 34.860nm、33.313nm。

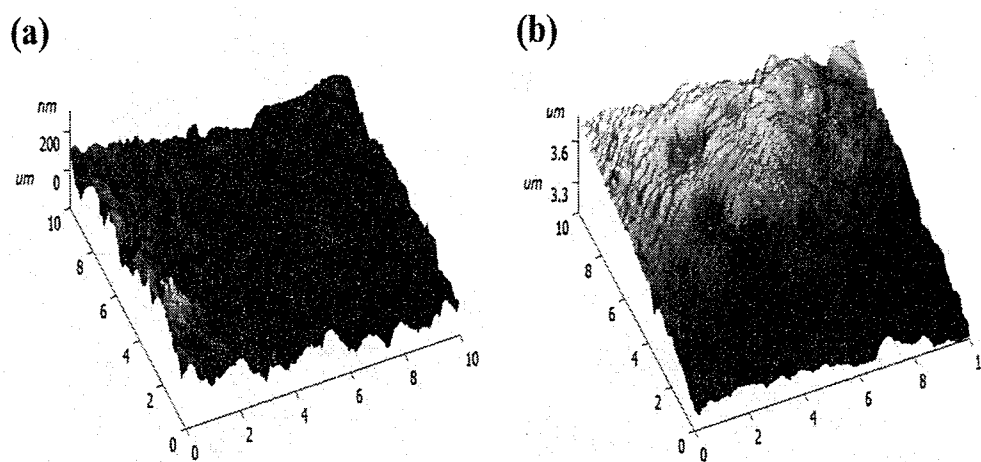


图 5.15 HPHT 单晶金刚石抛光前样品表面原子力显微镜三维形貌

样品抛光选用 0.5 μm 粒径的金刚石微粉与镍粉以 1: 4 的质量比混合作为抛

光磨料，抛光时均匀涂覆于抛光盘表面。沿 HPHT 单晶金刚石（100）晶面的 $\langle 100 \rangle$ 晶向抛光 10min。抛光后进行超声处理，去除样品表面在抛光过程中产生的残留杂质，依次用丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声处理，超声处理完成后吹干并进行后续分析表征。

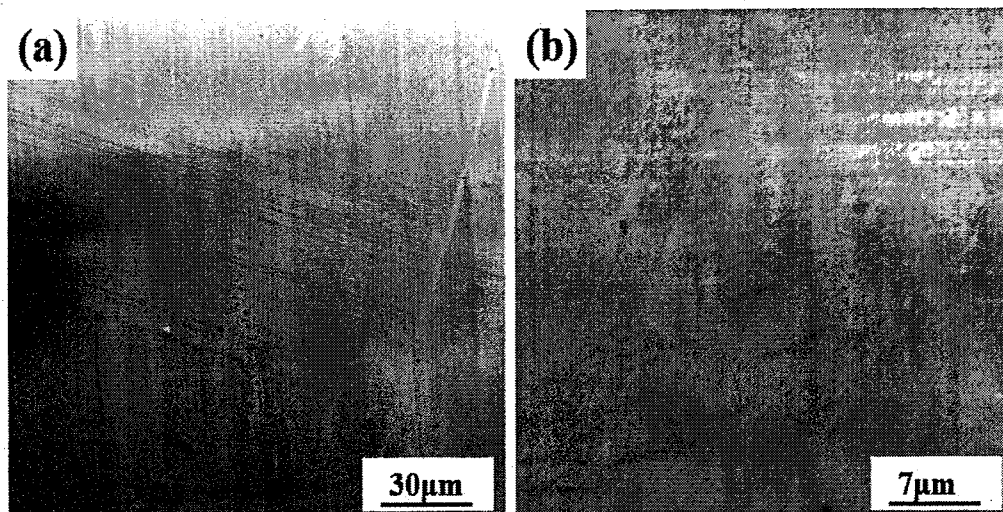


图 5.16 金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后样品表面扫描电镜形貌

完成抛光和酸煮处理后的单晶金刚石样品，通过 O6223-01 型螺旋测微计计量抛光速率，抛光 10min，样品减薄 $125\mu\text{m}$ 抛光速度达到 $750\mu\text{m/h}$ ，一方面，相对于金刚石研磨膏做抛光介质，抛光速率有了较大幅度的提升，说明镍作为具有催化活性的金属，可以降低金刚石向石墨转化的温度，同时镍作为溶碳金属，可以吸收抛光过程中产生的游离碳原子，镍粉的引入在一定程度上提高了抛光的速率。另一方面，与金刚石做抛光介质对比，抛光速率又相对有所降低。镍粉与金刚石粉的混合粉末作为抛光介质，与直接用金刚石微粉作为抛光介质对比，在使用相同质量的抛光磨料的条件下，金刚石微粉用量减少约五分之四，更少的金刚石微粉意味着抛光过程中发生的机械摩擦效应的减少，材料的去除速率理应大幅度降低，而以镍粉与金刚石微粉的混合粉末作为抛光介质，抛光速率仅降低 16.7%，这从另一个方面表现出镍粉对单晶金刚石抛光效率的提升。图 5.16 为样品抛光 10min 后表面 SEM 形貌照片，从图中可以看出样品表面存在较为明显的划痕。划痕规律分布且较为密集，划痕深度较浅。这可能是由于在抛光过程中，金刚石微粉在金属镍粉中分散较为均匀，减少了金

刚石微粉的凝聚，达到更好的抛光效果。

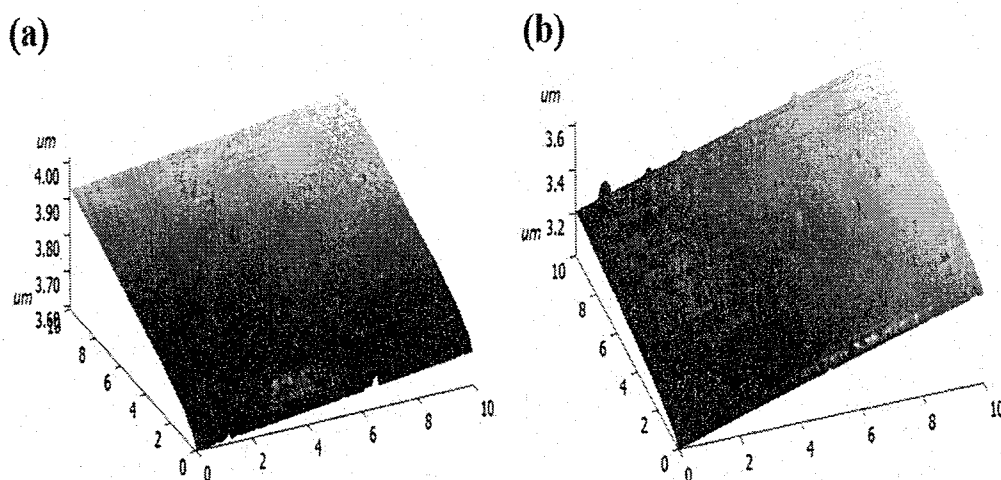


图 5.17 金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后表面 AFM 三维形貌

图 5.17 为单晶金刚石以金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后表面 AFM 三维形貌，样品表面存在规律的划痕，划痕深度较浅。图 (a)

(b) 中，所示区域的粗糙度 R_a 测得分别为 2.728nm 和 2.891nm。与图 3.13 做对比，可以发现同以金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后，在保证较高的抛光速率的前提下表面粗糙度有了较为明显的降低。与图 5.9 做对比，抛光速率大幅度提升的同时，表面粗糙度出现一定程度的升高，这可能是由于金刚石微粉在镍粉中分散性较在研磨膏中分散性差的原因。

图 5.18 及表 5.3 为以金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后样品表面能谱分析结果，同以研磨膏做抛光介质一样，样品表面除 C、O 等元素外，还含有少量 Fe、Al、Si 元素。同时镍粉的引入，并未在金刚石表面产生残留，或者残留量较少，低于能谱仪设备的检出限。表 5.3 与表 5.2、表 5.1 对比可以发现，同以金刚石微粉及研磨膏做抛光介质对比，以金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质时，抛光后单晶金刚石表面 C 元素含量最高，O、Fe、Al、Si 等元素含量都出现不同程度的降低。这主要是由于以金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质时，镍粉的引入，作为催化剂和溶碳金属，加速了金刚石相向石墨相的转化，在降低金刚石微粉用量的情况下，减少机械摩擦导致的剧烈升温、氧化，同时一定程度上减少了抛光盘中的 Fe、Al、Si 等元素向单晶

金刚石晶体中的扩散，这对于获得高质量的单晶金刚石抛光面具有积极的意义。同时，用镍粉替代部分金刚石微粉，可以降低金刚石微粉的用量，在保证抛光效率及抛光效果的前提下大幅度降低成本。最后，镍粉作为溶碳金属，可以吸收部分抛光过程中产生的碳原子，减少碳原子向抛光盘中的扩散，延长抛光盘的使用寿命。

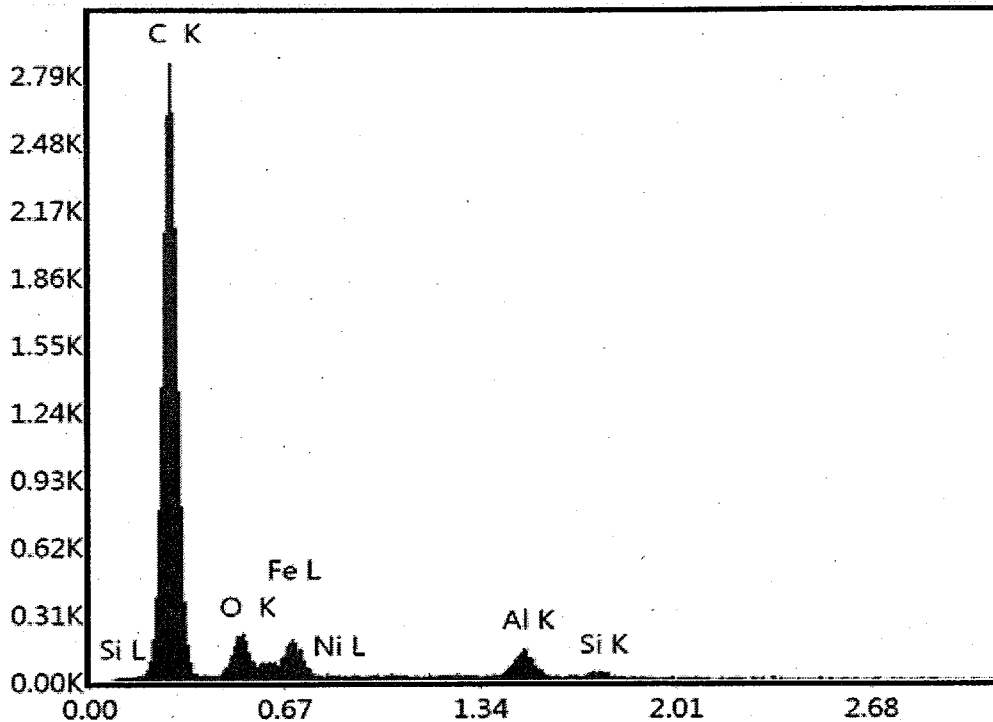


图 5.18 单晶金刚石以金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后表面能谱分析

表 5.3 样品表面元素含量分析

Element	C	O	Fe	Al	Si	Ni	Co
Percentage	87.4	7.9	3.9	0.6	0.1	0	0

5.3.4 钴粉与金刚石微粉混合做抛光介质抛光单晶金刚石

同 5.3.1 一样，待抛光样品抛光前进行酸煮及超声处理。处理后的样品通过原子力显微镜进行形貌表征及粗糙度检测。如图 5.19 所示，为单晶金刚石抛光前样品表面原子力显微镜三维形貌，区域 (a) (b) 处表面粗糙度 R_a 分别为 41.218nm、40.570nm。

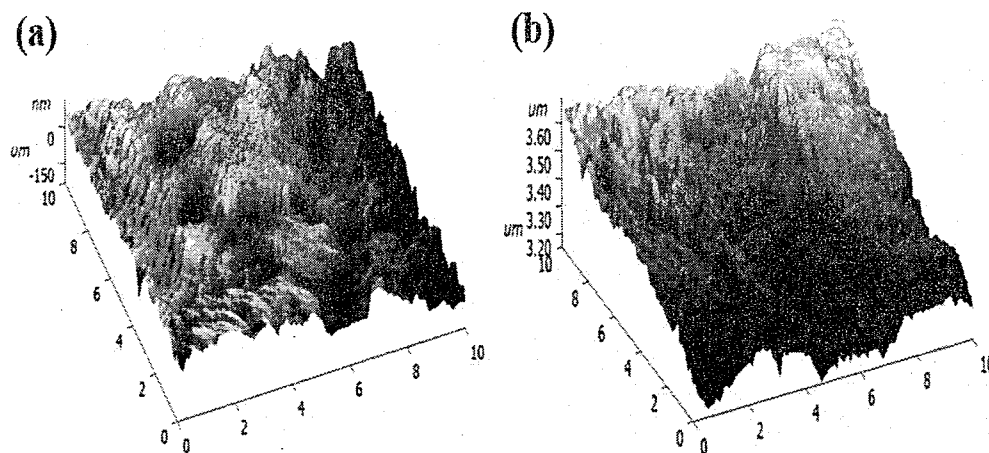


图 5.19 HPHT 单晶金刚石抛光前样品表面原子力显微镜三维形貌

样品抛光选用 $0.5\mu\text{m}$ 粒径的金刚石微粉与钴粉以 1: 4 的质量比混合作为抛光磨料, 抛光时均匀涂覆于抛光盘表面。沿 HPHT 单晶金刚石 (100) 晶面的 $\langle 100 \rangle$ 晶向抛光 10min。抛光后进行超声处理, 去除样品表面在抛光过程中产生的残留杂质, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水进行超声处理, 超声处理完成后吹干并进行后续分析表征。

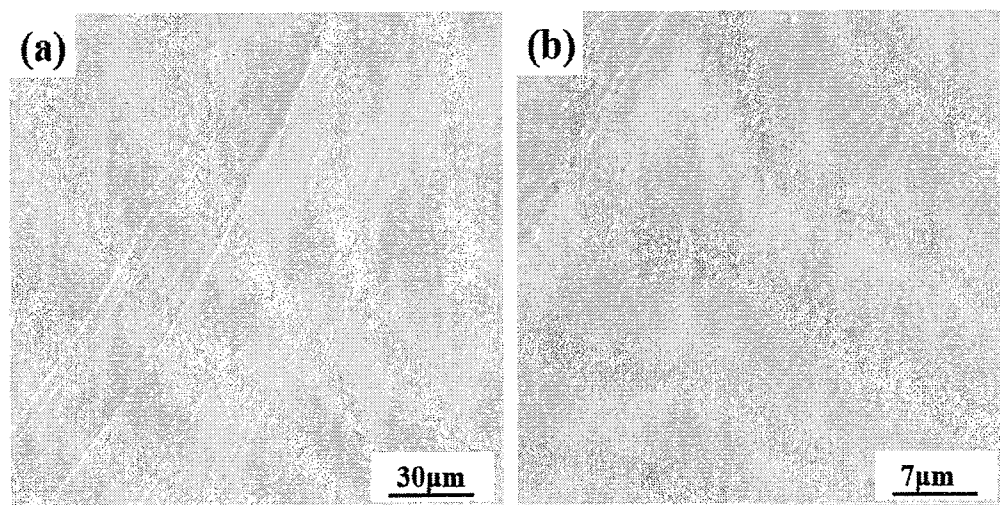


图 5.20 金刚石微粉与钴粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后样品表面扫描电镜形貌

完成抛光和酸煮处理后的单晶金刚石样品, 通过 O6223-01 型螺旋测微计计量抛光速率, 抛光 10min, 样品减薄 $145.8\mu\text{m}$ 抛光速度达到约 $875\mu\text{m/h}$, 一方面, 相对于金刚石研磨膏做抛光介质, 抛光速率有了较大幅度的提升, 说明钴

作为具有催化活性的金属，可以降低金刚石向石墨转化的温度，同时钴作为溶碳金属，可以吸收抛光过程中产生的游离碳原子，钴粉的引入在一定程度上提高了抛光的速率。另一方面，与金刚石做抛光介质对比，抛光速率又相对有所降低。钴粉与金刚石粉的混合粉末作为抛光介质，与直接用金刚石微粉作为抛光介质对比，在使用相同质量的抛光磨料的条件下，金刚石微粉用量减少约五分之四，更少的金刚石微粉意味着抛光过程中发生的机械摩擦效应的减少，材料的去除速率理应大幅度降低，而以钴粉与金刚石微粉的混合粉末作为抛光介质，抛光速率仅降低 1.7%，这从另一个方面表现出钴粉对单晶金刚石抛光效率的提升。钴粉与镍粉相比，抛光速率更高，说明在相同的抛光工艺条件下，钴粉相对镍粉有更好的催化活性。图 5.20 为样品抛光 10min 后表面 SEM 形貌照片，从图中可以看出样品表面存在少量的划痕，且划痕深度较浅，单晶金刚石抛光面表面平整度相对较好。这可能是由于在抛光过程中，金刚石微粉在金属钴粉中分散均匀，降低了金刚石微粉的凝聚效应，达到更好的抛光效果。

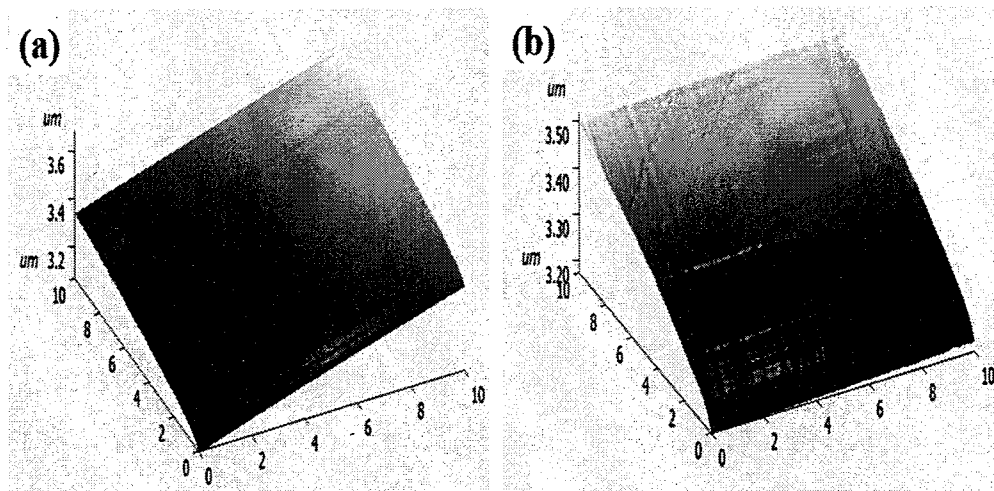


图 5.21 金刚石微粉与钴粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后表面 AFM 三维形貌

图 5.21 为单晶金刚石以金刚石微粉与钴粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后表面 AFM 三维形貌，样品表面存在规律的划痕，划痕深度较浅。图 5.21

(a) (b) 中，所示区域的粗糙度 R_a 测得分别为 1.310nm 和 1.615nm。与图 5.9、图 5.13、图 5.17 做对比，可以发现同以金刚石微粉与钴粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后，单晶金刚石表面的表面粗糙度最低，抛光效果最好。同时

在金刚石微粉用量大幅度减少的情况下，单晶金刚石抛光速率仅比用金刚石微粉做抛光介质时降低 1.7%。

表 5.4 样品表面元素含量分析

Sample	C	O	Fe	Al	Si	Ni	Co
4 [#]	85.7	10.7	2.7	0.7	0.2	0	0

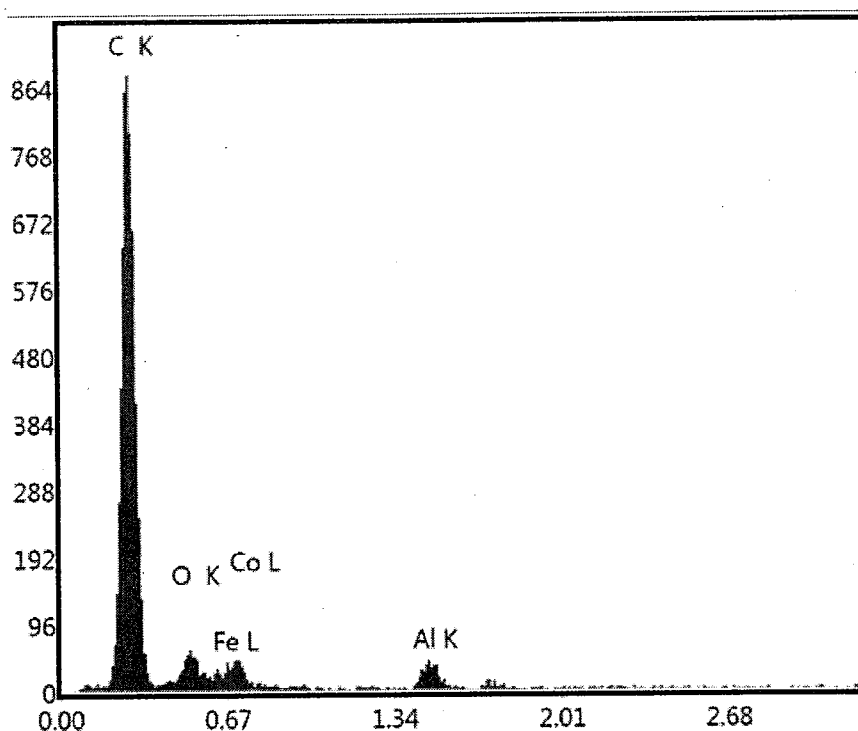


图 5.22 单晶金刚石以金刚石微粉与钴粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后表面能谱分析

图 5.22 及表 5.4 为以金刚石微粉与钴粉的混合粉末做抛光介质完成抛光后样品表面能谱分析结果，同以研磨膏做抛光介质一样，样品表面除 C、O 等元素外，还含有少量 Fe、Al、Si 元素。同时钴粉的引入，并未在金刚石表面产生残留，或者残留量较少，低于能谱仪设备的检出限。表 3.4 与表 3.3、表 3.2、表 3.1 对比可以发现，同以金刚石微粉及研磨膏做抛光介质对比，以金刚石微粉与钴粉的混合粉末做抛光介质时，抛光后单晶金刚石表面 C 元素含量较高，O、Fe、Al、Si 等元素含量都出现不同程度的降低。这主要是由于以金刚石微粉与镍粉的混合粉末做抛光介质时，钴粉的引入，作为催化剂和溶碳金属，加速了金刚石相向石墨相的转化，在降低金刚石微粉用量的情况下，减少机械摩

擦导致的剧烈升温、氧化,同时一定程度上减少了抛光盘中的 Fe、Al、Si 等元素向单晶金刚石晶体中的扩散,这对于获得高质量的单晶金刚石抛光面具有积极的意义。同时,用钴粉替代部分金刚石微粉,可以降低金刚石微粉的用量,在保证抛光效率及抛光效果的前提下大幅度降低成本。最后,钴粉作为溶碳金属,可以吸收部分抛光过程中产生的碳原子,减少碳原子向抛光盘中的扩散,延长抛光盘的使用寿命。与镍粉对比,C 元素含量略微有所降低,O 元素含量有所升高,同时抛光速率获得较大程度的提高,说明镍粉对于抑制氧化反应具有更好的效果,而钴粉具有更高的催化活性。

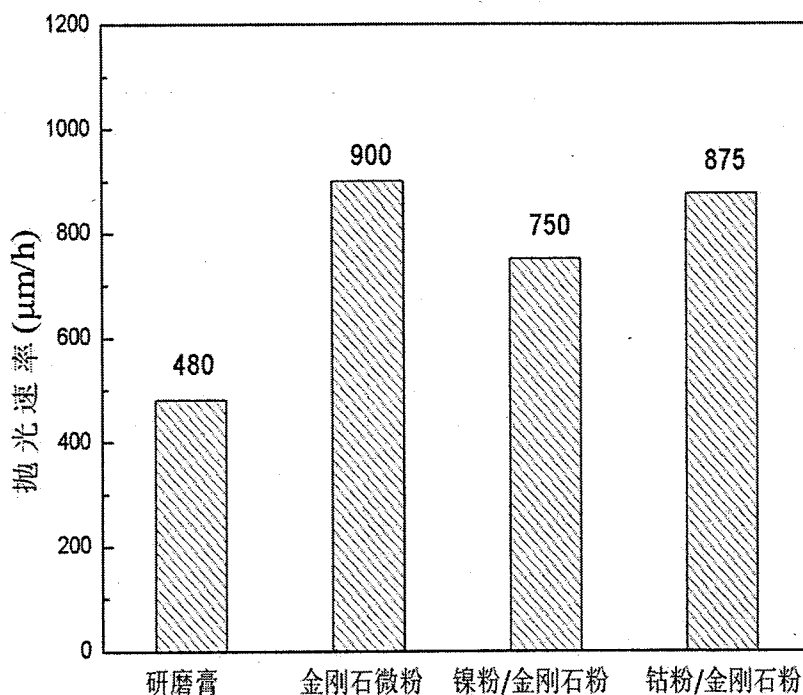


图 5.21 不同抛光介质条件下金刚石抛光速率对比

如图 3.21 所示,为四种不同的抛光工艺所对应的抛光速率对比图。可以看出,在相同的工艺条件下,以金刚石微粉作为抛光磨料时获得最高的抛光速率。在大幅度降低金刚石微粉的用量的条件下引入镍、钴等活性金属粉末,抛光速率仍能维持在一个相对较高的水平。

5.4 本章小结

本章探讨了金属粉末增强机械抛光单晶金刚石技术的可行性,并通过实验在机械抛光工艺中引入镍、钴金属粉末,对金属粉末增强机械抛光单晶金刚石技术进行了验证,通过对抛光速率、表面形貌、表面粗糙度及表面元素分析,得到结论如下:

(1) 在相同的工艺条件下,以金刚石微粉作为抛光磨料时获得最高的抛光速率,说明在机械抛光金刚石的过程中,金刚石微粉与金刚石抛光面的机械作用,对材料的去除起到主要作用。一方面,金刚石微粉的作用,在金刚石抛光表面尤其是凸起部位产生微切削,在应力的作用下实现材料的去除。另一方面,在应力的作用下,同样会发生金刚石向石墨的转变,相变的产生会加速材料的去除。

(2) 镍粉、钴粉的引入,可以在大幅度降低金刚石微粉使用量的条件下,仍能保证较高的抛光速率。同时在相同的工艺条件下,钴粉对金刚石材料去除起到的促进作用相对镍粉更佳。

(3) 以钴粉和金刚石微粉做抛光磨料时,所获得的表面粗糙度最低,以金刚石微粉做抛光磨料时粗糙度最高。其次,镍粉与金刚石微粉做抛光磨料时所获得的抛光金刚石表面粗糙度略高于以研磨膏做抛光磨料所获得金刚石抛光面。

(4) 镍粉、钴粉的引入未在金刚石抛光面引入新的金属杂质,或者杂质含量低于能谱仪的检出限。同时,镍粉、钴粉的引入可以一定程度上降低抛光盘中的 Fe、Al、Si 元素向金刚石抛光面中的扩散,降低抛光时的 C 的氧化反应,可以有效的提高金刚石抛光面的表面洁净度。

(5) 镍粉、钴粉的引入,在保证较高的抛光效率的前提下,大幅度降低金刚石微粉的使用量,同时镍粉、钴粉可以吸收部分抛光过程中产生的碳,降低碳元素向抛光盘中的扩散,延长抛光盘的使用寿命。由于金刚石微粉的价格相对较高,金刚石微粉用量的减少,抛光盘寿命的延长,可以在一定程度上降低金刚石加工的经济成本。镍粉、钴粉的引入对于提高抛光效率、节约成本具有

积极的意义。

第6章 CVD 金刚石单晶膜加工

6.1 CVD 金刚石单晶膜加工概述

伴随着化学气相沉积（CVD）制备大尺寸金刚石技术的不断进步，金刚石在高功率光电子器件、高能粒子探测及量子信息等领域也展现出良好的应用前景。在金刚石的应用中，如高功率电子器件、光学窗口及高能粒子探测等领域，对金刚石材料的表面粗糙度要求较高，通常要求低损伤甚至无损伤的纳米级表面粗糙度的光滑平整的表面^[36-38]。例如，CVD 金刚石膜作为窗口材料时，需要对金刚石进行双面抛光，粗糙的表面会严重影响光波的透过率及成像的清晰度^[39-41]；CVD 金刚石膜做为散热材料使用时，同样要求其具有极低的表面粗糙度，来保证金刚石膜与产热元器件具有较大的接触面积，从而提高热传导效率，保证产热元器件正常工作^[42-44]；超精密切削技术在航空、航天、航海、核工业、超高精度光学仪器等领域获得越来越广泛的应用，超精密切削加工所用的高精度金刚石刀具刃口部位的粗糙度将直接影响切削加工的精度。因此，对金刚石材料的加工变得越来越重要^[45-47]。

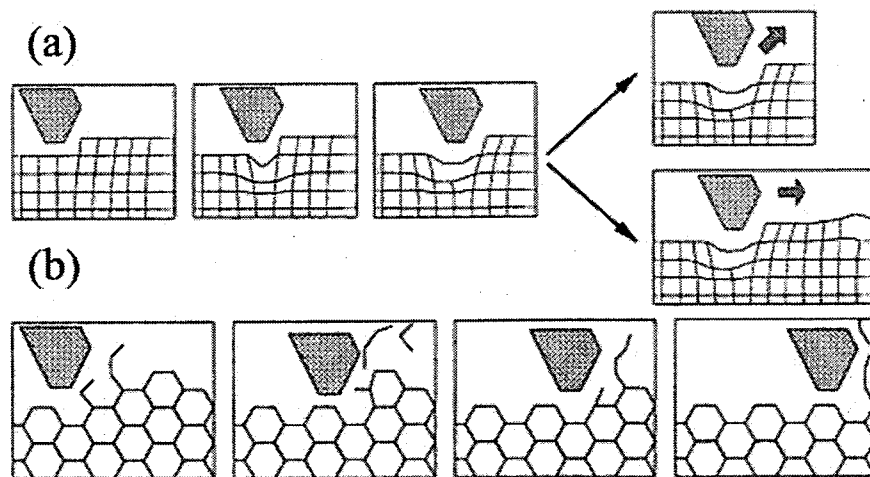


图 6.1 单晶金刚石（110）面抛光各向异性微观模型^[127]

如图 6.1 所示, 为单晶金刚石抛光各向异性微观模型, 图 6.1 (a) 中为沿金刚石硬方向进行抛光, 图 6.1 (b) 中为沿软方向进行抛光。对于单晶金刚石的抛光, 可以根据金刚石晶体各向异性的特点, 沿单晶金刚石特定晶面的“软方向”进行动摩擦机械抛光加工, 我们通过采用金属粉末增强机械抛光技术, 实现了单晶金刚石的高效、高质量加工。抛光速率达到近 $900\mu\text{m/h}$, 抛光面表面粗糙度 R_a 约 1.3nm 。多晶金刚石膜内部, 由于无特定晶体取向, 不存在择优抛光方向, 如果采用同单晶金刚石抛光同样的动摩擦机械抛光法, 将对金属抛光盘带来极大的损伤, 同时难以实现多晶金刚石膜的有效加工。通常的, 多晶金刚石膜的加工多采用机械研磨的方式进行。机械研磨一般是采用金刚石砂轮辅以金刚石研磨粉对金刚石膜进行研磨抛光处理, 抛光速率较低。CVD 多晶金刚石膜生长面完成研磨抛光, 通常需要较长的加工时间。如图 6.2 所示为典型的用于 CVD 金刚石膜研磨抛光装置结构简图, 图中 M_1 、 M_2 分别是研磨盘和压块的旋转速度, P 为载荷, G_1 、 G_2 为齿轮^[128]。

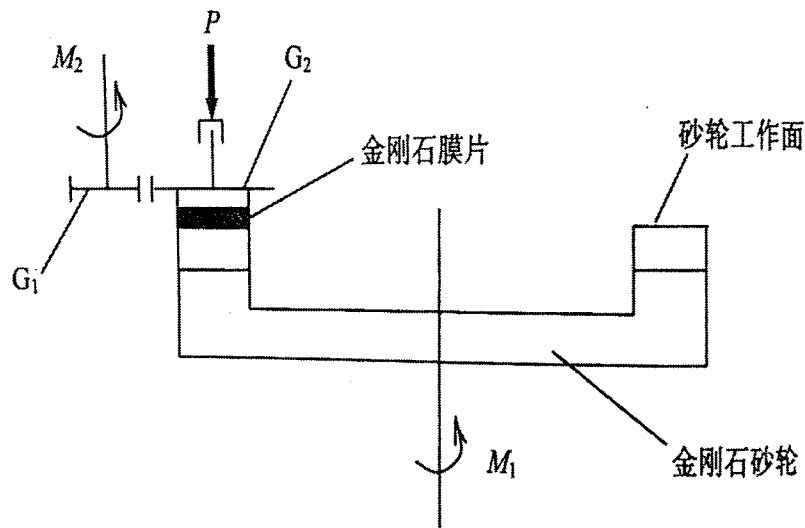


图 6.2 CVD 金刚石膜研磨抛光装置结构简图^[75]

CVD 单晶金刚石膜尤其是大尺寸单晶金刚石膜在制备过程中, 受等离子体的不稳定及晶体生长过程中的扰动等因素影响, 很容易在金刚石膜边缘部位及生长表面形成多晶区域或不规则金刚石晶体颗粒。如图 6.3 所示, 分别为微波等离子体化学气相沉积、直流电弧等离子体化学气相沉积技术制备的单晶金刚

石侧边多晶发育，以及射频等离子体化学气相沉积制备单晶金刚石膜表面的多晶颗粒。

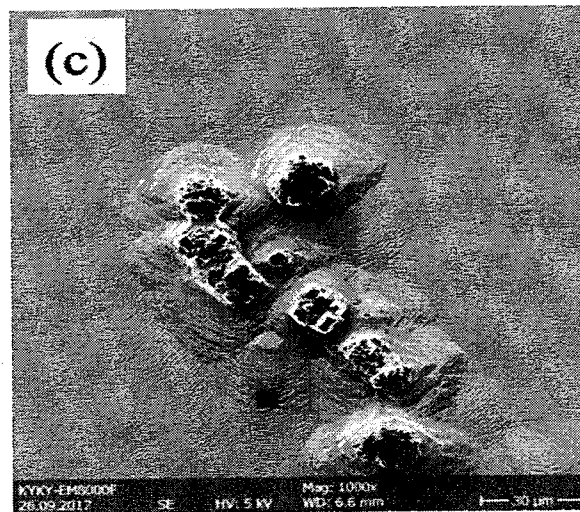
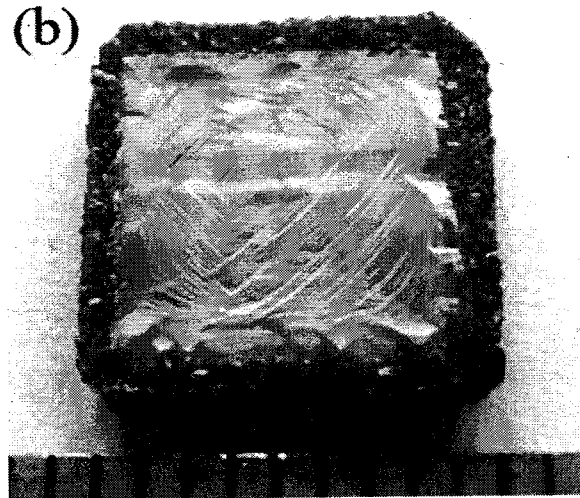
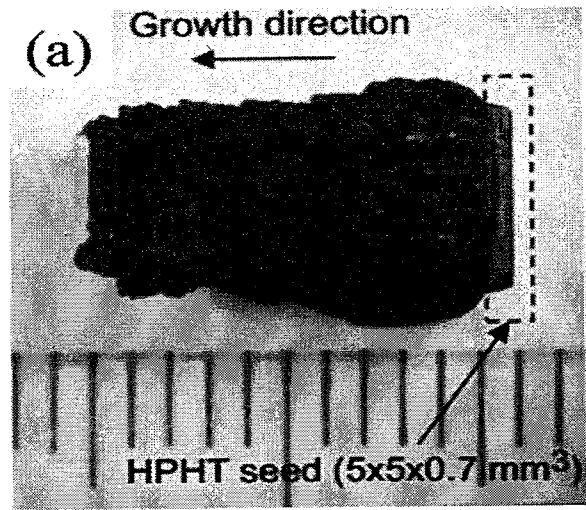


图 6.3 CVD 金刚石膜侧边及表面的多晶发育：(a)微波等离子体化学气相沉积技术制备的单晶金刚石；(b) 直流电弧等离子体化学气相沉积技术制备的单晶金刚石；(c) 射频等离子体化学气相沉积技术制备的单晶金刚石^[129,130]。

生长于 CVD 金刚石膜侧边的多晶可以通过激光切割的方法进行去除。长于单晶金刚石膜表面的多晶金刚石颗粒，采用机械研磨抛光的方法进行加工较为困难。一方面，多晶金刚石采用机械研磨的方法进行去除，效率较低，同时极易对单晶金刚石膜造成严重损伤；另一方面，单晶金刚石膜表面的多晶金刚石颗粒，生长速度一般较快，高度通常要高于单晶金刚石膜，在机械研磨抛光的过程中产生的应力较为集中，这样极易造成金刚石膜的整体碎裂而带来较大的损失。

针对单晶金刚石膜表面的多晶金刚石颗粒，本文提出采用紫外脉冲激光定点轰击的方法，对多晶颗粒定点进行去除，后采用机械研磨方式对金刚石膜整平，最后通过动摩擦机械抛光的方式完成 CVD 金刚石膜的加工。

6.2 CVD 多晶金刚石膜研磨加工

为测试机械研磨设备对多晶金刚石的加工效率，我们对 CVD 多晶金刚石膜进行机械研磨抛光研究。用化学气相沉积法在单晶硅表面沉积的多晶金刚石膜作为机械研磨抛光试样。研磨抛光前样品进行丙酮、无水乙醇、去离子水超声处理去除表面杂质，完成超声后吹风机吹干备用。

研磨盘采用沈阳科晶公司生产的直径为 300mm 的电镀金刚石磨盘，磨盘内金刚石磨料粒径约为 65 μm ，载物盘转速 10rpm-80 rpm，无级调速，有正转反转两种工作模式，为提高抛光速度我们采用载物盘反转的工作模式。磨抛盘转速 20 rpm-240 rpm，增量调速，最小增量 10。压力自动设定，压力区间为 0.5kg-20kg，最小增量 0.5kg。对多晶金刚石进行研磨整平处理时，为提高研磨效率，在磨抛盘表面撒入少许金刚石微粉，根据需要，可选取不同粒径的金刚石微粉，我们选用的金刚石微粉的粒径分别为 10 μm 、20 μm 、50 μm 。抛光时多晶金刚石膜用双面胶或 502 胶黏附于载物盘表面，使待抛光面与抛光盘对磨。

为避免研磨过程中产生过高的温度引起样品脱落，在研磨过程中引入冷却水进行降温。分别对压力、金刚石磨料粒径对多晶金刚石膜的抛光进行研究。

首先对压力对多晶金刚石膜抛光速率的影响进行实验，载物盘转速设定 30rpm，反转。研磨盘转速设定为 240 rpm，选用 20 μm 粒径的金刚石磨料，压力分别设定为 5kg、10kg、20kg。研磨 5h 后，测量多晶金刚石膜厚度变化。经过 5h 的研磨处理，三个样品分别减薄 6 μm 、9 μm 、13 μm ，对应的抛光速率分别为 1.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、1.8 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、2.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。可以看出随着压力的增加，研磨效率迅速得到提高。

如图 6.4 所示为不同压力条件下多晶金刚石膜机械研磨处理前后表面形貌变化。图 6.4 (a) 是抛光前多晶金刚石表面的形貌，可以看出抛光前金刚石膜表面较为粗糙，表面晶粒分布不规则。图 6.4 (b) (c) (d) 分别为压力分别设定为 5kg、10kg、20kg，经 5h 的研磨处理之后，金刚石膜表面形貌。多晶金刚石膜表面凸起的尖峰都被一定程度的削平，压力越大，研磨速率越快，尖峰消失的速度越快。

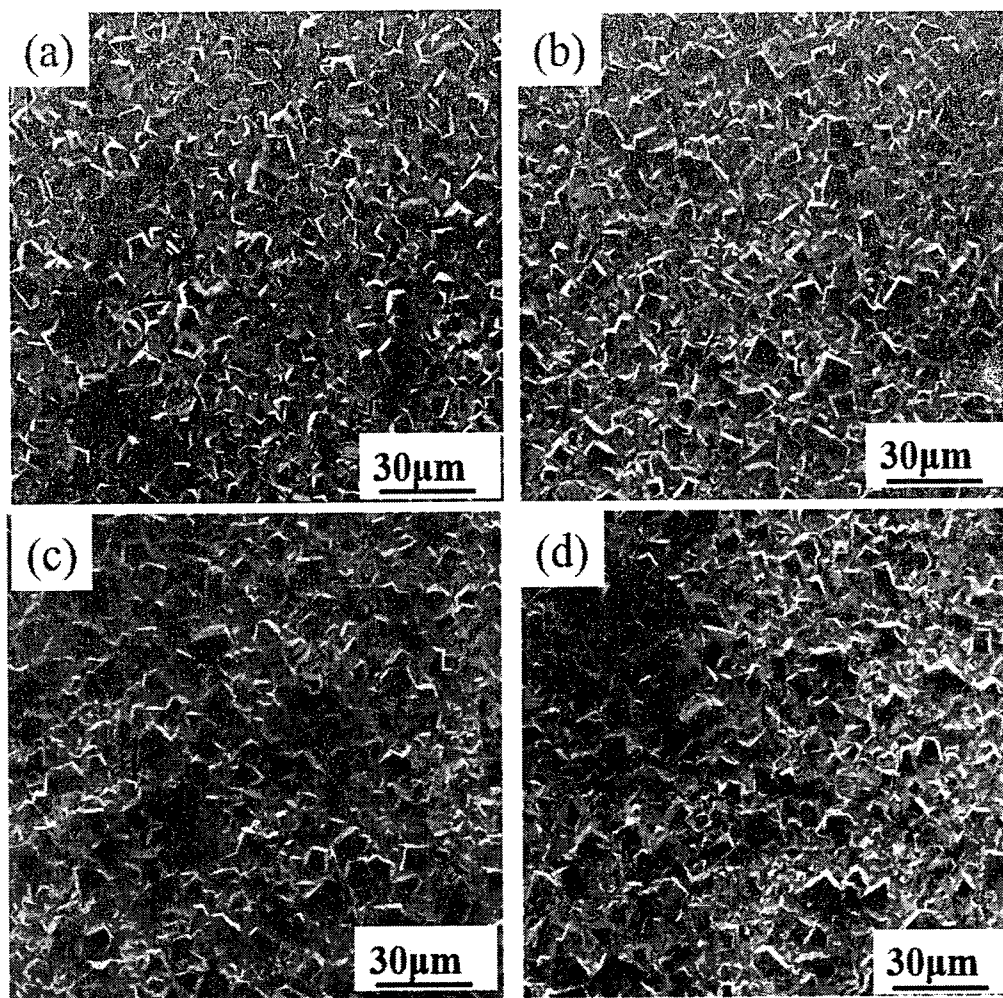


图 6.4 不同压力条件下多晶金刚石膜机械研磨抛光处理后表面形貌变化：(a) 研磨抛光前；(b) 5 kg 压力；(c) 10 kg 压力；(d) 20 kg 压力。

然后对金刚石磨料粒径对多晶金刚石膜抛光速率的影响进行实验，载物盘转速设定 30rpm，反转。研磨盘转速设定为 240 rpm，选用 10 μ m、20 μ m、50 μ m 粒径的金刚石磨料，压力设定为 20kg。研磨 5h 后，测量多晶金刚石膜厚度变化。经过 5h 的研磨处理，三个样品分别减薄 10 μ m、14 μ m、25 μ m，对应的抛光速率分别为 2 μ m/h、2.8 μ m/h、5 μ m/h。可以看出随着金刚石磨料粒径的增加，研磨效率迅速得到提高。

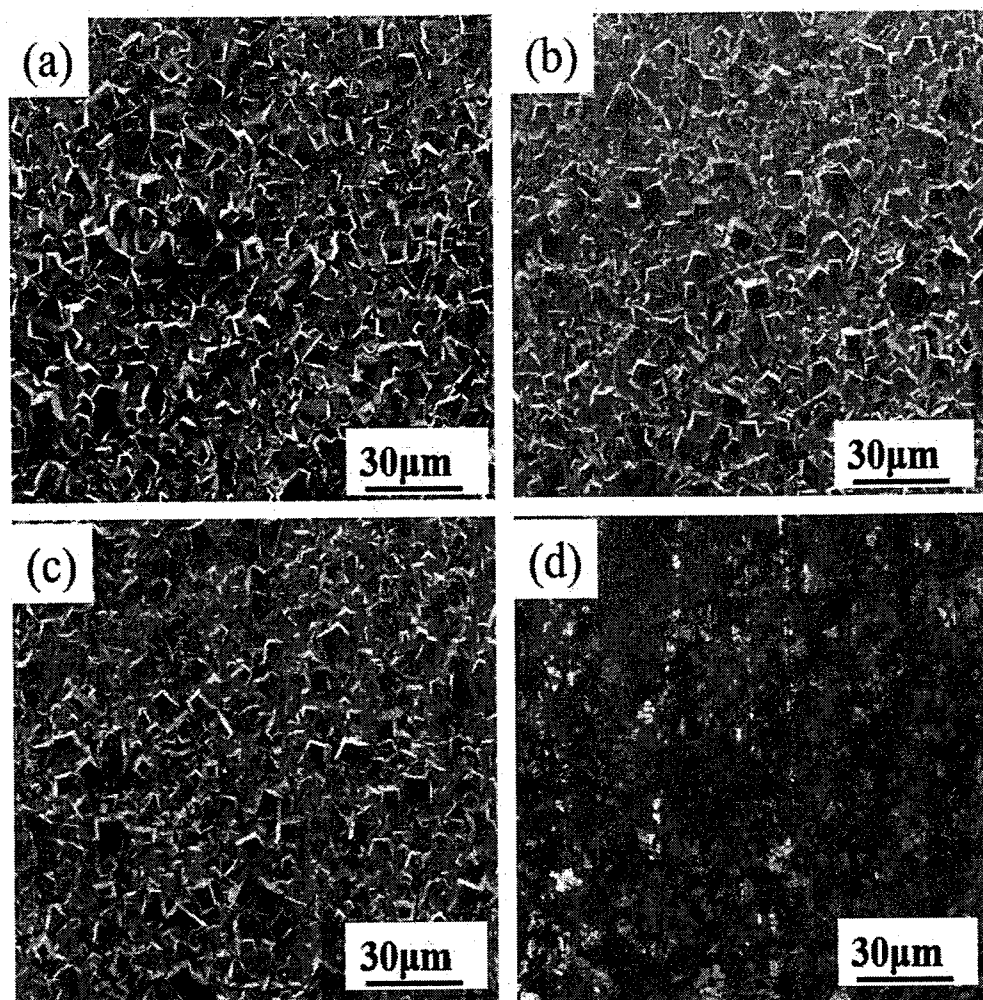


图 6.5 不同粒径金刚石磨料条件下多晶金刚石膜机械研磨抛光处理后表面 SEM 形貌变化：(a) 研磨抛光前；(b) 10 μm 粒径金刚石磨料；(c) 20 μm 粒径金刚石磨料；(d) 50 μm 粒径金刚石磨料。

如图 6.5 所示为不同粒径金刚石磨料条件下多晶金刚石膜机械研磨处理前后表面形貌变化。图 6.5 (a) 是抛光前多晶金刚石表面的形貌，可以看出抛光前金刚石膜表面较为粗糙，表面晶粒分布不规则。图 6.5 (b) (c) (d) 分别为选用 10 μm 、20 μm 、50 μm 粒径的金刚石磨料，压力设定为 20kg，经 5h 的研磨处理之后，多晶金刚石膜表面的形貌。研磨处理后表面凸起的尖峰都被一定程度的削平，金刚石磨料粒径越大，尖峰消失的速度越快。从图 6.5 (d) 中可以看出，在 20kg 压力、50 μm 粒径金刚石磨料的条件下，经 5h 的研磨处理后，多晶金刚石表面的尖峰状凸起已被基本去除。同时由于所选用的金刚石磨料粒径

较大，研磨处理后的金刚石膜表面划痕较为严重。

通过实验结果可以发现，压力、磨料粒径对多晶金刚石膜的研磨抛光有着重要的影响。相同条件下，增大载荷，金刚石膜表面的多晶晶粒受到的压强越大，发生碎裂的几率也就越大，从而抛光速率也就越快。同样，相同的条件下，增大磨料粒径，在磨料与多晶金刚石膜表面产生的局部应力也就越大，对多晶金刚石膜表面产生的微切削效应越强，从而研磨速率也就越快。通常对多晶金刚石膜的研磨抛光，先采用大粒径的金刚石磨料对多晶金刚石膜进行快速整平处理，再逐渐采用小粒径的金刚石磨料进行精细抛光。

6.3 紫外脉冲激光加工金刚石

对于 CVD 单晶金刚石膜表面的多晶金刚石颗粒，通常的机械抛光、机械研磨抛光一般难以实现安全、有效的加工。针对这一问题，我们提出采用紫外脉冲激光对 CVD 单晶金刚石膜表面的多晶金刚石颗粒进行定点去除，后采用机械研磨对激光暴轰后的 CVD 金刚石膜进行整平处理，最后采用金属粉末增强机械抛光技术完成对 CVD 金刚石膜的精细抛光加工。

激光由于具有亮度高、方向性好、相干性强的特点，在特殊材料的加工领域表现出众，因此获得广泛的应用。激光抛光金刚石是利用高能量密度的激光束辐照粗糙的金刚石表面，高能光子作用于金刚石表面，产生局部高温，烧蚀作用使得金刚石晶体表面发生石墨化和气化，实现材料的去除。激光抛光金刚石，高能激光束除引发金刚石材料的石墨化和气化等热效应外，高能、高密度的光子还可以进入金刚石晶格内部，破坏金刚石 C-C 共价键，同样能实现材料的去除。

采用波长为 248nm 的 KrF 紫外脉冲激光源对金刚石进行暴轰，分析脉冲频率、脉冲能量对材料去除速率及金刚石表面形貌的变化，通过显微拉曼光谱对脉冲激光轰击后生成的产物进行分析。图 6.6 为脉冲激光光源及暴轰腔设备图。

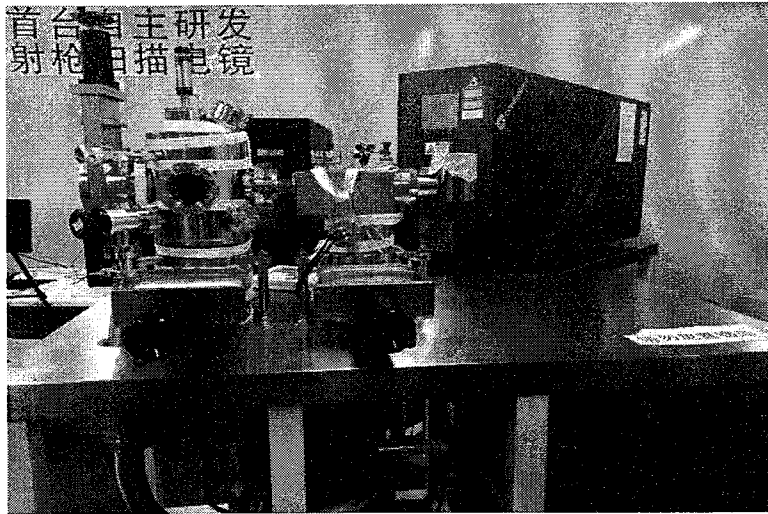


图 6.6 紫外脉冲激光光源及轰击腔设备图

6.3.1 脉冲激光能量对金刚石加工的影响

为研究紫外脉冲激光脉冲能量对金刚石材料去除速率的影响，我们选用 HPHT 单晶金刚石作为脉冲激光轰击样品，样品加工前，进行超声清洗后烘干备用。设置激光的脉冲频率为 5Hz，脉冲能量分别为 500mJ、550 mJ、600 mJ、650 mJ、700 mJ，激光轰击时长为 5min。

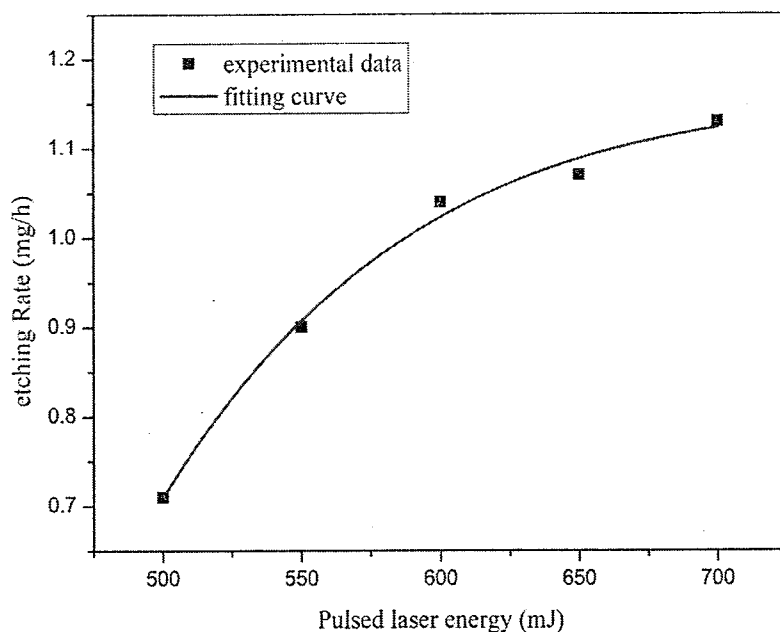


图 6.7 紫外脉冲激光能量对金刚石材料去除速率的影响

图 6.7 为在 5Hz 的脉冲频率的条件下, 不同能量的紫外脉冲激光对金刚石材料去除速率的影响。我们可以看出, 伴随着脉冲能量的增高, 金刚石材料的去除速率迅速提高。更高的脉冲能量意味着更多的光子到达金刚石材料表面, 在金刚石表面产生的热效应更强, 引起的碳的升华、气化和石墨化效应更高, 此外, 更多的光子到达金刚石材料表面, 光子对 C-C 键的破坏也就更剧烈, 从而金刚石材料的去除效率也就更高。

图 6.8 为不同能量脉冲激光轰击后金刚石表面 SEM 形貌对比。可以看出, 经一段时间的脉冲激光处理后, 金刚石材料表面都发生不同程度的烧蚀, 并且伴随激光能量的提升, 金刚石表面由于激光作用产生的烧蚀微槽更加明显。

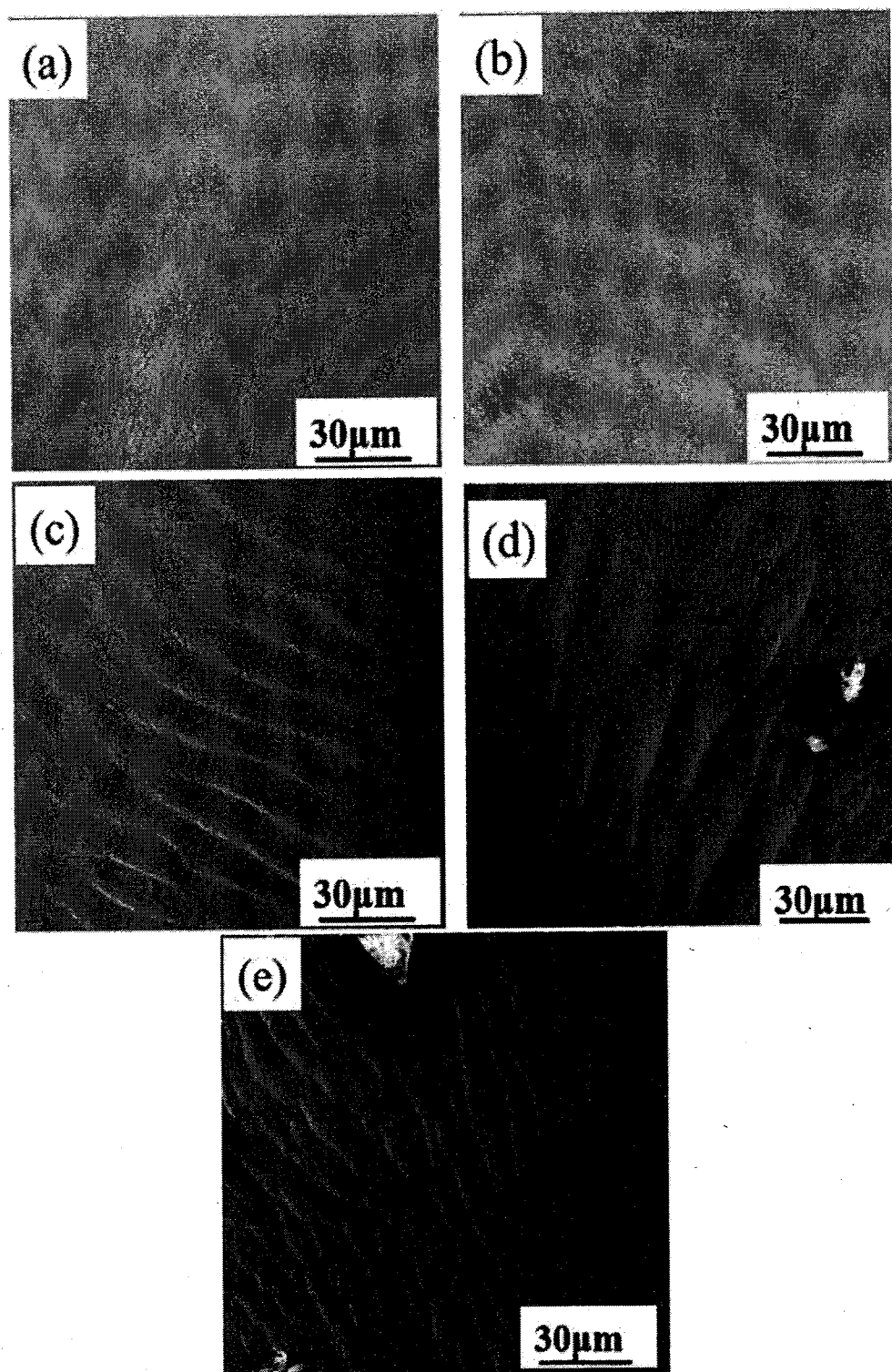


图 6.8 不同能量脉冲激光轰击后金刚石表面 SEM 形貌: (a) 脉冲能量 500mJ; (b) 脉冲能量 550mJ; (c) 脉冲能量 600mJ; (d) 脉冲能量 650mJ; (e) 脉冲能量 700mJ.

6.3.2 激光频率对金刚石加工的影响

为研究紫外脉冲激光频率对金刚石材料去除速率的影响，我们选用 HPHT 单晶金刚石作为脉冲激光轰击样品，样品加工前，进行超声清洗后烘干备用。设置激光的脉冲能量为 600 mJ，脉冲频率分别为 1Hz、3Hz、5Hz、7Hz、9Hz，激光轰击时长为 5min。

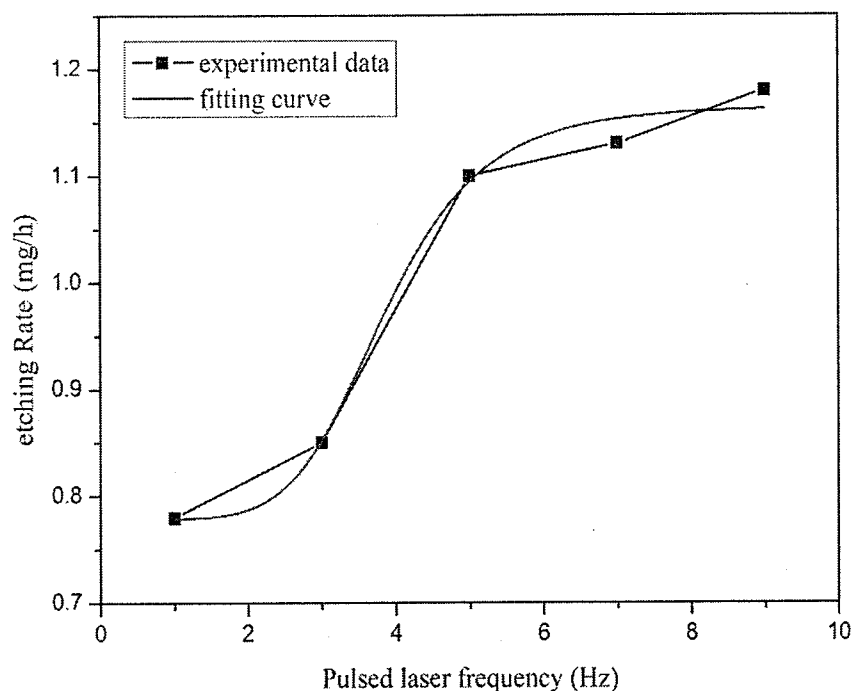


图 6.9 紫外脉冲激光频率对金刚石材料去除速率的影响

图 6.9 为在 600mJ 的脉冲能量的条件下，不同频率的紫外脉冲激光对金刚石材料去除速率的影响。我们可以看出，在脉冲激光频率低于 5 Hz 时，伴随着脉冲能量的增高，金刚石材料的去除速率迅速提高。在脉冲激光频率高于 5 Hz 时，伴随着脉冲能量的增高，金刚石材料的去除速率提高速率变缓。激光脉冲频率的增加，单位时间内到达金刚石表面的脉冲激光束更多，意味着相同单脉冲能量的条件下，到达金刚石表面的能量也就成倍数的增加。在脉冲激光频率低于 5 Hz 时，金刚石材料的去除速率与激光频率基本呈线性增加的趋势。然而，当脉冲激光频率高于 5Hz 时，金刚石材料的去除速率的增加速度变的相对较为缓慢。这主要是由于在脉冲激光的烧蚀作用下，金刚石表面的碳原子离开

金刚石晶体表面气化成等离子体状态，产生的等离子体态会在一定的时间内湮灭。在脉冲激光频率较低时，前一束激光产生的等离子体辉光已湮灭，不会对下一束激光产生屏蔽作用。在脉冲激光频率较高时，前一束脉冲激光产生的等离子体辉光尚未湮灭的情况下，会对下一束激光束产生阻挡作用，从而降低到达金刚石晶体表面的能量，从而影响材料去除速率的增加。

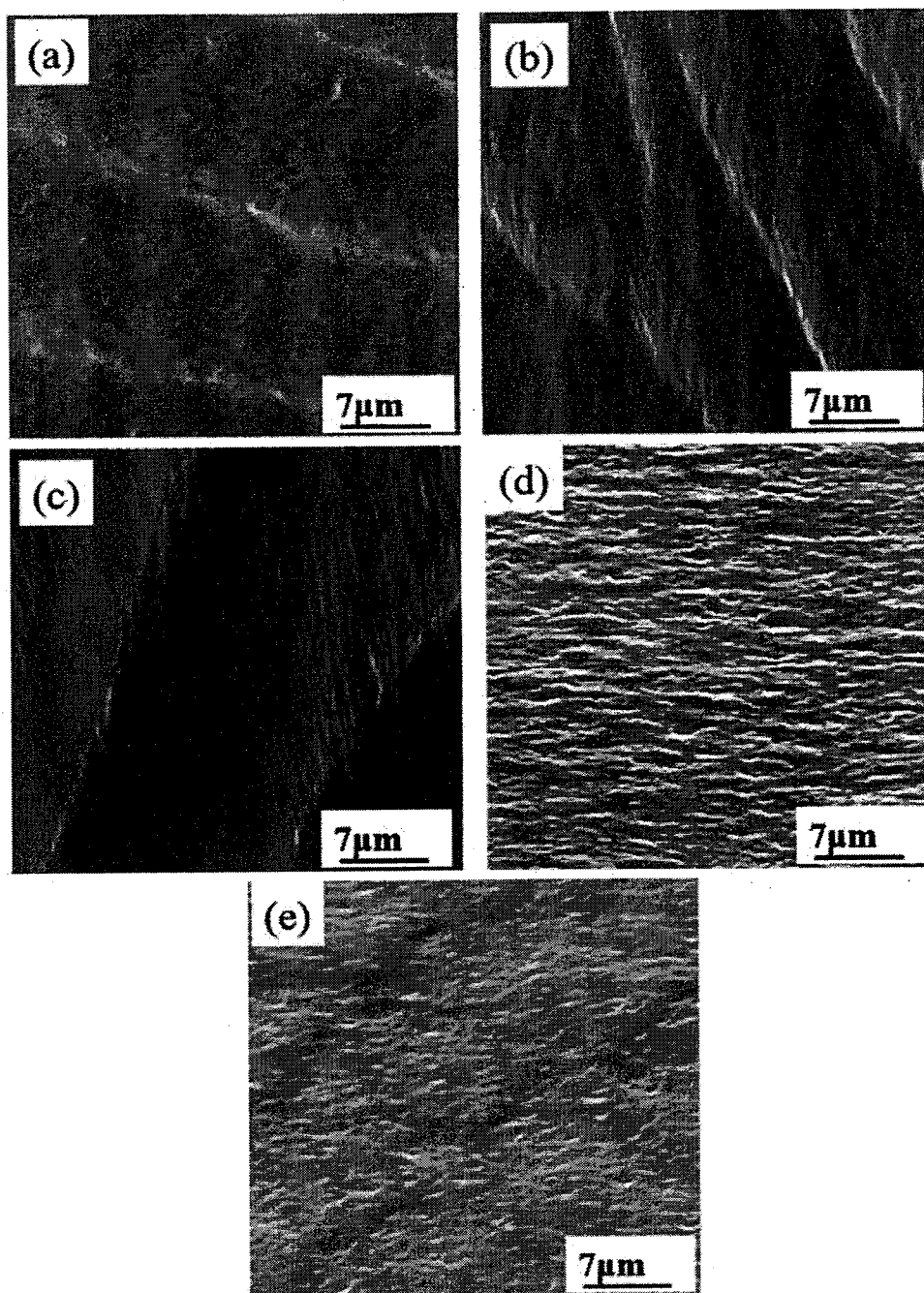


图 6.10 不同频率脉冲激光轰击后金刚石表面 SEM 形貌：(a) 脉冲频率 1Hz；(b) 脉

冲频率 3Hz; (c) 脉冲频率 5Hz; (d) 脉冲频率 7Hz; (e) 脉冲频率 9Hz.

图 6.10 为不同频率脉冲激光轰击后金刚石表面 SEM 形貌。可以看出, 经一段时间的脉冲激光处理后, 金刚石材料表面都发生不同程度的烧蚀。在脉冲频率低于 5Hz 时, 伴随激光频率的提升, 金刚石表面由于激光作用产生的烧蚀微槽更加明显, 微槽深度有所增加。在脉冲频率高于 5Hz 时, 金刚石表面微槽变得较为不规则, 且随着激光频率的进一步增加, 金刚石表面出现微坑状形貌, 表面平整度相对较好, 同时由于激光频率增加, 能量消耗也就更大, 而材料去除速率上升变得缓慢, 等离子体产生的遮挡作用会产生一定的能量损失。

6.4 紫外脉冲激光辅助抛光 CVD 金刚石膜

通过上述实验, 探索了载荷、磨料尺寸对多晶金刚石膜的研磨整平抛光的影响及激光脉冲能量、脉冲频率对金刚石材料去除速率的影响。制定出针对存在多晶区域的 CVD 单晶金刚石膜的加工工艺, 即采用紫外脉冲激光定点轰击的方法, 对多晶颗粒定点进行去除, 后采用机械研磨方式对金刚石膜整平, 最后通过动摩擦机械抛光的方式完成 CVD 金刚石膜的加工。

表 6.1 为 CVD 金刚石膜具体沉积工艺, 沉积过程中由于等离子体的稳定性、衬底托的设计缺陷等方面的原因, 造成所制备的单晶金刚石膜表面存在一定的多晶区域。

表 6.1 CVD 金刚石膜沉积工艺

No	Input power		F(Ar)	F(H ₂)	F(CH ₄)	T _s	P	T
	13.56MHz	4 MHz	(slm)	(slm)	(sccm)	(°C)	(kPa)	(μm)
1	800W	6.5kW	3.7	1.3	18	800	7.2	120
2	800W	9.0 kW	3.6	1.2	60	875	7.0	420

样品 1 的表面 SEM 形貌如图 6.11 所示, 从图中可以看出, CVD 金刚石表面由于多种因素共同作用, 存在多晶区域和单晶区域共同生长的情况, 多晶区域为微米晶金刚石膜, 晶粒尺寸约为 2μm, 单晶区域为典型的台阶式单晶生长

形貌。

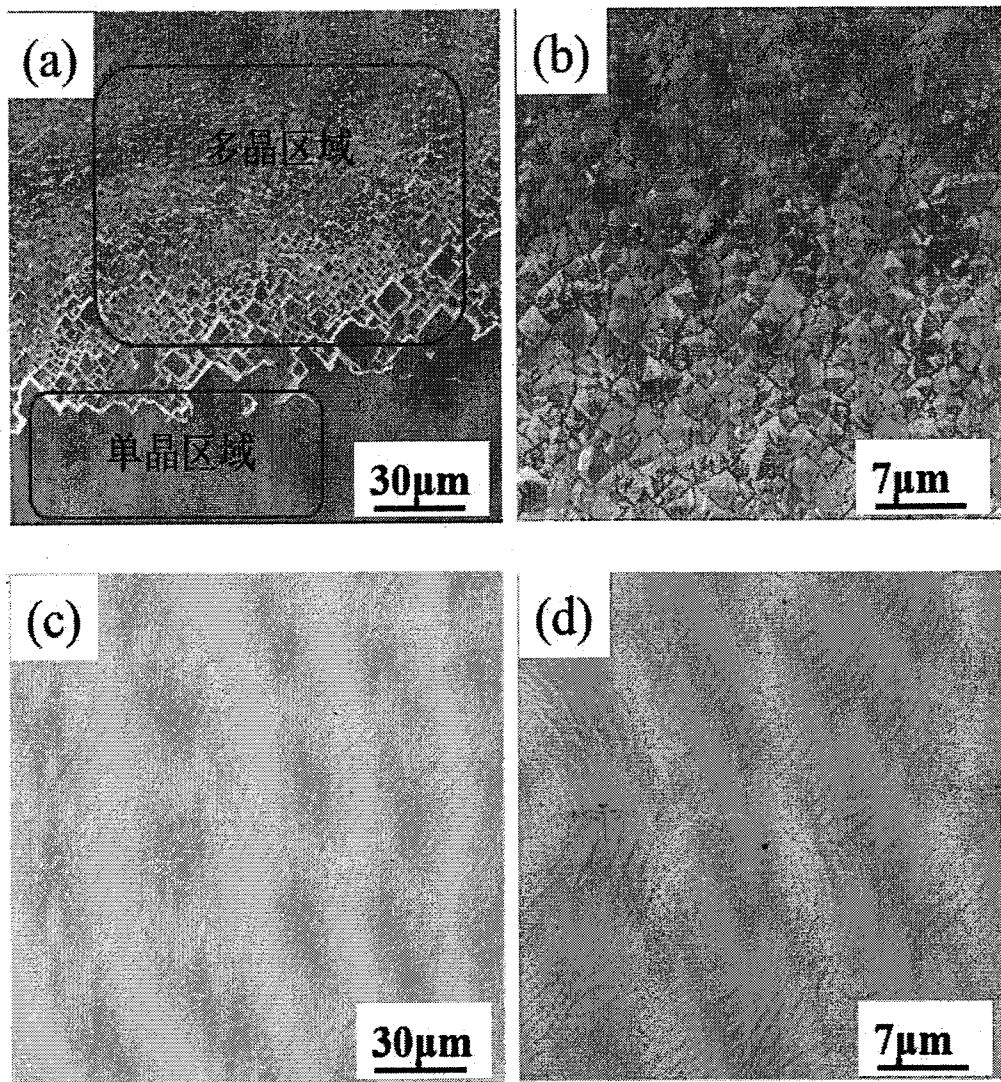


图 6.11 样品 1 的表面 SEM 形貌：(a) 多晶区域单晶区域共存；(b) 多晶区域；(c) 单晶区域；(d) 单晶区域。

采用脉冲频率为 5Hz，脉冲能量为 600mJ 的激光束对多晶区域进行轰击处理，处理时间为 10min。处理结束后对金刚石膜表面形貌进行 SEM 形貌表征，如图 6.12 所示。

从图 6.12 (a) 中可以看出，在经过一段时间的脉冲激光轰击处理后，CVD 金刚石膜表面的多晶形貌基本消失，同时在脉冲激光轰击处理的区域旁边，有沉积物在金刚石膜表面生成。图 6.12 (b) 为高放大倍数下的脉冲激光轰击区域的表面形貌，同图 6.8 相似，在表面有规则分布的微槽状结构，这主要是由于

特定波长的脉冲激光对金刚石膜的烧蚀作用产生的。脉冲激光轰击处理区域的金刚石膜表面变得较为光滑平整。图 6.12 (c) (d) 分别为沉积物的低放大倍数及高放大倍数的表面 SEM 形貌。沉积物的产生主要是由于金刚石膜在脉冲激光轰击的作用下产生的气相碳原子在 CVD 金刚石膜表面发生凝聚的现象。通过激光共聚焦显微拉曼光谱对脉冲激光轰击后的表面及沉积物进行分析测试, 分析结果如图 6.13 所示。从显微拉曼测试结果可以看出, 脉冲激光轰击处理后, 裸露面为金刚石相, 在脉冲激光轰击周围区域的沉积物主要成分为石墨。

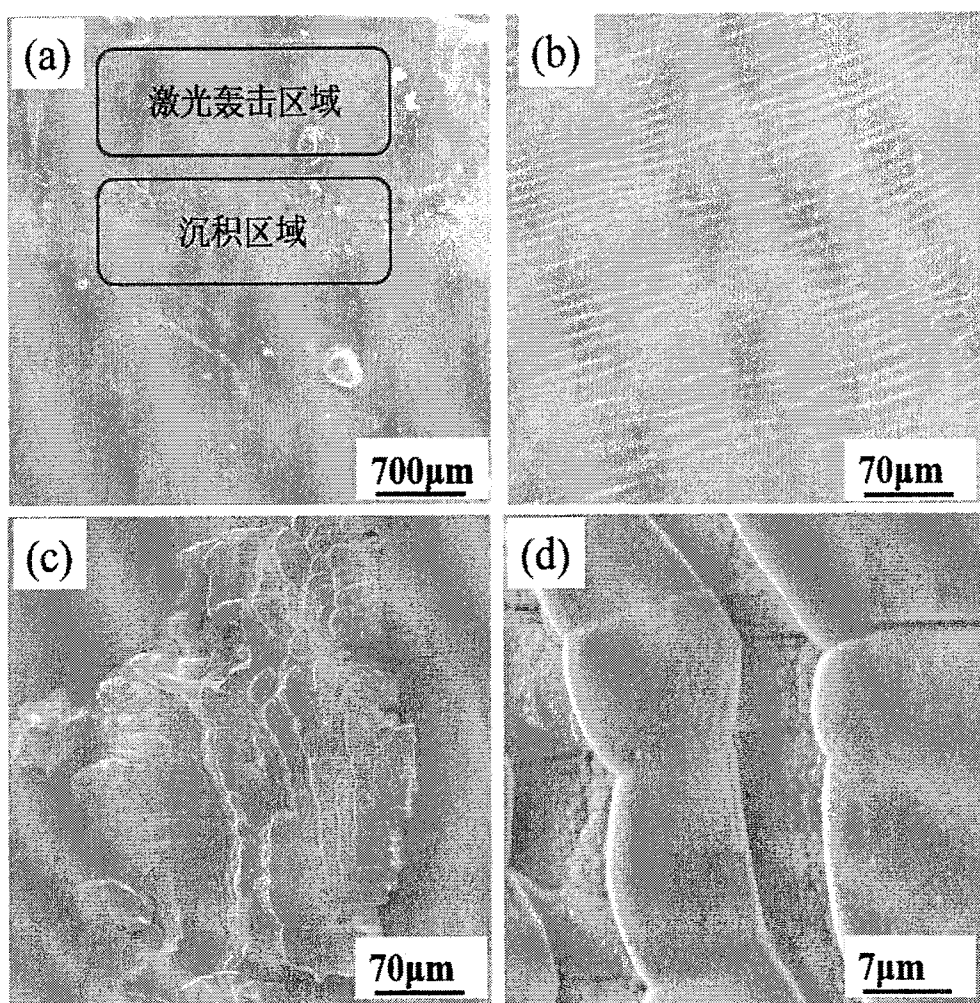


图 6.12 脉冲激光轰击处理后样品 1 金刚石膜表面形貌: (a) 激光轰击区域及沉积区域; (b) 脉冲激光轰击区域; (c) 沉积物表面形貌; (d) 沉积区域高倍形貌。

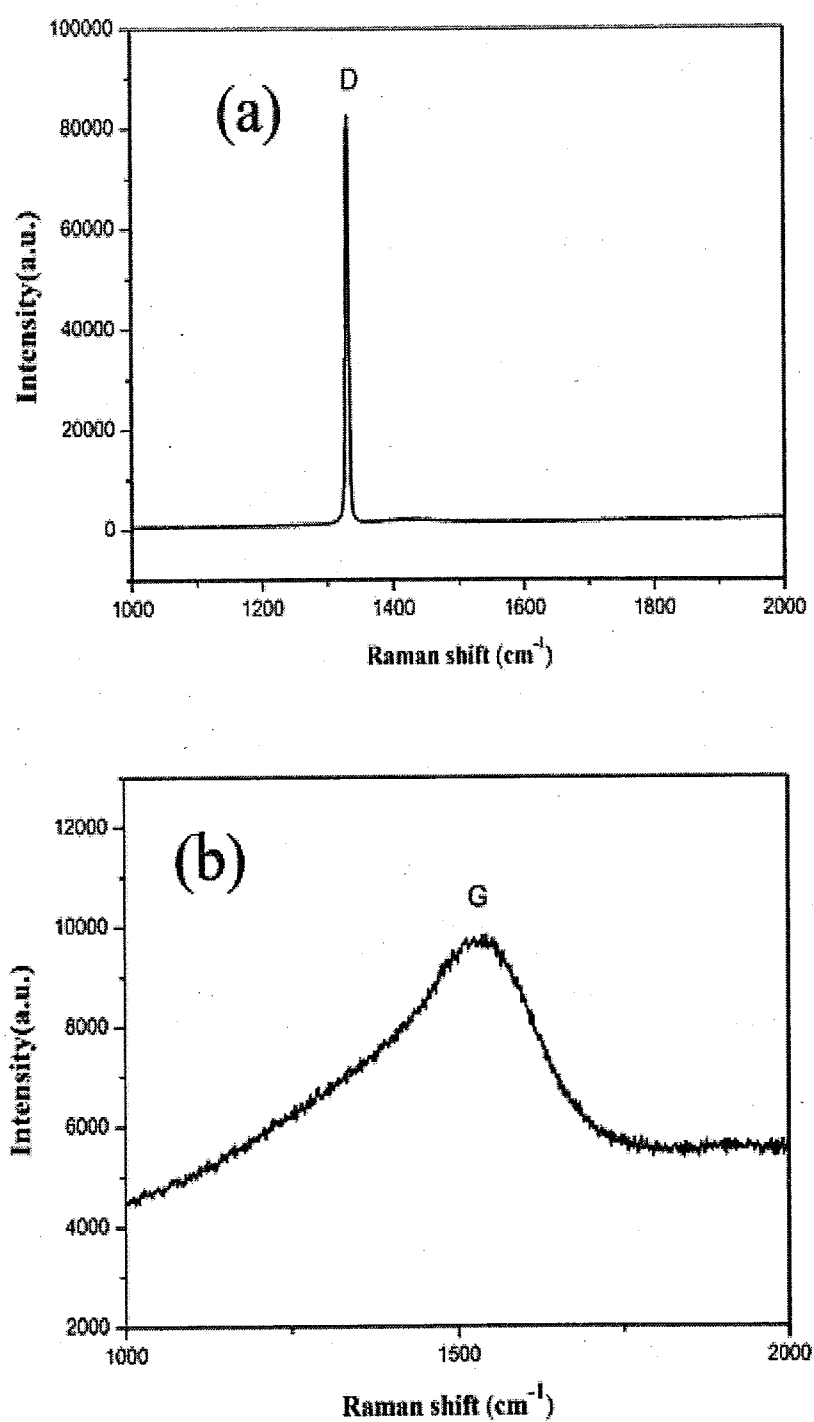


图 6.13 (a) 脉冲激光轰击区域 Raman 结果; (b) 沉积物 Raman 结果

经脉冲激光轰击处理后的 CVD 金刚石膜采用浓硫酸、浓硝酸的混合溶液进行酸煮，硫酸硝酸体积比为 5: 1，在 300℃ 的温度下，处理 15min~30min。

酸煮完成后，自然降温至室温，取出待抛光单晶金刚石样品，依次用去离子水、丙酮、无水乙醇、去离子水超声处理，彻底去除单晶金刚石表面非金刚石杂质。清洗完成后吹干备用后。采用 UNIPOL-1200S 自动压力研磨抛光机对金刚石膜进行整平和粗抛光，载物盘反转，转速为 30rpm，载荷 20kg，研磨盘转速设定为 240rpm，依次采用 50 μ m、20 μ m、10 μ m、5 μ m 粒径的金刚石研磨粉进行整平研磨抛光处理。如图 6.14 所示为完成机械研磨整平后的 CVD 金刚石膜的表面 SEM 形貌，图 6.15 为完成机械研磨整平后的 CVD 金刚石膜的表面 AFM 形貌，表面粗糙度分别为 55.5nm、61.5nm。可以看出经机械研磨整平后，CVD 金刚石膜的表面平整度得到一定程度的提升。同时由于金刚石微粉与金刚石膜表面的作用，CVD 金刚石膜表面存在一定程度的机械损伤。

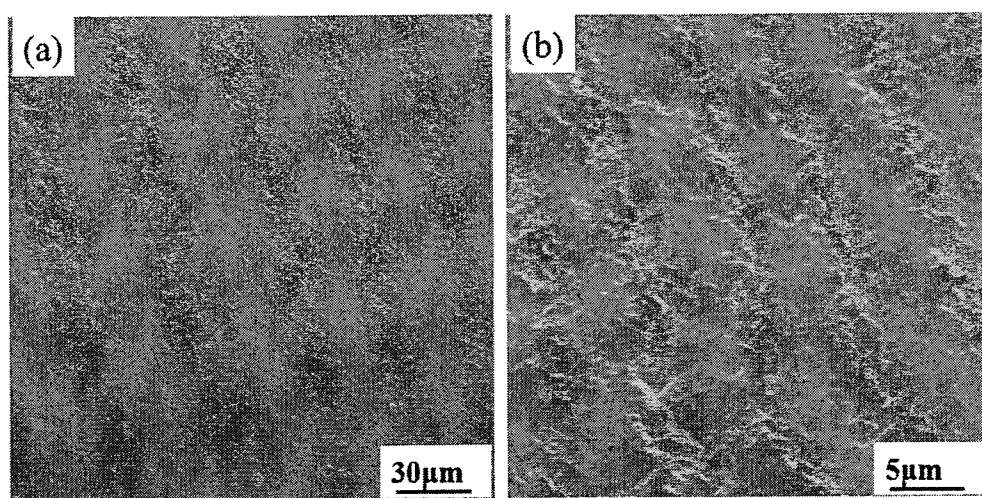


图 6.14 经机械研磨整平后 CVD 金刚石膜表面 SEM 形貌

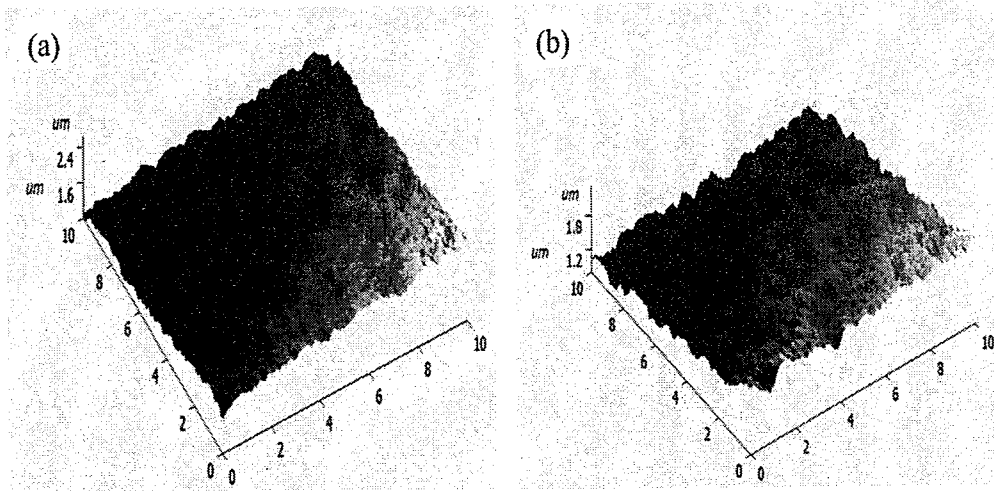


图 6.15 经机械研磨整平后 CVD 金刚石膜表面 AFM 形貌

经机械研磨整平处理后的 CVD 金刚石膜采用超声的方式进行表面处理，采用金属粉末增强机械抛光的方法进行精细抛光。完成抛光后的 CVD 金刚石膜表面 SEM 形貌及 AFM 形貌如图 6.16 图 6.17 所示。图 6.17 中样品测试区域表面粗糙度分别为 1.65nm、2.32nm。

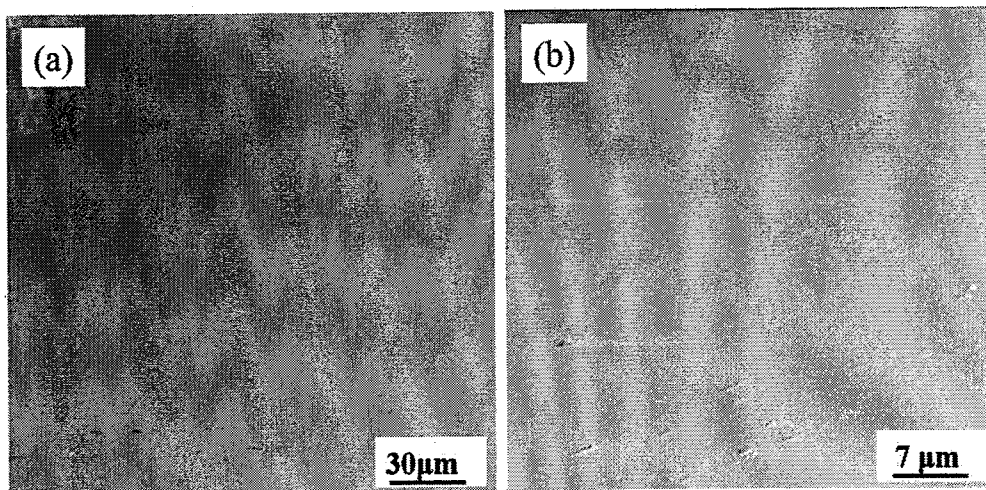


图 6.16 经机械抛光后 CVD 金刚石膜表面 SEM 形貌

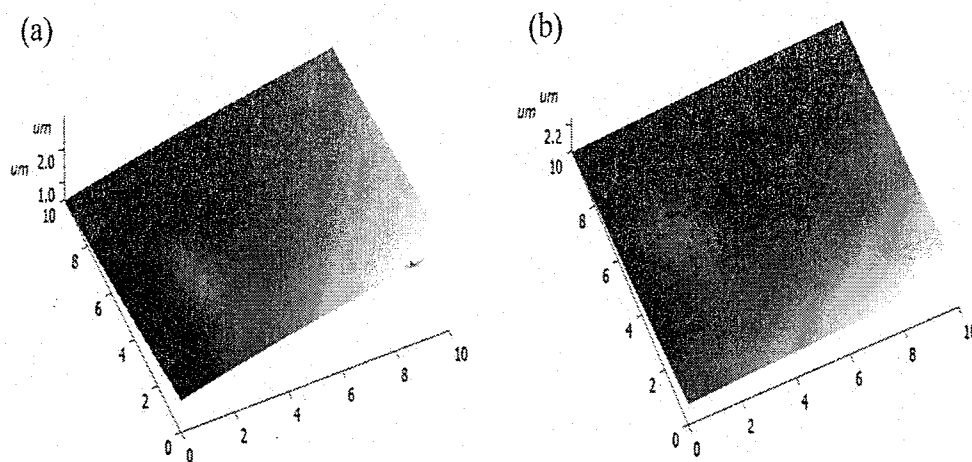


图 6.17 经机械抛光后 CVD 金刚石膜表面 AFM 形貌

从表面形貌及粗糙度测试可以看出, 采用脉冲激光轰击、机械研磨整平、金属粉末增强机械抛光的方式, 实现了对样品 1 金刚石膜的高效磨抛加工。

样品 2 采用双射频等离子体增强化学气相沉积技术在 HPHT 单晶金刚石衬底表面进行沉积, 沉积时间为 50h, 样品增厚 $420\mu\text{m}$ 。表面 SEM 形貌如图 6.18 所示, 从图 (a) 中可以看出, CVD 金刚石表面由于多种因素共同作用, 存在多晶区域和单晶区域共同生长的情况, 图 (b) 为样品多晶区域的高倍 SEM 照片, 图 (c) 图 (d) 为单晶区域 SEM 照片, 可以看出单晶区域为典型的台阶式单晶生长形貌。

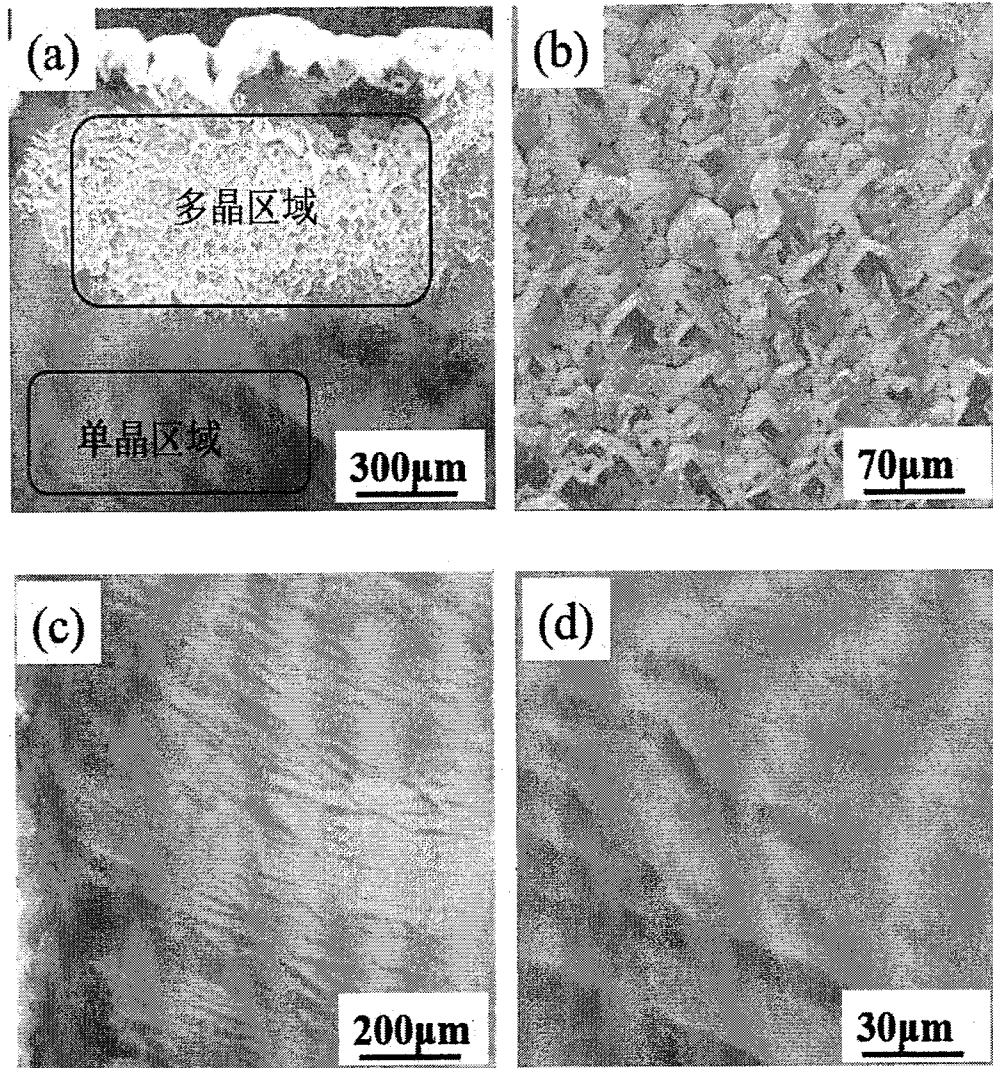


图 6.18 样品 2 的表面 SEM 形貌：(a) 多晶区域单晶区域共存；(b) 多晶区域；(c) 单晶区域；(d) 单晶区域。

采用脉冲频率为 5Hz，脉冲能量为 600mJ 的激光束对多晶区域进行轰击处理，处理时间为 10min。处理结束后对金刚石膜表面形貌进行 SEM 形貌表征，如图 6.19 所示。

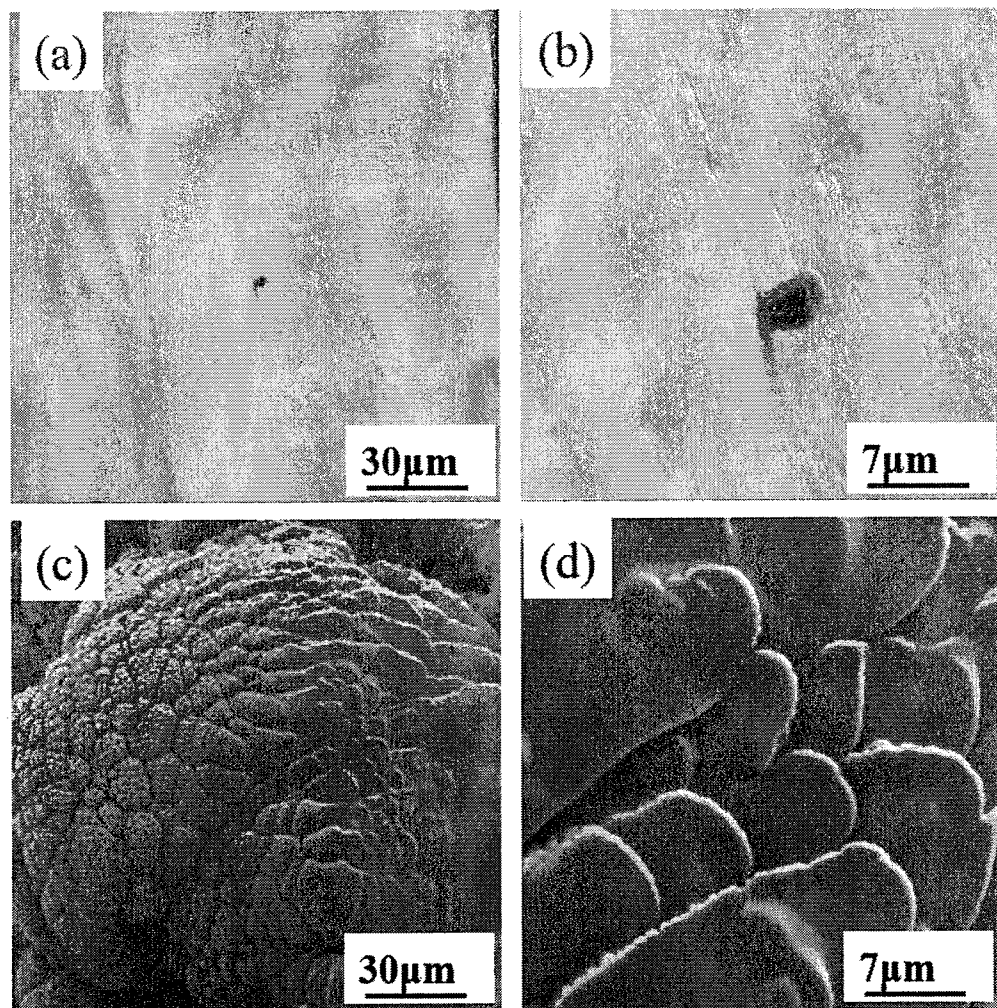


图 6.19 脉冲激光轰击处理后样品 2 金刚石膜表面形貌：(a) (b) 脉冲激光轰击区域；(c) (d) 沉积区域。

从图 6.19 中可以看出，在经过一段时间的脉冲激光轰击处理后，CVD 金刚石膜表面的多晶形貌基本消失，同时在脉冲激光轰击处理的区域旁边，有沉积物在金刚石膜表面生成。图 6.19 (b) 为高放大倍数下的脉冲激光轰击区域的表面形貌，同图 6.8 相似，在表面有规则分布的微槽状结构，这主要是由于特定波长的脉冲激光对金刚石膜的烧蚀作用产生的。脉冲激光轰击处理区域的金刚石膜表面变得较为光滑平整。图 6.19 (c) (d) 分别为沉积物的低放大倍数及高放大倍数的表面 SEM 形貌。沉积物的产生主要是由于金刚石膜在脉冲激光轰击的作用下产生的气相碳原子在 CVD 金刚石膜表面发生凝聚的现象。通过激光共聚焦显微拉曼光谱对脉冲激光轰击后的表面及沉积物进行分析测试，分析

结果如图 6.20 所示。从显微拉曼测试结果可以看出，脉冲激光轰击处理后，裸露面为金刚石相，在脉冲激光轰击周围区域的沉积物主要成分为石墨。

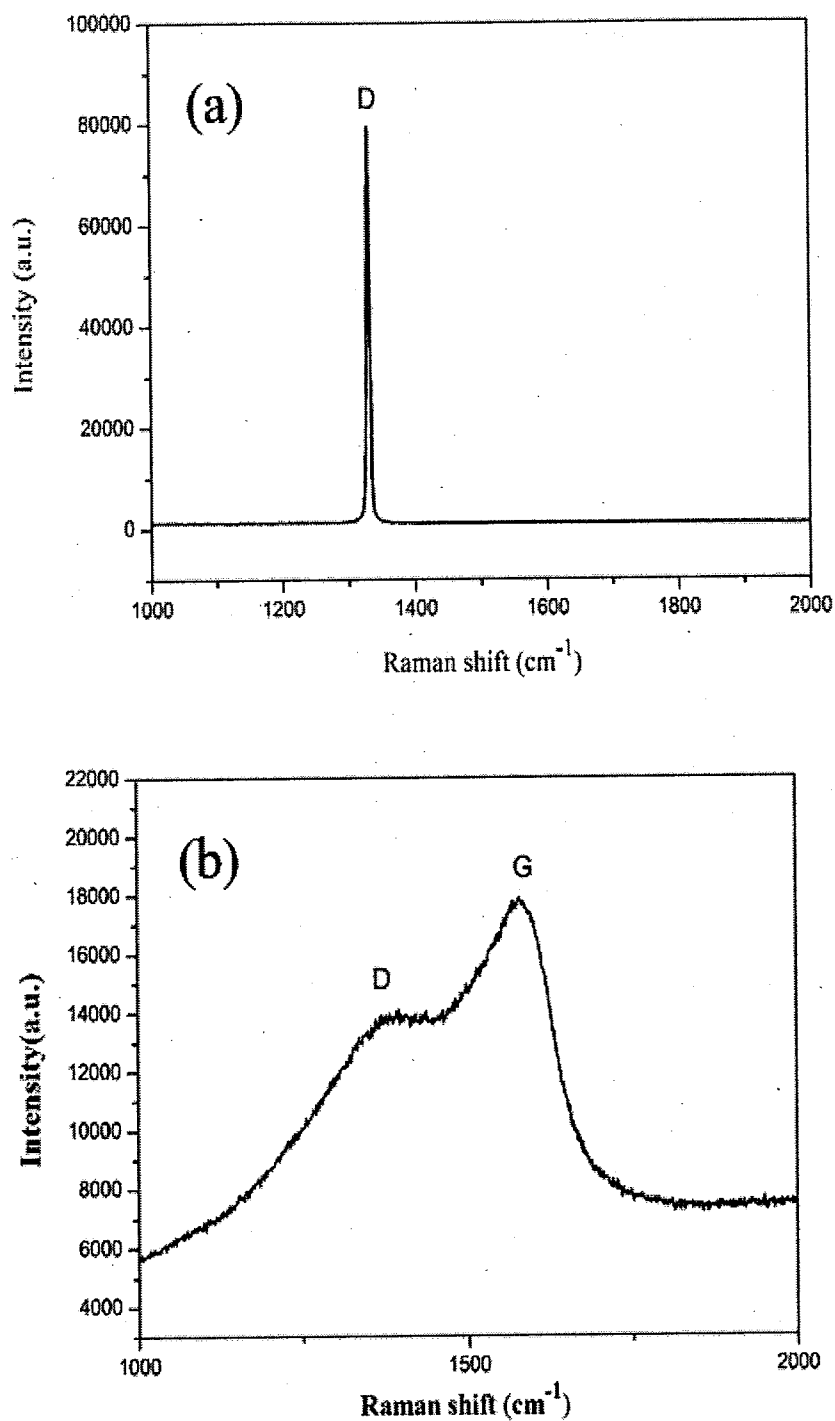


图 6.20 (a) 脉冲激光轰击区域 Raman 结果; (b) 沉积物 Raman 结果

经脉冲激光轰击处理后的 CVD 金刚石膜采用浓硫酸、浓硝酸的混合溶液进行酸煮，硫酸硝酸体积比为 5: 1，在 300℃ 的温度下，处理 15min~30min。酸煮完成后，自然降温至室温，取出待抛光单晶金刚石样品，依次用去离子水、丙酮、无水乙醇、去离子水超声处理，彻底去除单晶金刚石表面非金刚石杂质。清洗完成后吹干备用后。采用 UNIPOL-1200S 自动压力研磨抛光机对金刚石膜进行整平和粗抛光，载物盘反转，转速为 30rpm，载荷 20kg，研磨盘转速设定为 240rpm，依次采用 50 μ m、20 μ m、10 μ m、5 μ m 粒径的金刚石研磨粉进行整平研磨抛光处理。如图 6.21 所示为完成机械研磨整平后的 CVD 金刚石膜的表面 SEM 形貌，图 6.22 为完成机械研磨整平后的 CVD 金刚石膜的表面 AFM 形貌，表面粗糙度分别为 61.3nm、56.4nm。可以看出经机械研磨整平后，CVD 金刚石膜的表面平整度得到一定程度的提升。同时由于金刚石微粉与金刚石膜表面的作用，CVD 金刚石膜表面存在一定程度的机械损伤。

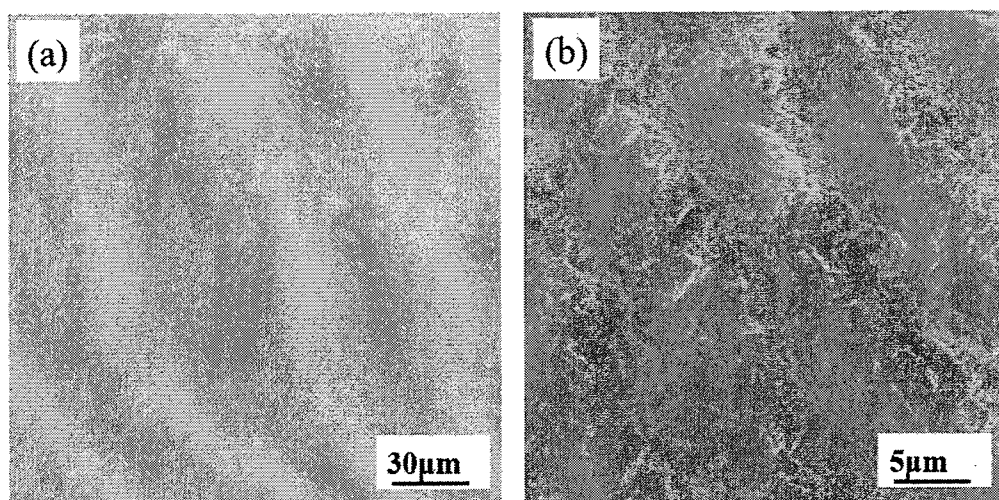


图 6.21 经机械研磨整平后 CVD 金刚石膜表面 SEM 形貌

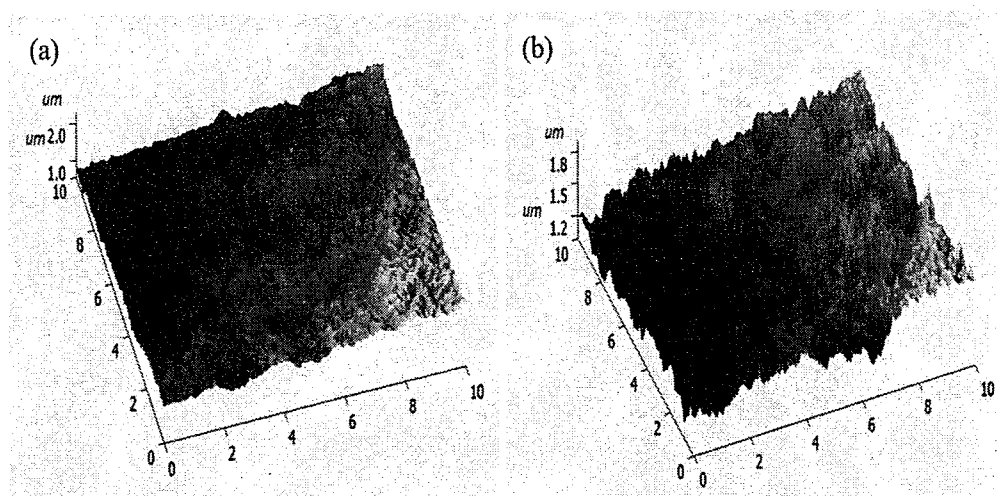


图 6.22 经机械研磨整平后 CVD 金刚石膜表面 AFM 形貌

经机械研磨整平处理后的 CVD 金刚石膜采用超声的方式进行表面处理，采用金属粉末增强机械抛光的方法进行精细抛光。完成抛光后的 CVD 金刚石膜表面 SEM 形貌及 AFM 形貌如图 6.23 图 6.24 所示。图 6.24 中样品测试区域表面粗糙度分别为 1.65nm、2.32nm。

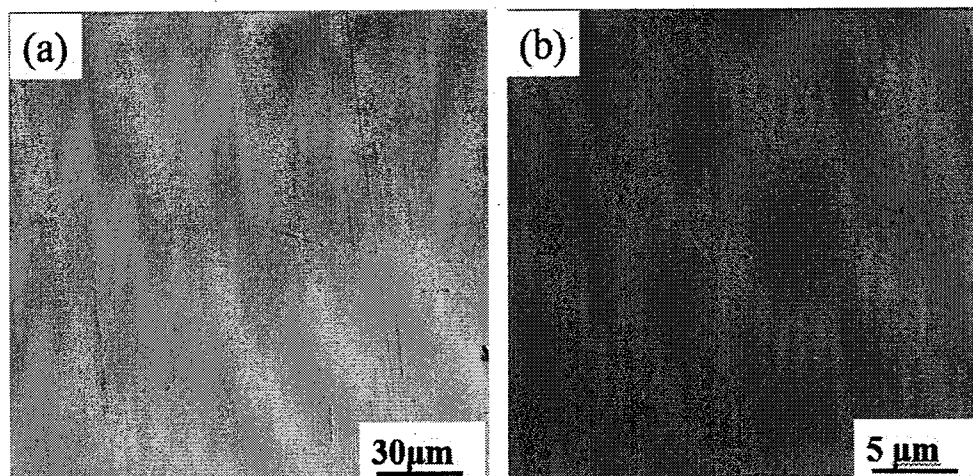


图 6.23 经机械抛光后 CVD 金刚石膜表面 SEM 形貌

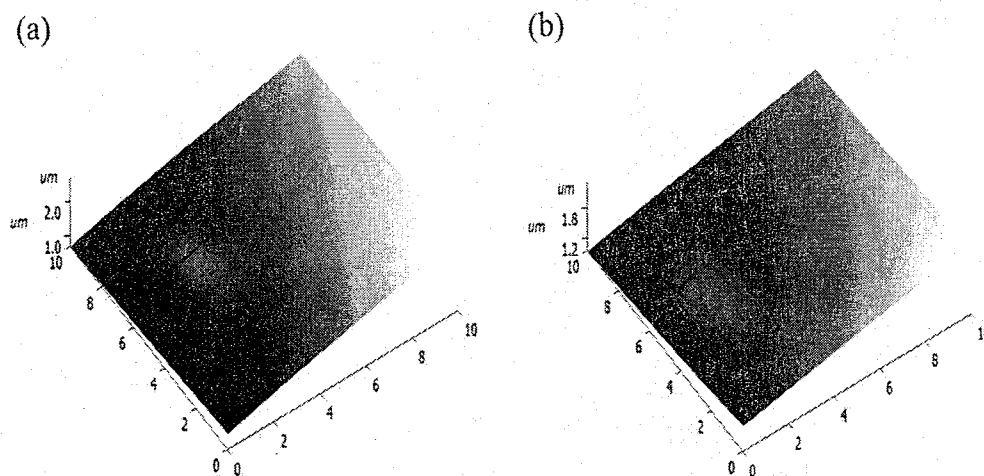


图 6.24 经机械抛光后 CVD 金刚石膜表面 AFM 形貌

从表面形貌及粗糙度测试可以看出, 采用脉冲激光轰击、机械研磨整平、金属粉末增强机械抛光的方式, 实现了对样品 2 金刚石膜的高效磨抛加工。

6.5 本章小结

我们研究了紫外脉冲激光频率、脉冲能量对金刚石材料去除速率的影响。金刚石磨料粒径、载荷对多晶金刚石膜研磨效率的影响。采用紫外脉冲激光定点轰击的方法, 对 CVD 单晶金刚石膜表面的多晶区域定点进行去除, 后采用机械研磨方式对金刚石膜整平, 最后通过动摩擦机械抛光的方式完成两片 CVD 金刚石膜的加工。总结如下:

(1) 载荷、磨料粒径对多晶金刚石膜的研磨抛光有着重要的影响。相同条件下, 增大载荷, 金刚石膜表面的多晶晶粒受到的压强越大, 发生碎裂的几率也就越大, 从而抛光速率也就越快。同样, 相同的条件下, 增大磨料粒径, 在磨料与多晶金刚石膜表面产生的局部应力也就越大, 对多晶金刚石膜表面产生的微切削效应越强, 从而研磨速率也就越快。

(2) 脉冲激光能量对金刚石材料的去除速率有着重要的影响。伴随着脉冲能量的增高, 金刚石材料的去除速率迅速提高。更高的脉冲能量意味着更多的光子到达金刚石材料表面, 在金刚石表面产生的热效应更强, 引起的碳的升

华、气化和石墨化效应更高,此外,更多的光子到达金刚石材料表面,光子对 C-C 键的破坏也就更剧烈,从而金刚石材料的去除效率也就更高。

(3) 脉冲激光频率对金刚石材料的去除速率有着重要的影响。在脉冲激光频率低于 5 Hz 时,金刚石材料的去除速率与激光频率基本呈线性增加的趋势。然而,受激光与金刚石相互作用产生的等离子体的影响,当脉冲激光频率高于 5Hz 时,金刚石材料的去除速率的增加速度变的相对较为缓慢。

(4) 采用紫外脉冲激光定点轰击的方法,对 CVD 单晶金刚石膜表面的多晶区域定点进行去除,后采用机械研磨方式对金刚石膜整平,最后通过动摩擦机械抛光的方式完成两片 CVD 金刚石膜的加工方式可以有效的实现针对存在多晶区域的 CVD 单晶金刚石膜的整平抛光。

第7章 总结与展望

本论文进行了金属粉末辅助机械抛光单晶金刚石的研究, 以及针对 CVD 金刚石的研磨抛光工艺研究。利用双频射频等离子体喷射化学气相沉积技术, 通过改进等离子体发生器几何形状及反应气体进气方式, 实现了单晶金刚石的高速沉积。针对长时间沉积过程中金刚石薄膜晶体发育完整性差晶体质量低的问题, 开创性的提出了 RFCVD 动态生长的设计并进行了初期的实验验证。得到如下结论:

1、通过数值模拟与实验验证, 我们对等离子体发生器进行了改进, 我们发现收缩式的等离子体发生器相比于膨胀式等离子体发生器, 可以达到更高的温度, 实现更高效率的反应气体裂解, 为金刚石的快速生长提供更多的有效反应基元; 另一方面, 收缩式等离子体发生器, 在金刚石生长区域的温度场分布更加均匀, 有利于实现更大面积金刚石的高质量生长。提升甲烷气体流量都可以提升金刚石薄膜的沉积速率, 同时所沉积的金刚石薄膜晶体质量也会出现相应的降低, 并且高于一定的甲烷浓度, 会出现由单晶生长模式向多晶生长模式的转变; 在相同的输入功率及气体流量的条件下, 采用收缩式的等离子体发生器, 可以获得相对更高的金刚石薄膜沉积速率。

2、相比于传统的氩气氢气甲烷混合通过射频线圈产生的电磁场进行解离的方式, 采用氩气氢气通过射频线圈裂解形成高能等离子体束流, 甲烷由等离子体束流下方弧形均匀带孔的石英管中引入的方式进行单晶金刚石的沉积, 单晶金刚石的沉积速率更快, 且表面晶体发育完整性、均匀性更好。伴随着甲烷浓度的提升, 单晶金刚石膜的沉积速率得到迅速升高, 单晶生长模式在甲烷浓度为 6% 时发生由二维层状生长向三维岛状生长的转变。同时晶体内部张应力伴随甲烷浓度的升高不断下降, 在甲烷浓度高于 6%, 应力下降较为显著。

3、通过长时间的沉积实验, 我们发现伴随着单晶金刚石膜的快速沉积, 晶体表面的沉积环境不断发生变化, 难以实现大尺寸单晶金刚石的长时间稳定沉积。为解决长时间制备大尺寸单晶金刚石的过程中遇到的晶体发育完整性差晶体质量低的问题, 我们根据双射频等离子体喷射化学气相沉积的技术特点, 从晶体生

长的基本原理出发,提出采用动态法进行单晶金刚石的沉积。通过实验我们发现,根据晶体生长的速度,每隔一小时小幅度的降低衬底的位置,金刚石薄膜结晶界面的生长环境改变较小,在晶体的生长过程中不容易出现“断层”的现象,有利于实现大尺寸单晶金刚石的连续生长。

4、在单晶金刚石的机械抛光过程中,金刚石微粉与金刚石抛光面的机械作用,对材料的去除起到主要作用。一方面,金刚石微粉的作用,在金刚石抛光表面尤其是凸起部位产生微切削,在应力的作用下实现材料的去除。另一方面,在应力的作用下,同样会发生金刚石向石墨的转变,相变的产生会加速材料的去除。镍粉、钴粉的引入,可以在大幅度降低金刚石微粉使用量的条件下,保证较高的抛光速率,同时在相同的工艺条件下,钴粉对金刚石材料去除起到的促进作用相对镍粉更佳。镍粉、钴粉的引入未在金刚石抛光面引入新的金属杂质,或者杂质含量低于能谱仪的检出限。同时,镍粉、钴粉的引入可以一定程度上降低抛光盘中的 Fe、Al、Si 元素向金刚石抛光面中的扩散,降低抛光时的 C 的氧化反应,可以有效的提高金刚石抛光面的表面洁净度。镍粉、钴粉的引入,在保证较高的抛光效率的前提下,大幅度降低金刚石微粉的使用量,同时镍粉、钴粉可以吸收部分抛光过程中产生的碳,降低碳元素向抛光盘中的扩散,延长抛光盘的使用寿命。镍粉、钴粉的引入对于提高抛光效率、节约成本具有积极的意义。

5、载荷、磨料粒径对多晶金刚石膜的研磨抛光有着重要的影响。增大载荷,增大磨料粒径,多晶金刚石膜的研磨速率可以得到提升。脉冲激光能量对金刚石材料的去除速率有着重要的影响。伴随着脉冲能量的增高,金刚石材料的去除速率迅速提高。更高的脉冲能量意味着更多的光子到达金刚石材料表面,在金刚石表面产生的热效应更强,引起的碳的升华、气化和石墨化效应更高,此外,更多的光子到达金刚石材料表面,光子对 C-C 键的破坏也就更剧烈,从而金刚石材料的去除效率也就更高。脉冲激光频率对金刚石材料的去除速率有着重要的影响。在脉冲激光频率低于 5 Hz 时,金刚石材料的去除速率与激光频率基本呈线性增加的趋势。然而,受激光与金刚石相互作用产生的等离子体的影响,当脉冲激光频率高于 5Hz 时,金刚石材料的去除速率的增加速度变的相对较为缓慢。采用紫外脉冲激光定点轰击的方法,对 CVD 单晶金刚石膜表面的多晶区域定点进行去

除,后采用机械研磨方式对金刚石膜整平,最后通过动摩擦机械抛光的方式完成两片 CVD 金刚石膜的加工方式可以有效的实现针对存在多晶区域的 CVD 单晶金刚石膜的整平抛光。

本文遗留工作及进一步的建议:

通过改变甲烷气体的引入方式,我们实现了 RFCVD 单晶金刚石的高速沉积,但对于化学气相沉积过程中甲烷气体的在电磁场中的裂解、活性基团的输运、晶体表面活性基元的反应及凝聚等机制,还未能给出合理的解释。

在现有设备的基础上实现了单晶金刚石的高速生长,对于进一步提升单晶金刚石的沉积速率及沉积面积,可以参照 MPCVD 技术,实现射频电磁场的空间局部干涉增强,形成驻波,大幅度提升等离子体的能量密度,有望实现 RFCVD 技术制备大尺寸单晶金刚石的进一步飞跃。

针对 RFCVD 制备大尺寸单晶金刚石的过程中,长时间沉积晶体发育完整性差的问题,我们通过对衬底相对等离子体束流的位置进行调节,改善了结晶界面的稳定性,提升了晶体发育的完整性。后期可以通过减小时间间隔、降低单次衬底位移幅度,甚至实现衬底连续式运动的方式来减小因衬底位置的降低造成结晶界面晶体生长环境的改变来提升金刚石晶体生长质量。