

## 多晶氧化铍陶瓷上金刚石薄膜的生长

陈永勤<sup>1,2,3</sup>, 余志明<sup>1,2,3</sup>, 方梅<sup>1</sup>, 魏秋平<sup>1,2,3</sup>, 陈爽<sup>1</sup>

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
3. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 采用热丝化学气相沉积(HFCVD)系统, 以  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  为反应气体, 在多晶氧化铍陶瓷基体上沉积了金刚石薄膜。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、原子力显微镜(AFM)和激光热物性测试仪进行检测分析, 研究工艺参数对金刚石薄膜生长及膜/基复合体热学性能的影响。结果表明: 随着  $\text{CH}_4$  浓度的增加(或  $\text{CH}_4$  浓度一定, 反应气体总流量增加), 金刚石晶粒尺寸逐渐减小, 膜/基复合体的热导率逐渐降低; 当  $\text{CH}_4$  浓度为 2%(体积分数), 流量为  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 压强为 1.33 kPa 时, 沉积的膜/基复合体的热导率最高, 可达  $2.663 \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ 。

**关键词:** 金刚石薄膜; 氧化铍; 热丝化学气相沉积; 工艺参数; 热导率

**中图法分类号:** TQ 164      **文献标识码:** A

## Growth of diamond films on berillia ceramic

CHEN Yong-qin<sup>1,2,3</sup>, YU Zhi-ming<sup>1,2,3</sup>, FANG Mei<sup>1</sup>, WEI Qiu-ping<sup>1,2,3</sup>, CHEN Shuang<sup>1</sup>

- (1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Key Laboratory for Nonferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The diamond films on berillia ceramic were deposited under changing conditions in hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) system. The surface structures and morphologies were investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM), and the thermal conductivity of diamond film/berillia substrate composites were detected by laser-diathermometer. The results show that, with the increase of concentration of  $\text{CH}_4$  or total gas flow, the grain size of diamond and the thermal conductivity of composites reduce. When the concentration of  $\text{CH}_4$  is 2%, the total gas flow is  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  and the pressure of the chamber is 1.33 kPa, the thermal conductivity of diamond and berillia composite can reach  $2.663 \text{ W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ .

**Key words:** diamond film; berillia; hot filament chemical vapor deposition; process parameters; thermal conductivity

随着超大规模集成电路容量和密度的迅速增大, 氧化铍陶瓷的热导率已不能满足超大规模集成电路散热的需要, 成为微电子产品正常工作和进一步密集化的严重障碍<sup>[1-4]</sup>。金刚石是目前热导率最高的材料<sup>[5-7]</sup>,

国外已有人研究了金刚石在氧化铍基体上生长的可能性<sup>[8]</sup>, 并在单晶氧化铍上沉积了金刚石薄膜<sup>[9]</sup>。由于金刚石的热阻很小, 与氧化铍并联传导热量时, 热流会选择阻力最小的通道传递<sup>[10-11]</sup>, 可使膜/基复合体的热

**基金项目:** 粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目(2008112048); 湖南省研究生创新基金资助项目(1343-74236000005); 中南大学贵重仪器开放共享基金资助项目(ZKJ2008001)

**收稿日期:** 2008-06-30; **修订日期:** 2008-12-17

**通讯作者:** 余志明, 教授, 博士; 电话: 0731-8830335; E-mail: zhiming@mail.csu.edu.cn

阻较氧化铍的热阻显著减小, 即复合体的导热性能显著提高。在多晶氧化铍陶瓷上沉积了一层金刚石薄膜, 提高整体的热导率, 不仅为氧化铍工业开拓了新的发展空间, 也解决了阻碍电子器件迅猛发展最关键的散热问题, 具有十分重要的意义。

热丝化学气相沉积(HFCVD)是化学气相沉积金刚石膜的主要方法之一, 也是目前世界上用于研究和生产中最普遍的方法<sup>[12-14]</sup>。本文作者利用 HFCVD 方法, 在多晶氧化铍陶瓷上沉积得到了金刚石薄膜, 研究了沉积过程中工艺参数(基体预处理、沉积气压、CH<sub>4</sub> 浓度及气体流量)对金刚石薄膜生长和导热性能的影响。

## 1 实验

采用 CSU550-I 型超高真空磁控溅射多功能涂层设备热丝化学气相沉积系统<sup>[15-16]</sup>, 背底真空度可达 10<sup>-5</sup> Pa。反应气体流量用 D03-3B/ZM 型质量流量计控制, 灯丝温度用光学高温计测定, 基体温度用置于基体同一高度的热电偶测定。

选用纯度为 99%的多晶氧化铍陶瓷(BeO)圆片平板试样作为基体, 尺寸规格为  $d10\text{ mm}\times3.5\text{ mm}$ , 表面镜面抛光。基体在沉积之前依次进行化学处理和金刚石粉悬浊液超声波振荡处理。工作气体选用纯度均为 99.999%的 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>, 金刚石薄膜沉积工艺参数如表 1 所列。

表 1 金刚石薄膜沉积工艺参数

| Table 1 Deposition parameters of diamond thin film |                                |                                                            |                         |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Filament temperature/℃                             | Filament substrate distance/mm |                                                            | Substrate temperature/℃ |
| 2 300±100                                          | 9±1                            |                                                            | 630-850                 |
| Gas pressure/kPa                                   | Volume fraction/%              | Total gas flow rate /(cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> ) | Reaction time/h         |
| 0.665-2.660                                        | 2.0-4.0                        | 30-100                                                     | 3-5                     |

采用 Sirion200 场发射扫描电镜(FESEM)和 Solver P47 多模式扫描探针显微镜(AFM)观察样品表面金刚石薄膜的表面形貌, 并用 JR-2 热物性测试仪测量了金刚石/氧化铍复合体的热扩散系数。热导率与热扩散系数有如下关系<sup>[17]</sup>:

$$k=\alpha\rho c_V$$

式中  $k$  为热导率;  $\alpha$  为热扩散系数;  $\rho$  为密度;  $c_V$  为材料的比定容热容。

## 2 结果与分析

### 2.1 工艺参数对金刚石晶体形貌的影响

图1所示为CH<sub>4</sub>浓度为2%, 气体流量为50 cm<sup>3</sup>/min, 沉积压强为1.33 kPa沉积条件下, 不同预处理的基体上沉积3 h得到的金刚石薄膜的SEM像。从图1中可看出未经任何预处理的基体上沉积得金刚石薄膜晶形完整, 粒度较大, 约为1~2 μm, 但形核密度极低, 未连接成膜, 仅在基体的某些区域优先形核生长(见图1(a)); 经HF腐蚀之后的样品, 金刚石的形核率明显提高, 且分布较均匀, 晶粒尺寸较均匀, 但晶粒之间仍有较多空隙(见图1(b)); 经金刚石粉研磨后的样品, 金

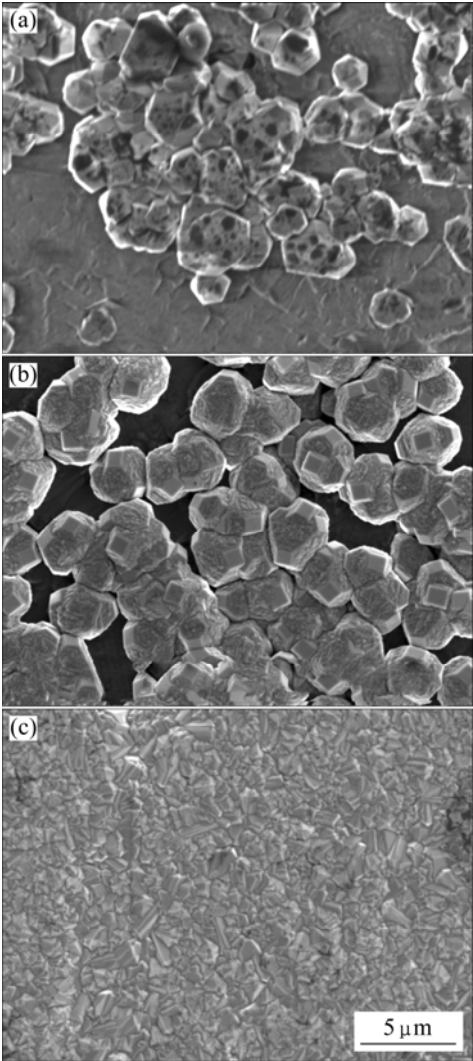


图1 不同基体预处理条件下金刚石薄膜的表面形貌  
Fig.1 SEM images of diamond with different pre-treatments: (a) Un-pretreated; (b) Etched by HF for 10 min; (c) Scratched by diamond powder

刚石薄膜连续致密, 金刚石已覆盖整个基体表面, 晶粒刻面清晰, 细小均匀(见图1(c))。

上述研究表明, 酸处理和金刚石粉研磨均能提高金刚石在氧化铍基体上的形核密度。一般说来, 异质形核容易发生在粗糙表面, 由于粗糙的表面将大大降低金刚石的形核功<sup>[18]</sup>。HF 处理通过对氧化铍多晶陶瓷的腐蚀, 在基体表面留下弥散分布的腐蚀坑, 促进金刚石的非均匀形核, 从而提高形核率。金刚石粉研磨除了能在基体表面留下显微缺陷外, 金刚石粉及其碎片容易遗留在表面缺陷内成为籽晶, 这些颗粒在后续薄膜沉积过程中能够充当晶核的作用, 因此形核率大大地提高有利于得到致密连续的薄膜。

图2所示为基体用HF处理10 min, CH<sub>4</sub>浓度为

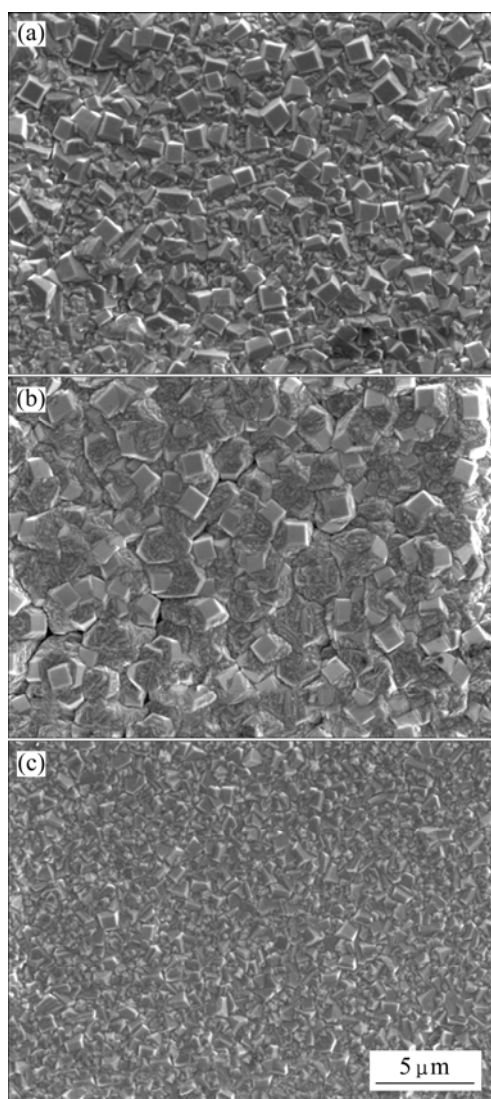


图2 不同沉积气压下金刚石薄膜的形貌

**Fig.2** Surface morphologies of diamond films deposited under different ambient pressures: (a) 0.665 kPa; (b) 1.33 kPa; (c) 2.66 kPa

2%, 气体流量为 30 cm<sup>3</sup>/min, 不同气压下沉积 5 h 得到的金刚石薄膜的 SEM 像。由图 2 可看出, 沉积气压为 0.665 kPa 时, 晶粒显露面为一些尺寸大小不一的正方形(见图 2(a)); 增加气压至 1.33 kPa 时, 显露的正方形晶粒尺寸最大, 而且晶粒尺寸均匀性较好, 晶形清晰(见图 2(b)); 而在 2.66 kPa 的压强下沉积得到的金刚石薄膜, 形核密度最大, 晶粒尺寸明显减小, 且正方形的刻面稀少(见图 2(c))。

反应时的沉积气压决定着反应室内气相中各种粒子的重组时间、寿命及自由程, 决定着基体周围的气体密度及气体间的碰撞几率。当沉积气压较低时, 反应室中各种粒子的数目较少, 平均自由程大, 到达基体的粒子能量大, 容易在基体表面实现吸附, 形成碳簇。同时, 由于粒子数目少, 粒子的碰撞和迁移不够均匀, 使晶粒长大的速度不相同, 导致晶粒尺寸不一致。随着沉积气压的增大, 一方面与基体碰撞的气体粒子密度增大, 随机分布使晶粒的长大速度一致, 晶粒尺寸均匀; 另一方面, 气体分子平均自由程减小, 原子碰撞几率增加, 加上高温下热丝的电子能量辐射很快, 大量原子氢容易到达基体表面, 对非晶碳和微晶石墨相有强烈的选择性刻蚀作用, 晶形不规则及生长方向性差的非金刚石相的生长得到抑制, 因此表面晶粒取向比较一致。沉积气压继续增大, 大量活性粒子积聚在基体表面, 小的晶粒来不及扩散和长大, 就会被下一批晶粒覆盖<sup>[19]</sup>, 形成大量的籽晶, 导致金刚石颗粒细小, 结晶性能差。

图3所示为气体总流量为 50 cm<sup>3</sup>/min, 沉积气压为 1.33 kPa, 不同 CH<sub>4</sub> 浓度下沉积 5 h 得到金刚石薄膜的 SEM 像。由图3可看出, 当 CH<sub>4</sub> 浓度为 2% 的, 沉积得到的金刚石有一定的晶形, 晶粒尺寸较大; 随着 CH<sub>4</sub> 浓度的升高, 沉积得到的金刚石晶粒尺寸减小, 晶形变差, 金刚石薄膜质量及结晶性能均下降。

在 HFCVD 法沉积金刚石膜的过程中存在两个过程<sup>[20]</sup>: 金刚石和石墨的生长过程和氢原子对金刚石、石墨的刻蚀过程。当 CH<sub>4</sub> 浓度较低时, 甲基等活性基团的浓度较低, 金刚石薄膜沉积速度慢, 而活性氢原子的浓度较高, 刻蚀作用相对较强, 得到的金刚石晶界分明, 棱角清晰; 随着碳源浓度的增加, 相关活性碳基团的浓度提高, 形核率提高, 金刚石颗粒的生长受到抑制, 因此晶粒尺寸细小。同时, 活性氢原子的相对浓度减小, 对石墨的刻蚀速度降低, 导致薄膜中的非金刚石成分如石墨和无定形碳含量增加, 薄膜的质量和结晶性降低。

图4所示为 CH<sub>4</sub> 浓度为 3%, 沉积气压为 1.33 kPa, 不同气体总流量下沉积 5 h 得到的金刚石的 SEM 像。

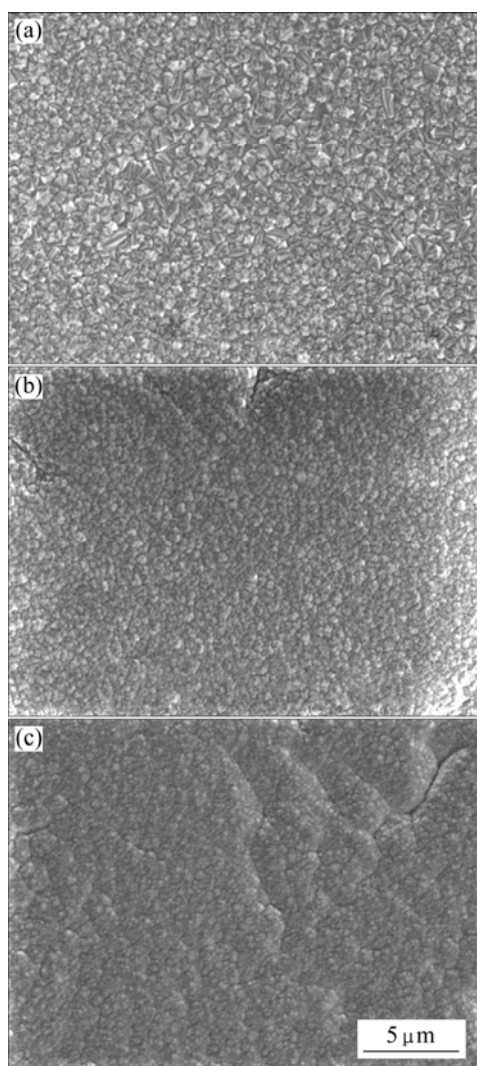


图3 不同CH<sub>4</sub>浓度下沉积金刚石薄膜的表面形貌

**Fig.3** Surface morphologies of diamond films deposited under different CH<sub>4</sub> concentrations: (a) 2%; (b) 3%; (c) 4%

从图 4 中可看出: 低气体流量下沉积得到的金刚石薄膜有一定的晶形, 晶粒尺寸较大(见图 4(a)); 随着气体流量的增大, 金刚石的晶形变差, 晶粒尺寸变小, 在气体流量为 100 cm<sup>3</sup>/min 时得到的金刚石薄膜表面为球状颗粒团聚在一起, 薄膜质量差, 非金刚石相明显增加(见图 8(b)和(c))。

工作气体总流量决定了反应气体流经热丝与基体的速度以及热丝与基体附近的气体粒子浓度, 影响气体的裂解和活性粒子的沉积, 从而影响金刚石的形核与生长。气体流量较低时, 反应气体受热丝的热量激发而充分活化成活性基团, 这些活性基团到达基体时的速度小, 与基体的碰撞容易实现沉积和扩散迁移, 因此, 得到的金刚石薄膜颗粒晶形较好, 晶粒尺寸大; 随着气体流量的增大, 气体受灯丝热激发而裂解的数

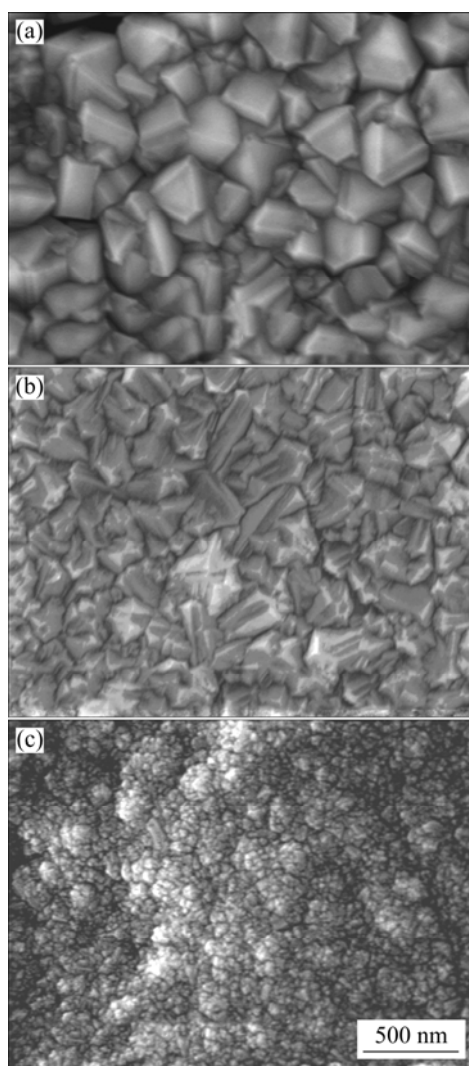


图4 不同反应气体流量下金刚石薄膜的表面形貌

**Fig.4** Surface morphologies of diamond films deposited under different gas flows: (a) 30 cm<sup>3</sup>/min; (b) 50 cm<sup>3</sup>/min; (c) 100 cm<sup>3</sup>/min

目增加, 到达基体上的活性颗粒增多, 沉积粒子来不及长大和扩散就被新沉积的粒子覆盖, 薄膜晶粒尺寸小, 结晶性能差。同时, 由于沉积速度加快, 活性氢原子来不及刻蚀石墨相, 得到的薄膜杂质相含量增加。

## 2.2 工艺参数对晶粒尺寸的影响

图 5 所示为气体流量为 50 cm<sup>3</sup>/min, 沉积气压为 1.33 kPa, 不同 CH<sub>4</sub> 浓度下沉积 5 h 的金刚石薄膜的原子力显微镜照片。其粒度分布曲线如图 6 所示。由图 5 可看出, 2% 的 CH<sub>4</sub> 浓度得到的金刚石晶粒尺寸大, 表面粗糙(见图 5(a)); 随着 CH<sub>4</sub> 浓度的升高, 晶粒尺寸减小, 粗糙度降低(见图 5(b)); 当 CH<sub>4</sub> 浓度增至 4% 时, 沉积的金刚石呈球状团聚体, 每个团聚体含有大

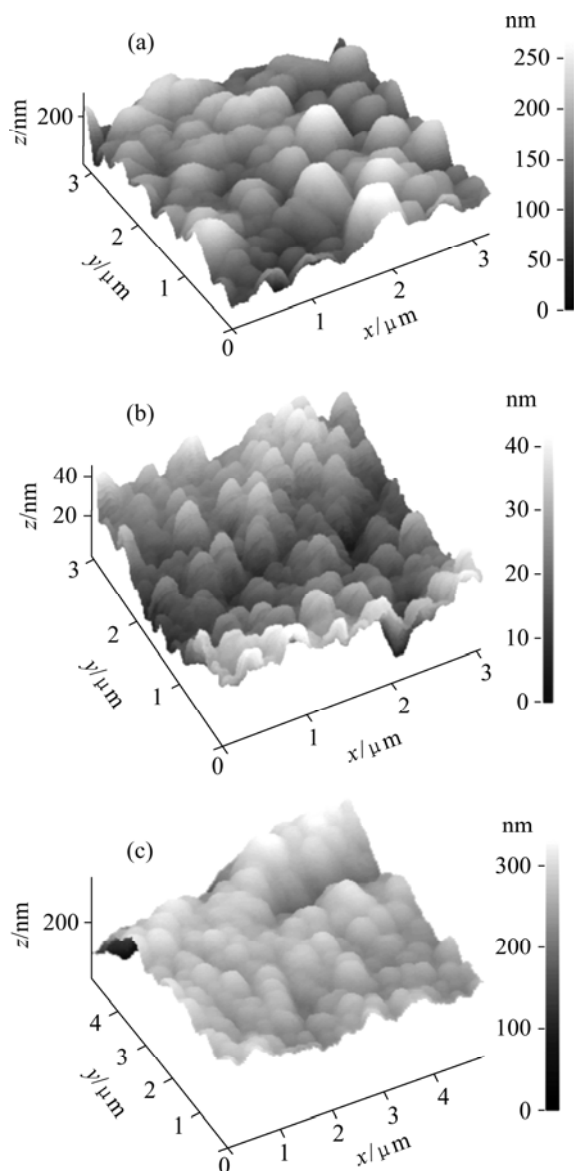


图5 不同  $\text{CH}_4$  浓度下沉积金刚石薄膜的原子力显微镜图  
**Fig.5** AFM images of diamond films deposited under different  $\text{CH}_4$  concentrations: (a) 2%; (b) 3%; (c) 4%

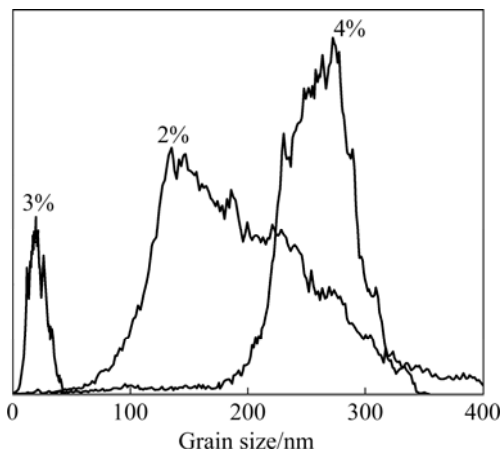


图6 不同  $\text{CH}_4$  浓度下沉积金刚石薄膜的粒度分布曲线  
**Fig.6** Grain size distribution curves of diamond films deposited under different  $\text{CH}_4$  concentrations

量小颗粒,由于原子力显微镜测试的是团聚体的尺寸,因此所得平均颗粒尺寸最大(见图 5(c))。通过原子力扫描软件的统计,在浓度 2%和 3%下得到的金刚石晶粒尺寸分别为 158.460 nm 和 21.888 nm,均方根粗糙度分别为 33.411 nm 和 7.579 nm。

图 7 所示为  $\text{CH}_4$  浓度为 3%,沉积气压为 1.33 kPa,不同气体流量下沉积 5 h 得到的金刚石薄膜原子力显微照片,其粒度分布曲线如图 8 所示。由图 7 可看出,低气体流量(30  $\text{cm}^3/\text{min}$ )下沉积得到的金刚石薄膜晶粒尺寸大(见图 7(a)),平均晶粒尺寸为 75.254 nm,表面较粗糙,均方根粗糙度为 29.824 nm;随着气体流量

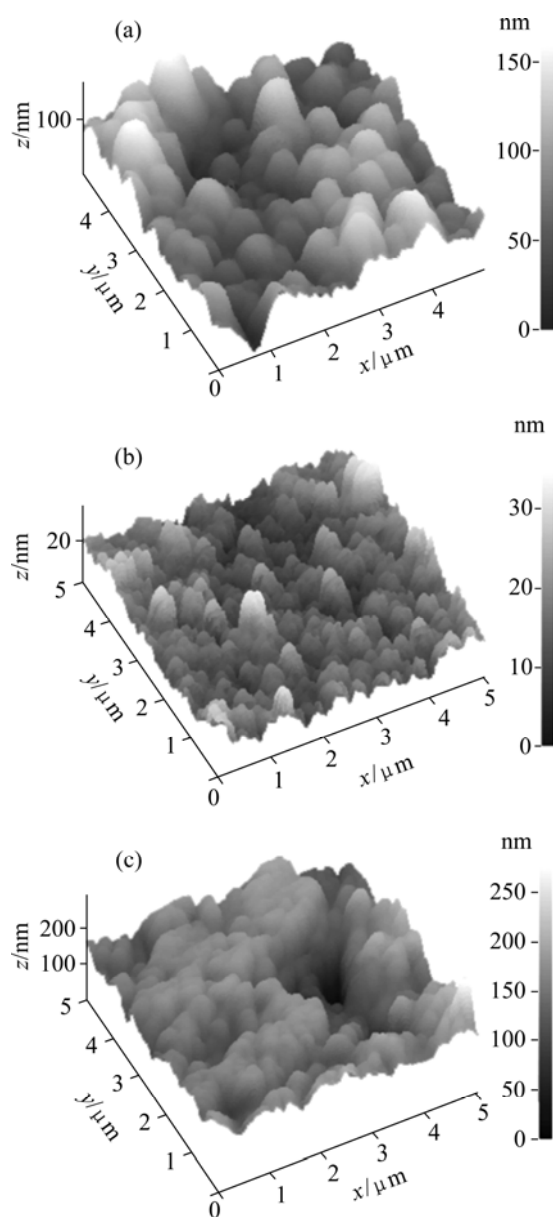


图7 不同反应气体流量下金刚石薄膜的原子力显微镜图  
**Fig.7** AFM images of diamond films deposited under different gas flow rates: (a) 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ ; (b) 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ ; (c) 100  $\text{cm}^3/\text{min}$

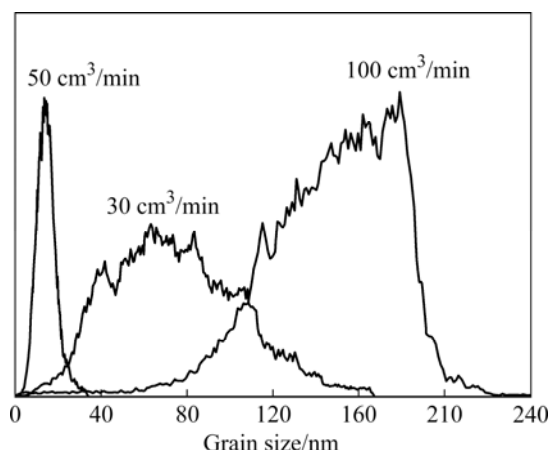


图8 不同反应气体流量下沉积的金刚石薄膜的粒度分布曲线

Fig.8 Grain size distribution curves of diamond films deposited under different gas flow rates

的增大, 金刚石晶粒尺寸变小, (见图 7(b)), 平均晶粒尺寸与均方根粗糙度分别为 14.592 nm 和 768 nm; 在气体流量为 100 cm<sup>3</sup>/min 时得到的金刚石薄膜生长不均匀, 表面为颗粒团聚在一起, 表面起伏严重, 薄膜质量差(见图 7(c))。

### 2.3 沉积参数对热导率的影响

由于金刚石具有较高的热导率, 在氧化铍上镀一层金刚石薄膜可提高膜/基复合体的热导率, 但其提高的幅度受金刚石薄膜质量的影响<sup>[21]</sup>。表 2 所列为不同参数下沉积得金刚石薄膜的膜/基复合体的热扩散系

表 2 不同参数下沉积的金刚石膜/氧复合体的热导率

Table 2 Thermal conductivity of composite deposited by diamond under different conditions

| $\phi(\text{CH}_4)/\%$ | Pressure /kPa | Gas flow /( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) | Thermal diffusivity/ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | Thermal conductivity/ ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) |
|------------------------|---------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| —                      | —             | —                                                 | 0.685                                                      | 2.050                                                                         |
| 2                      | 1.330         | 50                                                | 0.805                                                      | 2.409                                                                         |
| 3                      | 1.330         | 50                                                | 0.776                                                      | 2.322                                                                         |
| 4                      | 1.330         | 50                                                | 0.709                                                      | 2.122                                                                         |
| 3                      | 1.330         | 30                                                | 0.866                                                      | 2.592                                                                         |
| 3                      | 1.330         | 50                                                | 0.776                                                      | 2.322                                                                         |
| 3                      | 1.330         | 100                                               | 0.715                                                      | 2.140                                                                         |
| 2                      | 0.665         | 30                                                | 0.845                                                      | 2.529                                                                         |
| 2                      | 1.330         | 30                                                | 0.890                                                      | 2.663                                                                         |
| 2                      | 2.660         | 30                                                | 0.808                                                      | 2.418                                                                         |

数及热导率。由表2可知, 随着CH<sub>4</sub>浓度的升高, 复合体的热扩散系数逐渐降低, 热导率也随之降低。这主要是由于薄膜晶粒尺寸随CH<sub>4</sub>浓度的增大而减小, 从而使得金刚石质量变差。另外, 热导率随气体流量的增加而降低, 也主要是由于金刚石晶粒变小, 质量降低的缘故。沉积时的气压对复合体热导率的影响主要是由于其对金刚石晶粒取向的影响。由于金刚石的(100)晶面具有最高的热导率, 在CH<sub>4</sub>浓度为2%, 流量为30 cm<sup>3</sup>/min, 压强为1.33 kPa时, 沉积的膜/基复合体有很高的热导率, 为2.663 W/(cm·K)。

## 3 结论

1) 酸处理和金刚石粉研磨均能够显著提高金刚石的形核率。

2) 金刚石的晶粒尺寸随CH<sub>4</sub>浓度或气体总流量的增加而减小, 晶形变差。当CH<sub>4</sub>浓度过高或气体总流量过大时, 沉积的金刚石薄膜表面呈球状团聚体, 表面粗糙度大, 质量较差。

3) 复合体的热导率随着 CH<sub>4</sub> 浓度的升高和气体总流量的增加均降低, 且晶粒尺寸越大, 晶形越好, 热导率越高。在 CH<sub>4</sub> 浓度为 2%, 流量为 30 cm<sup>3</sup>/min, 压强为 1.33 kPa 时沉积的膜/基复合体的热导率高达 2.663 W/(cm·K)。

## REFERENCES

- [1] SARMA K H, FOURCADE J, LEE S G, SOLOMON A A. New processing methods to produce silicon carbide and beryllium oxide inert matrix and enhanced thermal conductivity oxide fuels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 352(1/3): 324–333.
- [2] GORBUNOVA M A, SHEIN I R, MAKURIN Y N, KIIKO V S, IVANOVSKII A L. Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations[J]. Physica B, 2007, 400(1): 47–52.
- [3] 高陇桥. 氧化铍陶瓷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 9–19. GAO Long-qiao. BeO ceramic[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 9–19.
- [4] FELTEN E J. Sintering behavior of beryllium oxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1961, 44(6): 251–255.
- [5] SHIKATA S, YAMADA T. Simulation of mechanical properties of diamond membrane for application to electron beam extraction window[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(4/5): 794–798.
- [6] WHITE C, ZHAO S, GAN K, KAGAN H, KASS R, MALCHOW R, MORROW F, PALMER W, HAN S, KANIA D.

- Correlations between electrical and material properties of CVD diamond[C]// CALVIN H, CARTER J, GENNADY G, SHUJI N, ROBERT J. Materials Research Society Symposium-Proceedings. Pittsburgh, PA, United States: Materials Research Society, 1994: 589-594.
- [7] YOSHIDA K, MORIGAMI H. Thermal properties of diamond/copper composite material[J]. Microelectronics Reliability, 2004, 44(2): 303-308.
- [8] LAMBRECHT W R L, SEGALL B. Electronic structure and total energy of diamond/BeO interfaces[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(3): 696-705.
- [9] ARGOITIA A, ANGUS J C. Diamond grown on single-crystal beryllium oxide[J]. J Appl Phys, 1993, 73(9): 4305-4312.
- [10] 陈则韶, 钱 军. 传热传质学术会议文集(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 1-29.
- CHEN Ze-shao, QIAN Jun. Heat and mass transfer conferences collected papers[M]. Beijing: Science Press, 1989: 1-29.
- [11] 陈则韶. 量热技术和热物性测定[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990: 35-67.
- CHEN Ze-shao. DSC and thermal properties determination[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1990: 35-67.
- [12] XU Feng-zuo, DUN Wen, LU Wen-zhuang, WANG Min, ZHANG Hai-yu. Study of the thermal and intrinsic stress of large area diamond film prepared by HFCVD[J]. Key Engineering Materials, 2008, 375: 123-127.
- [13] MAKRISS T D, GIORGI R, LISI N, PILLONI L, SALERNITANO E, SARTO F, ALVISI M. Carbon nanotubes growth by HFCVD: Effect of the process parameters and catalyst preparation[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(2): 305-310.
- [14] ARNAULT J C, PECORARO S, GIORGIO S. Nanodiffraction and HRTEM imaging of diamond in the first stages of the HFCVD deposition[J]. Physica Status Solidi A: Applied Research, 2004, 201(11): 2467-2472.
- [15] 杨 莉, 余志明, 殷 磊, 刘 昕, 苏伟涛, 李泳侠, 邹 丹. 硬质合金基体腐蚀工艺对金刚石薄膜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 429-434.
- YANG Li, YU Zhi-ming, YIN Lei, LIU Xin, SU Wei-tao, LI Yong-xia, ZOU Dan. Effect of various surface treatments on diamond films deposited on WC-6%Co[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(3): 429-434.
- [16] 魏秋平, 余志明, 马 莉, 杨 莉, 刘王平, 肖 和. 化学脱钴对硬质合金沉积金刚石薄膜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1070-1081.
- WEI Qiu-ping, YU Zhi-ming, MA Li, YANG Li, LIU Wang-ping, XIAO He. Effects of chemical surface pretreatments on diamond coatings on cemented tungsten carbide substrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1070-1081.
- [17] 王天旭, 蒙继龙, 文命清. 化学气相沉积金刚石薄膜衬底的研究进展[J]. 金属热处理, 2002, 27(9): 16-18.
- WANG Tian-xu, MENG Ji-long, WEN Ming-qing. Researches on substrates for CVD diamond deposition[J]. Heat Treatment of Metals, 2002, 27(9): 16-18.
- [18] ZHOU Ling-ping, SUN Xin-yuan, LI De-yi, LI Shao-lu, CHEN Xiao-hua. Mechanism and prediction of failure of diamond films deposited on various substrates by HFCVD[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(2): 229-233.
- [19] 戴达煌, 周克崧. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 126-129.
- DAI Da-huang, ZHOU Ke-song. The preparation and applications of diamond films[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 126-129.
- [20] COOPER C V, BEETZ C P. Effects of methane concentration in hydrogen on the microstructure and properties of diamond films grown by hot-filament chemical vapor deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 1991, 47(1/3): 375-387.
- [21] EKIMOV E A, SUETIN N V, POPOVICH A F, RALCHENKO V G. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures[J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(4/5): 838-848.

(编辑 李艳红)