

芯跑资本 | 月报资讯

2023 年 7 月，第 044 期：CVD 金刚石行业研究报告



CVD 金刚石行业研究报告

芯跑资本研究部 2023.07

一、 金刚石的特性

金刚石碳元素（C）的单质同素异构体之一，为面心立方结构是典型的原子晶体，集超硬、耐磨、热传导、抗辐射、抗强酸强碱腐蚀、可变态（单晶/多晶）等诸多优异性能于一身。

从结构上来说，金刚石与同处在第 IV 族的硅（Si）、锗（Ge）均为金刚石结构，天生就是做半导体的料。而让金刚石半导体成为终极半导体材料的底气来自于其优异的特性，金刚石属超宽带隙半导体材料，带隙高达 5.5eV，使其更适合应用于高温、高辐射、高电压等极端环境下；热导率可达 $22\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，可应用于大功率器件[6]；空穴迁移率为 $4500\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，电子迁移率为 $3800\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，使其可应用于高速开关器件；击穿场强为 $13\text{MV}/\text{cm}$ ，可应用于高压器件；巴利加优值高达 24664，远远高于其他材料（该数值越大用于开关器件的潜力越大）。另外，由于金刚石激子束缚能达到 80meV，使其在室温下可实现高强度的自由激子发射（发光波长约 235nm），在制备大功率深紫外发光二极管和极紫外、深紫外、高能粒子探测器研制方面具有很大的潜力。

除上述器件以外，金刚石还能够被应用到核聚变反应堆中的兆瓦回旋振荡管的高倍光学镜片、X 射线光学组件、高功率密度散热器、拉曼激光光学镜片、量子计算机上的光电学器件、生物芯片衬底和传感器、两极性的金刚石电子器件等先进领域。



金刚石材料性能及应用领域



自 20 世纪 50 年代开始，以硅(Si)、锗(Ge)为主的第一代半导体材料使用至今已有 70 余年，时至今日，仍有 95%以上的半导体器件和 99%以上的集成电路由硅材料制作，但因硅自身的物理性质缺陷，限制了其在

高频功率器件上的应用。现如今，以金刚石、碳化硅（SiC）、氮化镓（GaN）等为主的具有超宽禁带特性的第三代半导体材料已成为国际竞争的热点。第三代半导体材料性质对比如下：

| 材料 | 带隙/eV | 熔点/℃ | 电子迁移率/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | 电子饱和速度/ ($10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) | 击穿电场/ ($10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) | 介电常数 | 热导率/ ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) | 巴利加优值 |
|--------|---------|-------|---|--|---|------|---|-------|
| Si | 1.1 | 1410 | 1400 | 1 | 0.3 | 11.8 | 1.5 | 1 |
| GaAs | 1.4 | 1238 | 8000 | 2 | 0.4 | 12.9 | 0.55 | 5 |
| 4H-SiC | 3.3 | >2700 | 550 | 2 | 2.5 | 9.7 | 2.7 | 340 |
| GaN | 3.39 | 1700 | 600 | 2 | 3.3 | 9 | 2.1 | 870 |
| 金刚石 | 5.5 | 3800 | 2200 | 3 | 10 | 5.5 | 22 | 24664 |
| 氧化镓 | 4.8~4.9 | 1740 | 300 | 2.42 | 8 | 10 | 0.27 | 3444 |
| 氮化硼 | 6 | >2973 | ~1500 | 1.9 | ~8 | 7.1 | 13 | 12224 |

宽禁带，适合应用于
高温、高辐射、高电
压等极端环境下

高速开关器件

高压器件

热导率达 $22 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，可应用于高
功率器件

该数值越大，
用于开关器件
的潜力越大

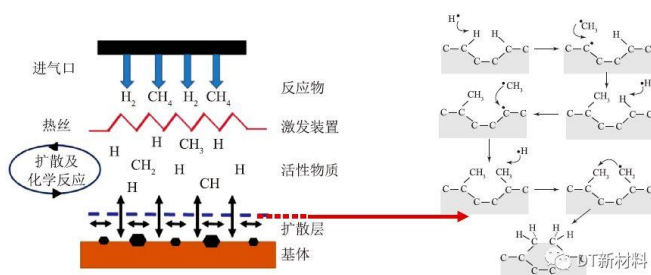
目前半导体领域中，硅材料的潜力基本已被挖掘到极致，需要特性更好的材料接续。金刚石作为超宽禁带的下一代材料，引得全球争相布局，世界上很多国家已将金刚石列入其重点发展计划中。

- 目前美国阿克汉（Akhan）公司、英国元素六（Element Six）公司、日本 NTT 公司、日本产业技术综合研究所（AIST）、日本物质材料研究所（NIMS）、美国地球物理实验室卡耐基研究院、美国阿贡国家实验室等均在力推金刚石半导体产业化。其中 Akhan 曾计划成为首个真正实现金刚石半导体产业化的公司。
- 2022 年 8 月 12 日，美国商务部工业与安全局（BIS）在《联邦公报》披露将针对 EDA 软件、金刚石和氧化镓（Ga₂O₃）为代表的超宽禁带半导体材料等四项技术实施新的出口管制。

二、化学气相沉积（CVD）金刚石分类和制备技术

金刚石是自然界中硬度最高、热导率最高的材料，并具有优异的综合性能而受到人们的青睐。然而，其成本和尺寸是获得广泛应用的最大障碍，化学气相沉积技术（Chemical Vapor Deposition, CVD）为人们打开了一扇窗口，使得金刚石多晶和单晶在光学、热学和力学相关的领域获得广泛的应用。CVD 金刚石的热学应用发展最快，主要集中于第三代半导体高功率器件的散热，包括 CVD 金刚石电阻器等已经成为市场上的可选择商品，CVD 金刚石的光学和力学应用也在持续不断的发展应用中。

■ CVD 金刚石制备技术



CVD 法成型金刚石原理图

目前国内使用的 CVD 金刚石沉积技术主要有四种，分别是热丝化学气相沉积（Hot Filament CVD，HFCVD）、直流辅助等离子体化学气相沉积（Direct Current Plasma Assisted CVD，DC-PACVD，也称作热阴极化学气相沉积）、微波等离子体化学气相沉积（Microwave Plasma CVD，MPCVD）以及直流电弧等离子体喷射化学气相沉积（DC Arc Plasma Jet CVD）等。各种 CVD 法成型金刚石膜原理基本相同：在热能(如热丝)、等离子体(如微波、射频或直流)或燃烧火焰(如氧乙炔焰)的作用下，将进入反应室的气态反应物(一般为质量分数为 1% 的 CH₄ 和 H₂ 按一定比例混合)激活，在衬底表面的不断置换来实现金刚石相的沉积，同时利用氢原子对石墨的刻蚀作用抑制非金刚石相的生成，最终实现金刚石薄膜的生长。各种 CVD 金刚石膜制备方法的不同仅在于它们采用的气体激活方式不同。尽管几种方法目前都可实现直径 7 英寸以上大面积自支撑多晶金刚石膜的制备，但不同方法在沉积面积，沉积速率和沉积质量方面各有优势。

| 四种CVD金刚石膜方法和技术特点 | | | | |
|------------------|------------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------|
| 沉积方法 | 热丝化CVD | 直流热阴极CVD | 微波CVD | 直流电弧CVD |
| 激活方式 | 热激活 | 辉光放电 | 电磁激活 | 电弧放电 |
| 气体温度范围/℃ | 1500~3600 | 1500~6000 | 2500~4000 | 4000~7000 |
| 沉积区域 | 0.5 m ² | 8英寸 | 7英寸 | 7英寸 |
| 沉积速率 /um/h | 0.1~10 | 0.1~25 | 0.1~15 | 5~930 |
| 热导率 W/m·k | ~1200 | ~1600 | ~2200 | ~1900 |
| 优点 | 低压下沉积面积大、装置简单、设备成本低、金刚石膜制备成本低 | 低压下沉积面积大、装置简单、设备成本低、质量较高 | 金刚石薄膜质量优异、沉积参数可控、 | 沉积速率高、质量较高、沉积面积大 |
| 缺点 | 沉积速率低、质量较低、电极衰减及污染 | 低压条件下生长速率低、高压下沉积面积小、电极污染 | 设备价格较高、沉积腔室需要模拟、3D沉积困难、沉积速率低 | 工艺控制难、电力和气体消耗大、电极污染 |
| 应用领域 | 工具、涂层、散热片、电化学电极 | 工具、涂层、散热片、电化学电极 | 工具、涂层、散热片、电化学电极、光学、电力电子、量子 | 工具、涂层、散热片、电化学电极、低质量光学 |
| 代表性研究机构 | SP3、NeoCoat、SEKI、北京天地东方超硬材料、北京希波尔等 | 韩国科学院、吉林大学、中国科学技术大学、武汉工程大学等 | E6、Diamond Materials、SEKI、EDP、II-IV、北京科技大学、河北激光研究所、武汉工程大学 | SP3、北京科技大学、河北激光研究所 |

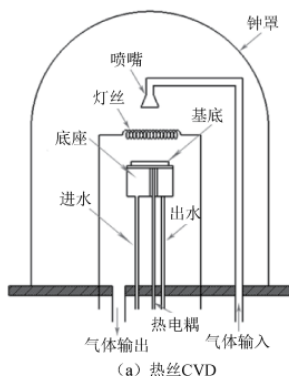
资料来源：人工晶体学报、真空电子技术、公开整理

1. 热丝化学气相沉积 HFCVD

热丝 CVD 金刚石生长技术是最经典的生长技术，自 1982 年日本学者首次采用热钨丝加热氢气和碳氢化合物混合气体成功合成了金刚石膜，开启了现代 CVD 金刚石膜合成技术的新时代。热丝 CVD 设备结构简单，生长参数的控制要求不严格，反应室内的压力范围和气体组成的浓度范围较宽，并能进行大面积沉积（沉积面积只受热丝长度和排列的限制），其在实现工业化生产方面具有一定的优势。

现代，热丝 CVD 通过加热丝的合理排布可以实现 0.5 m² 以上金刚石膜的沉积，在沉积面积方面优势明显。在沉积速率方面，通过提高灯丝温度和甲烷浓度，沉积速率可以达到 10 μm/h，但灯丝寿命降低，电极带来的污染加强。在较低的灯丝温度和大区域沉积时速率一般不超过 1 μm/h。质量方面，由于较低的灯丝温度和气体温度（2300℃），氢和碳氢化合物离子化率不足，原子氢浓度在所有 CVD 方法中最低，而高原子氢浓度是高速率制备高品质金刚石膜的关键。因此，热丝 CVD 制备金刚石膜的质量和沉积速率都次于其他方法。目前，热丝法多用于涂层工具、大面积热沉片及电化学电极等对质量要求不高的应用场景。

资料来源：真空电子技术



(a) 热丝CVD



(b) 热丝CVD，直径200 mm，厚度约1 mm

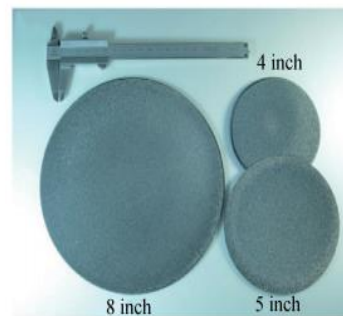
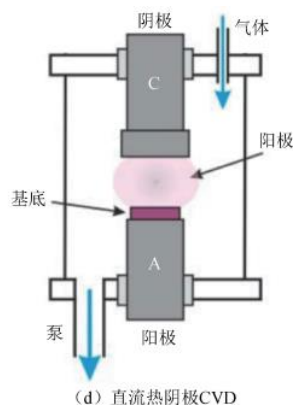
热丝 CVD 在涂层应用方面最为成功，代表性企业有著名美国 SP3Crystallame、SEKI 等公司。其中，SP3 公司推出的生长设备为 600 型 (MODEL 600)。该设备的生长区域为 12"×12"，沉积速度为 0.3~1 微米 / 小时，主要为制备涂层工具设计。

热丝 CVD 技术亦是国内最早将金刚石薄膜实现产业化的实用性技术，人工晶体院、中科院金属所和上海交通大学以及相关联单位，经过多年的积累，将热丝技术应用涂层刀具、单孔和多孔的拉丝模，而技术的进步和市场需求的牵引，在集成电路的微钻涂层和大面积水处理电极获得了快速的发展和应用。

近期，日本国立物质材料研究所 Yuki Katamune 团队使用热丝化学气相沉积法 (HFCVD) 制备了重磷掺杂金刚石薄膜，通过改变掺杂剂中三甲基磷 (PMe_3) 与甲烷的比例，成功地将薄膜的磷浓度控制在 $10^{18} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 范围内，从而有效地降低了电阻率；并在高掺杂水平下获得了小于 $50 \Omega \text{cm}$ 的低电阻率。**研究结果表明，HFCVD 的重磷掺杂可能是制备用于金刚石基电子器件的低电阻 n 型层的一种有效方法。**为制造更高效的电子器件提供了一条新的思路，并为未来制备高性能、低电阻率的 n 型导电钻石材料提供了更广阔的前景。未来的研究应侧重于验证金属杂质对载流子导电和器件性能的影响，以促进 HFCVD 制备的重磷掺杂薄膜的实际应用。

2. 直流热阴极 CVD

直流热阴极 CVD 依靠辉光放电产生等离子体进行气体激发，是一种最简单的产生气体放电和点燃等离子体的方法，等离子体尺寸一般与阴极尺寸相似，可以通过使用更大尺寸的阴极增大金刚石膜沉积面积。然而直流热阴极法在高气体压力 ($1.33 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4 \text{Pa}$) 条件下放电不稳定，为了提高气体温度，直流热阴极法通常选择靠近反常辉光放电的区域工作，然而一旦越过反常辉光放电区域就极易引起电弧放电或放电中断，在高气体压力下尤其如此。尽管如此，2003 年韩国科学院仍采用这一方法实现了直径 4 英寸大尺寸自支撑金刚石膜的制备，通过提高甲烷浓度，生长速率达到 $19 \mu\text{m/h}$ ，相应的热导率约 $1200 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。2010 年该团队再次实现了直径 8 英寸大尺寸自支撑金刚石膜的制备，生长速率达到 $9 \mu\text{m/h}$ ，相应的热导率约 $1000 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。



(a) 直流热阴极CVD，直径8 inch，厚度约0.55 mm

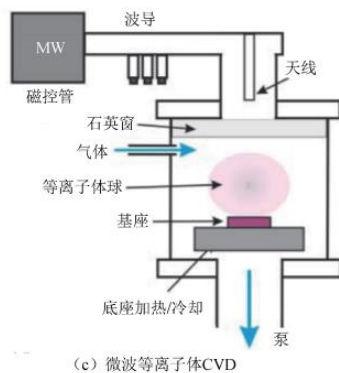
资料来源：真空电子技术

直流热阴极 CVD 是目前应用最广泛的 CVD 金刚石膜制备方法之一，由于金刚石膜品质和生长速率都优于热丝 CVD，是加工工具和大面积热沉应用的良好材料。然而，由于直流热阴极 CVD 与热丝 CVD 相比不具有面积优势，与直流电弧 CVD 相比不具有速率优势，与 MPCVD 相比不具有质量优势，同时存在电极污染及放电稳定性问题，目前为止，该方法的研究和应用规模及产业化进程都远不及其他三种。目前该工艺主要用于快速生长金刚石涂层，大面积工磨具涂层，国内主要研究单位是吉林大学；

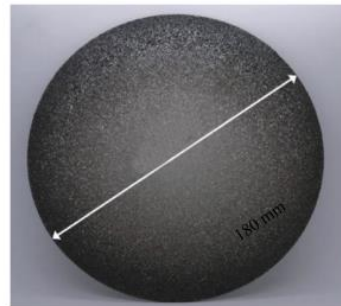
我国自本世纪以来相继实现了热丝 CVD 和直流电弧等离子体喷射 CVD 技术的产业化。近年来，在培育钻石和金刚石超宽禁带半导体应用的驱动下，我国的 MPCVD 金刚石制备技术研究呈现出井喷态势，不但实现了产业化，在制备水平和规模上都有赶超国外的趋势。

3. 微波等离子体化学气相沉积 MPCVD

微波等离子体 CVD 由于没有电极污染，可以制备高纯度的金刚石膜，也由于不与电极反应，MPCVD 工艺过程可以添加包括氧气在内的多种辅助气体，因此 MPCVD 是制备高品质金刚石膜以及可控掺杂的理想方法。沉积面积方面，采用 2.45 GHz 的 MPCVD 装置可以实现直径 2~3 英寸金刚石膜的沉积，采用 915 MHz 装置沉积区域直径可以达到 6~8 英寸。在沉积速率方面，MPCVD 的沉积速率与沉积气体压力、微波输入功率以及沉积面积直接相关，微波输入功率受电源容量的限制，因此提高沉积气体压力成为提高等离子体功率密度进而提高生长速率的有效途径。2009 年，Qi 等在 4×10^4 Pa 的高气体压力下在无氮添加的条件下实现了单晶金刚石 $70 \mu\text{m/h}$ 的生长速率，在添加氮气的情况下，沉积速率更达到惊人的 $165 \mu\text{m/h}$ 。然而这仅限于小面积样品的沉积，沉积气体压力的提高势必造成等离子体球的急剧收缩，沉积面积减小。传统 2 英寸高品质金刚石膜的沉积速率一般不超过 $5 \mu\text{m/h}$ ，最近德国 Aiello 等在沉积直径 180 mm 大尺寸光学级金刚石膜时的沉积速率仅约 $1 \mu\text{m/h}$ ，主要原因就是气体压力降低以及沉积面积增大降低了等离子体功率密度。



(c) 微波等离子体 CVD



(d) 微波等离子体 CVD，热学级，直径 180 mm，厚度约 2 mm

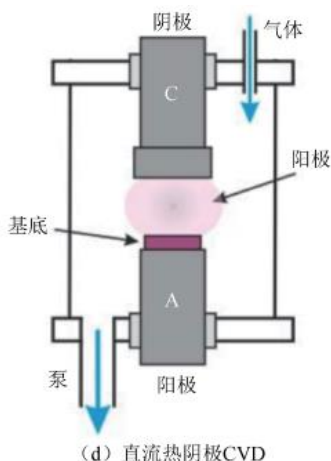
资料来源：真空电子技术

MPCVD 金刚石膜品质一直领先于其他方法。其适合于从传统加工工具到光学窗口等各品级金刚石膜的制备，尤其能够满足下一代超宽禁带金刚石半导体晶圆的合成需求。其次，设备的使用操作简便，设备本身没有易损易耗件，能长期稳定运行，运行成本也低，因此微波等离子体 CVD 法是当前世界上研究和制备金刚石薄膜的主流方法，国际学术界公认“微波等离子体 CVD 法是稳定生长高质量金刚石膜的最有前途的技术”。但用微波激发的等离子体球一般为球形、椭球形或圆盘状，等离子体球中电子浓度不均匀分布，导致气相中过饱和原子氢浓度不均匀等而使得生长金刚石薄膜的均匀性较差。除此之外，金刚石薄膜生长速度较低，难以扩大实验装置，不容易生长大面积尺寸的金金刚石薄膜。

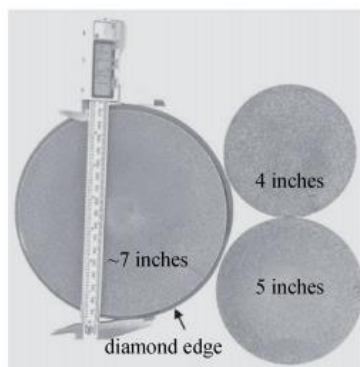
我国 CVD 金刚石膜的发展和国际上基本同步，经过近三十年的发展，有关 CVD 金刚石的基础研究及设备制造技术都达到了国际先进水平，其中热丝，直流热阴极，直流等离子体喷射等 CVD 设备已经十分成熟，基本实现了自主制造，广泛应用于院校、研究所、企业单位。但是由于工业、科技综合水平上的原因，我国在微波等离子体 CVD 设备的研制方面相对落后于发达国家。从原理上来说，MPCVD 法制备的金刚石纯度最高，质量是最好的，高质量的大面积金刚石厚膜制作成为窗口材料能够应用于军事、航空领域，作为导弹头罩、光学红外窗口等，能提高导弹的精确性和对恶劣环境的抵抗性。由于其较高的军事应用价值，因此高功率的微波设备是限制进入中国市场的，在很大程度上阻碍了国内 MPCVD 工艺的发展。

4. 直流电弧等离子体喷射化学气相沉积

直流电弧等离子体喷射 CVD 激发的等离子体密度和气体加热的温度最高，理论上可以实现高品质金刚石膜的高效率制备。事实上，1990 年该方法就曾报道了高达 $930\mu\text{m/h}$ 的沉积速率，但该记录是在较小的沉积面积上实现的。2001 年 Lv 等采用旋转电弧技术以 $40\sim 50\mu\text{m/h}$ 的沉积速率在直径 110 mm 的面积上实现了金刚石膜的均匀沉积。2010 年沉积尺寸提高到重 120 mm，沉积速率仍然达到 $20\sim 30\mu\text{m/h}$ 。2022 年通过采用多级磁场技术金刚石膜沉积直径达到 175.7 mm。尽管由于沉积压力降低以及沉积面积增加导致功率密度下降，金刚石膜沉积速率仍达到 $10\sim 12\mu\text{m/h}$ ，对应主电弧区金刚石膜的热导率仍高达约 $1700\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。直流电弧等离子体喷射 CVD 金刚石目前所有方法中沉积速率最高、沉积面积大而且沉积质量也相当好的 CVD 金刚石技术。但由于电极的存在以及为节约成本而采用的气体循环技术导致合成的金刚石膜中总是存在杂质和缺陷。该方法合成金刚石膜品质无法与 MPCVD 相比，但高于热丝 CVD 产品，甚至可以制备低质量光学级样品，其光学透过率在紫外可见范围内远低于微波光学膜，但在红外波段透过率接近微波样品。



(d) 直流热阴极CVD



(c) 直流电弧等离子体喷射CVD，直径175.7 mm，厚度约1.54 mm

资料来源：真空电子技术

现代，由于沉积速率、质量以及成本方面的优势，直流电弧等离子体喷射 CVD 金刚石产品正逐渐得到用户的认可，成为切削工具、拉丝模心、大口径拉拔模具面积散热片以及电化学电极应用的主要产品。北京科技大学将该技术在卫星扩热板上应用，极大地推动了金刚石在高功率密度器件的散热应用，也促进了等离子体喷射 CVD 沉积和相关应用技术的发展。

近期，北京科技大学李成明教授团队在《Diam Relat Mater》期刊发表名为“The 7-in. freestanding diamond thermal conductive film fabricated by DC arc Plasma Jet CVD with multi-stage magnetic fields”的论文，研究通过直流电弧等离子体射流 CVD 和多级磁场制备了直径约 7 英寸、平均厚度为 1.54 毫米的独立式金刚石导热膜。具体而言，通过在独立式金刚石膜的沉积过程中添加磁场来确保厚度均匀性。

■ CVD 金刚石的分类

CVD 金刚石分为单晶和多晶两种。多晶金刚石一般用于热沉、红外和微波窗口、耐磨涂层等方面，但它不能真正发挥金刚石的优异电学性能，这是由于其内部存在晶界，会导致载流子迁移率及电荷收集效率大幅度降低，使得其所制备的电子器件性能受到严重抑制。单晶金刚石则不会有这种顾虑，一般用于探测器（如紫外探测器、辐射探测器）和功率器件（如场效应晶体管、二极管）等关键领域。

举个例子来说，曾经光伏行业一度呈现单晶硅和多晶硅分天下的格局，但当单晶硅成本急剧下降后，多晶硅的成本优势弱化，逐渐淡出竞争，转向特定领域。金刚石半导体也是同样的道理，单晶性能更好但成本较高，多晶会在成本敏感应用领域具备价值，同时一些器件也只能使用单晶金刚石。

此外，在 20 世纪 90 年代出现光学级 CVD 的概念，后来陆续出现量子级、电子级、光学级、热学级、力学级等称谓。这些分级主要参考位错密度和含氮量两个参数，本质上，空位和空位聚集形成的微孔洞及多晶高速生长中晶界连接形成的黑色组织是影响金刚石分级的主要因素。

| CVD 金刚石的分类 | | | | | |
|----------------------|---------|------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| 缺陷要求 | 量子级 | 电子级 | 光学级 | 热学级 | 力学级 |
| 位错密度/cm ² | ≤3 | ≤10 ³ | ≤10 ⁸ | 10 ⁸ ~10 ¹¹ | ≥10 ⁸ |
| 含氮量 | ≤0.1ppb | ≤5ppb | ≤5ppm | ≤100ppm | ≤200ppm |

资料来源：公开整理

三、 CVD 金刚石应用情况

1 . CVD 金刚石散热

金刚石是绝缘体，自由运动的电子数很少，对导热的贡献主要是来自原子振动（晶格振动）。在室温下，金刚石中碳原子半径小，结合力强，声子流传输容易；且金刚石弹性模量大，密度小，其德拜温度在 2220K 左右，高的德拜温度也决定着 金刚石具有较高声子平均速度 (1.82×10⁴m/s)，因此有极高的热导率。而在实际情况下，天然金刚石单晶或者人造金刚石由于杂质元素、晶界、缺陷等的影响热导率并不能达到理论数值。在室温下天然的 IIa 型热导率为 2200 W·m⁻¹·K⁻¹，是铜和银的五倍左右，仍然是自然界中热导率最高的材料。目前高质量 CVD 金刚石膜的热导率可达到天然 IIa 金刚石水平。

表 5 各种类型金刚石的热导率

Table 5 Thermal conductivity of various types of diamond

| Diamond Type | Thermal conductivity (300K)/ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
|--------------------------------------|---|
| Isotopic Pure Single Crystal Diamond | 3300 |
| Ia | >900 |
| Ib | 900~2200 |
| IIa | 2200 |
| IIb | ~2200 |
| CVD Diamond | ≤2200 |
| Polycrystalline Diamond | 560 |

资料来源：真空电子技术

CVD 金刚石的散热应用主要有两种方式，一是大面积的集中散热，如 TR 组件、微波功率组件和高功率激光器组件等，二是对热发射单元的点散热，如氮化镓器件。前者使用大尺寸的金刚石自支撑膜或直接沉积，后者是再进行单点加工。连接方式有键合、粘接和焊接。多晶金刚石由于晶界的作用，在轴向和径向有小于 10% 的热导率差异。在极高热流密度导热方向有严格要求器件，使用的多晶金刚石要求热导率会更高以避免在取向的热导率差，极端情况下使用单晶金刚石。

CVD 金刚石半导体其工作最高温度达到 600℃ 以上，这是金刚石材料被定格的终极应用。目前 CVD 膜在国外已经有热管方面的应用例子，主要解决高功率大热流密度元件导致系统的散热问题，包括高功率激光二极管，二维多芯片组装(MCM)以及固态微波功率器件的散热应用以及在恶劣环境下使用的多种光敏-压敏-热敏半导体器件也已研制成功，并开始应用和进入市场。

我国 CVD 金刚石的散热应用发展较快，扩热板的应用已经规模化引用于 TR 组件和微波功率器件组件，与 GaN 相关的应用也即将进入工业化状况。但是，市场规模仍然不是很大。主要障碍是金刚石材料的高价格，这大大降低了性能与价格的比率，并使最终用户在看货会上退缩。然而，迫切需要在较便宜的金刚石散热器上快速发展 5G 通信大功率基站电子、民用和军用大功率电子和光电子。因此，材料供应商有**必要降低价格，要么通过进一步改进金刚石薄膜沉积和加工技术，要么通过对热级金刚石薄膜产品进行分级**。对于最终用户来说，明智的做法是为金刚石散热器选择正确的材质，以降低成本。目前，国内对金刚石散热器的需求迫在眉睫，而且要求很高。如果能降低热级金刚石材料的成本，CVD 金刚石膜的热应用前景将非常广阔。

据了解，目前市面上有 1000-2000W/(m.k)不同等级热导率可供选择。未经金属化处理的 CVD 金刚石散热器批量生产成本为 1 美元/mm³，**价格主要取决于热导率等级**，对于 0.25-0.40mm 之间的常见厚膜和横向尺寸等于晶片大小的应用，射频器件金刚石散热器尺寸通常小于 5mm³。因此，只需芯片层额外附加几美元的增量成本，则可大幅降低系统成本。例如，若能实现系统在更高温度下运行，则冷却系统的初始成本和之后的持续运行成本均可降低。采用适当的芯片粘贴方法，**金刚石散热器可为半导体封装提供可靠的热管理解决方案**。



左：由大功率直流电弧等离子射流制备的金刚石散热器；右：北斗七星导航卫星中诞生的太空相控阵天线。
资料来源：人工晶体报

2 . CVD 金刚石光学

CVD 金刚石的光学应用主要是分为金刚石自支撑膜窗口、光学晶体和光学涂层。

金刚石自支撑膜窗口适用的波长基本囊括了从 X 射线、深紫外到微波的所有波段，可用于微波窗口、

导弹窗口/整流罩、X射线窗口、激光窗口、微透镜等核聚变、机载、弹载、舰载、星载上的窗口组件。自支撑 CVD 金刚石制备的红外窗口可用于恶劣环境下，开展金刚石自支撑膜在红外透波窗口中的应用具有非常重要的实用价值和国防意义。据了解，北京科技大学致力于 DC Arc Plasma Jet CVD 制备大面积金刚石自支撑膜的研究，目前已能制备直径为 120mm，厚度为 1mm 的光学级金刚石自支撑膜和直径 100mm 的金刚石球罩。并开展 915 MHz 频率的 MPCVD 装置研制工作，该装置功率为 75 kW，可以制备直径为 127 mm 的高质量金刚石膜，其透过率均接近金刚石理论透过率。金刚石理论透过率仅为 71%，而实际透过率受制备工艺和表面粗糙度的影响，使其往往达不到 70%。目前常采用在金刚石表面通过刻蚀获得蛾眼结构和在金刚石表面镀制减反射（增透）膜来提高金刚石的透过率。

金刚石作为一种性能优异的激光晶体材料，具有已知晶体材料中最大的拉曼频移 1332.3 cm^{-1} ，其室温下拉曼增益线宽约为 1.5 cm^{-1} 。金刚石的拉曼增益具有偏振选择性，当泵浦光偏振方向和金刚石晶体方向平行时，其拉曼增益最大($10\text{ cm/GW}@1\text{ }\mu\text{m}$)，且输出线偏振的拉曼光。金刚石具有超高的热导率，其超快的热耗散能力是金刚石晶体在高功率运行下保持高拉曼增益不变并获得高光束质量激光输出的关键。

目前，布里渊激光主要通过几种特殊材料(如硫系化合物、硅、二氧化硅、氮化铝等)并通过波导结构(如微谐振器、光纤和薄片)产生。金刚石布里渊激光器在近些年也取得了突破性的进展，不仅通过间接泵浦金刚石布里渊激光器成功产生了布里渊激光，也利用环形腔结构结合主动锁腔的方式获得了连续功率为 11 W 的布里渊激光输出，为后续产生更高功率的金刚石布里渊激光器打下了坚实的基础。虽然相比于其他激光晶体，金刚石的高热导率使得其拥有更大的损伤阈值，能够产生更高的输出功率，但人们还是在高功率运转的金刚石晶体中观察到了热效应。所以要想通过金刚石激光器获取更高功率的激光输出，进一步研究金刚石的热量转化和传递过程以及采取相应的热管理措施是非常有必要的。

金刚石光学涂层能够对光学窗口起到增透和保护的作用。金刚石薄膜可以在 Si, Ge, 石英, ZnS, ZnSe 等红外窗口上可以大面积生长，使得其非常适宜于作为红外窗口增透膜或保护膜。目前常使用类金刚石薄膜作为光学涂层，类金刚石膜在硅、锗红外窗口表面的应用已相对成熟，能够起到良好的防风沙、防雨水、防腐蚀和增透的作用，并显著提高了硅、锗红外窗口的使用寿命和范围。

金刚石光学窗口，光学晶体，光学涂层需要综合利用金刚石优异的光学、力学、热学等性质，对于发展机载、弹载、舰载等红外搜索与跟踪系统所用的光学窗口/整流罩，X射线衍射仪、太赫兹波段用行波管、CO₂ 激光器、拉曼激光器、布里渊激光器等有重要的意义。

目前中国光学级金刚石薄膜的质量水平足以满足光学应用的要求。关于金刚石薄膜窗口和整流罩的研究计划正在进行中，并正在不断取得进展。精密加工的技术问题，特别是金刚石薄膜光学元件的几何公差，须进一步改善。非常厚的金刚石薄膜（厚度高于 2 毫米，如抛光）的光学质量下降是不可避免的。然而，在大多数情况下，1-2mm 的厚度足以使金刚石薄膜光学元件承受动态大气压或保持真空密封性。由于热发射高度依赖于所用金刚石薄膜材料的质量（缺陷密度），这对于在致密大气环境中进行高超音速飞行的人来说可能非常重要，因为大气动态加热，金刚石部件的热发射可能是一个严重的问题。目前，光学金刚石薄膜产品已在中国市场商用。但是，市场规模较小。在不久的将来，CVD 金刚石薄膜窗和整流罩的实际应用将得以实现，这可能会在相关应用领域发挥重要作用，但市场可能不是很大。

3. 金刚石电子学与功率器件

金刚石的电学特性，包括大的禁带宽度(5.5 eV)、高的载流子迁移率(空穴: $3800\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，电子: $4500\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)、高的击穿电场($>10\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$)、大的热导率($22\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)、生物兼容性以及大的 Johnson、Baliga 和 Keyes 指数，优异的电学特性承载了人类将金刚石称为终极半导体的巨大期望。科学研究的周期性使得超宽禁带半导体金刚石功率电子学又达到新的热点研究阶段。

然而，金刚石是绝缘体，半导体化是应用发展的最大障碍。金刚石材料的掺杂是形成功率器件的基础技术，通过向金刚石中掺入适当的元素实现 p 型和 n 型掺杂，从而提高电学性能，使其可以作为半导体材料广泛用于电学器件中。p 型金刚石材料在高掺杂低阻和厚层外延两方面实现了关键技术突破并趋于成熟；而掺杂难度较大的 n 型金刚石材料掺杂浓度可达 10^{20} cm^{-3} 。

对于金刚石的 p 型掺杂，目前采用最多的掺杂元素是硼。可以通过离子注入和 CVD 法在制备金刚石膜的反应室内加入硼源，实现金刚石的硼掺杂。金刚石薄膜 n 型掺杂仍是一件困难的工作，研究者的注意力集中在磷掺杂、氮掺杂和硫掺杂等方面，采用薄膜生长过程中掺杂和离子注入法，但掺杂后薄膜中载流子浓度和迁移率都不高，远未达到实用化程度。

选择适宜的掺杂元素是制备高性能 n 型半导体金刚石的关键。目前，在 n 型金刚石掺杂使用的施主元素主要有：I 族元素(Li, Na)；V 族元素(N, P)；VI 族元素(O, S)等。

金刚石二极管的发展以肖特基势垒二极管为主，pn 结二极管为辅，已突破了高击穿电压(10 kV)、高击穿场强(7.7 MW/cm)、低导通电阻($1.85 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$)、高开关速率(在 523 K 高温下的开关时间为 15 ns)和高温(700 °C)工作等关键技术。金刚石晶体管以 MOSFET 为主，MESFET 和 JFET 为辅，对 BJT 开展了初步研究，对 IC 开展了基本逻辑电路研究。在功率电子领域已突破了高击穿电压(2 kV)、高击穿场强(在 250 °C 下大于 5.4 MV/cm)、高温(723 K)工作、低导通电阻($2.63 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$)、高漏极电流(776 mA/mm)和常关器件等关键技术 [68-71]。金刚石 RFFET 以氢终端 FET 为主，已突破了高漏极电流(1.35 A/mm)、高 f_T/f_{max} (70 GHz/80 GHz)和高 RF 输出功率密度(1 GHz 下为 3.8 W/mm ，2 GHz 下为 815 mW/mm)等关键技术。多晶金刚石的导热性和 GaN HEMT 相结合的金金刚石上 GaN HEMT 为发展下一代 GaN 微波电子学奠定了基础，已突破 4 英寸晶圆尺寸和低界面热阻等关键技术，获得了高达 56 W/mm 的直流功率密度，2 GHz 下输出功率密度为 23.2 W/mm ，S 波段下的输出功率密度为 20 W/mm ，10 GHz 下的输出功率密度为 11 W/mm 。

金刚石晶体管以 MOSFET 为主，采用金刚石表面的氢终端、氧终端和氟终端表面处理。在国内较早报道了氢终端金刚石电子器件的射频性能，采用直流电弧等离子体化学气相沉积制备的多晶金刚石作为衬底，通过等离子体氢化，获得了表面导电沟道，在此基础上制作了栅长 $0.2 \mu\text{m}$ 的 MOSFET，获得了截止频率 5GHz、最高振荡频率 6GHz 的射频性能，随后进一步提升至截止频率 23GHz、最高振荡频率 46.8GHz。近期他们进一步在取向多晶金刚石上，采用硼掺杂技术制备源极与漏极，显著提升了器件的饱和输出电流，达到 400 mA/mm ，经过栅长与栅宽归一化后达到 $-2000 \mu\text{m mA/mm}$ ，而且还发现部分器件呈现反常的增强型特性，可能与晶界影响有关。此外其在高质量金刚石表面制备氢终端时形成致密的薄碳层，实现了高达 $365 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的空穴迁移率。

在高性能声表面波 (SAW) 器件的研发中，SAW 器件已不再是主流。金刚石薄膜扬声器的市场非常小。

金刚石探测器根据探测类型有用多晶金刚石，也用单晶金刚石以及相复合的材料。金刚石探测器已经在中国的散裂中子源、中国原子能研究所(CIAE)的高亮度质子束回旋加速器以及俄罗斯杜布纳核中心的 IBR-2MW 中子线中成功进行了测试。在不久的将来，它极有可能满足外太空探测计划、ITER(国际热核聚变发电计划)项目和中国高能粒子物理项目研发的需要。

金刚石中的超导是在 2004 年被发现，3%B 掺杂的金刚石超导临界转化温度为 4K。研究人员分别发现载流子并不全部由 B 原子提供，为解释金刚石中超导电性的基本原理提供重要信息；较重的掺杂无缺陷结晶金刚石可以产生较高 T_c 。目前，金刚石的超导性研究仍停留在机理层面，因为它变成超导的温度非常低。但是，有一些设备，例如超导量子干涉设备，用于检测非常小的磁场，在未来超导性可能会在现实世界中得到应用。

量子应用进展是显而易见的。然而，制备“量子级”金刚石薄膜（或金刚石单晶）极其困难。它需要超纯气源、近零真空泄漏 MWCVD 金刚石沉积系统的实质性技术进步，以及优化的金刚石沉积技术。如果量子级超高纯度单晶质 CVD 金刚石，在量子计算机的应用获得成功，将极大提高计算机的运转速度，快速搜索查找浩如烟海的数据库并建立复杂的计算模型，就有可能迅速破译极其复杂的密码。目前，各国军事机构均不遗余力支持量子计算机的研发，可以说，这种超纯度各向同性量子单晶质 CVD 金刚石的研制成功，标志着 CVD 技术合成金刚石发展的一个里程碑。

四、CVD 金刚石的发展趋势

金刚石半导体具有优于其他半导体材料的出色特性，因此被誉为“终极功率半导体”。基于业界长期的研发活动，如今金刚石半导体已经开始逐步迈向实用化。但要真正普及推广金刚石半导体的应用，依然需要花费很长的时间，不过已经有报道指出，最快在数年内，将会出现金刚石材质的半导体试作样品，4 英寸异质外延单晶金刚石 CVD 沉积技术的突破，真正给人们带来希望。2022 年 5 月，日本佐贺大学的嘉数诚教授与 Orbray 株式会社合作研发了一种以蓝宝石（Sapphire）为衬底，异质外延生长（Heteroepitaxial Growth）金刚石晶圆的生产方法，如今已经成功制造出直径为 2 英寸的晶圆，输出功率为 875MW/cm²（为全球最高）、高压达 2568V 的半导体。就此次研发成果而言，作为金刚石半导体其性能首屈一指，而且，从半导体的性能来看，仅次于美国麻省理工学院（Massachusetts Institute of Technology，简称为：“MIT”）利用氮化镓（GaN）实现的成果。

人们的目标是未来生产出 4 英寸、6 英寸的晶圆。此外，除了半导体应用方向外，“Orbray”还在利用其它生长方法研发用于量子计算机的超高纯度晶圆，并以实现商用为目标。现代，越来越多的单位在推进金刚石半导体的实用化，能否与大企业合作是实现实用化的关键所在。针对金刚石半导体的实用化和潜力，PDS 的首席执行官(CEO)——藤岛辰也先生表示：“日本有很多企业在功率半导体、高频元件等领域拥有丰富的生产实绩”。接下来的任务是能否与大型企业展开合作。不过令人遗憾的是，从以往的研发过程来看，企业方面似乎不是很积极参与。有研究人员表示：“在学会等研发成果发布会现场，企业的工程师表现出了极大的兴趣，但是这都与业务没有直接联系。”真要实际实现商业化，至少还需要十年左右的时间，且研发成果也无法直接、迅速地带来利润，因此企业才一直犹豫不决。但是，仅靠大学和研发机构是无法实现真正的社会面应用的。

CVD 金刚石的电子学和光学应用的关键是“缺陷”，高纯度和低缺陷密度是 CVD 金刚石未来一段时间集中需要努力的方向，然而找到应用方向与纯度和缺陷密度的平衡点尤为重要，特别是不同应用方向的光学窗口和宽禁带金刚石单晶半导体。金刚石电子学仍然有一段艰难路需要探寻，金刚石异质结很可能打破人们的惯性思维，掺杂可能仅仅是名词上的沿用，真正的内涵将完全颠覆人们现阶段的认知。

CVD 金刚石的散热一定是 CVD 金刚石发展最快的应用方向，与高效率制备和散热面积相匹配的应用技术将在短期内超越器件散热的需求，实际应用的关键将是成本。

对于 CVD 金刚石的光学和力学应用，更为重要的是大尺寸和高精度 CVD 金刚石的加工技术，无论是现在还是将来，都将成为 CVD 金刚石在许多应用领域的瓶颈，须在短时间内攻关突破。