

金刚石表面刻蚀技术研究进展

窦志强, 肖长江, 栗正新

(河南工业大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 金刚石在量子信息器件、生物医药载体、生物传感器、高性能电极、化学分析传感器等诸多领域具有极大的应用价值, 金刚石表面刻蚀技术是实现金刚石上述应用的关键所在。常见的刻蚀技术可根据刻蚀剂的物相分为熔盐刻蚀、气相刻蚀、固相刻蚀、气固相混合刻蚀、等离子刻蚀这五类。熔盐刻蚀是利用熔融离子化合物对金刚石表面进行刻蚀, 其刻蚀机理主要是金刚石碳原子的氧化过程。气相刻蚀是利用氧气等气体与金刚石表面发生气固相反应, 使金刚石中的碳原子变为一氧化碳等气态化合物进行刻蚀。气固相混合刻蚀主要是以镍、铂等金属作为催化剂, 辅助氢气与金刚石发生反应生成甲烷, 对金刚石进行刻蚀。固相刻蚀是金刚石合成的逆过程, 主要用铁钴镍及其盐对金刚石进行催化石墨化, 之后这些金属作为溶剂形成碳固溶体对金刚石进行刻蚀。等离子体刻蚀主要是用氧等离子体与金刚石发生反应, 对金刚石进行刻蚀。文章着重介绍了这五种金刚石表面刻蚀技术近年来的研究进展, 简要分析了这些技术的原理、特点与用途。

关键词: 金刚石; 表面刻蚀; 等离子刻蚀; 熔盐刻蚀; 气相刻蚀; 固相刻蚀

中图分类号: TQ163 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0090-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.013

Research Progress of Diamond Surface Etching Technology

DOU Zhi-qiang, XIAO Chang-jiang, LI Zheng-xin

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: Diamond is of great application value in various fields including quantum information device, biomedical carrier, biosensor, high performance electrode and chemical analysis sensor. Diamond surface etching technology is the key to realizing abovementioned applications of diamond. According to phase of etchant, common etching technologies can be classified into molten salt etching, gas phase etching, solid phase etching, gas solid phase mixing etching and plasma etching. Molten salt etching uses molten ion compounds to etch diamond surfaces, and its etching mechanism is mainly oxidation process of diamond carbon atoms. Gas phase etching transforms carbon atoms in the diamond into other gaseous compounds including carbon monoxide for etching based upon gas-solid phase reaction between gases including oxygen and diamond surface. Gas-solid phase etching enhances reaction between hydrogen and diamond to produce methane for diamond etching with nickel, platinum and other metals as catalysts. Solid phase etching is reverse process of diamond synthesis, which mainly applies catalytic graphitization to the diamond with iron cobalt nickel and its salt, later these metals form carbon solid solution as a solvent for di-

收稿日期: 2017-10-24; 修订日期: 2017-11-26

Received: 2017-10-24; Revised: 2017-11-26

基金项目: 河南省教育厅自然科学基金资助项目 (15A430022)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of the Department of Education of Henan Province (15A430022)

作者简介: 窦志强 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为超硬材料及制品。

Biography: DOU Zhi-qiang (1993—), Male, Postgraduate, Research focus: superhard materials and products.

通讯作者: 肖长江 (1969—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为超硬材料及制品。

Corresponding author: XIAO Chang-jiang (1969—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: superhard materials and products.

among etching. Plasma etching mainly realizes diamond etching based upon reaction between diamond and plasma like oxygen. This paper emphatically introduces research progress of these five kinds of diamond surface etching technology, and briefly analyzes principle, characteristics and purpose of these technologies.

KEY WORDS: diamond; surface etching; plasma etching; molten salt etching; gas phase etching; solid phase etching

金刚石因其高硬度、高耐磨性、高热导率、高化学稳定性等特点,已经广泛用于机床钻探工具、光学窗口材料以及热沉材料^[1]。此外金刚石还具备宽禁带宽度、高击穿电压、宽光谱透过率、高载流子迁移率、低热膨胀系数、良好的生物相容性^[2]、色心电子和核的高度相干性^[3],使其在电极材料、超级电容^[4]、生物传感器^[5]、生物组织培养、化学分析传感器^[6]、超大规模集成电路、量子信息计算与处理^[7]领域具有极大的应用价值。提高金刚石的比表面积,对金刚石表面进行可控形貌加工是实现上述用途的前提。目前国内金刚石表面处理技术主要集中于表面镀覆,对表面刻蚀的研究,特别是对刻蚀机理的研究还比较少^[8]。金刚石表面刻蚀技术的研究对于改善金刚石表面性能、拓宽金刚石应用领域极为重要。

1 金刚石表面刻蚀技术起源

20 世纪 50 年代,人造金刚石技术问世。天然金刚石与人造金刚石不同的是其表面往往存在三角凹痕^[9],金刚石刻蚀技术正是源于对金刚石表面{111}面上三角凹痕来源的研究^[10]。三角凹痕的起源主要分为生长缺陷与溶蚀两种学说。生长缺陷学说认为金刚石表面的三角凹痕源于金刚石生长过程中的缺陷^[11-12],也有少量文献报道了合成金刚石也有三角凹痕^[13-14]。溶蚀(刻蚀)学说则认为金刚石表面的三角凹痕来源于金刚石晶体长大后环境对金刚石表面的刻蚀^[15],之后的研究发现,金刚石晶体中的缺陷有利于刻蚀的进行,因此可以推断三角凹痕是对金刚石晶体缺陷处进行刻蚀的结果^[9,16-23]。

2 金刚石表面刻蚀技术

随着金刚石合成技术的不断提高,产业不断完善,价格不断降低,应用领域研究逐步深入,在上述研究的基础上,大量金刚石表面刻蚀技术问世。这些技术可以分为等离子刻蚀、熔盐刻蚀、气相刻蚀、固相刻蚀、气固相混合刻蚀等,下面将逐一介绍。

2.1 熔盐刻蚀

熔盐刻蚀金刚石是利用熔融的离子化合物对金刚石表面进行刻蚀,根据刻蚀环境的压强,可以分为常压熔盐刻蚀和高压熔盐刻蚀。刻蚀的主要机理是高

活性的氧原子和金刚石表层碳原子形成氧桥或碳氧键链,之后金刚石晶体中的碳碳键断裂,生成一氧化碳和二氧化碳^[19]。常压刻蚀条件下选用的刻蚀剂一般是硝酸钾、硝酸钠、氯酸钾、高氯酸钠等强氧化性盐,通过和金刚石表面碳原子发生氧化还原反应实现对金刚石的刻蚀。Patel 等^[24]利用氯酸钾(KClO₃)和高氯酸钠(NaClO₄)对金刚石进行刻蚀,并提出在高温状态下氯化物对金刚石也有刻蚀作用,但在后续诸多关于金刚石盐浴镀的文献中并未见到氯化物对金刚石表面刻蚀的报道^[25]。Theije 等^[26]研究了不同方式对金刚石刻蚀的影响,认为 700~900 °C 熔融硝酸钾(KNO₃)对金刚石表面刻蚀,能够更好地揭示金刚石晶体的位错。Khokhryakov 等^[18]在此基础上利用硝酸钠(NaNO₃)和硝酸钾(KNO₃)在 750~800 °C 对金刚石表面进行刻蚀,对不同缺陷类型得到的表面形貌进行研究,认为不同的缺陷类型会导致不同的表面刻蚀形貌。利用这一手段可以对金刚石内存在的缺陷进行检测,并用这一方法研究了金刚石氮含量引起的晶体缺陷对其刻蚀的影响^[19]。

高压熔盐刻蚀是模拟天然金刚石的生长情况,在高温高压环境下,用含水或二氧化碳的熔盐流体对金刚石刻蚀。Sonin 等^[27]研究了含水氯化物溶体在高温高压下对金刚石的刻蚀作用,研究结果显示,单一氯化物组分对金刚石的刻蚀极小。Fedortchouk 等^[28]利用原子力显微镜,对含水和二氧化碳的金伯利岩溶体在温度 1150~1350 °C、压力 1 GPa 下对金刚石表面的刻蚀情况进行了研究,结果表明,水和二氧化碳对金刚石表面刻蚀形貌具有不同的影响。

金刚石表面熔盐刻蚀对研究金刚石矿物形成、内部缺陷类型及分布具有重要作用,但难以对金刚石表面刻蚀情况进行控制,这限制了其进一步应用。

2.2 气相刻蚀

气相刻蚀是利用水蒸气、氢气、氧气对金刚石在高温下发生氧化还原反应而进行化学刻蚀。Chu 等^[29]研究了 F₂、H₂O 和 O₂ 对金刚石表面刻蚀的影响,研究表明,1300 °C 内 F₂ 对金刚石表面几乎没有刻蚀作用,在 900 °C 内, F₂、H₂O 和 HF 对 O₂ 刻蚀金刚石都具有负作用。Theije 等^[30]研究了纯氧气和水与氧气的混合气对金刚石表面刻蚀的影响,结果表明,含有水的氧气与纯氧气对金刚石表面的刻蚀情况完全不同,水和氧的混合气会使金刚石表面羟基化。

气相刻蚀方法多见于较早的文献中, 具有成本低、工艺简单、刻蚀后无需对金刚石进行再处理、得到的金刚石表面洁净度高等优点, 该方法为离子反应刻蚀技术提供了基础。

2.3 气固相混合刻蚀

气固相混合刻蚀是在金属催化剂的催化下, 利用能与碳反应的气体对金刚石表面进行刻蚀^[31-32]。Y. Takasu 等^[33]利用钴、钨、钼和钨纳米金属颗粒在氢气气氛中对含硼金刚石表面刻蚀, 得到了纳米孔洞, 并对此表面形貌进行了研究, 认为催化刻蚀比离子反应刻蚀更适用于电极材料及催化材料。Ohashi 等^[34]

在前者的研究基础上利用同样的方法将 BDD 电极的比表面积提高了近 15 倍, 并研究了表面刻蚀后的含硼金刚石在催化载体方面的应用, 还利用铂金属纳米粒和氢气对金刚石表面刻蚀, 制备了金刚石负载铂催化剂^[35], 其制备后金刚石{100}面表面形貌如图 1a 所示。他们随后还研究了铁和氢气对金刚石表面刻蚀的影响, 刻蚀后金刚石{100}面的表面形貌如图 1b 所示, 并通过气相色谱检测到了有甲烷气体生成^[31]。Smirnov 等^[32]研究了 Ni 颗粒在氢气气氛下对金刚石表面刻蚀的影响, 并对刻蚀机理进行了解释, Ni 对金刚石的刻蚀与 Pt 具有类似的现象, 对金刚石{100}面刻蚀后的形貌如图 1c 所示。

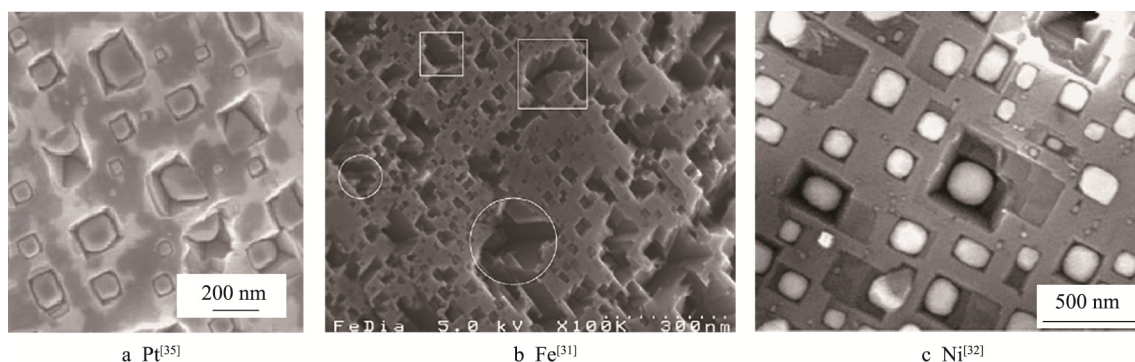


图 1 不同催化剂与氢气共同作用刻蚀金刚石{100}面的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of diamond {100} surface etched by hydrogen with Pt^[35] (a), Fe^[31] (b) and Ni^[32] (c)

2.4 固相刻蚀

金刚石的固相刻蚀是金刚石合成过程的逆过程, 主要利用金刚石在高温低压条件下处于热力学不稳定状态, 铁、钴、镍等金属既是金刚石与石墨相互转变的催化剂, 还是碳的良好溶剂, 能溶解金刚石表层生成的石墨, 造成金刚石表面刻蚀^[36]。Nakanishi 等^[36]研究了镍在氩气气氛下对金刚石(100)面的刻蚀, 提出了金刚石表面刻蚀源于其石墨化。Wang Junsha 等在隔绝空气的条件下将镍粉加热至 900 °C 对金刚石表面进行刻蚀, 得到了与前者一样的结论^[37], 之后又研究了钴和铁对金刚石表面刻蚀的影响^[38-39]。Jeongho 等^[40]研究发现, 在 800 °C 以下, Ni 可以轻微刻蚀金刚石, 但未在金刚石表面发现石墨, 仅刻蚀温度大于 800 °C 时才能在金刚石表面发现石墨。陈静等^[41]研究了温度对铁粉催化腐蚀金刚石单晶的影响, 发现随着温度的升高, 刻蚀变得更加严重, 并利用金刚石催化石墨化对此现象进行了解释。李颖颖等^[42]研究了铁基预合金粉对金刚石表面刻蚀的影响, 在 1000 °C 刻蚀后, 金刚石微粉比表面积达到了 7.322 m²/g。

2.5 等离子体刻蚀

金刚石等离子体刻蚀主要为反应离子刻蚀, 是高

能活性离子束对金刚石表面原子进行轰击的同时, 与金刚石表层原子进行反应, 达到刻蚀的目的。Hiscocks 等^[43]利用反应离子刻蚀技术, 用氧等离子体在纳米晶金刚石膜和 HTHP 金刚石表面进行刻蚀, 在刻蚀过程中加入了 CHF₃ 用以减缓刻蚀的进行, 防止“粗草”现象产生, 最终在金刚石表面制备出了波导结构。在此研究基础上, 又用光刻技术、反应离子刻蚀技术和聚焦离子束技术的组合在 Ib 型金刚石表面刻蚀出波导结构, 为大面积全金刚石集成光学器件的制造提供了技术基础^[44]。Janssen 等^[45]用氧等离子体在覆有以聚苯乙烯为模版制备的 Ni 掩膜的金刚石表面进行了刻蚀, 刻蚀后金刚石表面自下而上地生成了金刚石纳米线, 并且还研究了掩膜厚度、聚苯乙烯直径、刻蚀时间对刻蚀的影响。Hausmann 等^[7]制备了用于量子计算的金刚石纳米器件, 对金刚石在量子计算器件的原理进行了阐述, 研究了氧感应耦合等离子体反应离子刻蚀条件下金、二氧化硅和氧化铝等掩膜的抵抗刻蚀能力, 结果表明氧化铝掩膜抵抗刻蚀的能力最强, FOx 掩膜综合性能最佳。刻蚀后的金刚石表面形貌如图 2 所示。

Smirnov 等人^[46]在 Ni 掩膜下以感应耦合氧等离子体反应离子刻蚀的方法在金刚石表面刻蚀, 研究了刻蚀

后的金刚石形貌和电学性能，指出了刻蚀后的金刚石能够作为生物传感器原件与优异的电学原件。Khanaliloo 等人^[3]也用感应耦合氧等离子反应刻蚀金刚石表面，用于光量子器件，刻蚀过程示意图如

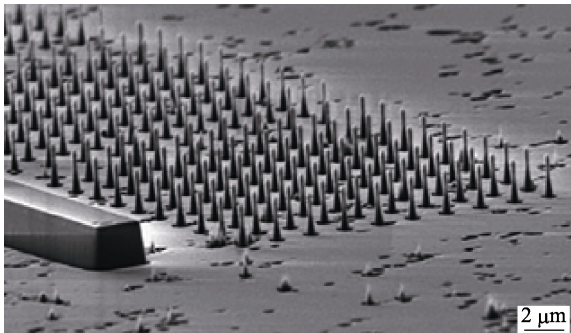
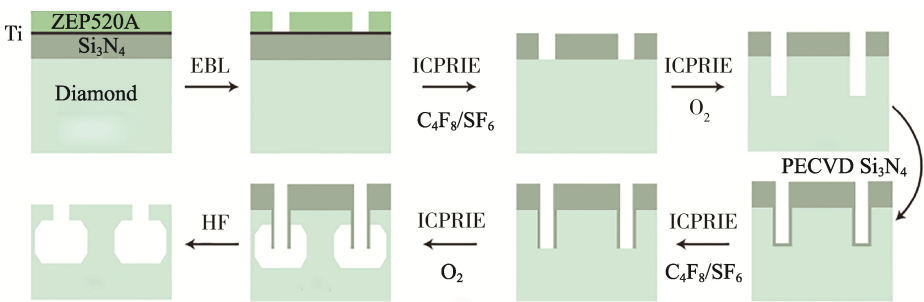
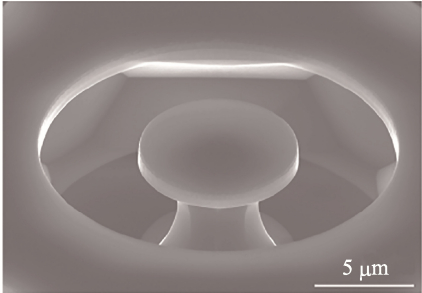


图 2 Ib 型金刚石表面刻蚀后制备的金刚石纳米线 SEM 照片^[7]

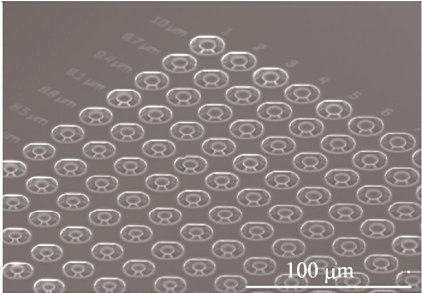
Fig.2 SEM images of diamond nanowires prepared by etching Ib-type diamond surface^[7]



a 刻蚀过程示意图



b 单个器件放大SEM图



c 器件整体形貌图

图 3 刻蚀过程示意图及器件形貌图^[3]

Fig.3 Schematic diagram of etching process (a) and SEM image (b) (c) of fabricated devices^[3]

等离子刻蚀技术具有刻蚀速率高、选择性好、刻蚀具有各向异性、线宽比低、能对金刚石表面进行精确、可控的刻蚀等优势，是金刚石器件制造的核心技术。由于金刚石的独特性能使其在量子运算、生物传感器、化学分析检测等领域凸显优势，金刚石器件的需求进入爆发期，金刚石表面可控形貌刻蚀的研究已经成为国际研究的焦点。但此技术也存在成本高、条件苛刻、工艺复杂等缺点^[51]，在金刚石作为电极材料、切磨材料等领域的局限性较大。

图 3a 所示，刻蚀后的金刚石表面单个器件形貌放大如图 3b 所示，整体表面形貌如图 3c 所示。

Tsubouchi 等^[47]研究了氢气/氧气等离子体对金刚石表面刻蚀的影响，在不同的氢氧比下对金刚石表面的刻蚀坑进行了表征。Ichikawa 等^[20]通过氢等离子体蚀刻金刚石，对金刚石内部的位错进行了研究。Vallalpando 等^[48]发现在表面存在硅的情况下，金刚石膜在被大功率氢等离子体刻蚀时表面出现了不同状态的碳，这有助于开发金刚石在催化剂、传感器和电极领域的应用。Chao Shi 等^[49]在氢氟等离子体下，通过催化蚀刻制备了多孔硼掺杂金刚石电极。Kiran Kumar 等^[50]利用法拉第笼作为非接触式掩膜，在金刚石表面用射频激发氧气/氯气等离子体进行刻蚀，并对刻蚀后的形貌进行了表征，克服了金刚石表面掩膜在制备过程中可能引入难以去除的杂质的弊端。

3 结语

金刚石表面刻蚀是制造量子信息器件、生物医学载体、分子探针、高性能电极、催化载体等新型功能化金刚石材料的核心技术，同时也有助于金刚石在传统切磨抛工具中发挥更大作用。不同刻蚀技术适用于金刚石的不同用途，制备量子信息处理器件等对金刚石形貌要求极为严苛的金刚石材料时，等离子刻蚀技术目前是最佳选择，但该方法对设备要求严格，刻蚀

速率慢,成本高,未来应朝着降低成本、提高精度的方向发展。制备高比表面积金刚石材料时,气固相混合刻蚀和固相刻蚀技术展现出了极大的成本和效率优势,但刻蚀温度较高,由于金刚石内部包裹体的作用,可能会引起金刚石强度降低,低温度、低成本、高效率的金刚石刻蚀技术将成为该方法未来研究的方向。

参考文献:

- [1] 冯明海, 方亮, 刘高斌, 等. 金刚石刻蚀技术研究[J]. 材料导报, 2006, 20(1): 101-103.
FENG M H, FANG L, LIU G B, et al. Research on Etching Technologies of Diamond[J]. Materials Review, 2006, 20(1): 101-103.
- [2] 李敏, 栗正新, 惠明, 等. 纳米金刚石在功能材料领域中的应用[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2016, 36(4): 71-77.
LI M, LI Z X, HUI M, et al. Application Status and Development Trend of Nanodiamond in the Field of Functional Materials[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2016, 36(4): 71-77.
- [3] KHANALILOO B, MITCHELL M, HRYCIW A C, et al. High-Q/V Monolithic Diamond Microdisks Fabricated with Quasi-isotropic Etching[J]. Nano Letters, 2015, 15(8): 5131.
- [4] GAO F, WOLFER M T, NEBEL C E. Highly Porous Diamond Foam as a Thin-film Micro-supercapacitor Material[J]. Carbon, 2014, 80(1): 833-840.
- [5] 申风婷. 基于 BDD 的抗坏血酸氧化酶传感器的制备与性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2012.
SHEN F T. The Preparation and Properties of Ascorbic Acid Oxidase Biosensor Based on BDD[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2012.
- [6] RUFFINATTO S, GIRARD H A, BECHER F, et al. Diamond Porous Membranes: A Material Toward Analytical Chemistry[J]. Diamond & Related Materials, 2015, 55(8): 123-130.
- [7] HAUSMANN B J M, KHAN M, ZHANG Y, et al. Fabrication of Diamond Nanowires for Quantum Information Processing Applications[J]. Diamond & Related Materials, 2010, 19(5): 621-629.
- [8] 桂阳海, 牛连杰, 韩勤会, 等. 超硬磨料表面处理研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(7): 38-42.
GUI Y H, NIU L J, HAN Q H, et al. Research Progress of Surface Treatment of Superhard Abrasive Materials[J]. Electroplating & Finishing, 2010, 29(7): 38-42.
- [9] VEENENDAAL E V, THEIJE F D, SUCHTELEN J V, et al. Simulation of Step Patterns on Natural Diamond {111} Surfaces[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(2): 145-152.
- [10] KANDA H, YAMAOKA S, SETAKA N, et al. Etching of Diamond Octahedrons by High Pressure Water[J]. Journal of Crystal Growth, 1977, 38(1): 1-7.
- [11] VARMA C K R. Trignons on Diamond[J]. Philosophical Magazine, 1967, 16(143): 959-974.
- [12] VARMA C K R. Etch Pits and Trignons on Diamond[J]. Philosophical Magazine, 1967, 16(141): 611-620.
- [13] HALL M, DARLEY J. HPHT-grown Synthetic-diamond Crystal with Unusual Morphology and Negative Trignons [J]. Gems & Gemology, 2007, 43(2): 159.
- [14] 臧传义, 陈奎, 谌伦建, 等. 人工合成金刚石表面三角锥缺陷的存在机理研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(6): 75-79.
ZANG C Y, CHEN K, CHEN L J, et al. Research on the Existence Mechanism of Surface Trigon Defect on {111} Surfaces of Synthetic Diamond[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(6): 75-79.
- [15] LANG A R. Dislocations in Diamond and the Origin of Trignons[J]. Dislocations in Diamond and the Origin of Trignons, 1964, 278(15): 234-242.
- [16] PATEL A R, PATEL S M. Etching of Trignons on the (111) Faces of Diamond[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1968, 1(11): 1445-1447.
- [17] KHOKHRYAKOV A F, PALYANOV Y N. Revealing of Dislocations in Diamond Crystals by the Selective Etching Method[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 293(2): 469-474.
- [18] KHOKHRYAKOV A F, PALYANOV Y N. Revealing of Planar Defects and Partial Dislocations in Large Synthetic Diamond Crystals by the Selective Etching[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 306(2): 458-464.
- [19] KHOKHRYAKOV A F, PALYANOV Y N. Effect of Nitrogen Impurity on Etching of Synthetic Diamond Crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2015, 430(4): 71-74.
- [20] ICHIKAWA K, KODAMA H, SUZUKI K, et al. Dislocation in Heteroepitaxial Diamond Visualized by Hydrogen Plasma Etching[J]. Thin Solid Films, 2016, 600(1): 142-145.
- [21] SRINIVASAN S G, DUIN A C T V. Direction Dependent Etching of Diamond Surfaces by Hyperthermal Atomic Oxygen: A ReaxFF Based Molecular Dynamics Study[J]. Carbon, 2014, 82: 314-326.
- [22] GLOWACKI D R, ROBIN W J, SHANNON R, et al. Reaction and Relaxation at Surface Hotspots: Using Molecular Dynamics and the Energy-grained Master Equation to Describe Diamond Etching[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2017, 375(2092): 1-20.
- [23] PINTO H, JONES R, PALMER D W, et al. First-principles Studies of the Effect of (001) Surface Terminations on the Electronic Properties of the Negatively Charged Nitrogen-vacancy Defect in Diamond[J]. Physical Review B, 2012, 86(4): 3701-3704.
- [24] PATEL A R, RAMANATHAN S. Etch Pits on Diamond Surfaces[J]. Philosophical Magazine, 1962, 7(80): 1305-1314.
- [25] KANG Q, HE X, REN S, et al. Microstructure and Ther-

- mal Properties of Copper-Diamond Composites with Tungsten Carbide Coating on Diamond Particles[J]. *Materials Characterization*, 2015, 105: 18-23.
- [26] THEIJE F D, ROY O, LAAG N V D, et al. Oxidative Etching of Diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(3): 929-934.
- [27] SONIN V M, ZHIMULEV E I, CHEPUROV A I, et al. High-pressure Etching of Diamond in Chloride Melt in the Presence of Aqueous Fluid[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2010, 434(2): 1359-1361.
- [28] FEDORTCHOUK Y, MANGHNANI M H, HUSHUR A, et al. An Atomic Force Microscopy Study of Diamond Dissolution Features: the Effect of H₂O and CO₂ in the Fluid on Diamond Morphology[J]. *American Mineralogist*, 2015, 96(11): 1768-1775.
- [29] CHU C, PAN C, MARGRAVE J, et al. F₂, H₂O, and O₂ Etching Rates of Diamond and the Effects of F₂, HF and H₂O on the Molecular O₂ Etching of (110) Diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 1995, 4(12): 1317-1324.
- [30] THEIJE F K D, VEENENDAAL E V, ENCKEVORT W J P V, et al. Oxidative Etching of Cleaved Synthetic Diamond {111} Surfaces[J]. *Surface Science*, 2001, 492(1-2): 91-105.
- [31] OHASHI T, SUGIMOTO W, TAKASU Y. Catalytic Etching of Synthetic Diamond Crystallites by Iron[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(20): 8128-8133.
- [32] SMIRNOV W, HEES J J, BRINK D, et al. Anisotropic Etching of Diamond by Molten Ni Particles[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(7): 73117.
- [33] TAKASU Y, KONISHI S, SUGIMOTO W, et al. Catalytic Formation of Nanochannels in the Surface Layers of Diamonds by Metal Nanoparticles[J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2006, 9(7): 114-117.
- [34] OHASHI T, SUGIMOTO W, TAKASU Y. Catalytic Roughening of Surface Layers of BDD for Various Applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(22): 5223-5229.
- [35] OHASHI T, SUGIMOTO W, TAKASU Y. Self-embedment of Small Rectangular Parallelepiped Platinum Particle Array in Etch Pits on {100} Planes of Diamond Crystallites [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2011, 84(4): 376-378.
- [36] NAKANISHI K, KUROSHIMA H, MATSUMOTO T, et al. Atomically Flat Diamond (100) Surface Formation by Anisotropic Etching of Solid-Solution Reaction of Carbon into Nickel[J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 68: 127-130.
- [37] WANG J, WAN L, CHEN J, et al. Surface Patterning of Synthetic Diamond Crystallites Using Nickel Powder[J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 66: 206-212.
- [38] WANG J, WAN L, CHEN J, et al. Anisotropy of Synthetic Diamond in Catalytic Etching Using Iron Powder[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 388-393.
- [39] WANG J, WAN L, CHEN J, et al. Micropatterning of Diamond Crystallites via Cobalt-catalyzed Thermochemical Etching[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(2): 709-720.
- [40] SONG J, NOH Y, SONG O. A Surface Etching for Synthetic Diamonds with Nano-thick Ni Films and Low Temperature Annealing[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2015, 52(4): 279-283.
- [41] 陈静, 万隆, 王俊沙, 等. 温度对铁粉催化腐蚀人造金刚石单晶的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(6): 31-36.
- [42] CHEN J, WAN L, WANG J S, et al. Effect of Temperature on the Catalytic Etching Behavior of Synthetic Diamond Single Crystals by Iron Powder[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(6): 31-36.
- [43] 李颖颖, 万隆, 王俊沙, 等. 温度对铁基预合金粉腐蚀泡沫化人造金刚石微粉的影响[J]. *材料导报*, 2017, 31(14): 116-119.
- [44] LI Y Y, WAN L, WANG J S, et al. Influence of Temperature on Etching and Foaming Behavior of Synthetic Diamond Powder by Iron-based Pre-alloyed Powders[J]. *Materials Review*, 2017, 31(14): 116-119.
- [45] HISCOCKS M P, KAALUND C J, LADOUCEUR F, et al. Reactive Ion Etching of Waveguide Structures in Diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(11): 1831-1834.
- [46] HISCOCKS M P, GANESAN K, GIBSON B C, et al. Diamond Waveguides Fabricated by Reactive Ion Etching[J]. *Optics Express*, 2008, 16(24): 19512.
- [47] JANSSEN W, FABY S, GHEERAERT E. Bottom-up Fabrication of Diamond Nanowire Arrays[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 20(5): 779-781.
- [48] SMIRNOV W, KRIELE A, YANG N, et al. Aligned Diamond Nano-wires: Fabrication and Characterisation for Advanced Applications in Bio- and Electrochemistry[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(2): 186-189.
- [49] Tsubouchi N, MOKUNO Y, SHIKATA S. Characterizations of Etch Pits Formed on Single Crystal Diamond Surface Using Oxygen/Hydrogen Plasma Surface Treatment[J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 63: 43-46.
- [50] VALLALPANDO I, JOHN P, WILSON J I B. Growth of Carbon Fibres, Sheets and Tubes on Diamond Films under High Power Plasma Etching Conditions[J]. *Revista Mexicana De Fisica*, 2017, 63(2): 155-161.
- [51] SHI C, LI C, LI M, et al. Fabrication of Porous Boron-doped Diamond Electrodes by Catalytic Etching under Hydrogen-argon Plasma[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 315-322.
- [52] KOVI K K, BALMER R, ISBERG J. Semi-isotropic Surface Etching of Diamond Using a Faraday Cage[J]. *Diamond & Related Materials*, 2015, 58: 185-189.
- [53] 刘聪, 汪建华, 熊礼威. 干法刻蚀图形化 CVD 金刚石膜研究进展[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2014, 34(2): 29-35.
- [54] LIU C, WANG J C, XIONG L W. Study on the Developments of Dry Etching Graphical of CVD Diamond Film[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2014, 34(2): 29-35.