



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102605345 A

(43) 申请公布日 2012.07.25

(21) 申请号 201210064534.1

(22) 申请日 2012.03.13

(71) 申请人 天津理工大学

地址 300384 天津市西青区宾水西道 391 号
天津理工大学主校区科技处

(72) 发明人 朱宁 张聪聪 戴伟 曲长庆
吴小国 尹振超

(74) 专利代理机构 天津佳盟知识产权代理有限公司 12002

代理人 侯力

(51) Int. Cl.

C23C 16/44 (2006.01)

C23C 16/27 (2006.01)

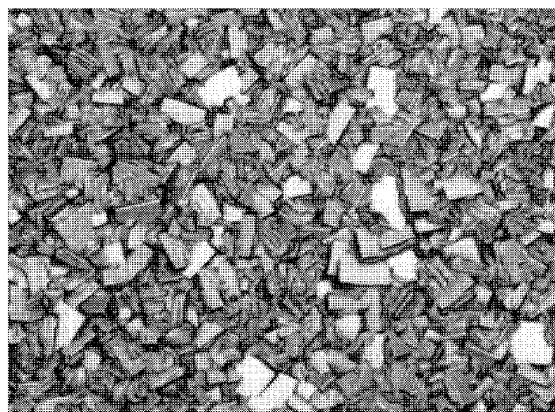
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种硅基纳米金刚石薄膜的制备方法

(57) 摘要

一种硅基纳米金刚石薄膜的制备方法,采用直流等离子喷射 CVD 制备,步骤如下:1)刻制圆柱体型石墨基台,并在其上表面中心刻出圆形凹槽;2)用金刚石微粉在硅片表面产生划伤和缺陷;3)在真空条件下通入反应气体在硅片上沉积纳米金刚石薄膜,沉积过程包括形核和生长并采用不同的工艺参数;4)缓慢降至常温即可。本发明的优点是:该制备方法将硅片置于石墨基台的圆形凹槽内,通过对温度场的模拟,有效地降低了硅片沉底的表面温度,通过控制沉积参数利用直流等离子喷射 CVD 制备的纳米金刚石薄膜杂质少、晶像一致、无缺陷,且生长速度较微波等离子 CVD 快、面积大,有利于大规模生产。



1. 一种硅基纳米金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:采用直流等离子喷射 CVD 制备,步骤如下:

1) 刻制圆柱体型石墨基台,并在其上表面中心刻出圆形凹槽;

2) 用金刚石微粉在硅片表面产生划伤和缺陷;

3) 将处理后的硅片放置在上述石墨基台的凹槽内,将石墨基台置于 CVD 设备的铜基台上,石墨基台与喷射口距离 40mm,将反应室的压强抽至 -100 以下,分别通入氢气,氩气,甲烷,其中氩气作为电离气体、甲烷作为碳源、氢气作为氢源,在硅片上沉积纳米金刚石薄膜,沉积过程包括形核过程和生长过程,形核过程的工艺参数:气体流量分别为氢气 6slm(标准升/分钟)、氩气 4slm、甲烷 100sccm(标况毫升/分钟)、腔压 5000Pa、弧电压 110v、弧电流 90A、基片温度 900°C 、保温时间为 10min,然后转入生长过程,生长过程的工艺参数:气体流量分别为氢气 6slm、氩气 2slm、甲烷 60sccm、腔压 5000Pa、弧电压 110v、弧电流 90A、基片温度 1000°C 、保温时间为 50min;

4) 将上述硅片降至常温,先后关闭甲烷,氢气,最后逐渐关闭氩气,整个降温过程持续 5min,即可制得硅基纳米金刚石薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述硅基纳米金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述石墨基台的直径为 60mm,高度为 30mm;圆形凹槽的直径为 50mm,深度为 3mm。

3. 根据权利要求 1 所述硅基纳米金刚石薄膜的制备方法,其特征在于:所述金刚石微粉的规格为 $0.25\mu\text{m}$,硅片的直径以放入圆形凹槽内即可。

一种硅基纳米金刚石薄膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于薄膜电子技术领域,特别是一种硅基纳米金刚石薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 由于金刚石具有非常优异的综合性能,具有极高的电阻率、带隙宽度及载流子迁移率,同时其高热导率和极佳的化学稳定性也保证了它在恶劣的环境下也能够很好地使用。据报道,已存在将金刚石薄膜沉积于半导体芯片的表面和集成电路的基板或隔热层,成功地散发了热量,避免了线路运算的失灵。对金刚石薄膜的内部带隙、缺陷和杂质水平进行控制,有可能获得红色、蓝色和绿色的低能耗激发源,应用于电子发光器件、电场发射器或冷阴极、光电导和电子束控制开关。同时由于金刚石薄膜具有最高的硬度、热膨胀系数小、全波段高光学透过率、声传播速度快、极佳的化学稳定性等等优点,使其在机械、电子工业、光学、声学等领域有着广阔的潜在应用前景。

[0003] 然而,天然金刚石储量有限,价格昂贵。1982 年日本无机材料研究所的 Matsumoto 等人分别采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 和微波化学气相沉积 (MPCVD) 技术,在非金刚石衬底上率先成功研制出了质量较好的金刚石薄膜,使低压化学气相生长金刚石膜技术取得了真正突破性的进展。

[0004] 目前采用化学气相沉积 (CVD) 法沉积金刚石薄膜的主要方法有 HFCVD、MPCVD 和直流等离子喷射 CVD。HFCVD 具有设备价廉、操作简单的优点,且通过增加灯丝数目可扩大生长面积,但存在生长速率较低,一般小于 $10\ \mu\text{m/h}$,并且热丝表面易积碳,生长过长中易共生石墨,大面积生长薄膜均匀性欠佳等一系列问题。MPCVD 法具有沉积温度低、放电区集中而不扩散、不存在气体污染和电极污染、工作稳定、易于精确控制、沉积速度快、有利于核的形成等优点,但这种方法也有很大的缺点,就是设备本身造价昂贵,沉积面积很难扩大。

[0005] 直流等离子喷射 CVD 最为显著的特点,它是目前所有制备金刚石膜方法中生长沉积速度最快的一种,平均沉积速率可达到 80pm/h 。不过该方法也还存在膜厚不均匀,以及由于气体温度过高造成的温度控制力弱等缺点。目前还在改进和完善的阶段。但直流等离子体喷射 CVD 装置是金刚石膜大规模廉价生产设备的最佳选择之一。

[0006] 传统的直流等离子喷射 CVD 制备金刚石薄膜多是在钼等高熔点硬质合金基台上沉积自支撑金刚石薄膜。由于喷射火焰温度极高,且热量不易散发,所以很难在硅片上生长金刚石薄膜。而研究硅基金刚石薄膜具有很大的意义,特别是高质量、纳米级金刚石薄膜。相比自支撑金刚石,金刚石薄膜在半导体材料及薄膜领域有更广泛的应用。

发明内容

[0007] 本发明的目的是针对上述存在问题,提供一种利用直流等离子喷射 CVD 制备纳米级金刚石薄膜的方法,该方法制备的金刚石薄膜没有引入明显的杂质,而且生长速度较等离子 CVD 快、面积大,有利于大规模生产。

[0008] 本发明的技术方案:

[0009] 一种硅基纳米金刚石薄膜的制备方法,采用直流等离子喷射 CVD 制备,步骤如下:

[0010] 1) 刻制圆柱体型石墨基台,并在其上表面中心刻出圆形凹槽;

[0011] 2) 用金刚石微粉在硅片表面产生划伤和缺陷;

[0012] 3) 将处理后的硅片放置在上述石墨基台的凹槽内,将石墨基台置于 CVD 设备的铜基台上,石墨基台与喷射口距离 40mm,将反应室的压强抽至 -100 以下,分别通入氢气,氩气,甲烷,其中氩气作为电离气体、甲烷作为碳源、氢气作为氢源,在硅片上沉积纳米金刚石薄膜,沉积过程包括形核过程和生长过程,形核过程的工艺参数:气体流量分别为氢气 6slm(标准升/分钟)、氩气 4slm、甲烷 100sccm(标况毫升/分钟)、腔压 5000Pa、弧电压 110v、弧电流 90A、基片温度 900°C 、保温时间为 10min,然后转入生长过程,生长过程的工艺参数:气体流量分别为氢气 6slm、氩气 2slm、甲烷 60sccm、腔压 5000Pa、弧电压 110v、弧电流 90A、基片温度 1000°C 、保温时间为 50min;

[0013] 4) 将上述硅片降至常温,先后关闭甲烷,氢气,最后逐渐关闭氩气,整个降温过程持续 5min,即可制得硅基纳米金刚石薄膜。

[0014] 所述石墨基台的直径为 60mm,高度为 30mm;圆形凹槽的直径为 50mm,深度为 3mm。

[0015] 所述金刚石微粉的规格为 $0.25\mu\text{m}$,硅片的直径以放入圆形凹槽内即可。

[0016] 本发明的技术分析

[0017] 利用直流等离子喷射 CVD 设备在置于石墨导热基台凹槽内的硅片表面沉积金刚石薄膜,通过石墨基台的高熔点及良好的导热性,有效地降低了硅片的表面温度,可达到金刚石生长最佳温度条件,从而生长出了高质量纳米金刚石薄膜。在金刚石薄膜沉积中,为了阻止碳化硅的形成,在形核阶段适当提高碳源浓度,增加金刚石成核密度,减少碳与硅的相互作用的空隙;在生长阶段适当降低碳源浓度,利于金刚石膜的快速生长,减少碳与硅的作用时间。为提高金刚石薄膜在硅片上的附着力,沉积后采用缓慢降温的过程。

[0018] 本发明的优点是:该制备方法将硅片置于石墨基台的圆形凹槽内,通过对温度场的模拟,有效地降低了硅片沉底的表面温度,通过控制沉积参数利用直流等离子喷射 CVD 制备的纳米金刚石薄膜杂质少、晶像一致、无缺陷,且生长速度较微波等离子 CVD 快、面积大,有利于大规模生产。

附图说明:

[0019] 图 1 为该金刚石薄膜的激光扫描显微镜照片。

[0020] 图 2 为该金刚石薄膜的拉曼光谱图。

具体实施方式

[0021] 实施例:

[0022] 一种硅基纳米金刚石薄膜的制备方法,采用直流等离子喷射 CVD 制备,步骤如下:

[0023] 1) 预制石墨基台:刻制圆柱体型石墨基台,石墨基台的直径为 60mm、高度为 30mm,并在其上表面中心刻出圆形凹槽,圆形凹槽的直径为 50mm、深度为 3mm;

[0024] 2) 用金刚石微粉在硅片表面进行机械研磨以产生划伤和缺陷,金刚石微粉的规格为 $0.25\mu\text{m}$,硅片的直径以放入圆形凹槽内即可;

[0025] 3) 将处理后的硅片放置在上述石墨基台的凹槽内,将石墨基台置于 CVD 设备的

铜基台上,石墨基台与喷射口距离 40mm,将反应室的压强抽至 -100 以下,分别通入氢气,氩气,甲烷,其中氩气作为电离气体、甲烷作为碳源、氢气作为氢源,在硅片上沉积纳米金刚石薄膜,沉积过程包括形核过程和生长过程,形核过程的工艺参数:气体流量分别为氢气 6slm(标准升/分钟)、氩气 4slm、甲烷 100sccm(标况毫升/分钟)、腔压 5000Pa、弧电压 110v、弧电流 90A、基片温度 900°C 、保温时间为 10min,然后转入生长过程,生长过程的工艺参数:气体流量分别为氢气 6slm、氩气 2slm、甲烷 60sccm、腔压 5000Pa、弧电压 110v、弧电流 90A、基片温度 1000°C 、保温时间为 50min;

[0026] 4) 将上述硅片降至常温,先后关闭甲烷,氢气,最后逐渐关闭氩气,整个降温过程持续 5min,即可制得硅基纳米金刚石薄膜。

[0027] 通过激光扫描显微镜对制备的上述金刚石薄膜的表面形貌进行观察,图 1 为金刚石薄膜的激光扫描显微镜照片,由图可以看出较好的金刚石结构,晶粒大小相对均匀,晶体取向以 $\{100\}$ 为主。

[0028] 图 2 为该金刚石薄膜的拉曼光谱图,使用拉曼光谱来鉴别金刚石薄膜的纯度,图中表明:在 1332cm^{-1} 处出现一个非常明显的 sp^3 键碳的特征峰 (a),与金刚石相的拉曼峰相吻合,在 1556cm^{-1} 处出现一个很小的 sp^2 键碳的特征峰 (b),为非金刚石相的拉曼峰。比较两个特征峰,可见金刚石相的谱峰强度远远大于非金刚石相的谱峰强度,表明了 sp^2 非金刚石相含量很少,金刚石膜的质量很好。



图 1

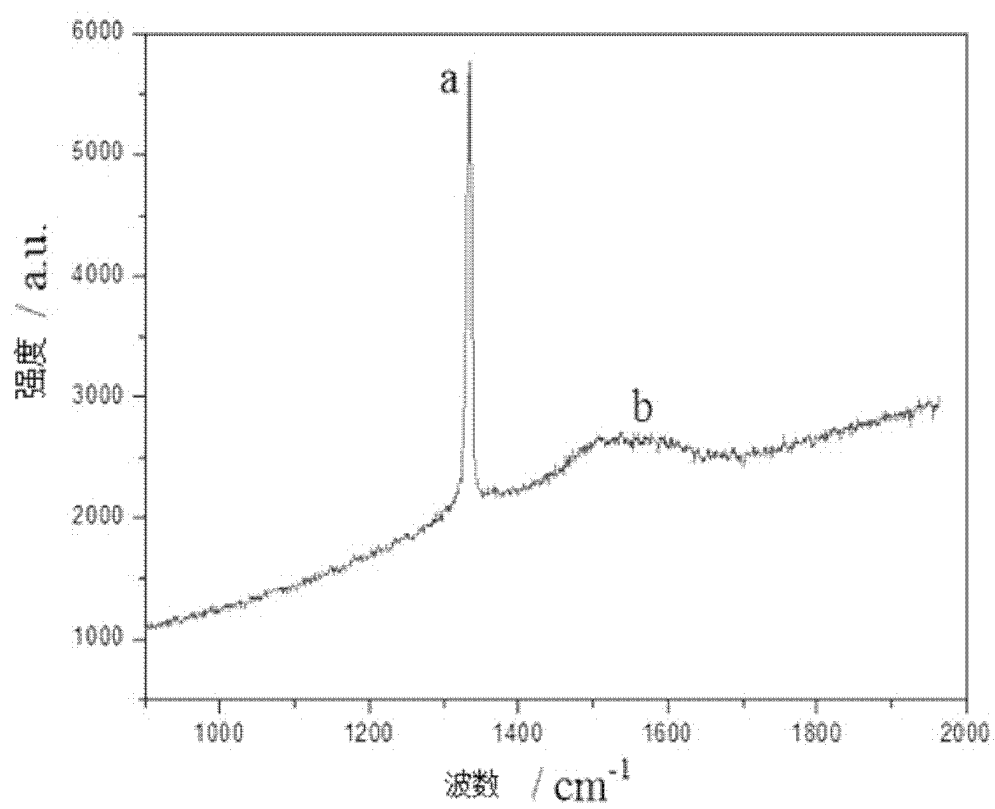


图 2