

学科门类：工 学
中图分类号：TB43

单位代码：10287
密 级：公 开

硕 士 学 位 论 文

EACVD 金刚石成膜设备与技术 的 研 究

国家自然科学基金资助项目

硕士生姓名 吴海兵
一级学科 机械工程
学科、专业 机械制造及其自动化
研究方向 计算机智能加工
指导教师 王珉 教授
左敦稳 教授

南京航空航天大学

二〇〇二年三月

工学硕士学位论文

EACVD 金刚石成膜设备与技术 的研究

国家自然科学基金资助项目

学科、专业：机械制造及其自动化 入学时间：1999.9

硕士生姓名：吴海兵 答辩时间：2002.3

指导教师：王珉教授 授予学位：硕士

左敦稳教授

南京航空航天大学

二零零二年三月

A Dissertation for the Application of Master Degree

Study on Equipment and Technology for EACVD Diamond Film Deposition

Supported by National Natural Science Foundation of China

by

Wu Haibing

Under the Guidance of

Prof. Wang Min

Prof. Zuo Dunwen

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

March, 2002

摘 要

本文首先对金刚石的性质进行概述，然后介绍了化学气相沉积法（CVD）生长金刚石膜的原理，接着对几种常见的 CVD 法进行比较和评述，由于 EACVD 法具有高效、低成本的特点，因此在这几种方法中选择 EACVD 法作为本课题设备生长金刚石膜的方法。

本文在理论分析的基础上提出了该设备的设计方案，该设备包括五个子系统，即机械系统、真空系统、水冷系统、气体传输系统以及电气控制系统。

本文还对金刚石膜的生长工艺进行了初步探讨，论述了金刚石膜的成核与生长工艺，以及各参数对成核与生长工艺的影响。同时还叙述了金刚石膜质量和各工艺参数的关系。

结果成功制造出一台 EACVD 金刚石膜沉积设备，并在此设备上生长出金刚石膜。最后利用电子扫描显微镜（SEM）和 Raman 谱仪对所生成的金刚石膜进行了分析。

关键词：金刚石膜 CVD EACVD 设备 生长工艺

Abstract

In this paper, the properties of diamond is summarized at first, then the mechanism of Chemical Vapor Deposition(CVD) for synthesizing diamond film is introduced and some common techniques of the CVD are commented. Among these common techniques, Electron Aided CVD(EACVD) is selected for development of diamond film deposition equipment in this study , because of its high efficiency and low cost.

Based on a theoretical analysis , the system of the equipment is designed, which consists of five sub-systems, namely, mechanical sub-system, vacuum sub-system, cooling system, gas transportation sub-system and electric control sub-system.

The growth of diamond nucleus and diamond film are studied, where how parameters affect the growth of diamond nucleus and diamond film are discussed in detail as well as the relationship of the properties of the diamond film and the parameters.

Finally, a set of equipment of EACVD for deposition of diamond film is successfully developed and diamond film is obtained by using of the equipment. The film is analyzed with SEM and Raman spectrum.

Key words: diamond film CVD EACVD equipment
technique of growth

目 录

第一章 绪 论	1
1. 1 金刚石的优异性能	1
1. 2 化学气相沉积 (CVD) 法概述	3
1. 2. 1 CVD 法的产生背景	3
1. 2. 2 CVD 法的原理	4
1. 2. 3 CVD 法生成金刚石膜的过程和基本条件	4
1. 2. 4 CVD 法的发展	5
1. 3 金刚石膜的检测	5
1. 4 本文的主要工作	6
第二章 CVD 法概述	8
2. 1 CVD 法的非平衡热力学耦合模型	8
2. 2 CVD 法生长金刚石膜的动力学模型	9
2. 3 常用 CVD 金刚石膜的合成方法	12
2. 3. 1 热丝 CVD 法	12
2. 3. 2 电子辅助热丝 CVD 法	13
2. 3. 3 直流等离子体化学气相沉积 (DC-PCVD) 法	13
2. 3. 4 射频等离子体化学气相沉积 (Rf-PCVD) 法	14
2. 3. 5 微波等离子体化学气相沉积 (MW-PCVD) 法	14
2. 3. 6 电子回旋共振微波 CVD 法	16
2. 3. 7 脉冲等离子体化学气相沉积法	17
2. 3. 8 火焰燃烧法	18
2. 3. 9 新发展的方法	19
2. 4 CVD 法沉积金刚石薄膜的发展方向	19
2. 4. 1 CVD 法总结	19
2. 4. 2 当前产业化中要解决的关键技术	20
2. 4. 3 CVD 法金刚石膜研究展望	22
第三章 金刚石膜沉积设备的结构与控制系统	23
3. 1 成膜方法的选择	23
3. 2 设备的总体方案	24
3. 2. 1 设备的工作原理	24
3. 2. 2 设备的总体结构	25
3. 2. 3 设备的各部分设计	28

3. 3 设备设计中的细节问题	32
3.3.1 衬底材料的选择	32
3.3.2 热丝材质的选择	33
3.3.3 热丝装置的设计	33
3.3.4 设备冷却系统的设计	34
3.3.5 真空反应室的密封设计	35
3.3.6 设备的气源设计	35
3.3.7 其它关键的设计	37
第四章 金刚石膜沉积工艺研究.....	39
4. 1 金刚石膜生成的基本条件.....	39
4. 2 设备的工艺流程	39
4.2.1 衬底表面预处理.....	39
4.2.2 热丝碳化处理.....	40
4.2.3 金刚石膜成核及生长	41
4.2.4 金刚石膜与衬底分离	44
4. 3 金刚石膜微观结构及质量分析	45
4. 4 金刚石膜质量与主要工艺参数的关系	47
4.4.1 甲烷浓度的影响	47
4.4.2 热丝和衬底温度的影响	48
4.4.3 热丝和衬底间距的影响	48
第五章 结束语	49
5. 1 工作总结	49
5. 2 工作展望	49
参考文献	51
攻读硕士学位期间发表的论文	55
致 谢	56

第一章 绪 论

1. 1 金刚石的优异性能

碳以非晶态的炭黑、六方片层结构的石墨、立方系的金刚石等 3 种同素异构的形式存在。金刚石是典型的原子晶体,属等轴晶系。在它的晶体结构中,碳原子具有高度对称性的排列。每个碳原子都以 SP^3 键杂化轨道与 4 个碳原子形成共价单键。4 个碳原子排列在四面体锥角顶端, C-C 原子间以共价键连接,碳原子的配位数是 4,键间夹角为 $109^\circ 28'$,碳原子与相邻的 4 个碳原子之间的距离相等,键距为 0.15445nm 。

金刚石无与伦比的硬度尽人皆知,但金刚石还具有其他的极为优异的物理化学性质。

金刚石(碳)与同族元素硅、锗一样是优良的半导体材料。金刚石禁带宽度为 5.45eV ,大于所有已知的半导体材料,此外还具有最高的击穿场强度($10^6 - 10^7\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)、最大的电子饱和速度($2\times 10^7\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)和最低的介电常数(5.66),因此可以用于制作在高温和强辐射条件下工作的电子器件,或用于高频率、高功率微波固体器件,性能远远优于硅、锗、砷化镓及其他半导体化合物。

纯净的金刚石电阻率很高($>10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$),但出人预料的是室温热导率却是所有已知物质中最高的(约 $20\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$),比铜还高 5 倍。这一性质使金刚石可以用作超大规模集成电路和高功率激光二极管阵列的热沉(散热片)。

金刚石的光学性质也同样出人预料,除大约在 $3-5\mu\text{m}$ 位置存在微小的吸收峰(由声子振动所引起)外,从真空紫外($0.22\mu\text{m}$)直至远红外(毫米波段)都具有很好的透过特性。这在所有已知的光学材料中是绝无仅有的。这一优异性质加上其无与伦比的硬度、最高的热导率和极佳的化学稳定性,使其成为最佳的光学窗口材料,可用于高马赫数飞行的导弹头罩和红外焦平面热成像装置的窗口及光学涂层。

金刚石还具有最高的弹性模量($1.2\times 10^{12}\text{N}/\text{m}^2$)和纵波声速($18200\text{m}/\text{s}$),可用于高保真扬声器和其他高性能声学器件。

近年来,人们又发现金刚石薄膜具有开关特性、良好的掺杂特性以及负电子亲和势等一系列优良的特性,而且有关这些特性的应用研究,如金刚石薄膜场致电子发射、电致发光等方面的研究也已取得了可喜的进展,其中用于平板显示用的场发射冷阴极的制备工作一直是近年来国际学术界的一个热门研究课题。人们普遍认为金刚石薄膜是一种极有希望的平板显示用阴极材料,美国、日本等国家在这方面投入大量的人力和财力。

有人预言金刚石薄膜半导体器件将成为 21 世纪电子器件的主流。金刚石膜的人工合成技术已成为六大高新技术群之一——新材料技术群中极其重要的前沿技术。

现将金刚石的各项性质数据列于如下各表：

表 1-1 金刚石的力学性质

硬度	约 10000Kg/mm^2
抗张强度	272Kg/mm^2
抗压强度	$9.8 \times 10^{13}\text{Kg/mm}^2$
杨氏模量	$1.2 \times 10^{12}\text{Pa}$
热冲击系数	10^7W/m
泊松比	0.2
弹性模量	$10.35 \times 10^{10}\text{Pa}$

表 1-2 金刚石的电学性质

电阻率	约 $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$
介电强度	10^7V/cm
电子迁移率	$2200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
空穴迁移率	$1600\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
介电常数	5.5
禁带宽度	5.5eV
饱和电子速度	$2.7 \times 10^7\text{cm/s}$

表 1-3 金刚石的热学性质

热导率	约 $20\text{W/K}\cdot\text{cm}(300\text{K})$
热膨胀系数	$0.81 \times 10^{-8}/^\circ\text{C}$

表 1-4 金刚石的光学性质

折射率	2.41(590nm)
光吸收	在 8 μ m 处有弱吸收
透明性	225nm—远红外

表 1-5 金刚石的声学性质

纵波速度	18000m/s
特征声阻抗	$6.48 \times 10^{11} \text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$
弹性系数	$9.2 \times 10^{11} \text{N/m}^2$

1. 2 化学气相沉积（CVD）法概述

1. 2. 1 CVD 法的产生背景

18 世纪末发现金刚石是碳最密集的一种晶体形态，因此早期合成金刚石的尝试主要注重在高压条件下，模拟天然金刚石在地下的形成条件，采用高温高压法合成金刚石，并于 1955 年首次成功，于 1957 年转入工业化生产。但高温高压法制造金刚石，其设备复杂，制出的金刚石以小颗粒状存在，很难获得大颗粒金刚石，且一般含有催化剂杂质。目前在工业中，只能利用其高硬度和耐磨的特性，用作磨粒磨料和工具（如 PCD）。而其他优异性能，如耐蚀、高热导率以及良好的透红外等特性，均因颗粒形状所限，不能被充分利用。

然而采用低压化学气相沉积方法 (Chemical Vapor Depositio 简称 CVD) 制备的金刚石膜，可以充分利用金刚石各种优异物理化学性质，实现在上述一系列高技术领域应用的机会。正因为如此，化学气相沉积金刚石膜从 80 年代初取得突破以来，一直受到世界各工业先进化国家的重视，掀起了席卷全球的金刚石热。

化学气相沉积（CVD）金刚石在早期研究时，是在低压（真空）下让甲烷（或其他含碳气体）通过加热的金刚石单晶表面热解，观察到了金刚石的外延生长。由于金刚石的生长总是伴随着及其大量的石墨的生成，因而这个结果除了有科学意义外，并没有任何实用价值。在 70 年代后期，终于找到了在金刚石沉积过程中同时除掉石墨的方法，即利用原子氢去除石墨的方法。

1. 2. 2 CVD 法的原理

金刚石和石墨是同素异构体，它们都是碳元素的单质。

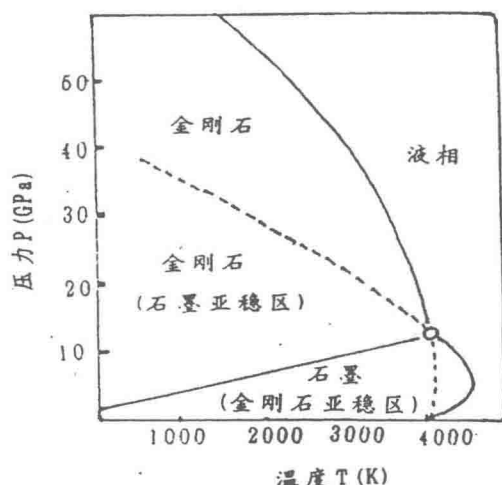


图 1-1 碳的相图

从碳的相图看，在高温高压区域(大于 2000℃，大于几万大气压)，金刚石是稳态，石墨是亚稳态，高温高压法合成人造金刚石颗粒就是利用在高温高压区热力学平稳态下把石墨转化成金刚石，但在低温低压区(小于 1000℃，小于几百大气压)金刚石是亚稳态，石墨是稳定态。在热力学平衡条件下，凡是有利于金刚石生长的条件，更有利于石墨的生长，要在低温低压区生长金刚石而非石墨，必须远离热力学平衡态。

化学气相沉积金刚石膜的过程也是创造一个在低温低压下热力学非平衡态的过程。含碳化合物在等离子体或高温热源下作用下形成的活化基团在和衬底接触时将同时生成金刚石和石墨，由于原子态氢刻蚀石墨的速率远远大于金刚石，所以在有足量原子氢存在的情况下在衬底上沉积的最终将是热力学不稳定的金刚石，而不是热力学稳定的石墨。

1. 2. 3 CVD 法生成金刚石膜的过程和基本条件

金刚石的化学气相沉积主要经过下列四个过程：

- (1) 碳氢化合物—氢气混合物的活化。这些活化由各种方法提供的能源提供。
- (2) 活化的气体输运到样品表面。
- (3) 在生长表面上同时沉积有 SP^2 键和 SP^3 键的碳。
- (4) 原子氢腐蚀共生的 SP^2 键的碳。

CVD 法金刚石膜生成的基本条件：

- (1) 气体必须被激化，要么被高温，要么被等离子体激化。
- (2) 气体中必须含有碳源，如甲烷、乙醇、乙炔等。

(3) 气氛中必须有刻蚀石墨或异质石墨生长的元素, 如氢原子、OH 基、氟原子、氧原子等。

(4) 衬底对金刚石没有催化溶解的作用或作用很小。

(5) 必须有驱动力使气体到达衬底表面。

1. 2. 4 CVD 法的发展

80 年代初, 日本学者用热丝 CVD 法制备出高质量多晶金刚石膜, 在世界迅速引起了巨大反响。经过近十年来的发展, 用日趋成熟的化学气相沉积 (CVD) 法, 已可制备出各种形状与尺寸的金刚石膜, 衬底的种类也已扩大到除 Si 片以外的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiC 、 AlN 、 Ni 、 Mo 、 W 、 Fe 、 WC 和不锈钢等材料, 从而为金刚石在电、热、声、光和机械等高新技术领域里的应用奠定了良好的基础。

除热丝 CVD (HFCVD) 法外, 微波等离子体 CVD (MWCVD)、直流等离子体喷射, 以及燃烧火焰法等一系列金刚石膜化学气相沉积方法很快发展起来。所有这些方法的共同特点是: 需要一个能使含碳化合物裂解形成活化含碳基团 (CH_3 、 C_2H_2 等) 和使氢离解成为原子氢的等离子体或高温热源, 同时还必须使衬底保持适合于金刚石气相生长的温度范围 ($800-1000^\circ\text{C}$)。活化源 (等离子体或高温热源) 的温度 (或等离子体密度) 越高, 金刚石膜沉积速率越高, 而太高或太低的衬底温度都不利于金刚石膜的沉积。近年来的研究发现, 原子氧同样具有对石墨的选择性刻蚀作用, 因此能够在 C-H-O 三元系中实现金刚石膜的沉积。在总结大量的实验数据后发现, 金刚石只能在 C, H, O 三个组分的一个特定的成分范围内沉积。C, H, O 三元系中的碳与其来源没有什么关系, 无论是采用甲烷、乙炔、甲醇、乙醇、丙酮、CO 等等, 在合适的条件下都能沉积金刚石。更新的研究结果发现, 卤素同样也具有对石墨的选择性刻蚀作用, 用碳的卤素化合物也能沉积高质量的金刚石膜。目前化学气相沉积金刚石膜的纯度已达到用光谱方法检测不出杂质的程度, 超过了 IIa 型高质量天然金刚石, 热导率可达 $20\text{W/cm}\cdot\text{K}$ 以上, 光学透过性也与天然 IIa 型金刚石相当。

1. 3 金刚石的检测

制备出的金刚石膜一般以 X 射线衍射 (XRD), 拉曼光谱 (Raman), 扫描电镜 (SEM) 法检测。XRD 可以很好地鉴别晶格的特征, 但对碳的其它形式不灵敏, 而这些成分可能在膜中以类金刚石的形式出现。而 Raman 谱似乎是对膜中碳的其它形式是最灵敏的, 因此可用来估计膜中的类金刚石的含量比例。Raman 谱中 1332cm^{-1} 处的峰为金刚石峰。SEM 则用来检查膜的形貌。

如图所示为优质金刚石的 Raman 谱:

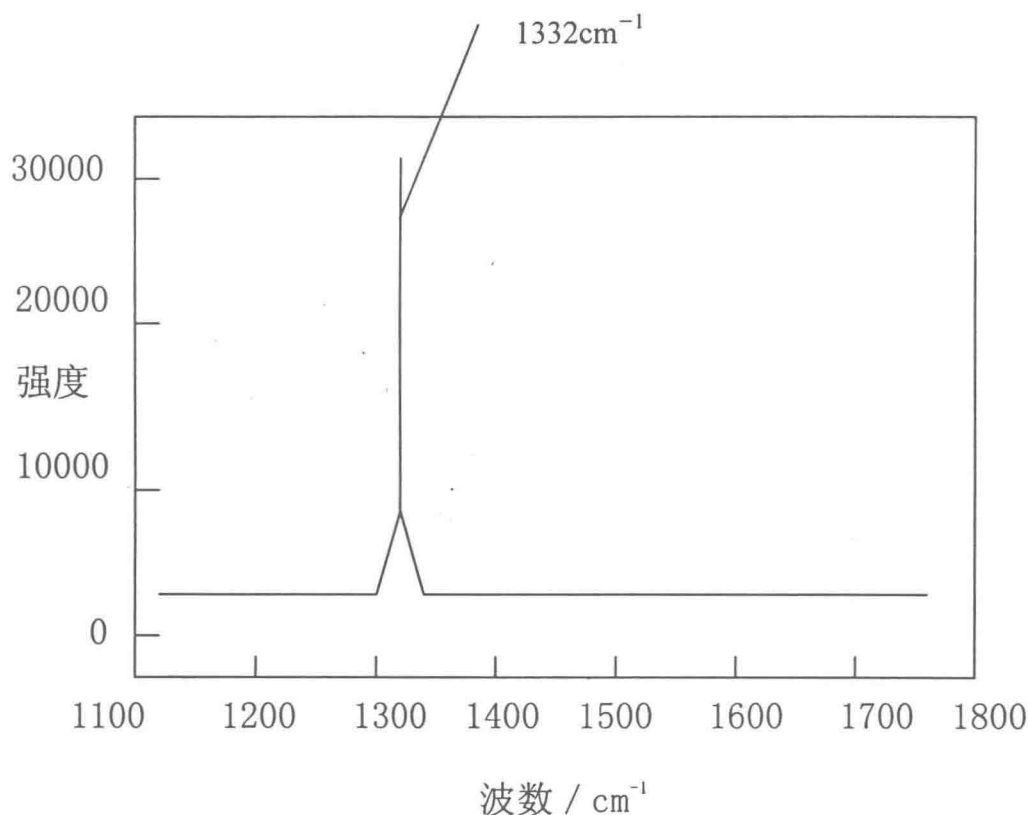


图 1-2 优质金刚石的 Raman 谱

非金刚石峰一般在 $1350\sim1550\text{cm}^{-1}$ 之间, 其具体的位置, 视金刚石膜中非金刚石杂质的相对含量而定。由于非金刚石碳对 Raman 散射具有比金刚石更高的灵敏度, 加上金刚石膜中存在的内应力, 所以在评判金刚石膜的内在质量、测定它的特征峰确切位置时, 往往会偏离 1332cm^{-1} , 如存在压应力时, 其峰位向高波数移动; 存在拉应力时, 峰位向低波数移动。从这点看, 其特征峰偏离 1332cm^{-1} 标准峰位时, 可以按其偏离的大小, 评估金刚石膜存在的应力是拉应力还是压应力以及应力的大小。

Raman 特征峰的半高宽与金刚石晶体中的境界、位错、晶粒缺陷、微孪晶等晶体缺陷有关, 一般这些晶体缺陷会使金刚石膜 Raman 特征峰的半高宽增加。

1. 4 本文的主要工作

由于金刚石膜的优异性能和广泛的应用前景, 本文针对金刚石膜成核生长所要解决的问题, 开展系统的工艺研究。在介绍了常用金刚石膜的化学气相沉积制备方法以及金刚石膜的非平衡热力学和金刚石膜生长的动力学因素的基础上, 设计了 EACVD 金刚石膜设备的结构和控制系统, 包括设备的总体方案、设备的细节(衬底材料的选

择、热丝材质的选择、热丝装置的设计、设备冷却系统的设计、真空反应室的密封设计、设备的气源设计等), 并制造出一台样机。

以该设备为基础, 进行了金刚石膜沉积工艺的试验研究, 分析了金刚石膜生成的基本条件和工艺、设备的工艺流程、金刚石膜的微观结构, 初步弄清了金刚石膜质量与主要工艺参数的关系, 取得了金刚石膜生长工艺条件的初步成果, 该成果能比较好地为生产实际服务。

第二章 CVD 法概述

2. 1 CVD 法的非平衡热力学耦合模型

该模型把甲烷—氢气混合气体受激发后产生的氢原子看作是一种外界的能量,起到一种“水泵”的传输作用。把石墨作为稳态,金刚石作为亚稳态处理时认为,在稳态与亚稳态之间存在着一个假想的“化学泵”。这个特殊的“化学泵”是由氢原子及石墨、金刚石两个特殊的表面结构所组成。碳原子通过“化学泵”把它从能量低的稳态石墨相输送到能量较高的亚稳态金刚石相,与此同时,把外界的能量也加入到碳原子有关的体系中去。因而,外界能量的加入,一是通过氢原子的存在来体现;二是氢原子又起到携带外界能量给体系的作用。

在热丝或等离子体激活氢分子从而产生充足的氢原子或其它自由基时,其石墨和金刚石两相稳定性的变化正是来源于氢原子或其它自由基等激活的高能粒子作用于石墨和金刚石的表面结构。它的热力学稳定性发生了很大的变化。在 1200K 的碳体系中,氢原子有效地刻蚀着石墨,在石墨的表面增加了能量,起到了化学泵传输能量的作用。也就是说,氢原子把石墨的能量水平“泵升”到一个新高度,促成了金刚石变成稳定相。这个表明氢原子作为化学泵介质传递外界能量,使得碳原子能够从能量较低的石墨相转移到能量较高的金刚石相,从而实现了激活的低压气相生长金刚石时,石墨同时被刻蚀。

“化学泵”模型示意图如下:

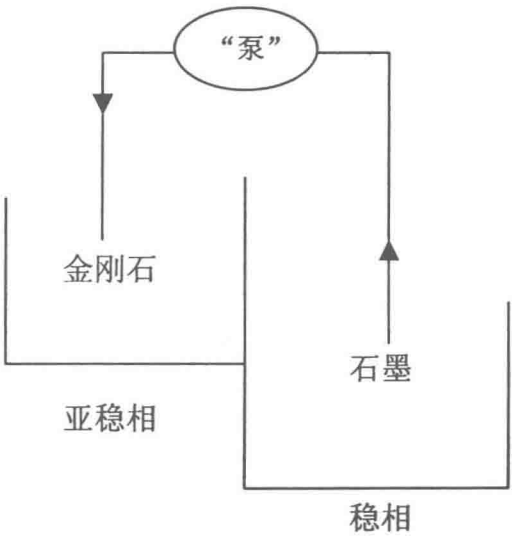


图 2-1 化学泵示意图

2. 2 CVD 法生长金刚石膜的动力学模型

在考虑金刚石生长的动力学模型时，应考虑三个基本过程：

- (1) 石墨（无序碳）的沉积；
- (2) 氢原子对无序碳和金刚石的刻蚀作用；
- (3) 氢原子作用下，无序碳向金刚石的转化。

该模型用如下的速率方程来描述：

$$\frac{dD}{dt} = \phi_H K C_1 - \phi_C A D - \phi_H E_d D + \phi_H E_C C_1 \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} = & -\phi_H K C_1 - \phi_C A D - \phi_H E_d D + \phi_H E_C C_1 \\ & - \phi_C A C_1 + \phi_H E_C C_2 \end{aligned} \quad (2-2)$$

$$\frac{dC_n}{dt} = -\phi_C A C_{n-1} - \phi_H E_C C_n - \phi_C A C_n + \phi_H E_C C_{n+1} \quad (2-3)$$

上述方程在满足归一化条件下有如下解：

$$D = \sum_{i=1}^{\infty} C_n = 1 \quad (2-4)$$

金刚石的生长和无序碳的沉积，可通过方程的解来描述。

方程中 D ——表面生长金刚石的组份

$C_1, C_2, C_3, \dots C_n$ ——不同碳层在生长表面中所占组份

ϕ_H ——流入到生长表面氢原子的通量

ϕ_C ——流入到生长表面碳原子的通量

E_C ——氢原子对石墨（无序碳）的刻蚀速率

E_d ——氢原子对金刚石的刻蚀速率

A ——碳原子在生长表面的凝结系数

K ——石墨（无序碳）向金刚石转化的转化系数

其中， E_C, E_d, A, K ，是通过试验来确定的。

若 $x = \frac{\phi_C A}{\phi_H E_C}$ 的条件下 3-1, 3-2, 3-3 方程有稳态解：

$$D = \frac{(1+x)(1+\frac{K}{E_C})}{(1+x)(1+\frac{K}{E_C}) + x + \frac{E_d}{E_C}} \quad (3-5)$$

$$C_1 = \frac{x + \frac{E_d}{E_c}}{1 + \frac{K}{E_c}} \times D \quad (3-6)$$

$$C_n = x C_{n-1} \quad (3-7)$$

金刚石生长, 只取决于 C_1 的转化, 金刚石在表面的生长速率 R_d 为:

$$R_d = \phi_H K C_1 - \phi_H E_d D \quad (3-8)$$

把式 (3-5) (3-6) 代入式 (3-8) 得:

$$R_d = \phi_H E_c \frac{(x \frac{K}{E_c} - \frac{E_d}{E_c}) - (1-x)}{(1-x)(1 + \frac{K}{E_c}) + x + \frac{E_d}{E_c}} \quad (3-9)$$

在 $x < 1$ 条件下, 石墨 (无序碳) 的沉积速率 R_C 为:

$$R_C = (\phi_C A - \phi_H E_c) \sum_1^{\infty} C_n \quad (3-10)$$

当 $R_C < 0$, 表明在 $x < 1$ 的稳态生长中无序碳的沉积被抑制, 只存在金刚石的生长。

当 $x=1$ 时, 从式 (3-9) 或 (3-10) 可知,

$$R_d = 0, R_C = 0$$

即表面无金刚石生长, 也无石墨 (无序碳) 沉积, 是金刚石生长与石墨 (无序碳) 沉积的过渡点, 表明了氢原子对金刚石和石墨 (无序碳) 的刻蚀与石墨 (无序碳) 沉积和转化以及金刚石生长达到了平衡。

在 x 趋向于 1 的过程中, R_d 从正值减少而趋向于 0, R_C 从负值增大而趋向于 0。

当 $x > 1$ 时, 将出现石墨 (无序碳) 的沉积, 金刚石生长完全被抑制。

这样:
$$\sum_1^{\infty} C_n = 1 \quad (3-11)$$

得到:
$$R_C = (x-1) \phi_H E_c \quad (3-12)$$

$$R_d = 0$$

随着不同的 C/H 流比, 金刚石生长和石墨 (无序碳) 沉积的竞争生长过程的示意图如下所示: