

金刚石膜的生长及其在光电子技术中的研究

作者：王林军

专业：材料学

导师：夏义本



上海大学出版社

N533
Y302
2002

2002 年上海大学博士学位论文

金刚石膜的生长及其在光电子技术中的应用研究

作 者： 王林军
专 业： 材料学
导 师： 夏义本

上海大学出版社
· 上海 ·

N533
2307
2002

Shanghai University Doctoral Dissertation (2002)

Investigation of the Diamond Film Growth and Its Optoelectronic Applications

Candidate: Wang Linjun

Major: Materials Science

Supervisor: Prof. Xia Yiben

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查，确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会名单：

主任：褚君浩	研究员，上海技术物理研究所	200083
委员：侯立松	研究员，上海光学精密机械研究所	201800
刘普霖	研究员，上海技术物理研究所	200083
桑文斌	教授，上海大学材料学院	201800
蒋雪茵	教授，上海大学材料学院	201800
导师：夏义本	教授，上海大学	201800

评阅人名单:

褚君浩	研究员, 上海技术物理研究所	200083
侯立松	研究员, 上海光学精密机械研究所	201800
冯楚德	研究员, 上海硅酸盐研究所	200050

评议人名单:

黄莉萍	研究员, 上海硅酸盐研究所	200050
刘普霖	研究员, 上海技术物理研究所	200083
杨建荣	研究员, 上海技术物理研究所	200083
王佩玲	研究员, 上海硅酸盐研究所	200050

答辩委员会对论文的评语

金刚石膜作为一种集多种优异性能于一身的功能薄膜材料,在微电子、光电子、机械等领域具有广阔的应用前景和潜在市场。在对金刚石膜的生长及应用研究作了广泛而深入的调研基础上,该论文就金刚石膜在制备中涉及到的关键技术即选择性定向生长开展了研究,同时对金刚石膜在 X 射线探测器、多孔硅发光中的应用进行了研究。本论文选题具有明显的前沿性,有重要的学术意义和应用价值,并获得了系列性和创新性的成果。

论文的主要贡献表现在以下几个方面:

(1) 成功地采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)方法并结合 DPLF 技术实现了在 Si(100)基片上金刚石膜的选择性定向生长,从理论上阐述了偏压和衬底温度对金刚石膜选择性成核和定向生长的影响。

(2) 率先实现了在 Al_2O_3 陶瓷衬底上沉积[100]织构金刚石膜的技术,并成功地获得了[100]织构特征明显的金刚石膜。

(3) 研制了 Au/金刚石膜/Si/Al 结构的 X 射线探测器,并研究了器件电性能,发现了金刚石膜的微观结构和缺陷对器件性能的影响规律,为进一步开展线列或面阵探测器的研究打下基础,同时为发展我国高科技领域急需的核辐射探测技术积累了经验。

(4) 开创性地研究了金刚石膜和类金刚石膜作为多孔硅钝化膜的可行性,发现了金刚石膜可显著提高多孔硅发光材料的稳定性,证明金刚石膜是一种有效的多孔硅钝化膜,并揭示了该技

术潜在的应用价值。

论文实验数据丰富详实,分析论证深入细致,结论正确,已在国内外学术刊物上发表十余篇高质量学术论文。该项研究工作将基础研究与应用研究两个方面紧密结合,综合反映出作者在该领域具有扎实的理论基础和专业知识,具有进行科学研究的独立工作能力和优良素质。论文条理清晰,层次分明,文笔流畅,是一篇优秀的博士学位论文。

答辩过程中回答问题正确。

答辩委员会表决结果

经答辩委员会无记名投票,一致通过王林军同学的博士学位论文答辩,并建议学位评定委员会授予其工学博士学位。

答辩委员会主席:褚君浩

2002年5月28日

摘 要

金刚石膜是一种集力学、电学、热学和光学等优异性能于一身的功能薄膜材料,在微电子、光电子、机械等领域具有广阔的应用前景和潜在市场,被认为是“21 世纪材料”,在近 20 年里形成了世界范围内的持续研究热潮.本文在回顾该领域研究进展的基础上,就金刚石膜在微电子、光电子技术应用中涉及到的关键技术即选择性定向生长开展了研究,同时对金刚石膜在光电子器件如 X 射线探测器、多孔硅发光中的应用进行了研究.

本文在经含有金刚石粉末的光刻胶(DPLF)处理后的、附有 SiO_2 掩膜图形的 $\text{Si}(100)$ 基片上,采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法选择性地沉积出具有[100]织构的金刚石薄膜图形,并采用扫描电子显微镜(SEM)、Raman 光谱和 X 射线衍射仪(XRD)等手段进行了表征.研究了沉积过程中工艺条件对选择性[100]织构金刚石薄膜沉积的影响.同时采用 MPCVD 法并结合循环生长工艺在 DPLF 处理过的 Al_2O_3 陶瓷基片上沉积出了具有[100]织构的金刚石薄膜.研究表明,在金刚石粉末表面植晶的基础上,氢等离子体循环刻蚀工艺将有利于 Al_2O_3 基片上[100]织构金刚石膜的生长.

制备了 Au/金刚石膜/Si/Al 结构的 X 射线光导型探测器件,并结合 SEM、拉曼散射分析、傅立叶红外光谱(FTIR)等手段研究了金刚石膜的微结构和缺陷对器件的暗电流—电压特性、电流—温度特性以及在 X 射线辐照下的响应的影响,并对结果

进行了解释和分析. 结果表明: 采用[100]织构金刚石膜制备的器件, 其暗电流和 X 射线辐照下的光电流明显大于采用任意取向多晶金刚石膜制备的器件. 器件的电流-温度特性研究表明存在高温区和低温区两个不同的导电机制. 本文表明了金刚石膜的微结构和缺陷对器件的性能影响显著, 建立了金刚石膜的微结构与器件电性能的内在联系, 对开展高性能微条或像素阵列粒子(或射线)探测器的研究具有指导意义.

采用 MPCVD 法在阳极氧化法制备的多孔硅(PS)上沉积了金刚石薄膜. 原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和 Raman 散射分析对 PS 及金刚石膜的表面形貌和结构进行了表征, 结果表明采用 MPCVD 法可在 PS 基片上形成均匀、致密、性能稳定的金刚石膜. 对金刚石膜/多孔硅复合材料的光致发光(PL)特性的研究表明, 发射光谱存在弱蓝光和强红光两个发射带, 并探讨了发光机理和发光稳定性的原因. 表明 CVD 金刚石膜保留了 PS 的发光波长和强度, 提高了 PS 的发光稳定性, 同时增强了 PS 的机械强度, 可以作为一种有效的多孔硅表面钝化膜.

同时结合 PL 特性和 FTIR 光谱研究了类金刚石膜和掺氮类金刚石薄膜对多孔硅表面的钝化效果和稳定多孔硅发光的机理, 研究表明两者对多孔硅的发光具有一定的稳定性, 但发光强度特别是初始强度明显低于金刚石膜.

关键词 金刚石膜, 化学气相沉积, X 射线探测器, 多孔硅

Abstract

The potential application of the diamond film in various fields such as microelectronic and optoelectronic devices has surprisingly increased in recent years, due to its excellent mechanical, electrical, thermal and optical properties. The diamond film is recognized as "the material of 21th century" and has attracted the people's attention. On the basis of the review of the history and the evaluation of previous research works, the selective area-oriented growth of diamond films, which is the key technology involved in microelectronic and optoelectronic applications, was investigated. The applications of diamond films in X-ray detectors and photoluminescence of porous silicon were also studied.

Selective [100] oriented diamond films on Si (100) substrates with patternings were achieved by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) and characterized by SEM, Raman Spectrum and XRD. The Si substrates were seeded by diamond powder loaded fluids (DPLF) before diamond deposition. Effects of deposition conditions on the selective [100] oriented diamond films were studied. [100] oriented diamond films were also deposited on DPLF seeded alumina ceramic substrates by MPCVD using the cyclic technique—the cyclic modulation of the H_2 plasma and CH_4+H_2 plasma. Results indicated that the proper cyclic etching technique of hydrogen plasma was in favor of [100] oriented diamond film growth on the DPLF seeded Al_2O_3 substrate.

X-ray diamond detectors with the structure of Au/diamond film/Si/Al were developed. With the help of SEM, Raman Spectrum and FTIR, effects of the microstructure and defects in diamond films on

the dark current-voltage (I-V) characteristics, current-temperature (I-T) characteristics, and photocurrents under steady-state X-ray excitation of diamond detectors were characterized and investigated. Results indicated that dark currents and photocurrents by X-ray irradiation for the detectors with [100] oriented diamond films were greater than those for the detectors with randomly orientated diamond films. The I-T characteristics showed that there were two kinds of electric conduction mechanisms existed in diamond films for high temperature and low temperature regions, respectively. The relationship between the microstructure of diamond film and the electric property of diamond detector was established, it was useful for the farther study of microstrip or pixel diamond detectors.

A novel passivation method for porous silicon (PS) surface, i.e., depositing diamond film on PS surface by MPCVD method, was developed. The morphology and the structure of CVD diamond film coated on PS were characterized using AFM, SEM, XRD and Raman spectrum. The two emission bands, weak blue band and strong red band existed in the PL spectrum of diamond film coated on PS, were discovered by the photoluminescence measurements. The luminescent mechanism and the luminescent stability were discussed. Results indicated that CVD diamond film may stabilize the PL wavelength and intensity of PS, and therefore could become a promising passivation film of porous silicon. The PL properties of PS coated by diamond-like carbon (DLC) film and nitrogen doped DLC film were also studied here. The DLC films coated on PS may stabilize the PL of PS, but the PL intensity was obvious weaker than that of diamond film coated PS.

Key words diamond, chemical vapour deposition (CVD), X-ray detector, porous silicon

目 录

第一章	前 言	1
第二章	金刚石薄膜生长和应用研究概述	6
2.1	人工合成金刚石的历史	6
2.2	化学气相沉积 (CVD) 金刚石膜	8
2.3	金刚石薄膜质量的影响因素	14
2.4	金刚石薄膜应用研究进展	15
第三章	金刚石膜的选择性定向生长研究	26
3.1	引 言	26
3.2	实验过程	28
3.3	硅衬底上选择性金刚石膜的表面形貌表征	32
3.4	金刚石膜的拉曼光谱表征	33
3.5	金刚石膜 X 射线衍射 (XRD) 表征	35
3.6	偏压对金刚石薄膜选择性成核和生长的影响	37
3.7	衬底温度对金刚石薄膜选择性沉积的影响	42
3.8	Al_2O_3 衬底上金刚石膜的 [100] 织构生长	43
3.9	小 结	49
第四章	金刚石膜 X 射线探测器的应用研究	51
4.1	引 言	51
4.2	实验过程	64
4.3	探测器用金刚石膜的形貌与结构	66
4.4	器件的暗电流—电压特性	70

4.5	器件在 X 射线下的响应特性	74
4.6	器件的电流—温度特性	76
4.7	小 结	77
第五章	金刚石膜作为多孔硅钝化膜的应用研究	79
5.1	引 言	79
5.2	实验过程	82
5.3	金刚石膜/多孔硅复合材料	84
5.4	(掺氮) 类金刚石膜/多孔硅复合材料	95
5.5	小 结	101
第六章	金刚石膜的生长及应用研究总结	103
6.1	论文总结	103
6.2	应用展望	105
参考文献		107
致 谢		119

第一章 前言

金刚石俗称钻石，是人类最早发现的一种最硬的天然矿物，它具有很强的折光率和色散性，能发散出耀眼而绚丽的光芒，它自然表现出来的璀璨品质，自古以来就是王公贵族们作为宝物来收藏。

金刚石有很多种，按来源不同，可分为天然金刚石和人造金刚石；按结构不同，金刚石可分为立方金刚石和六方金刚石，但六方金刚石含量极少，因此金刚石通常都指立方金刚石；通常金刚石中都含有一定量的杂质，且随着杂质的种类和含量的不同，金刚石表现出不同的光学、热学和力学性质，这样又可分为Ⅰ型和Ⅱ型金刚石，含氮较多的为Ⅰ型，其禁带宽度为 4.1 eV，Ⅱ型禁带宽度为 5.5 eV，光吸收波长为 225 nm。Ⅰ型和Ⅱ型金刚石又都可分为 *a*、*b* 两大类：

Ⅰa 型：含有较多的杂质氮(0.1 %~0.2 %)，具有较强的机械强度，约有 98%的天然金刚石属于这一类；

Ⅰb 型：含有较少的杂质氮，以金属触媒法合成制得的金刚石主要为Ⅰb型；

Ⅱa 型：所含的杂质氮是自由的，使其具有特别的解理性质，改变了金刚石的光学与热学性能，特别是其导热性非常好，约有 2%的天然金刚石属于这一类；

IIb 型: 含硼, 具有 P 型半导体性质.

金刚石是由碳原子组成的一种结晶状态, 称为金刚石晶体结构. 碳的结晶状态还有石墨晶体, 由六个碳原子组成蜂窝状的 6 原子环, 许多 6 原子环连成层状, 然后层与层相连, 形成石墨晶体, 所以石墨晶体是层状结构. 另一种碳的结晶状态是碳-60(C_{60}), 由 60 个碳原子组成足球状结构. 碳的三种结晶状态, 同是由碳原子组成的, 但晶体结构不同, 其特性有很大的差异.

天然金刚石在地球上的含量十分稀少, 而且价格昂贵, 加上石材加工、机械工业等领域需求的日益扩大, 迫使人们萌发了开发人造金刚石的强烈愿望. 1955 年美国通用电气公司 (General Electric Co.) 第一次宣布用六面顶压机制造出人造金刚石^[1], 1982 年日本 Matsumoto 等^[2]使用化学气相沉积 (CVD) 用甲烷和 H_2 混合气体首次成功合成了金刚石薄膜, 为世界瞩目. 40 多年来, 各种制备方法不断涌现, 特别是薄膜制备技术的不断改进和完善, 合成金刚石薄膜已经成为世界科技先进国家研究开发的最热门的新材料之一, 被认为是下一代电子元器件重要的新型材料.

金刚石薄膜之所以如此受到青睐, 是因为它具有许多优异特性, 其表现为: ①具有 $10^6 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率, 可以作为半导体乃至绝缘体材料, 同时, 介电常数低. ②是与硅、锗等半导体材料具有相同结构的一种晶体. 因此, 它被电子工业界视为最有希望的新一代半导体芯片材料. 采用金刚石薄膜制成的计算机芯片, 在工作时能保持较低的温度, 同时, 比砷化镓产品具有更为优越的传输速度和抗干扰性能. ③在常温下, 金刚石薄膜的导热速度很快, 其热导率高达 $20 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$, 几乎是纯

铜的 5 倍。④透明度很高，可以透过从紫外线到红外线的各种波长的光线。⑤导声速度快，为 15000~16500 m/s，是钛基材料的 1.7 倍。⑥禁带宽度为 5.5 eV，比碳化硅(2.8 eV)宽。⑦化学稳定性极好，并且耐腐蚀，抗辐射，特别适用于军用和其他恶劣的环境。

如上所述，由于金刚石薄膜集力学、电学、热学、光学等多种优异功能于一身，其应用领域极其广泛。

微电子工业是金刚石薄膜技术主要的和快速增长的应用领域。金刚石薄膜作为热沉的实际应用，具有 40~70 亿美元的市场潜力。计算机的发展要求把越来越多的线路组装在集成元件中，其速度要求越来越快。电路越密集，速度越快，散热就越为重要，它成为设计的关键因素。金刚石具有优良的热导使线路密度提高 10 倍，再加金刚石膜其介电常数低，可以使终端和个人计算机的时钟速度达 100 GHz。以金刚石制作的集成电路将改变制造计算机和电子产品的方法，开辟出全新的途径。

利用金刚石薄膜的电学性能，可制成耐高温、大功率的半导体器件。

空间工业是金刚石薄膜技术应用的另一重要领域，空气动力学、光学和微电子是空间工业的主要市场。由于金刚石薄膜多种优良特性，可作为制造导弹天线罩的理想材料。用金刚石薄膜天线罩装备的弹头可达到和超过 4.5 马赫。由于金刚石膜具有良好的热导性且非常坚硬，是唯一能同时透射红外和无线电频率的高温、高性能材料。

用金刚石制造的辐射探测器，对温度和辐射破坏都不灵敏，因此在核辐射研究中具有广阔的应用前景。用于集成光学在军事和空间应用也十分有价值，在更完善和多种形式导弹制导系

统的建立中将起到更大的作用。

金刚石薄膜在光学领域中有广泛的应用。如在 X 射线和红外中的应用, 激光、透镜的硬膜, 电镜中的 X 射线窗口、X 射线光刻掩膜。由于高的硬度和光滑的表面, 它成为理想的光学元件涂层材料, 特别是暴露于自然环境的光学元件和窗口。在需要高精度和温度变化大的应用中, 金刚石的低热膨胀系数显示出特别的优越性。它的高折射率意味着可以替代由透镜组制成的窗口。

由于金刚石膜质地坚硬, 具有良好的传声特性, 已在高保真扬声器和声学器件中得到越来越广泛的应用。基于金刚石膜的新一代音响设备将成为声学领域创造更美好的前景。

金刚石的硬度是立方氮化硼的二倍, 是碳化硅的四倍。金刚石膜涂到衬垫、钻头、铣刀的端面上, 作为车削、研磨和钻孔的理想切削工具材料已很广泛。

非平衡状态下人工合成金刚石的成功无疑是材料科学的喜讯, 同时对结晶物理学也是一个了不起的贡献。近年来, 美国、欧洲、尤其是日本投入了大量人力和财力开展金刚石膜的研究和开发, 在技术方面有了很大的突破, 并在机理研究上也取得了可喜的进展。虽然金刚石薄膜的商业化应用才刚刚开始, 对这种薄膜许多功能的应用研究还处起步阶段, 但其发展速度惊人。1986 年起, 国内已经开始重视金刚石薄膜的研制和开发工作, “九五”期间“863”特种功能材料领域中有关金刚石薄膜材料研究方面的资金投入占全部特种功能材料方面资金总投入的近 40%。在这样的背景下, 本论文就金刚石膜在微电子、光电子技术应用中涉及到的关键技术即选择性定向生长开展了研究。同时对金刚石膜在光电子技术中的应用进行了探索性的研究。