

金刚石薄膜的淀积技术及其应用

宋登元

(河北大学电子系,保定 071002)

低温低压下化学气相淀积 (CVD) 金刚石薄膜的技术是人工合成金刚石材料领域的重大进展。该技术能在各种衬底上制备出单晶或多晶金刚石薄膜。金刚石薄膜的淀积技术已受到了世界各国科学家的高度重视。本文简要地叙述了金刚石材料的特性及其应用领域,重点介绍了低温低压下化学气相淀积金刚石薄膜的发展概况和各种典型的淀积技术,最后评述了 CVD 金刚石薄膜的应用现状、需要解决的问题和发展前景。

一提起金刚石,人们自然联想到那价值连城的宝石项链或光彩夺目的钻石戒指。的确,在过去的十几个世纪中,金刚石制成的艺术珍品已成为世界装饰艺术百花园中一朵绚丽多姿的鲜花。然而随着现代科学技术的发展,人们逐渐认识到金刚石还具有十分理想的电学、声学、热学、光学及机械性能,因而金刚石有着更为广泛的应用。例如,利用其耐磨性可制成刀具、刀刃、光盘及光纤的涂层;利用其光学性能可制作耐潮湿、耐磨损、抗风沙和防腐蚀的透镜

表 1 金刚石的特性及其主要应用

金刚石的性质		与相关材料的比较	可能的应用
维氏硬度 (kg/mm ²)	12000—15000	已知最硬的材料	钻头,抛光磨料,切削工具,窗口或轴承的抗磨涂层
摩擦系数	0.1(空气中)	空气中非常低的值	
杨氏模量 (N/m ²)	1.2×10 ¹²	氧化铝的二倍,具有最高的机械强度	平版印刷中的掩膜
声音传播速度 (km/s)	18.2	氧化铝的 1.6 倍	声频器件的轻质涂层
化学惰性	不活泼	室温下能抵抗所有酸、碱或其他溶剂的腐蚀	化学反应器涂层
光高透射率范围 (μm)	0.22—2.5 和 >6	红外范围内低于其他材料	紫外、可见和红外光的窗口或涂层,微波窗口,X射线窗口,光学滤光器,光波导
折射率	2.41	硅化物的 1.6 倍	
禁带宽度 (eV)	5.45	Si 是 1.1; GaAs 是 1.43 β-SiC 是 3	耐高温、抗辐射的高速、高频、大功率半导体器件
电子/空穴迁移率 (cm ² /V·s)	1900/1600	Si 是 1500/600 GaAs 是 8500/400	光电子器件(如激光器、光发射二极管、探测器)
介电常数	5.66	Si 是 11 GaAs 是 12.5	
热导率 (W/cm·K)	20	Cu 或 Ag 的 4 倍 (室温下 IIa 型金刚石)	微电子器件封装,散热器
热膨胀系数 (1/K)	0.8×10 ⁻⁴	室温下接近硅化物 0.57×10 ⁻⁴	热稳定性衬底材料,X射线光刻掩膜
发光 (nm)	430	很少蓝发光材料	蓝色 LED,显示器

或窗口镀层;利用其声学性能可制成体积小、质量高的扬声器;利用其高的热导率可做成高密度微电子器件的封装材料。特别令人惊奇的是,某些类型的金刚石还是特别优异的半导体材料。由于半导体类型的金刚石具有大的禁带宽度(5.45eV),并且在所有已知的半导体材料中,它又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),因此利用它可以制造高频、高速、大功率半导体器件,其性能要比用Si或GaAs等现有半导体材料制成的器件性能要优异得多,并能在高温和强辐射等恶劣环境下工作。表1总结了金刚石材料的特性及其主要应用领域。

低温、低压下化学气相淀积(CVD)金刚石薄膜是一种能在同质或异质衬底上生长单晶或多晶金刚石薄膜的技术。由于可以用它在各种机械和光学零件上淀积金刚石薄层以及制备金刚石半导体器件,所以近年来它受到了人们的高度重视,并得到迅速发展和广泛应用。

一、化学气相淀积金刚石的发展概况

自1797年Tennant发现了金刚石是由碳元素组成以来,人类就开始了人工合成金刚石的漫长努力。经历了无数次的挫折和失败后,直到1955年Bundy及其合作者才利用石墨和一些催化剂在高温、高压下首次人工合成了金刚石。^[1] 随后的研究者又对这种方法进行了一些改进,发展了以熔融过渡金属为催化剂的高温、高压下合成,高温、高压下直接合成和爆炸冲击波下直接合成等人工制备金刚石的方法。由于这些合成方法必须在50—150kbar甚至更高的压力以及几千度的高温下进行,因此需要特殊的技术和昂贵的仪器,另外用这种高温、高压的合成方法也不能制备用途广泛的金刚石薄膜。

几乎在同一时期,许多科学家另辟蹊径,开始了在金刚石的亚稳态区低温、低压下合成金刚石的探索。早期的工作可以追溯到

Eversole^[2]和Deryaguin^[3]等人利用碳化氢和氢的混合物气相淀积金刚石薄膜的方法。但由于低的生长速率($<0.1\mu\text{m}/\text{h}$)以及大量石墨的共淀积而阻碍了它的推广应用。这是因为在金刚石的亚稳态区生长过程中,除有一定量的金刚石成核外,还有大量的石墨形成,所以这种技术成功的关键是抑制石墨的生长。

低温、低压下化学气相淀积金刚石薄膜获得突破性进展是在本世纪70年代末和80年代初。那时,原苏联科学家发现在由碳化氢和氢的混合气体低温、低压下淀积金刚石的过程中,如果利用气体激活技术(如催化、电荷放电和热丝),则能产生高浓度的原子氢,从而有效地抑制了石墨的淀积,导致金刚石淀积速率的提高。高浓度原子氢的作用象一种选择性腐蚀剂,能除去共淀积的石墨,同时还证明了利用这种技术也能使金刚石在非金刚石衬底上成核。^[4] 此后,日本、英国、美国和原苏联等国广泛开展了化学气相淀积金刚石薄膜技术和应用研究。到目前为止,已发展了热丝辅助CVD,高频等离子体增强CVD,直流放电辅助CVD和燃烧焰法等金刚石薄膜的淀积技术,并已在Si, SiC, WC, Ta, W, Mo和 Al_2O_3 等异质衬底及金刚石同质衬底上实现了金刚石薄膜的连续生长。

二、金刚石薄膜的淀积技术

1. 热丝辅助 CVD (HFCVD)^[5]

这是最常用的一种低温、低压下淀积金刚石薄膜的方法[见图1(a)]。由直径为0.5—2mm的钨、钼或钽制成的称为热丝的加热器放置在距衬底5—15mm的位置。在电流的作用下,热丝被加热到2200—2400℃。热丝的作用主要是把氢分子分解为原子氢,激活或分解碳化氢,并借助于热激发和电子碰撞增强扩散、化学反应等表面过程的作用。通常碳化氢的含量为0.1%—2%,压力为50—100Torr,衬底温度为800—1100℃。在淀积过程中,若对衬底施加150V左右的正向偏置电压,则可以诱导钨丝发射的热电子轰击衬底表面,这种方法能促

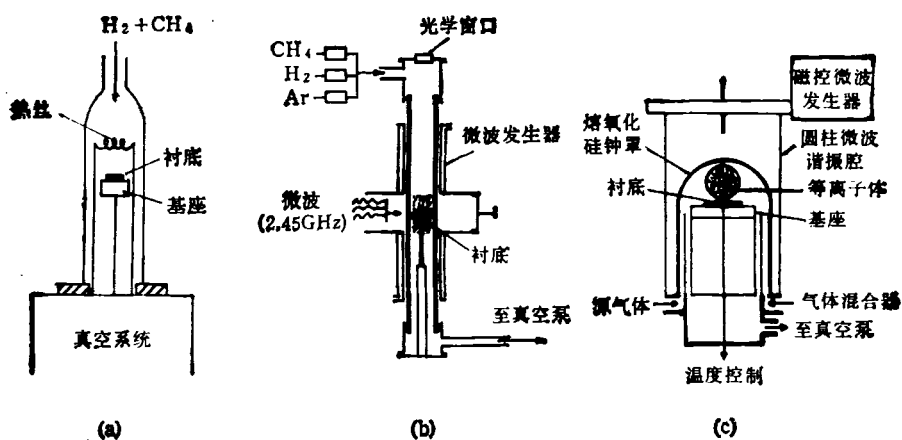


图 1

(a) 热丝辅助 CVD; (b) 筒状微波等离子体 CVD; (c) 钟罩微波等离子体增强 CVD

进气体在衬底或衬底近表面处分解,从而增加衬底表面金刚石的成核密度和生长速率。HFCVD 的生长速率与使用的碳化氢气体有关,约为 $1-10\mu\text{m/h}$ 。这种技术的优点是设备简单,价格低廉,淀积面积大,但高温下热丝容易碳化而发生变形和变脆则是该技术的不足之处。

2. 高频等离子体增强 CVD

在高频等离子体增强淀积金刚石薄膜的技术中,碳化氢和氢的混合物浓度以及衬底温度与 HFCVD 基本相同。不同的是这种技术是用放电生成的等离子体激发或分解气体而完成淀积的。根据等离子体产生的方式,该技术又可分为微波增强等离子体 CVD (MPECVD) 和 RF 等离子体增强 CVD 等。用 2.45GHz 的微波产生激励的筒状微波等离子体 CVD 是最基本的一种[见图 1(b)]。在这种技术中,矩形波导把微波限制在发生器与生长室之间。衬底被微波辐射和等离子体加热,通常的生长速率为 $1-5\mu\text{m/h}$ 。在此基础上, Liou^[6] 等人发展了一种称为钟罩微波等离子体增强 CVD 的技术[图 1(c)]。设备中增加了圆柱状对称谐振腔及一些其他的改进措施。与传统的筒状微波等离子体增强 CVD 相比,它具有如下一些优点:能独立对衬底进行温度控制;具有均匀和大的淀积面积(直径可达 100mm);能原位测量衬底

及各种淀积参数以及无需边墙作用便可形成等离子体(因而降低了污染)等。

对于 RF 等离子体增强 CVD,一般说来它需要较大的功率消耗,而且低压 RF 等离子体的密度也低于微波等离子体。在生长速率、均匀性和薄膜结构方面都不如 MPECVD 生长的薄膜。

3. 直流放电辅助 CVD

直流放电辅助 CVD 是发展较晚的一种金刚石薄膜淀积技术,已证明用这种系统能获得高的薄膜淀积速率。图 2(a) 是基本的直流等离子体 CVD 示意图。生长室中包含两个平板电极,若将衬底放在阳极上,并在电极间加高的直流电压(1kV)和大的电流密度 ($4\text{A}/\text{cm}^2$),在 200Torr 的反应室气体压力下,该装置能获得最高的金刚石成核密度和大的生长速率 ($\sim 20\mu\text{m/h}$)。在随后的一些改进型设备中, Singh^[7] 等人将热丝法和直流等离子体淀积技术相结合,制成了空心阴极等离子体 CVD 设备[图 2(b)]。该技术中的筒状空心阴极代替了 HFCVD 中的热丝,它能在比图 2(a) 设备所用电压要低得多的情况下维持放电。衬底放在有冷却装置的阳极上,其生长速率为 $1-3\mu\text{m/h}$,生长速率是相同条件下 HFCVD 的两倍。

另一种改进型设备称为直流等离子体喷射淀积[图 2(c)]^[8]。在这种技术中,碳化氢和氢

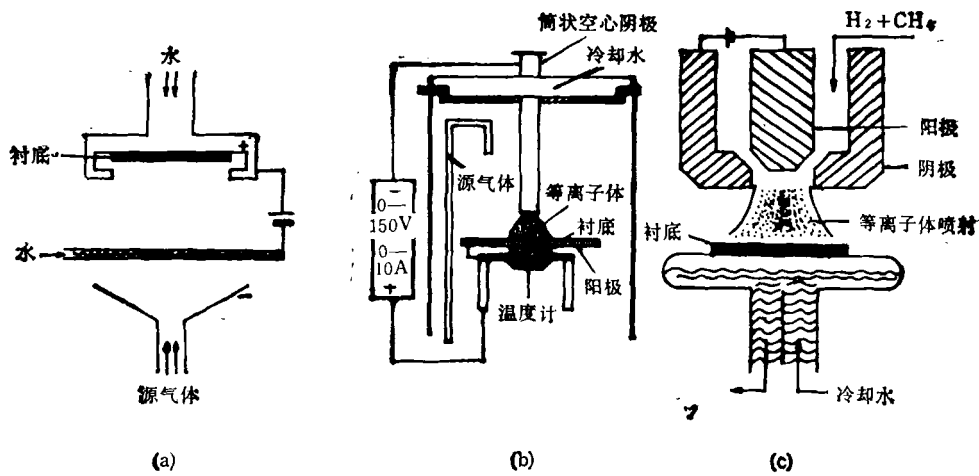


图 2

(a) 直流等离子体 CVD; (b) 空心阴极等离子体 CVD; (c) 直流等离子体喷射 CVD

的混合物先进入圆柱状对称的两电极之间，直流等离子体能使气体温度高达 4000°C ，因而几乎能使其全部分解。电极中快速膨胀的气体由喷咀直接喷向衬底，通常衬底放在阳极下 $1-2\text{ cm}$ 处。这种技术不仅具有高的淀积速率，而且能在不经机械处理的衬底上生长的薄膜。采用图 2(c) 所示的设备，在淀积质量相对较高的情况下，获得的生长速率为 $80\mu\text{m/h}$ 。在 1989 年召开的第一届国际金刚石与类金刚石薄膜的国际会议上，Ohtake 等人还报道了使用常压直流放电等离子法获得了 $930\mu\text{m/h}$ 的生长速率，并且可以生长厚度直到 10mm 的金刚石薄膜。虽然这种方法目前还存在着生长薄膜的面积小、均匀性差和衬底温度不易控制等问题，但它的高生长速率和较好的多晶金刚石淀积质量已引起了人们极大兴趣。对于该方法的某些缺点，如淀积面积小，可以通过衬底扫描来解决。

4. 燃烧焰法^[9]

燃烧焰法是在常压下通过焊接喷灯燃烧各种碳氢化合物，使火焰喷射到经水冷的衬底上而形成金刚石的一种方法(见图 3)。采用氧-乙炔气体燃烧已成功地生长了金刚石，其生长速率可达 $140\mu\text{m/h}$ 。但用甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、甲醇和乙醇与氧在空气中燃烧生长金刚石的速率却很低。由于生长过程中的高压和高温，尽

管气体的离化程度很低，火焰仍可视作热等离子体。乙炔与氧气的比例对形成金刚石起着重要的作用，其合适的比例为 $0.85-1$ 。尽管这种方法的淀积面积小，均匀性差以及淀积过程的稳定性也不易控制，但设备简单，淀积速率高，也引起了研究者的重视，同时它的独特的生长方式也为研究金刚石薄膜的生长机理和生长动力学提供了一种新的实验手段。

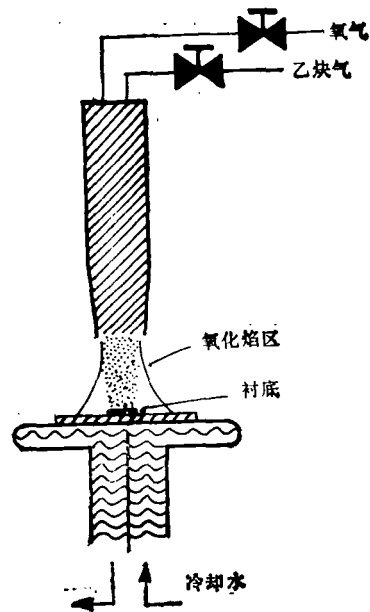


图 3 燃烧焰法生长金刚石薄膜系统

三、金刚石薄膜的应用现状与前景

金刚石薄膜具有广泛的应用前景，一旦某些关键技术问题被解决，在经济建设中必将产生巨大的经济效益。下面仅将 CVD 金刚石薄膜在微电子器件封装、光学薄膜和制备半导体器件等较引人注目的研究领域中的应用现状与前景作一简要介绍。

1. 微电子器件封装

集成电路或分立元件工作时的发热量与其功耗成正比。随着集成电路集成度和分立元件功率的提高，器件的发热量也逐渐增加，若冷却不充分会使器件性能劣化，甚至烧毁。因此，为寻找导热性良好的封装用基片材料，人们进行了长期的努力。由于金刚石有高的热导率，早在本世纪 60 年代，人们就开始进行金刚石作为半导体器件封装的基片材料的试验，曾经有过在 Ge 碰撞雪崩渡越时间二极管 (IMPATT) 和激光器等器件上以金刚石为散热材料而提高输出功率的报道。但天然的或高温、高压人工合成的金刚石，由于其高昂的价格和尺寸的限制，使其很难普及使用。CVD 金刚石薄膜不仅克服以上两个缺点，而且能被直接淀积在高热导率的金属、复合材料甚至硅衬底上，或首先制成无支撑物的薄膜，然后把它粘接在金属或陶瓷基片上。因此，据估计微电子器件封装可能是金刚石薄膜的最大应用领域之一。目前 CVD 金刚石薄膜的生长厚度、均匀性、电阻率 ($\sim 1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$)、击穿电压 ($> 1000\text{V}$)、表面光洁度 ($< 0.5 \mu\text{m rms}$)、介电常数 (~ 6 , $1\text{MHz} - 35\text{GHz}$) 和热导率 ($\sim 10\text{W/cm} \cdot \text{K}$, $100 - 130^\circ\text{C}$) 都已满足了作为微电子器件封装用基片材料的要求。^[40] 但它在商用化之前需要解决的问题是，如何增强金刚石薄膜与支撑基片的粘附性或降低二者之间的热膨胀系数失配，以抵抗或消除器件在快速高低温循环过程中产生的大应力。

2. 光学薄膜

CVD 金刚石薄膜作为高质量的光学薄膜

是它的又一个应用领域。除 $3 - 5 \mu\text{m}$ 的声子介质吸收区外，金刚石从 X 射线到毫米波段都有很高的透射率，所以可制作耐磨损的红外光学元件的硬膜，特别适合于作为高速机载系统中受雨滴和尘埃作用的硬膜。近期这方面的工作主要集中在改进金刚石薄膜对红外材料的粘附力 (如 CVD 金刚石膜对 Ge 或硫化锌的粘附力很差) 和对薄膜表面形态和颗粒结构的精确控制上。或许最好的红外涂层是金刚石单晶膜，但迄今为止，在异质衬底上生长金刚石单晶膜还不能实现，这需要作长期的努力。

CVD 金刚石薄膜还是作为 X 射线窗口的理想材料。由于金刚石具有很高的强度、良好防水性和良好的 X 射线透明度，故能让硼类轻元素所产生的 X 射线透过。据报道，Crystallum 公司已制作了用于 X 射线光谱仪的原型 CVD 金刚石窗口，同时该公司还将金刚石淀积在光纤上作为保护层，或淀积成空心的金刚石薄层管作为波导。前者是由于在 300°C 以内的温度条件下，金刚石的化学稳定性非常好，不受空气和水的影响，所以光纤的强度不仅增强，而且抗环境能力也变好；而后者则因为金刚石有较高的热导率，所以能比金属波导更有效地从光纤束上耗散热量。

此外，金刚石还有可能用作激光介质和高能光学元件。在用作激光介质时，由于材料具有宽带透明性，优良的热冲击性和高热导率，所以它在发展宽波段和大功率激光器方面可能是一种极有前途的材料。

3. 半导体材料

金刚石薄膜用于抗辐射的高温、高频、高速和大功率半导体器件的制备或许是最诱人的一个应用领域。在理论方面，有关金刚石器件的计算机模拟工作已经进行了很多^[41]。结果表明，对于两种最重要的微波器件，在 X 波段，金刚石金属半导体场效应晶体管 (MESFET) 能输出大于 200W 的功率 (GaAs 同类器件仅为 8W)。在 $30 - 40\text{GHz}$ 下，金刚石 IMPATT 的功率可达 10W (五倍于 GaAs 同类器件)。虽然在器件制备方面，目前离理论值还相差甚远，但也取

得了一些可喜的进展。例如,用淀积多晶或同质外延生长金刚石薄膜制备的肖特基二极管,已具有良好的整流特性,而且在同质衬底上制备的这种器件的工作温度可达 500℃。^[12]利用溅射 SiO₂ 作为掩膜,在天然金刚石衬底上选择生长 0.1 μm 的掺 B 金刚石薄膜作为有源层制备的绝缘栅场效应晶体管 (MISFET),尽管有大的串联电阻和强烈依赖于温度的沟道电阻,但器件的工作温度仍可达 300℃。^[13]

在金刚石器件的实用化道路上,需要研究的问题很多。近期的主要研究课题包括:(1)建立一套完整的 CVD 金刚石薄膜生长的动力学理论,对金刚石的成核过程和界面现象进行分析和解释;(2)降低劣化薄膜光电特性的结晶缺陷(堆垛缺陷、微孪晶、位错)和结构缺陷(晶界、表面粗糙和杂质),并发展在廉价衬底或特殊衬底上生长单晶金刚石薄膜的异质外延技术;(3)现在发现适合金刚石薄膜掺杂的杂质只有硼,它可以产生 P 型材料,因此需要发展新的杂质源,特别是 n 型杂质;(4)完善与金刚石器件有关的基础工艺(如离子注入、腐蚀、欧姆接触、钝化膜和掩膜材料与淀积),以及探索器

件在高温使用时的特殊金属布线材料和封装形式。

综上所述,CVD 金刚石薄膜在器件应用方面的研制工作已经启动,并已迈出了坚实的步子,但要将这种应用潜力转化为商品化的产品,还需付出巨大的努力。

- [1] F. P. Bundy et al., *Nature Lond.*, 176(1955), 51;
- [2] W. G. Eversole and U. S. Patent, No. 3030187 (1962).
- [3] D. V. Deryaguin et al., *J. Cryst. Growth*, 2(1968), 380.
- [4] B. V. Spitsyn et al., *J. Cryst. Growth*, 52(1981), 219.
- [5] A. Sawabe et al., *Appl. Phys. Lett.*, 46(1985), 145.
- [6] Y. Liou et al., *Appl. Phys. Lett.*, 55(1989), 631.
- [7] B. Singh et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 1658.
- [8] K. Kurihara et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 437.
- [9] L. M. Hanssen et al., *Mater. Lett.*, 7(1988), 289.
- [10] D. S. Hoover et al., *Solid State Technol.*, 34-2(1991), 89.
- [11] R. J. Trew et al., *Proc. IEEE*, 79(1991), 598.
- [12] G. S. Gildenblat et al., *IEEE Electron Device Lett.*, 11(1990), 371.
- [13] G. S. Gildenblat et al., *IEEE Electron Device Lett.*, 12(1991), 37.

(上接第60页)

《左传》和《国语》中有关文字的解释,其卒因是,周景王听了“无射”大钟之声,他是被该钟次声杀死的。吕作昕说:“《左传》与《国语》是最普通的古籍。尽管周景王之死未必真的和巨钟所发‘次声’有直接联系,但二书的有关记载却确实证明了这一点,中国古代在春秋时就已发现‘耳所弗及’的低频次声有害于人体健康。这个发现是在公元前 521 年之前,在物理学史上也是不可忽视的一件事。”

限于篇幅,本文不再跟随吕作昕在文献上打转,也不必多去考证古文的原意和吕作昕同志的误解。这里要强调指出的是,无论东方还是西方,在古代都不可能知道“次声”的存在,他们也没有“次声”的概念。因此,从古代典籍的记载中推断古人知道周景王是被“次声”杀死的任何观点都不能成立。实际上,正如吕作昕同

志在引文中已叙述过的一样,周景“王以心疾崩”,这才是周景王真正的死因。

周景王本有“心疾”,而他却耗竭民财,铸造大钟,沉迷于歌舞声色。这就不能不导致他的死亡。钟的次声不致将人杀死,何况春秋时期的钟远小于战国、秦汉或明代的巨钟,其次声波能量甚小。相比之下,如果整日歌舞声色,倒易于加剧“心疾”,导致死亡。《左传》和《国语》的作者,出于天人感应的思想,将周景王之死与其铸钟行为相联系,并指出他死后“钟不和”,多少带有劝告后人之意。

科学史研究切忌望文生义,主观臆断。愿以此与吕作昕同志共勉之。

本文是在戴念祖教授指导下完成的,谨在此表示衷心的感谢。