

微波等离子体化学气相沉积金刚石膜*

胡海天 邬钦崇

(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)

盛奕建

(中国科学技术大学无线电电子学系,合肥 230026)

摘要 微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)是制备金刚石膜的一个重要方法,能制备出表面光滑平整的大面积均匀金刚石膜.文章概述了 MPCVD 制备金刚石膜的情况,介绍了 MPCVD 制备金刚石膜装置的典型类型及其特点.在国内研制成功天线耦合石英钟罩式 MPCVD 制备金刚石膜装置,并在硅片上沉积出大面积均匀的优质金刚石膜.这种 MPCVD 装置为金刚石膜的开发应用具有重要意义.

关键词 微波等离子体,化学气相沉积,金刚石膜

Abstract Microwave plasma chemical vapor deposition(MPCVD) is an important method for diamond film preparation and the diamond films which have excellent surface flatness and large-scale uniformity. The typical types and features of MPCVD set-ups for preparing diamond films are described. An antenna coupled quartz immersion bell MPCVD set-up has been developed in china for the first time and excellent diamond films of large-scale uniformity have been deposited on silicon wafers.

Key words microwave plasma, chemical vapor deposition, diamond film

1 引言

金刚石具有很多优异性能,如高硬度、低摩擦系数、高弹性模量、高热导、高绝缘、宽能隙、载流子的高迁移率以及良好的化学稳定性等^[1],因此金刚石膜在电子、光学、机械等工业领域有广泛的应用前景.近年来,在低气压和低温度下沉积金刚石膜已越来越受到人们的重视.热丝法、等离子体炬法、微波等离子体法和燃烧火焰法等被用来制备金刚石膜.这些方法在本质上都是用某种形式的能量来激励和分解含碳化合物气体分子,并在一定条件下使金刚石在基片表面成核和生长.这就是化学气相沉积(CVD)过程.微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)有许多特点:无内部电极,可避免电极放电污染;运行气压范围宽;能量转换效率高;可以产生大范围的高密度等离子体;微波和

等离子体参数均可方便地控制等.所以,它是制备大面积均匀、无杂质污染的高质量金刚石膜的有开发前景的重要方法.

美国 ASTEX 公司在 1992 年已经有 MPCVD 制备金刚石膜的商品装置(微波功率 1.5kW 和 5kW)和全透明金刚石膜商品. Westinghouse 电气公司用 MPCVD 法在 ZnS 或 ZnSe 等高速航空器的红外传感器窗口表面沉积高质量的金金刚石膜光学表面来防止雨、灰尘和风沙的侵蚀.他们在 1991 年已经制出直径为 40mm 的窗口. Crystallume 公司在 1990 年用 MPCVD 法沉积金刚石膜,开发出直径为 6mm、可经受 10^5 Pa 的大气压差、可透过低能 X 射线的窗口.这种窗口可探测到原子序数为 5 的 B 的低能 X 射线,从而可以取代只能通过原子序数为 11 的 Na 的 X 射线的 Be 窗.他们还

* 1995 年 12 月 14 日收到.

在开发可用于集成电路的 X 射线光刻的更大直径的 X 射线窗. 该公司在 1993 年开发了一个专利工艺. 他们用 MPCVD 法在 WC-6wt%Co 的硬质合金刀具上沉积了有很好粘附性的金刚石膜, 用于含高硅的铝合金工件的加工. Norton 公司与 Wavemat 公司一起发展了一种 MPCVD 沉积金刚石膜装置和工艺, 用来镀复杂曲面. 他们沉积的金刚石膜具有良好的微观结构和与基体的粘附性. 还有不少报道用 MPCVD 法实现了金刚石膜的同质和异质外延生长. 很多研究者都认为 MPCVD 法是制备电子学应用的金刚石膜的最适当的方法^[2]. 这些商业上的应用和高技术研究已充分表明 MPCVD 法是制备金刚石膜的一个重要方法, 有巨大的商业应用前景.

2 微波等离子体 CVD 法制备金刚石膜的装置类型和特点

MPCVD 装置通常分为微波系统、等离子体反应室、真空系统和供气系统等四大部分. 微波系统包括微波功率源、环行器、水负载、阻抗调配器, 有时还包括测量微波入射和反射功率的定向耦合器及功率探头和显示仪表. 微波频率通常选用工业用加热频段的 2.45 GHz. 真空系统由真空泵、真空阀门和真空测量仪器(包括真空规管和显示仪器)组成. 供气系统由气源、管道和控制气体流量的阀和流量计等组成. 这三个部分各自都是通用型的, 可以适用于各种类型的 MPCVD 装置和其他用途的实验装置中. 等离子体反应室包括微波与等离子体的耦合器、真空沉积室以及基片台等. 不同类型的 MPCVD 装置的区别在于等离子体反应室形式的不同. 从真空沉积室的形式来分, 有石英管式、石英钟罩式和带有微波窗的金属腔体式. 从微波与等离子体的耦合方式分, 有表面波耦合式、直接耦合式和天线耦合式.

目前最常用、最简单也是最早出现的装置是表面波耦合石英管式装置. 它是由石英管在微波矩形波导的强电场区垂直穿过宽边构成,

如图 1 所示. 石英钟罩式有两类: 直接耦合式, 如美国 California 大学的钟罩式 MPCVD 装置; 天线耦合式, 如美国 Pennsylvania 州立大学的钟罩式 MPCVD 装置和美国 Michigan 州立大学的 MPDR (microwave plasma dish reactor) 装置. 带有微波窗的金属腔体式亦有两类: 直接耦合式, 如澳大利亚 Sydney 大学的不锈钢圆筒腔式 MPCVD 装置, 图 2 为此类装置的示意图; 天线耦合式, 如 ASTEX 公司商售的 HPMS 等离子体沉积系统和英国 Heriot - Watt 大学的 UHV 反应室沉积系统等. 这些 MPCVD 装置都是专为制备金刚石膜而设计和建立的. 典型的沉积条件为气压 $1.3 \times 10^3 - 10.7 \times 10^3$ Pa, 基片温度 500—900 °C, 气源为氢气中混入 0.1%—5.0% 的含碳气体. 这时输入 2.45 GHz 的微波, 则可以在与反应室器壁不相接触的有限区域中产生等离子体, 并在与等离子体相接触的基片上沉积出金刚石膜. 用这种方法可以制备出没有器壁物质污染的纯净的金刚石膜.

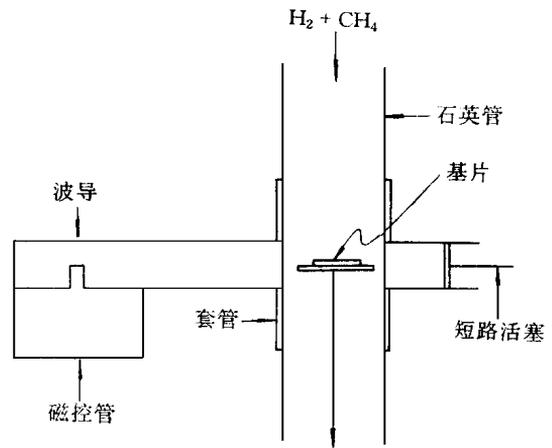


图1 石英管式装置示意图

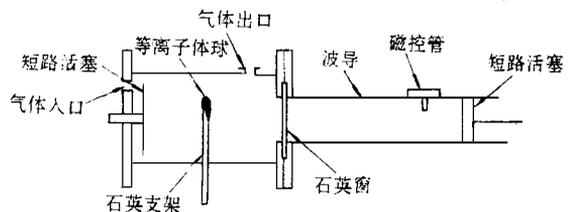


图2 带微波窗的金属腔体式装置示意图

微波在满足电子回旋共振条件的磁场

(2.45 GHz时为 875 G)和真空条件(10^{-3} — 10^{-1} Pa)下会放电产生微波电子回旋共振(ECR)等离子体.这种等离子体在各种薄膜工艺中已有广泛的应用.当气压较高或磁场较弱时,则产生磁增强微波等离子体.日本 Osaka 大学、美国 Cincinnati 大学、Argonne 国家实验室、海军研究实验室等已经用微波 ECR 等离子体或磁增强微波等离子体来沉积大面积高质量金刚石膜.其特点是生长速率较低,但能在较低温度下形成晶粒细、表面均匀光滑的纯净的金刚石膜.

3 天线耦合石英钟罩式微波等离子体 CVD 装置的研制

虽然表面波耦合石英管式 MPCVD 装置是最简单、最早出现而且现在仍是最广泛应用的微波等离子体沉积金刚石膜实验装置,但由于受到微波传输的截止波长的限制,石英放电管的直径一般不超过 50mm,因此沉积的金刚石膜尺寸一般小于直径 30mm.同时由于受到微波与等离子体耦合方式的限制,石英放电管内难以产生较大范围的均匀等离子体,因此难以实现较大面积均匀的金刚石膜沉积.所以此类装置只能作为实验研究装置,很难在制备大面积均匀金刚石膜的高技术应用中发挥作用.虽然国外已发展了各种类型的 MPCVD 装置,从而制备大面积均匀的金刚石膜以应用于研究和商业开发,但在国内由于科研投入较少和其他条件的限制,进展不大.

中国科学院等离子体物理研究所从 1991 年起承担 863 计划材料领域项目,自行研制 MPCVD 制备金刚石膜装置,并于 1993 年底在国内研制成功天线耦合石英钟罩式 MPCVD 装置,图 3 为装置示意图.该装置的微波系统包括 800W 微波功率源、环行器、水负载、三探针微波反射测量系统、三螺钉匹配调节器和耦合天线.我们自行研制成功的三探针微波反射测量系统不仅可以用来测量微波传输线中的复反射系数,而且可以测量等离子体负载的微波阻抗,进

而获得等离子体内部参数变化的信息.等离子体反应室由内径 122mm 的多孔圆柱形微波腔及内径为 112mm 的真空石英钟罩、直径 80mm 的石英基片台、矩形 80mm × 37mm 的基片装卸摇门等组成.由 2XZ-4 型机械泵、挡油阱、流导调节阀及真空计等组成真空系统.

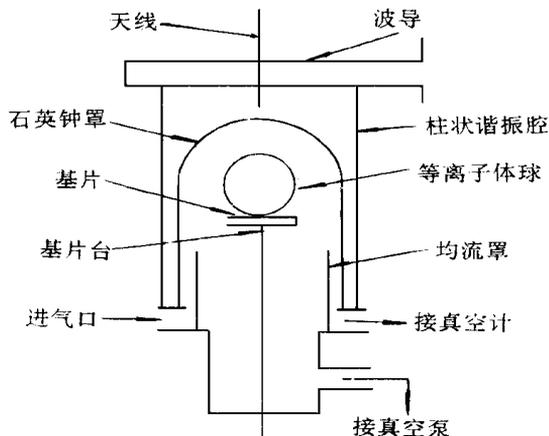


图 3 石英钟罩式装置示意图

通入 H_2 和 CH_4 ,在一定的气压范围与微波输入功率条件下,在基片台上方形成轴对称的椭球状等离子体.等离子体球的半径随微波入射功率的增大而增大,随气压的升高而减小.调节气压、微波功率、耦合天线的长度、基片台的位置、气体组分等,可以形成与器壁不接触而只与基片台上基片相接触的有一定大小的等离子体球,从而实现大面积金刚石膜的沉积.

4 金刚石膜的沉积

应用该天线耦合石英钟罩式 MPCVD 装置,在微波功率 600W、 H_2 流量 407SCCM、 CH_4 含量 1.4%、气压 6400Pa、基片温度 830 的条件下在 Si 基片上沉积出金刚石膜.XRD 测量表明为金刚石的晶体结构.SEM 观察表明晶粒大小约为 2—4 μm ,横断面 SEM 观察测得膜厚为 13.5 μm .膜中心部位和距中心 20mm 的边缘部位的 Raman 谱十分相似,在 1332 cm^{-1} 处有一强峰,在 1550 cm^{-1} 处只有一个宽的很弱的峰.膜的平均生长速率为 0.6 $\mu m/h$.这表明沉积

的膜是大面积均匀的优质金刚石膜^[3]。多次实验都证明该装置可以沉积出大面积均匀的优质金刚石膜,它填补了国内空白。经过一年多的实验运行,表明这种天线耦合石英钟罩 MPCVD 装置性能稳定,可以作为一种换代式设备,逐步取代国内目前还在广泛使用的表面波耦合石英管式 MPCVD 沉积金刚石膜装置。按照国家 863 计划任务要求,天线耦合带有微波窗的不锈钢反应沉积室式 MPCVD 制备金刚石膜装置的研制正在进行中。

5 结论

MPCVD 法是制备优质金刚石膜的重要方

法。为实现大面积金刚石膜的沉积需要精心设计微波与等离子体的耦合方式和反应沉积室中微波与等离子体的分布。用研制成功的天线耦合石英钟罩式 MPCVD 装置能制备大面积均匀的优质金刚石膜。该装置可作为换代设备来逐步取代表面波耦合石英管式 MPCVD 制备金刚石膜装置。

参 考 文 献

- [1] K. E. Sperar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 171.
- [2] G. S. Gildenblat et al., *Proc. IEEE*, **79**(1991), 647.
- [3] 王建军等,高技术通讯, No. 11(1994), 14.

低能扫描电子显微术的进展*

廖 乾 初

(冶金工业部钢铁研究总院,北京 100081)

摘 要 工作电压低于 5kV 的扫描电镜分析技术称为低能扫描电子显微术,它是场发射扫描电镜仪器及其应用技术的发展方向之一。文中综述了这种分析技术的近年发展概况,阐明了它的物理基础和有关仪器技术的进展,并概述了它在各种应用中所推荐的工作电压及其开拓新应用领域的前景。

关键词 场发射扫描电镜,低能扫描电子显微术,物理基础,应用前景

扫描电子显微术是以光栅状扫描方式的电子束作为微束激发源,利用入射电子和试样相互作用所产生的同表面物质有关的各种信息,从而研究试样表面的微观形态、成分和结晶学性质的一种分析技术。其所用的仪器称为扫描电镜,常用的工作电压为 20—30kV。

在扫描电子显微术的发展过程中,曾从两方面去努力:

(1) 发展工作电压高于 40kV 的扫描电子显微术;

(2) 发展工作电压低于 5kV 的扫描电子显微术。

由于 40kV 以上的扫描电子显微术未能开

拓出新的应用领域,因此在这方面没有得到发展。

低于 5kV 的扫描电子显微术简称为低能扫描电子显微术,从原理上它有以下优越性:(1) 可以防止或减轻非导体试样的表面充电;(2) 可以避免表面敏感试样(包括生物试样)的高能电子的辐照损伤;(3) 可兼作显微分析和极表面分析;(4) 入射电子与物质相互作用所产生的二次电子发射强度是随着工作电压的降低而增加,且对被分析试样的表面状态和温度更敏

* 1996 年 2 月 17 日收到初稿,1996 年 4 月 8 日收到修改稿。