

北京大学实验报告

系别: 物理系 班号: 01级2班 姓名: 黄炳杰 学号: 00104078
 作实验日期: 2004年4月29日 指导老师: 荀坤 教师评定: _____

CVD 金刚石膜生长

【目的要求】

1. 了解低压化学气相沉积 (CVD) 金刚石膜的基本原理, 并用热丝 CVD 法生成金刚石。
2. 通过电子显微镜观察金刚石生长效果。

【仪器用品】

1. FZh-2 型复合真空计, PZB 型支流数值电压表, D08-2A/ZM 型流量显示仪, 自藕调压变压器 (0—250V), 机械泵。
2. 钨丝, 硅片, 无水乙醇, 离子水, 超声清洗机, 扫描电子显微镜, 直尺等。

【实验原理】

金刚石优异的电声机等性能以及其高化学稳定性的特点, 引起人们广泛的兴趣。但由于天然金刚石十分昂贵, 它的工业作用成为人们可望不可及的梦想。低压化学气相沉积金刚石膜技术的出现, 使得我们能很好地人工生产金刚石, 这种技术经数年发展为许多不同的方法, 而这次实验中用的是最简单易行的 CVD 方法。

化学气相沉积金刚石膜最关键处是要碳源和原子氢。

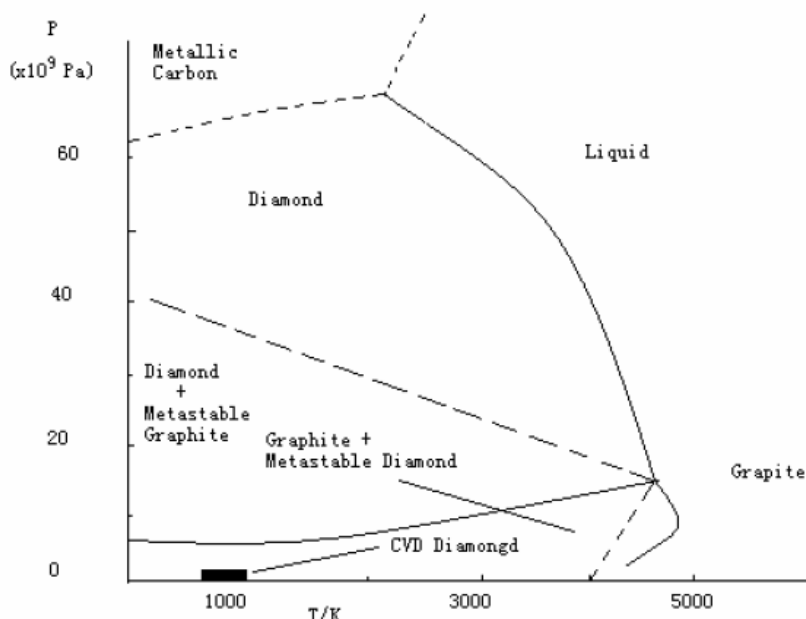


图 1 碳的P-T相图

从相图 1 可知, 在气相沉积金刚石膜这个动态平衡中, 非高压下金刚石是亚稳相, 而石墨是稳定相。只有在压力高于几个大气压时, 金刚石才变成稳定相, 而石墨成为稳定相, 在非高压下石墨生长速率远高于金刚石, 从而抑制了金刚石的进一步生长。而我们的实验环境是一个低气压的状况, 那么由相图我们可以看到如果只有 C, 那么我们生长得到的只会是石墨, 而不会有金刚石。

Augus 等人的研究表明，原子氢对石墨的刻蚀率比对金刚石的高 2—3 个量级。利用非平衡反应能够在非高温高压条件下生成金刚石。热丝法金刚石的气相沉积主要经历以下四个过程：

1. $CH_4 - H_2$ 混合物的活化，由热丝提供；
2. 活化的气体输运到样品表面；
3. 在衬底上同时沉积含有 sp^2 键和 sp^3 键的碳；
4. 原子氢刻蚀共生的 sp^2 的碳。

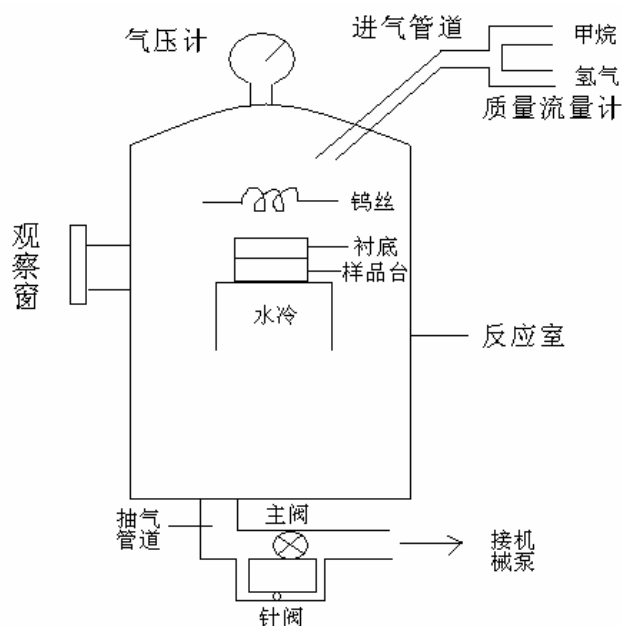
原子氢在生长的过程中不仅对石墨起了蚀刻作用，而且很容易与其余的剩余气体反应，生成对沉积有用的气相基团。金刚石晶体中碳原子成严格的四面体结构，表层碳原子将有一个轨道未成键。在真空中，这些轨道互相重叠，形成与石墨相似的 π 键。特别是 (111) 面上的碳原子六角型结构将发生重构。变得更为类似石墨的层状结构。通常金刚石将沿该面生长，于是金刚石不但有了很大的表面能，不利于上面成键各种物质；而且在化学气相成键金刚石薄膜过程中由于以生长的金刚石表面更接近于石墨结构，在上面将有利于石墨的生长，从而导致沉积失败。

而引入原子氢之后，由于 C—H 键能大于 C—C 键能，因而原子氢吸附在表面，当原子氢饱和了表面所有悬键之后，金刚石的结构在表面得以保持，减少了石墨生长和成核。

归纳起来，原子氢的作用有：

1. 优先蚀刻石墨，造成有利于金刚石生长的动力学优势；
2. H 吸附在金刚石表面使碳维持 sp^3 结构；
3. 减少金刚石临界形核尺寸；
4. 与气相中的碳氢化合物反应，并产生有利于金刚石生长的基团；
5. 萃取吸附在金刚石表面的氢原子，产生局部活性位，而不致于引起表面重构，使碳氢基团能吸附上去，并形成金刚石结构。

下图是热丝 CVD 装置示意图



【实验步骤与数据处理】

1. 准备实验材料

- 硅片解理：取一大的硅片解理成大小可分辨的三小块，分别由大到小进行手工研磨（用 0.5 μm 的金刚石抛光膏研磨 15 分钟）、超声处理（约 10 分钟）以及不做任何处理。
- 制备灯丝：取一段直径为 0.8mm，长约 11cm 的钨丝，经砂纸打磨之后，用螺丝绕成螺旋形灯丝。
- 将上面三片硅片以及一段已经加热去氧化的钨丝用无水乙醇进行超声清洗后用滤纸吸干。
- 将以上 4 种衬底用双面胶依次粘在厚度为 5mm 的石墨垫片上。

2. CVD 金刚石的生长

- 安装灯丝，并打开冷却水。
- 将反应室抽至所要求的真空度（ $<5\text{Pa}$ ）。
- 通 20A 电流 3 分钟，去除钨丝表面的氧化物。
- 再将准备好的石墨垫片放在反应室里，并使得灯丝与衬底的排列方向一致，并且测出灯丝距衬底的距离为 4.8mm。
- 通入 Ar, H_2 与 CH_4 ，使得流量计的指示依次为 50 SCCM, 100SCCM, 3.00SCCM（实际试验数值是 H_2 为 102SCCM, CH_4 为 2.16 SCCM, Ar 仍然是 50 SCCM）。并保持反应室内的工作气压大约为 0.006 MP（通过针阀控制气压）。
- 将灯丝通电加热，时间大约 120mins，这个过程要保持电流在 55A，所以调压变压器电压从开始的 190V 要慢慢加大，最大可到 230V。
- 金刚石膜长成后先关闭 CH_4 ，然后逐渐减低灯丝温度，直至切断电源，关闭 H_2 和 Ar，让系统冷却大约十分钟，最后关闭机械泵和水冷，即可取出样品（取出样品时要慢慢放气，防止样品被吹走）。
- 最后将反应室抽真空，最后关闭机械泵。

3. 用扫描电镜观察金刚石的生长情况, 大概数据如下表格:

处理方法	金刚石颗粒大小	金刚石生长面积	生长状况
手工研磨硅基	3—4 μm	100%	由于生长时间较长，生长的比较厚，所以覆盖度很高
超声研磨硅基			不知是何原因，没有观察到金刚石，只有一些不明基团
无任何处理硅基	8 μm	80%	生长的很好，棱角清晰，晶面也很清晰
钨丝（去氧化）	10.3 μm	20%—30%	棱角比较模糊，不过晶面比较明显

【思考题与讨论】

1. 思考题

- 化学气相沉积金刚石膜最为关键之处是什么？

最关键的部分应当是原子氢H 的存在，它的重要性在上面的原理中已经讨论过了，在实验原理中也已经得到了很好的说明。

b. 本实验如何获得碳源？

实验中是通过高温分解甲烷得到的碳。

c. 本实验如何控制甲烷和氢气的流量？

通过质量流量计来控制流量（实际上它是一个电阻传感器，当气体从电阻旁流过时，会带走一部分热量，流速越大，电阻的温度越低）。由于不同的气体流过时，降温的性能不同，在计算流量时， H_2 与 CH_4 流量分别为流量计读数乘1.02、0.72。

d. 本实验采用什么方法来维持反应室的工作气压？

本实验通过一个针阀抽气的方法使得反应室里面达到一个动态平衡，所以反应时不停观察气压计，随时调节针阀以控制气压不变，为0.005~0.008 MP。

e. 一般认为衬底上什么位置容易成为核中心位置？

一般认为衬底上有缺陷和杂质的位置容易成为核中心位置。

f. 为什么要水冷？

水冷一方面是保证金刚石生长所需的温度范围(金刚石生长时的温度由石墨垫片厚度，基片与灯丝距离以及冷却水的大小来控制)，另外，也保证仪器不会因为高温而损坏。

g. 本实验采用什么实验方法来表征金刚石膜是否生成？

本实验利用扫描电镜表征金刚石膜的生成，因为金刚石有良好的晶形，棱角清晰，形貌与石墨等其他碳有明显的不同，所以很容易分辨。

f. 为什么低压下能生长金刚石膜？

虽然在非高压下金刚石是亚稳相，而石墨是稳定相。但是在反应中引入了原子氢后，在生长金刚石的非平衡反应中原子氢优先蚀刻石墨，造成有利于金刚石生长的动力学优势。在如下的反应方程中：



石墨的量减少，由非平衡化学反应的知识可知，在确定的物理条件下，反应物与生成物的物质的量的关系要满足反应平衡常数，所以反应会向正向进行，生成金刚石。

2. 讨论与分析

a. 金刚石表面能很大，很难以自己为衬底进行化学沉积，所以要使用其它材料，比如硅基片，C-H键取代硅基片表面的H被吸附住，这些C-H键可以在表面移动，也可与其它的C-H键交换，这样容易形成动态饱和，形成稳定交换，而C-H键的多少决定了C-C的形成，也就是金刚石的形成。所以不同衬底生成的金刚石质量取决于衬底对C-H键的吸附能力，吸附能力越强，形成的金刚石膜质量越好。

基片的温度较低时，活性基团表面的氢原子被C-H键替换的几率小，基团之间及活性碳原子与基团之间不能直接以C-C键取代C-H键而形成金刚石晶粒，所以在低温下金刚石的晶核密度小，生长速率低，非晶碳的含量高。在适当的温度（比如本实验）下，氢原子被替换几率增加，可以得到很好的金刚石生长效果。

另外碳的浓度也会影响金刚石的生长，浓度过高或过低都不会得到好的效果。

所以实验中控制好实验条件（温度等），以及各反应成分的比例是十分重要的。

b. 实验中加入了惰性气体Ar，实际上它只是起到了一个特定的促进作用。首先，Ar可以提高衬底的温度，Ar也会使实验中的 C_2 基团浓度加大，从而使实验更彻底的进行。其次，

实验中过饱和H原子是形核中心，Ar在各惰性气体中碰撞截面是比较小的（也不会太小），不会捕获能量太高的电子，确保H原子的产率不至于太低。而生成的金刚石的尺度是决定于二次形核率的高低，Ar的存在保证了二次形核率能保持在一个较高水平。所以实验中没有Ar也是可以进行的，只是效果不会比本实验明显。

c. 用超声研磨器研磨的硅衬底，没有生长出金刚石，这是本次试验的失败之处，（由于超声研磨的硅基片表面缺陷尺度较小，所以估计它生长出来的金刚石颗粒尺度因该比手工研磨的要大。）估计是由于温度过高，或者是实验样品准备时清洗的不够干净造成的，生长出来的膜没有明显的棱角，估计是其它碳氢化合物，具体是什么物质不大清楚。