



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91104585.6

[51] Int.Cl⁵
C30B 25/02

[43] 公开日 1992年1月15日

[23]申请日 91.7.2
 [30]优先权
 [32]90.7.2 [33]US [31]547,651
 [71]申请人 通用电气公司
 地址 美国纽约州
 [72]发明人 威廉·F·班霍尔泽
 托马斯·R·安东尼
 丹尼斯·M·威廉斯

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司
 代理人 王景朝 杨丽琴

C30B 25/20 C30B 29/04

说明书页数: 6 附图页数:

[54]发明名称 同位素纯单晶外延金刚石薄膜及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种由同位素纯的碳-12 和碳-13 所组成的单晶金刚石的制造方法。在本发明中,同位素纯的单晶金刚石是直接由同位素纯的碳-12 或碳-13 在一个单晶基体上形成的。

< 7 >

1、一种用于制备同位素纯的单晶金刚石薄膜的方法，该方法包括，直接由同位素纯的碳-12或碳-13在一个单晶基体上生长出单晶金刚石。

2、权利要求1的方法，其中所说的碳-12至少具有99.1%的同位素纯度。

3、一种用于制备同位素纯的单晶金刚石薄膜的方法，该方法包括下列步骤：

(a) 在反应室中放入一个单晶基体，把该单晶基体加热到一个较高的，能以CVD法形成金刚石的温度；

(b) 通入氢气与一种含有同位素纯的碳-12或碳-13的烃所组成的气体混合物；以及

(c) 使所说的气体混合物在所说反应室内至少部分地分解，以便在所说单晶基体上形成同位素纯的单晶金刚石。

4、权利要求3的方法，其中所说的气体混合物含有对抑制次级成核作用有效量的金属茂化合物或其热解产物，其中所说的金属茂化合物或其热解产物是一种由铁、钴和镍中选出的一种金属所形成的有机金属化合物。

5、权利要求3的方法，其中所说的烃是 $^{12}\text{C}\text{H}_4$ 。

6、权利要求3的方法，其中所说的单晶基体是一种单晶金刚石。

7、权利要求3的方法，其中所说的单晶基体被加热到大约 500°C 至 1100°C 的温度范围内，而所说的气体混合物由于受一个保持至少为 1850°C 的灯丝的作用而至少部分地分解。

8、权利要求3的方法，其中是将由同位素纯的碳-12或碳-13所组成的石墨以及氢气加入所说的反应室中以形成所说的烃类气体。

9、一种用于形成同位素纯的单晶金刚石薄膜的方法，该方法包括在高压下使同位素纯的碳-12或碳-13通过一种金属的催化剂/溶剂扩散到含有一个单晶基体的区域，以便在所说的单晶基体上形成同位素纯的单晶金刚石薄膜。

10、权利要求9的方法，其中所说的压力范围保持在约50至60千巴之间，而温度范围保持在约1300℃至1500℃之间。

11、权利要求9的方法，其中所说的催化剂/溶剂选自铁；铁与镍、铝、镍和钴、镍和铝、以及镍和钴和铝的混合物；以及镍与铝的混合物。

同位素纯单晶外延金刚石薄膜 及其制备方法

本发明涉及单晶金刚石薄膜的制备方法，更具体地说，涉及这类同位素纯的金刚石薄膜。

高热导率的金刚石，例如 II A型的天然金刚石，是以十分高的纯度为其特征，据报导，它在 25°C (298°K) 时的热导率达到约 $21\text{Watts/cm}^{\circ}\text{K}$ 。这样的高热导率的金刚石可用作散热片的材料，例如可用作半导体器件底座上的散热片。

尽管天然 II A型金刚石的价格很高，但它仍被用作散热片材料，因为它具有已知的最高热导率。通常，采用高压/高温合成法也能制得具有类似高热导率的宝石型金刚石。在大多数情况下，用低压化学蒸气沉积法 (CVD) 制得的金刚石不是单晶金刚石，并且其热导率要低得多，通常它在约 300°K 下的热导率 (下文有时将其称之为“室温热导率”) 只有约 $12\text{Watts/cm}^{\circ}\text{K}$ 。可是在近来，以 CVD 法来生产用于半导体器件的单晶外延的多晶金刚石的研究工作已获得进展。这一点在我们共同拥有的申请系列号为 No. 479, 486, 申请日为 1990年2月13日的申请文件中有所介绍，此处引用该信息，以供参考。

美国专利 US 3, 895, 313 公开了一些各种不同的金刚石材料，据说这些金刚石具有相当高的热导率，并且据说可以用作能产生很大功率激光束的光学元件。特别是，该文献还宣称，由同位素纯的碳-12或碳-13生长成的合成金刚石将可以用于这

方面的用途，它的室温热导率据说在 $10 - 20 \text{ Watts/cm}^\circ \text{K}$ 的范围内。然而，该文献没有提供制造这类金刚石的方法。

共同转让的申请系列号为 No. 448, 469 的申请文件公开了一种具有很高化学纯度和同位素纯度的单晶金刚石的制备方法，该方法是使用一种由氢与含同位素纯的碳-12 或碳-13 的烃所组成的混合物作原料，通过化学蒸气沉积法在一个基体上沉积出一层金刚石。然后把这样沉积成的金刚石层从基体上取下来。然后在高压下使该金刚石通过一种金属催化剂/溶剂扩散到一个含有金刚石晶种的区域，借此将上述的金刚石转化成单晶金刚石。该文献报导，已生产出 0.95 克拉的金刚石单晶，据报导，当用同位素分布为 99.96% C-12 和 0.04% C-13 的甲烷来生产这种金刚石时，产品的分析结果表明，其中有 99.93% 的碳为 C-12 同位素。据报导，这种单晶产品的室温热导率为 $31.5 \text{ Watts/cm}^\circ \text{K}$ 。

本发明涉及一种由同位素纯的 C-12 或 C-13 所组成的单晶金刚石的生产方法。可以确信，所获产品类似于申请系列号 No. 448, 469 中的金刚石产品，但是所用的生产方法不同。在本发明中，直接使用同位素纯的碳-12 或碳-13 在一个单晶基体上生长出同位素纯的单晶金刚石。制备同位素纯单晶金刚石的一种方法包括如下步骤：在一个反应室中放入一块单晶基体并将其加热到一个较高的、适合于以 CVD 法制备金刚石的温度。往该反应室中通入氢气与含同位素纯的碳-12 或碳-13 的烃类所组成的气体混合物。然后使该气体混合物在反应室中至少部分地分解，使之在用于沉积的单晶基体上形成一种同位素纯的单晶金刚石层。这样形成的同位素纯的单晶金刚石层可任意地从该单晶基体上取下来。

另一种用于制备同位素纯单晶金刚石的方法包括采用化学转移法，

该方法是把石墨与氢气置于一个反应室中，该反应室保持在CVD法所规定的温度和压力条件下。很明显，氢（或原子态氢）将与石墨反应，生成烃类气体，然后这种气体如在常规的CVD方法中那样进行分解。在此方法中使用的是同位素纯的碳-12或碳-13的石墨。

还有一种用于制备同位素纯单晶金刚石的方法，包括在高压下使同位素纯的碳-12或碳-13通过一种金属催化剂/溶剂，扩散到含有一个单晶基体的区域，以使得在所说单晶基体上形成一种同位素纯的单晶金刚石层。所用的单晶基体必须在扩散过程中所用的高压和高温下是稳定的。所说的单晶基体可以任选地是金刚石，包括采用在本文中所公开的本发明的方法所形成的同位素纯的单晶金刚石，在此条件下将形成一种多层的金刚石结构。

可以预料，本发明的同位素纯的单晶金刚石薄膜将具有象在申请系列号 №. 4 4 8, 4 6 9 中的合成金刚石那样高的热导率。所预料的高热导率将可使本发明的同位素纯的单晶金刚石薄膜特别适合作在半导体器件生产中的散热片、光纤通讯网络的中继站等等。

与诸如在申请系列号 №. 4 4 8, 4 6 9 中所提供的先有技术的方法不同，本发明的方法是直接地把同位素纯的碳-12或碳-13转变成同位素纯的单晶金刚石薄膜而不是象先有技术那样先生产出同位素纯的多晶金刚石，再将此金刚石粉碎，然后将这些金刚石转变成同位素纯的单晶金刚石薄膜。就为了形成在本文中所公开的本发明的金刚石薄膜所用的CVD方法而论，有很多不同的CVD方法都可用于本发明中，并且这些方法都可以方便地实施。在这些方法中，最初的一个步骤皆是把烃/氢的气体混合物通入一个CVD反应器中。作为烃类来源的物质可以包括：甲烷系列气体，例如甲烷、乙烷、丙烷；不饱和烃类，例如乙烯、乙炔、环己烯和苯；等等。然而优选的是甲

烷。与先有技术不同，本发明所用的烃类来源是基于同位素纯的碳-12或碳-13，例如 $^{12}\text{C}\text{H}_4$ 。如上所述，同位素纯的 ^{12}C 或 ^{13}C 石墨和氩气也可作为烃类气体的来源。同位素纯的烃对氩的摩尔比可在很大范围内变化，即可从约1:10变化至约1:1000，而优选的是约1:100。这种气体混合物可任选地用一种惰性气体（例如氩气）稀释。可采用几种已知技术中的任一种使所说气体混合物至少部分地热分解。在这些技术中，有一种是使用一种加热丝，这种加热丝通常由钨、钼、钽或它们的合金制成。美国专利US4,707,384对该方法进行了说明。

应予指出，据报导，加入有效量的金属茂化合物或其热降解产物，可以在单晶金刚石层的生长期间抑制次级晶核的生成，其中所说金属茂中的金属可选自铁、钴和镍，正如在共同转让的专利申请号No.396,253中所报道的那样。所报道的适用的金属茂化合物包括：例如，二茂铁，和诸如双（1-5-环辛二烯）镍之类的镍化合物，以及诸如双（环戊二烯）钴之类的钴化合物。所报导的金属茂的有效量在大约 10^{-4} 至1%（体积）的范围内。当然，为了本发明的目的，很重要的一点是在所用的二茂铁中的碳必须是同位素纯的，以避免污染沉积的金刚石层。

气体混合物的部分分解也可以借助于下述方法进行，即借助于直流电放电或射频电磁辐射以产生一股等离子体，例如在美国专利US4,749,587；US4,767,608和US4,830,702所提出的；以及在美国专利US4,434,188使用的微波法。

用于沉积/生长单晶金刚石薄膜的基体是一种单晶物质，最好是单晶金刚石。其他具有与金刚石相似晶格的、可供使用的物质包括，

例如，铜／镍合金或立方氮化硼晶体。金刚石薄膜的处延生长可在单晶基体上进行，如在共同转让的申请系列号为 №. 4 7 9 , 4 8 6 的申请文件中所公开的。

不管使用哪一种特定的方法来产生部分分解的气体混合物，单晶基体都必须维持较高的、适合用 CVD 法形成金刚石的温度，该温度通常约在 5 0 0 °C 至 1 1 0 0 °C 的范围内，而较佳约在 8 5 0 °C 至 9 5 0 °C 的范围内。在先有技术中所记载的压力范围约在 0. 0 1 至 1 0 0 0 mm Hg 之间，较佳约在 1 至 8 0 0 mm Hg 之间，以较低的压力较为理想。

为了避免同位素纯的烃被污染，所用的设备绝不能含有能成为杂质的天然碳。为此目的，所用的 CVD 反应室必须用实际上不能溶解碳的物质来构成。这类物质中的典型代表是石英和铜。

就碳 - 1 2 与碳 - 1 3 二者而言，从各方面的理由看，前者要比后者理想得多。碳 - 1 2 在自然界中存在的比例要比碳 - 1 3 高得多，碳 - 1 3 的存在量通常不超过大约 1 % (重量)。由于热导率与同位素质量数的平方成反比，因此，可以预料，用碳 - 1 2 制得的金刚石将具有比用碳 - 1 3 制得的金刚石高出大约 1 7 % 的热导率。

沉积在基体上的金刚石薄膜的厚度没有严格的限制。通常，为了方便起见，至少应沉积出可供生产所需大小的单晶而必须具有的数量金刚石。

在用于生产单晶金刚石薄膜的另一种方法中，应用了高压技术。对这些方法的一般性描述，请参考 Encyclopedia of Physical Science & Technolog, Vol.6, PP 492-506 (Academic Press, Inc., 1987); Strong, The Physics Teacher, (1975,1), PP 7-13; 以及 US 4, 0 7 3, 3 8 0 和 US 4, 0 8 2, 1 8 5。通常，这些方

法包括以碳作为一种碳源物质，使其在压力约为50-60千巴和温度在约1300℃-1500℃的条件下通过一个金属催化剂/溶剂的液槽，扩散到沉积区。在碳源物质与沉积区之间最好维持一个负的温度梯度，通常约为50℃，沉积区内含有一个单晶基体，晶体物质在该基体上开始生长。如同在CVD方法中一样，碳源物质是同位素纯的碳-12或碳-13。可选择在CVD条件下所用的相同的基体来用于该高压工艺中，然而优选的基体是单晶金刚石和立方氮化硼。

用于高压方法的催化剂/溶剂在工艺上是已知的。这些物质包括，例如，铁；铁与镍、铝、镍和钴、镍和铝、以及镍和钴和铝的混合物；以及镍与铝的混合物。对于单晶金刚石的生产来说，铁/铝混合物常常是较理想的，而尤以一种由95%（重量）的铁与5%（重量）的铝所组成的物质为最理想。

在制备出单晶的金刚石薄膜后，可以将基体分离出来以备重新利用，或者可把这样形成的金刚石薄膜本身作为基体使用，以便在其上再沉积另外的同位素纯单晶金刚石的单晶层。

在本申请中，如没有特别声明，则所有百分数和比例皆以重量表示，而所有单位皆以米制表示。本申请将所有有关文件列出，以供参考。