



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105603385 B

(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201610027740.3

(22)申请日 2016.01.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105603385 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(73)专利权人 山西大学

地址 030006 山西省太原市小店区坞城路
92号

(72)发明人 范修军 赵岩 王娟娟 张献明

(74)专利代理机构 山西五维专利事务所(有限
公司) 14105

代理人 张福增

(51)Int.Cl.

G23C 16/27(2006.01)

(56)对比文件

CN 101704509 A,2010.05.12,

US 4707384 A,1987.11.17,

审查员 周珑

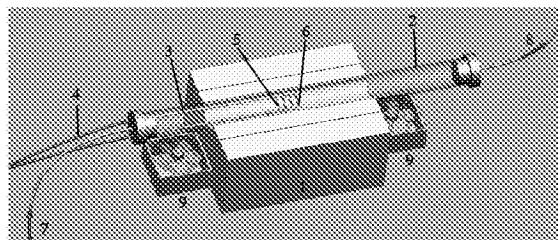
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种制备金刚石晶体薄膜材料的装置和方法

(57)摘要

本发明提供一种制备金刚石薄膜材料的装置和方法,属于金刚石薄膜技术领域。所述的装置包括:真空系统、热丝阵列、带石英管的CVD炉、电控部分。金刚石晶体薄膜的制备方法、步骤包括:硅片清洗、金刚石粉末研磨;在所述装置的热丝CVD炉中,气体为 H_2 、 CH_4 ,通过去离子水的 H_2 的气氛下,生长得到金刚石晶体薄膜。本发明制备的金刚石晶体薄膜具有结晶度高、质量好,厚度均匀等特点。所述设备具有成本低、易于维护的特点。金刚石晶体薄膜的制备方法具有生长速度快、薄膜样品表面均匀,易实现工业生产等优点。



1. 一种制备金刚石薄膜材料的装置,其特征在于,包括CVD炉(1)、水平放置的石英管(2),石英管(2)通过CVD炉(1),所述石英管(2)中设置两根水平平行排列的钼棒(3),钼棒(3)的一端与电控系统通过电线(4)相连,另一端设有热丝阵列,每根热丝(5)与钼棒用石墨螺丝(6)固定,石英管(2)两端密封,并在靠近电控系统一端设置进气管(7),进气管(7)连接气体流量控制系统,另一端设置出气管(8),出气管(8)连接真空系统;

在石英管(2)两端伸出CVD炉部分设置用于降温的风扇(9);

所述的热丝阵列为数根钨丝平行排列构成;

所述的两根钼棒的间距为1-3厘米。

2. 一种利用权利要求1所述装置制备金刚石晶体薄膜材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将硅片依次经过甲醇、丙酮和异丙酮超声清洗, N_2 吹干,用0.05-0.2mm粗金刚石粉研磨;

(2) 将步骤(1)处理的硅片置于所述制备金刚石薄膜材料装置的热丝阵列的下方0.5-1.0cm处,在CVD炉温850-1000℃下,气体流量分别为 H_2 :125-175sccm, CH_4 :0.3-0.6sccm,通过去离子水的 H_2 为5-25sccm,总气压为25-30Torr,热丝阵列为3-5根钨丝,热丝阵列总功率为75-85W,反应1-4h即得金刚石晶体薄膜。

3. 如权利要求2所述的制备金刚石晶体薄膜材料的方法,其特征在于,所述的粗金刚石粉研磨是用0.1mm粗金刚石粉研磨。

一种制备金刚石晶体薄膜材料的装置和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金刚石薄膜技术领域,具体涉及一种制备金刚石薄膜材料的装置和方法。

背景技术

[0002] 金刚石又名钻石,除了其绚丽的色彩受到人们的珍视外,其独特的物理和化学性能使其在机械、热学、光学、半导体、声学和现代军事等方面都能发挥着重要的作用。由于天然金刚石在自然界中的含量极少,价格昂贵,因而人们的研究兴趣转移到人工合成金刚石上来。金刚石薄膜与金刚石单晶一样也具有很高的热导率、硬度和非常好的化学稳定性,在很宽的光波段范围内透明,并具有很高的折射率,另外它的抗张强度高,线膨胀系数非常小。这些优良特性可使其应用于各种光学器件中(如高强度光学窗口、半导体激光器热沉,高强度光学薄膜以及X射线光刻掩膜等),改进器件性能和提高抗破坏能力。金刚石薄膜除了具有很好的表面特性外,还具有非常好的电子发射能力,在平板显示器件中有很重要的应用前景。但是,金刚石膜一般都是多晶结构。由于表面能高,产生较高的表面粗糙度。这是由于金刚石膜中的晶粒尺寸比较大,一般晶粒平均尺寸在微米到几十微米之间,这将严重影响金刚石薄膜在光学方面和电子学方面的应用。

[0003] 目前金刚石薄膜的制备技术主要包括微波等离子体化学气相沉积、直流等离子体喷射化学气相沉积、热丝化学气相沉积(HF-CVD)等。热丝化学气相沉积法的基本原理是含碳气体(如甲烷、丙酮等)被衬底上方设置的金属热丝高温加热分解形成的碳活性粒子在一定的温度和压力条件下,在基体表面形核并逐渐生长为金刚石涂层。相对于其他两种技术,热丝法可制备大面积金刚石薄膜,且综合成本最低具有良好的工业推广潜能。然而,热丝CVD也存在一些有待解决的技术问题。

[0004] 1、热丝的寿命不够长,影响了生长效率。现有热丝CVD工艺中,甲烷通常是先与氢气混合,然后送到钨丝加热器之间,混合气体穿过加热丝形成的高温区,受到强烈的辐射和对流加热。甲烷和钨丝在高温下直接接触,导致了钨丝的碳化、变形。或者分别设置CH₄和H₂不同腔室,氢气对准钨丝而甲烷气体对准两根钨丝之间的空腔吹入气体。这些反应设备大多为钟罩式的腔室,热丝CVD炉的上端进气,底端出气,单根螺旋热丝位于出气口和进气口之间。这种钟罩式CVD腔室虽然带有观察窗口,但是依然难以观察腔室内部的变化。反应腔由带有两个观察窗口及冷却系统的不锈钢管道组成。为减少高温热丝导致的气体热绕流现象,提高反应气体的工质流速和离化率,实验中在热丝排列面的两侧添加了限流的石墨挡板。此外,这种钟罩式反应室体积过大、复杂繁琐、不利于维护,需要专门的水冷设施(微细加工技术,2003,(1),27-33;Applied Physics Letters 1991,59,(4),488-490;Diamond and Related Materials 2004,13(1),6-13)。本发明的目的之一在于提供一种操作简单、维护方便、可大面积生长金刚石的热丝化学气相沉积设备。

[0005] 2、普通CVD通常采用单根螺旋热丝,所制备的金刚石膜的面积小、成膜不均匀、沉积速率低,难以实现金刚石膜的工业化应用。此外,单根螺旋热丝由于受热不均,易产生变

形、扭曲,使用寿命极短。一些采用多根热丝构成热丝架的热丝CVD法制备金刚石薄膜的报道,但这种工艺繁琐复杂,系统稳定性和重复性受到限制。也有相关文献报道采用固定电极和活动电极。活动电极通过弹簧相连,随着热丝受热变长,弹簧拉动电极进行补偿。但是,在系统较长时间运行过程中,活动电极与导线连接处的冷却无法得到有效疏散,活动电极的滑动将受阻,使得热丝变形后无法得到及时的拉升,从而造成下坠。

[0006] 3、传统热丝CVD一般采用 H_2 和少量的 CH_4 作为反应气体。碳氢比的选择对金刚石薄膜的生长速率、结晶质量影响很大。过高的碳氢比会造成生长速率下降,样品中含有较多的无定形碳和多晶金刚石。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有技术存在的热丝寿命短、设备结构复杂、能耗高的问题,提供一种制备金刚石薄膜材料的装置。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种制备金刚石晶体薄膜材料的方法,该方法采用所述的制备金刚石薄膜材料的装置,能制备得到晶体颗粒均匀、高质量的金刚石晶体薄膜;该方法操作简单、制备周期短、可重复操作。

[0009] 本发明是通过以下方案实现的:

[0010] 一种制备金刚石薄膜材料的装置,包括CVD炉、石英管,石英管通过CVD炉,所述石英管中设置两根水平平行排列的钼棒,钼棒的一端与电控系统通过电线相连,另一端设有热丝阵列,每根热丝与钼棒用石墨螺丝固定,石英管两端密封,并在靠近电控系统一端设置进气管,进气管连接气体流量控制系统,另一端设置出气管,出气管连接真空系统。

[0011] 在石英管两端伸出CVD炉部分设置风扇(9),用于降温。

[0012] 所述的热丝阵列为数根钨丝平行排列构成,钨丝直径约为0.3cm,长度约为8mm,钨丝间距为0.2cm,拉直。

[0013] 两根钼棒(3)间距约为1—3厘米,优选2厘米。

[0014] 一种制备金刚石晶体薄膜材料的方法,包括如下步骤:

[0015] (1) 将硅片依次经过甲醇、丙酮和异丙酮超声清洗, N_2 吹干,用0.05-0.2mm粗金刚石粉研磨;

[0016] (2) 将步骤(1)处理的硅片置于所述制备金刚石薄膜材料装置的热丝阵列的下方0.5-1.0cm处,在CVD炉温850-1000℃下,气体流量分别为 H_2 :125-175sccm, CH_4 :0.3-0.6sccm,通过去离子水的 H_2 为5-25sccm,总气压为25-30Torr,热丝阵列为3-5根钨丝,热丝阵列总功率为75-85W,反应1-4h即得金刚石晶体薄膜。

[0017] 粗金刚石粉研磨,优选0.1mm粗金刚石粉研磨。

[0018] 热丝阵列总功率由电控系统控制。

[0019] 三种气体流量由气体流量控制系统控制并通过进气管进入石英管内。

[0020] 与现有工艺相比,本发明的优点:

[0021] 1) 制备金刚石晶体薄膜材料的装置由普通石英管和CVD炉构成,设备简单、易于维护。石英管水平放置,易于观察、更换维护。一端进气,一端出气,两端采用低功率风扇散热,能耗少。热丝阵列为数根钨丝拉直,用石墨螺丝固定,平行排列,不会扭曲变形,使用寿命长,易于更换。

[0022] 2) 本发明制备的金刚石晶体薄膜均匀,晶粒致密,无石墨、无定形碳等杂质。扫描电镜(SEM)形貌图表明,金刚石晶体,尺寸细小,分布均匀,晶化程度高,无表面缺陷;

[0023] 3) 本发明气体原料为普通实验气体,对气体要求宽松,大大降低制备成本。所需仪器简单,仅需要热丝CVD炉、热丝阵列、流量控制系统、风扇、加热系统。不需要水冷设施、特殊气氛、压强环境,只需在低压、还原气氛即可完成金刚石晶体薄膜制备。本发明相对于现有技术,只需将处理的硅片经过850-1000℃一次处理,制备时间短,工艺简化,温度低,制备效率高,大大降低能耗。

附图说明

[0024] 图1是制备金刚石晶体薄膜材料的装置示意图;

[0025] 图1中:1-CVD炉,2-石英管,3-钼棒,4-电线,5-热丝,6-石墨螺丝,7-进气管8-出气管,9-风扇。

[0026] 图2是实施例1制备金刚石晶体薄膜的SEM形貌图;

[0027] 图3是实施例2制备金刚石晶体薄膜的SEM形貌图;

[0028] 图4是实施例3制备金刚石晶体薄膜的SEM形貌图;

[0029] 图5是实施例4制备金刚石晶体薄膜的SEM形貌图;

[0030] 图6是实施例5制备金刚石晶体薄膜的SEM形貌图。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步详细描述。

[0032] 图1所示的是本发明一种制备金刚石薄膜材料的装置,包括CVD炉1、石英管2,石英管2通过CVD炉,所述石英管中设置两根水平平行排列的钼棒3,钼棒3的一端与电控系统通过电线4相连,另一端设有热丝阵列,每根热丝5与钼棒3用石墨螺丝6固定,石英管2两端密封,并在靠近电控系统一端设置进气管7,进气管7连接气体流量控制系统,另一端设置出气管8,出气管8连接真空系统。在石英管2两端伸出CVD炉部分设置风扇9,用于降温。所述的热丝阵列为数根钨丝平行排列构成,钨丝直径约为0.3cm,长度约为8mm,钨丝间距为0.2cm,拉直。两根钼棒3间距约为2厘米。

[0033] 实施例1:

[0034] (1) 将硅片依次经过甲醇、丙酮和异丙酮超声清洗,N₂吹干,用0.1mm粗金刚石粉研磨;

[0035] (2) 采用图1所示的装置,在CVD炉温850℃下,气体流量分别为H₂:150sccm,CH₄:0.30sccm,通过去离子水的H₂为15sccm,总气压为25Torr,热丝为四根钨丝,功率为75W条件下,将经步骤(1)处理的硅片置于钨丝正下方,反应2h即得金刚石晶体薄膜。

[0036] 图2为金刚石晶体薄膜材料SEM形貌图,从SEM图可以看出金刚石晶体薄膜表面均匀。单个金刚石晶体尺寸约为2微米,结晶质量完好,表面无裂纹、杂质等缺陷。

[0037] 实施例2:

[0038] (1) 将硅片分别经过甲醇、丙酮和异丙酮超声清洗,N₂吹干;采用0.05mm粗金刚石粉研磨。

[0039] (2) 采用图1所示的装置,在CVD炉温900℃下,气体流量分别为H₂:140sccm,CH₄:

0.35sccm,通过去离子水的H₂为14sccm,总气压为26Torr,热丝为四根钨丝,功率为80W条件下,将经步骤(1)处理的硅片置于钨丝正下方,反应1h即得金刚石晶体薄膜。

[0040] 图3为金刚石晶体薄膜材料SEM形貌图,从SEM图可以看出金刚石晶体薄膜表面均匀。单个金刚石晶体结晶质量完好,表面无裂纹,单个金刚石晶体尺寸约为3微米。

[0041] 实施例3:

[0042] (1) 将硅片分别经过甲醇、丙酮和异丙酮超声清洗,N₂吹干;采用0.05mm粗金刚石粉研磨。

[0043] (2) 采用图1所示的装置,在CVD炉温950℃下,气体流量分别为H₂:150sccm,CH₄:0.4sccm,通过去离子水的H₂为15sccm,总气压为27.5Torr,热丝为四根钨丝,功率为78W条件下,将经步骤(1)处理的硅片置于钨丝正下方,反应3h即得金刚石晶体薄膜。

[0044] 图4为金刚石晶体薄膜材料SEM形貌图。从SEM图可以看出金刚石晶体薄膜表面均匀,类似细砂堆砌。单个金刚石晶体结晶质量完好,表面无裂纹,单个金刚石晶体尺寸约为10微米。

[0045] 实施例4:

[0046] (1) 将硅片分别经过甲醇、丙酮和异丙酮超声清洗,N₂吹干;采用0.1mm粗金刚石粉研磨。

[0047] (2) 采用图1所示的装置,在CVD炉温1000℃下,气体流量分别为H₂:175sccm,CH₄:0.5sccm,通过去离子水的H₂为17.5sccm,总气压为27.5Torr,热丝为四根钨丝,功率为80W条件下,将经步骤(1)处理的硅片置于钨丝正下方,反应3h即得金刚石晶体薄膜。

[0048] 图5为金刚石晶体薄膜材料SEM形貌图。从图可以看出金刚石晶体薄膜表面均匀,单个金刚石晶体结晶质量完好,表面无裂纹,单个金刚石晶体尺寸约为8微米。

[0049] 实施例5:

[0050] (1) 将硅片分别经过甲醇、丙酮和异丙酮超声清洗,N₂吹干;采用0.1mm粗金刚石粉研磨。

[0051] (2) 采用图1所示的装置,在CVD炉温1000℃下,气体流量分别为H₂:175sccm,CH₄:0.4sccm,通过去离子水的H₂为15sccm,总气压为27.5Torr,热丝为四根钨丝,功率为80W条件下,将经步骤(1)处理的硅片置于钨丝正下方,反应3h即得金刚石晶体薄膜。

[0052] 图6为金刚石晶体薄膜材料SEM形貌图。从图可以看出金刚石晶体薄膜表面均匀,单个金刚石晶体结晶质量完好,表面无裂纹,单个金刚石晶体尺寸约为4微米。

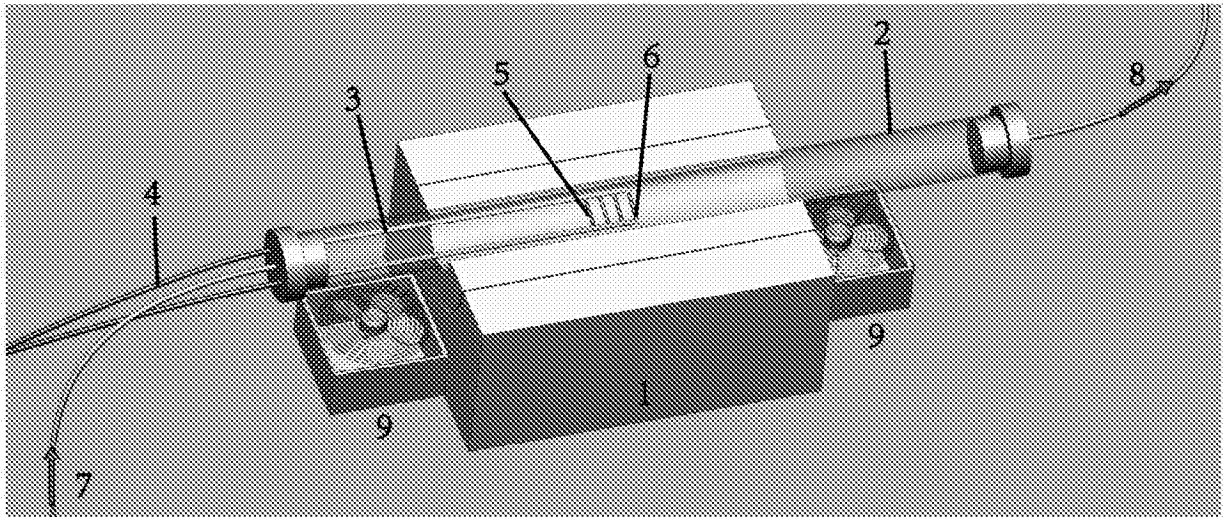


图1

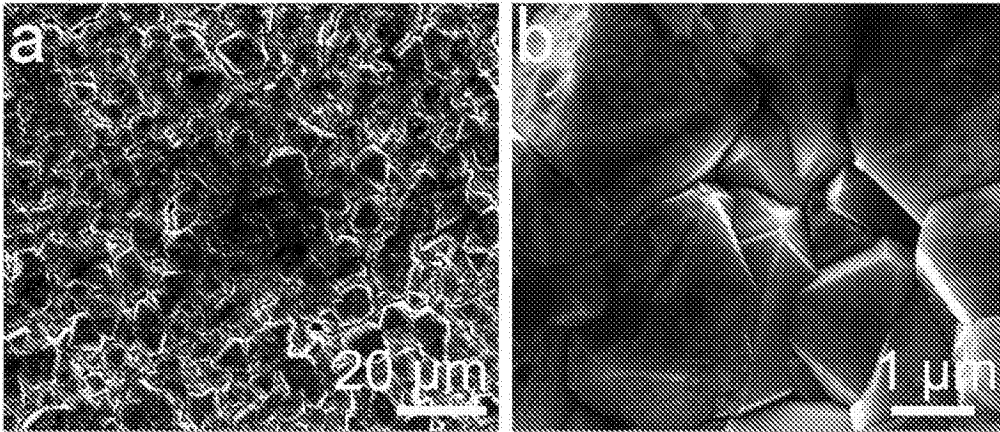


图2

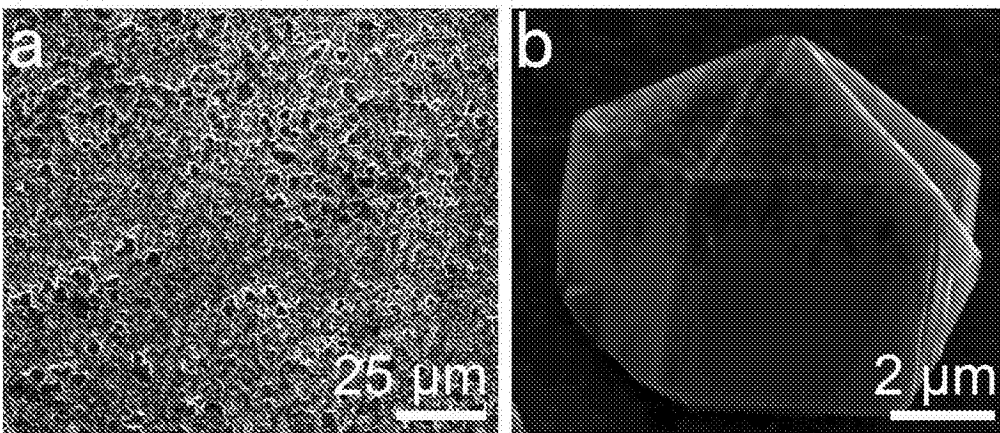


图3

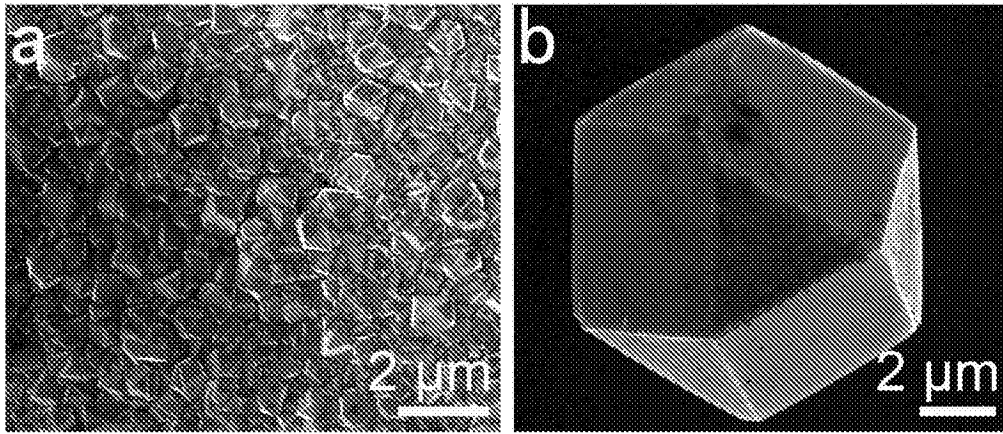


图4

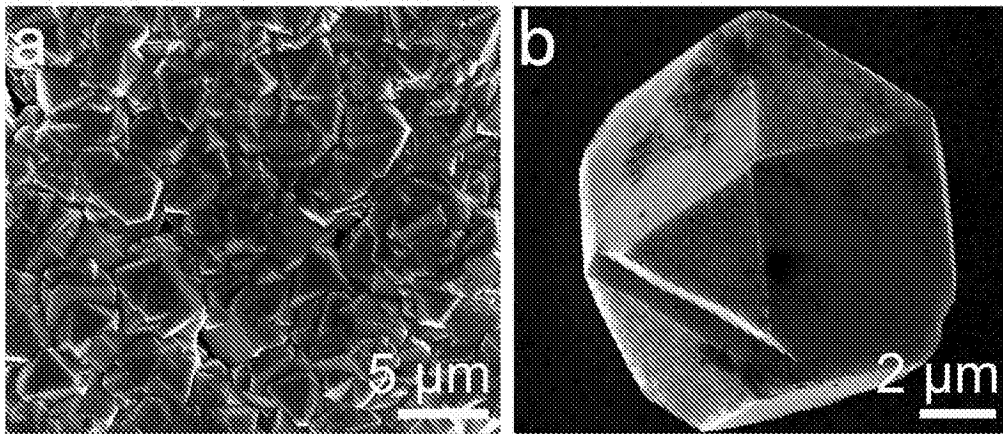


图5

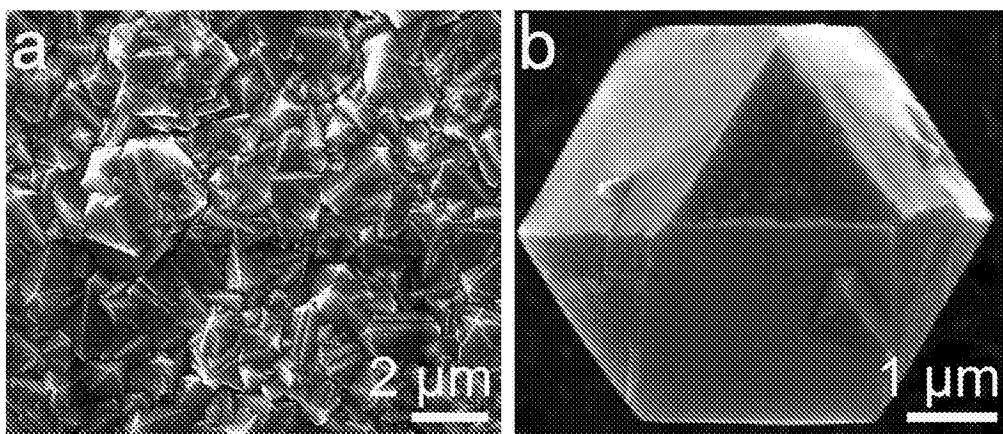


图6