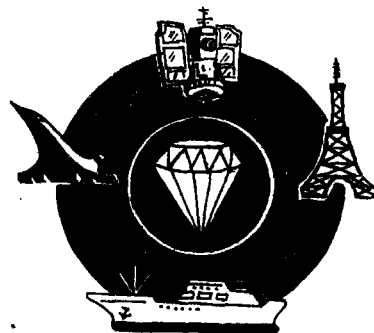


金刚石薄膜及应用

林鸿溢

(北京理工大学电子工程系 100081)



金刚石薄膜将成为新一代电子器件,探测遥远的热发射体,参与宇宙通信,研制激光武器和极大提高信息系统的性能所不可替代的新型信息材料。

一、挑战与发展

金刚石是由碳原子组成的一种结晶状态,称为金刚石晶体结构。碳的结晶状态还有石墨晶体,由六个碳原子组成蜂窝状的6原子环,许多6原子环连成层状,然后层与层相连,形成石墨

晶体,所以,石墨晶体是层状结构。另一种碳的结晶状态是碳-60(C_{60}),由60个碳原子组成足球状结构。图1(a)(b)

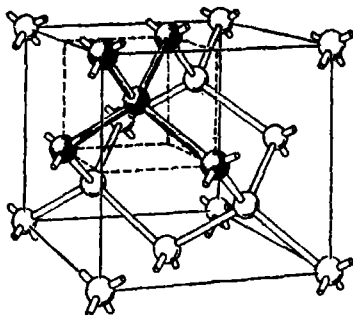


图1(a) 金刚石晶体

(c)是碳的三种结晶状态,同是由碳原子组成的,但晶体结构不同,其特性就有很大的差异,可见结晶状态的重要性。

天然金刚石在地球上的含量十分稀少,金刚石作为稀世之宝,是自然界献给人类的一件最珍贵的天然礼物。天然金刚石是在地球内部高温高压下形成的。由此发展了两种人工合成金刚石的方法:其一是静压力法,是具备高温高压条件,使石墨转变成金刚石,可以得到毫米数量级的颗粒状金刚石;其二是爆炸法,利用爆炸瞬间产生的高温和强冲击波使石墨变成金刚石,得到的金刚石颗粒尺寸在微米数量级。

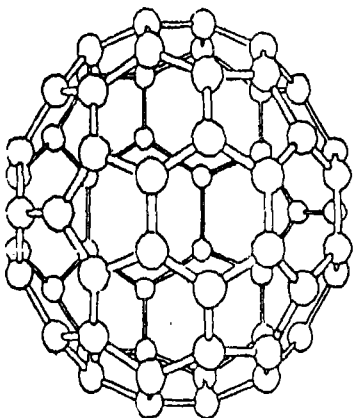


图1(c) C_{60} 结晶结构

通过实验摸索发展起来的这两种方法是人工合成金刚石的传统技术。由于方法本身要求具备的条件并非是容易满足的,又由于具有超硬度的颗粒状金刚石难以加工,所以大大限制了金刚石的应用领域。近年发展起来的在低压气体环境中生成金刚石的新技术,已成功地得到金刚石薄膜。薄膜金刚石的问世,大大扩展了其应用领域,使稀世之宝更加贴近工业和社会,为人们所广泛利用,将大幅度提高产品的质量。

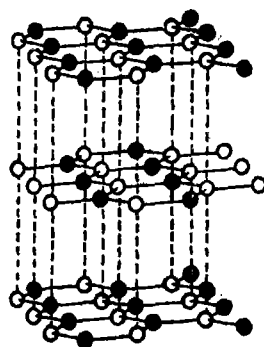


图1(b) 石墨晶体

根据已有的实验事实,可以预料,覆盖金刚石薄膜的无数工业产品和武器装备,以至于生活器具,将具有无可比拟的新性能。从大型光学系统到普通的照相机镜头和眼镜;从复杂的火箭发动机到低值的刮脸刀片;从精密的仪表到各种刀具和手表,都将因为表面覆盖薄薄的一层金刚石薄膜而变得更加完美而耐用。

二、优异的特性

固体物理学的深入发展过程中,金刚石得到广泛的研究。实验发现,金刚石具有一系列优异的物理特性,如极高的硬度、耐磨性好、抗压强度高、耐高温、高热导以及化学稳定性好等难得的特性,因而其应用前景十分广阔。金刚石是由碳原子结合成的晶体,碳原子之间以等距离的共价键相结合,其能带具有很宽(5.5eV)的禁带,是很好的绝缘体;当把杂质引入金刚石体内时,它又具有半导

体性质,可以研制成高温半导体光电子器件,用于微波通信系统、高速计算机、红外和核辐射光谱的探测传感技术系统。

金刚石具有很高的击穿电压($10^6 \sim 10^7 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$),比Si和GaAs的击穿电压高两个数量级;具有很高的电子和空穴迁移率;具有最高的热导率,在室温下比铜高5倍,等等优异特性,使得金刚石作为高频、高温和抗辐射电子器件应用有着巨大的潜力。

近年来,一方面由于发现了金刚石薄膜具有比金刚石颗粒更多的优越性;另一方面由于现代技术,特别是电子技术的迫切要求,激发了人们采用新技术制备薄膜型金刚石的热情。各技术先进国家先后把金刚石薄膜研究列入国家高技术计划,进行深入研究,多方面开发。

三、新颖的薄膜技术

人工合成金刚石的传统方法,是在高温 $1000 \sim 2000^\circ\text{C}$ 和高压 10^5Pa ,并通过触媒作用,使石墨转变为金刚石;若不用触媒,则需要更高的瞬时高温高压,如 2700°C , $12.5 \times 10^6 \text{Pa}$ 。

金刚石薄膜的制备始于60年代,当时是在天然金刚石表面气相外延生长金刚石薄膜。近年来等离子体技术,已在金刚石薄膜制备中发挥作用。由于这类装置不很复杂,投资少,容易实现,而且可调参数多,比较灵活,所以已有不少实验室开展这项研究工作,并逐步向产业化过渡。

1. 等离子体的产生

等离子体在实验室不难实现。在一个低真空(即低压环境)系统(在实际实验设备中为不锈钢反应室)中,当施加直流电场或射频电磁场时,系统中的电子将从直流电场或射频电磁场中连续获得能量,而得到加速。得到足够能量的热电子在系统中高速运动,并与系统中的气体分子(如 CH_4)相碰撞,使之发生激发、离解和电离等过程,当受激分子或原子返回基态时,会产生光辐射,此时可以看到辉光,称为辉光放电现象。在系统中出现多种粒子:电子、光子、原子、分子、激发态原子或分子、离子和自由基等。系统中电子和阳离子的密度大体上相等,约为

10^{12}cm^{-3} ,就是说,系统已处于等离子体状态。

在等离子体中,电子和气体的温度差异很大,它们不处于热平衡状态。电子温度可高达 $10^4 \sim 10^5 \text{K}$,而气体差不多仍保持常温。热电子所具有的能量足以使气体分子的化学键发生断裂,因而等离子体化学反应可以在较低的温度下进行。这就是等离子体技术为什么能被广泛应用于各种薄膜材料的制备、微电子技术、材料的掺杂、材料表面的硬化及其他改性处理等许多领域的原因。

2. 射频等离子体技术

射频场频率为 $10 \sim 20 \text{MHz}$,射频功率在数百瓦,衬底温度在数百摄氏度。以氩气(Ar)或氢气(H_2)稀释甲烷气(CH_4)为气体源,在射频电磁场作用下,使气体离解、激发、电离以及衬底表面反应等复杂的过程,最终在衬底上生长金刚石薄膜。

3. 激光增强等离子体技术

在激光作用下,分解经稀释的 CH_4 气体,产生等离子体,然后淀积生长金刚石薄膜。

4. 微波等离子体技术

这项新技术是利用磁控管产生频率为 2450MHz 的微波电磁场,经波导管导入谐振腔将石英反应室中的 CH_4 气体分解为等离子体,发生等离子体化学反应,在衬底表面生长金刚石薄膜。

制备金刚石薄膜的等离子体技术不限于这些,还有离子束技术、溅射技术和离子镀技术等。下面介绍一种设计思想灵巧的新技术——电子辅助化学气相淀积技术。

5. 电子辅助化学气相淀积技术

实验采用钨为衬底支架,施加正偏压,以便在衬底表面产生电子轰击过程,而电子是从钨丝热阴极的热电子发射形成的。 CH_4 和 H_2 (或Ar)混合气体的分解发生在热阴极,这是一种热分解反应过程;混合气体在衬表面的离解是由于电子轰击作用。混合气体经过这两个过程之后,淀积在衬底上形成金刚石薄膜。

四、广阔的应用前景

1. 抗辐射·耐高压·发蓝光

半导体金刚石具有抗辐射、耐高温、抗干扰等性能,可以用于制作辐射探测器和新一代高速运算微型电路.晶体物质遭受射线辐射后,晶体结构将发生变化,格点上的原子将发生位移,存在一个阈值能量 E_{th} .实验表明,金刚石的能量阈值 E_{th} 是锗和硅的 4~7 倍,是砷化镓的 8 倍.显然,金刚石的抗辐射能力远大于锗、硅和砷化镓等常用的半导体材料.

应用金刚石薄膜已研制成功多种半导体器件.场效应晶体可在 510℃ 高温下正常工作,显示了高温器件的优异特性.金刚石薄膜整流二极管,从室温直到 580℃ 都具有良好的整流性能.具有十分重要意义的金刚石薄膜蓝色发光管也已研制成功,将为全固体化彩色显示作出重大贡献.

2. 国防·天文·天外来客

金刚石的电阻与温度之间有强的依赖关系,在所有物质中具有最高的热传导性能,在液

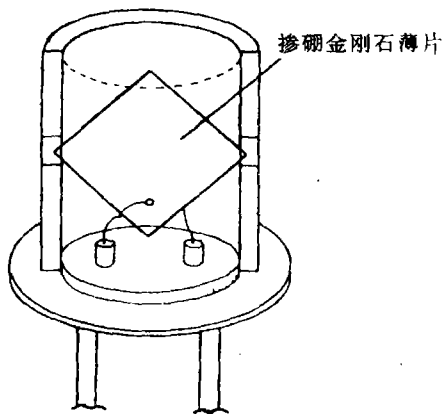


图 2 金刚石温度传感器结构

氮温度下,其热导率可达到铜的 25 倍,所以可制作高灵敏度的温度传感器,探测遥远的热发射体.已经研究成功的金刚石薄膜温度传感器,可以在极宽广的温度范围内运作,从低温零下 196℃ 到高温 700℃ 都能正常工作.这对国防和天文有着极为重要的价值.

3. 宇宙通信·激光武器

利用金刚石具有小的介电常数和高的电子迁移率,可以成为制作高频器件的好材料,有希

望为微波通信系统和高速计算机提供优秀的薄膜器件.而且在紫外光谱区,金刚石有强的电致发光效应,产生紫外激光束,从而将成为宇宙通信系统难得的重要成员.

分析表明,金刚石做为高功率红外激光器的窗口材料是非常理想的,从而将成为激光武器的组成部分.半导体金刚石制作的器件,工作温度可高达 600℃,所以金刚石是很难得的高温半导体材料.

4. 高热导率·信息技术

金刚石是理想的热沉材料,这取决于其具有很高的热导率和允许高达 10^5W/cm^2 的热流密度.特别是在超大规模集成电路和特大规模集成电路,以及未来立体化集成电路中发挥特殊的作用,而大大提高集成电路的性能.由于集成电路的集成度不断提高,目前超大规模集成电路的集成度已达到 10^7 个元器件,散热成为不可忽视的问题,如果不加以解决必然影响集成电路的性能,甚至无法运作.若用金刚石做热沉则可以把大量元器件散发的热量迅速传导出去,因而保证集成电路性能的充分发挥,甚至提高其性能.从而使信息系统的性能得到极大的提高.

5. 增透膜·超硬膜

金刚石又是很好的光学增透膜,根据红外透射实验表明,在 $4\sim 10\mu\text{m}$ 波段,有显著的增透效果,可以使太阳能电池的效率提高 60%.若在照相机中采用金刚石薄膜作为增透膜,则一举两得,既是增透膜,又是保护膜,镜头再也不怕擦拭了.

五、结束语

在低温低压环境下人工合成金刚石薄膜技术的有效应用,金刚石薄膜的人工合成成功,令人鼓舞的金刚石薄膜应用前景的展示,这一切都有力地说明了一个道理:学科研究是技术进步和高技术开拓的不可或缺的基础;而技术上的突破则是科学技术走向产业化,造福于人类的关键.