

Синтез в СВЧ-плазме поликристаллических алмазных слоёв на тонких пластинах кремния большого диаметра

*В. С. Седов, А. К. Мартьянов, А. С. Алтахов, М. Ю. Шевченко, Е. В. Заведеев,
М. Л. Занавескин, В. Г. Ральченко, В. И. Конов*

Рекордная теплопроводность алмаза (до 24 Вт/см К) делает его предпочтительным материалом теплоотводов в электронике. Для практического решения таких задач слои поликристаллического алмаза (ПКА) должны быть синтезированы на подложках диаметром не менее 2 дюймов методом химического осаждения из газовой фазы. Типичными проблемами для таких ПКА пленок являются неоднородность и высокие значения механических напряжений, связанных с различием коэффициентов теплового расширения алмаза и кремния. В данной работе на основе моделирования электронного поля был разработан, изготовлен и затем испытан в СВЧ-реакторе ARDIS-100 держатель пьедестальной геометрии. С использованием такого держателя на подложке кремния толщиной 0,35 мм и диаметром 2 дюйма был синтезирован слой ПКА толщиной 80 мкм. Структура и фазовый состав синтезированного образца изучались методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Прогиб двухдюймовой пластины «Алмаз-на-Si», измеренный с помощью интерферометра белого света, составлял ~50 мкм. Полученные результаты могут быть использованы для изготовления теплоотводящих ПКА слоёв для применения в электронике.

Ключевые слова: алмаз, поликристаллические плёнки, синтез, СВЧ плазма, химическое осаждение из газовой фазы.

Ссылка: Седов В. С., Мартьянов А. К., Алтахов А. С., Шевченко М. Ю., Заведеев Е. В., Занавескин М. Л., Ральченко В. Г., Конов В. И. // Прикладная физика. 2020. № 5. С. 38.

Reference: V. S. Sedov, A. K. Martyanov, A. S. Altakhov, M. Yu. Shevchenko, E. V. Zavedeev, M. L. Zanaveskin, V. G. Ralchenko, and V. I. Konov, Applied Physics, No. 5, 38 (2020).

Введение

Среди всех известных материалов алмаз имеет рекордно высокую теплопроводность до 24 Вт/(см К) при комнатной температуре, достигая максимальных значений до 285 Вт/(см К)

при температурах около 63 К [1], что делает алмаз предпочтительным материалом для различных приложений теплового распределения [2], в том числе в электронике [3]. В последние годы большое внимание в области силовой электроники было направлено на устрой-

Седов Вадим Станиславович¹, с.н.с., к.ф.-м.н.
 Мартьянов Артем Константинович¹, н.с., к.ф.-м.н.
 Алтахов Александр Сергеевич¹, ст. инженер.
 Шевченко Михаил Юрьевич¹, инженер.
 Заведеев Евгений Викторович¹, н.с.
 Занавескин Максим Леонидович², нач. отдела,
 к.ф.-м.н.

Ральченко Виктор Григорьевич¹, зав. лаб., к.ф.-м.н.
 Конов Виталий Иванович¹, зав. отделом
 СПЯ, академик РАН, д.ф.-м.н.

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова

Российской академии наук.
 Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.
 E-mail: sedovvadim@yandex.ru

² Национальный исследовательский центр
 «Курчатовский институт».

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1.

Статья поступила в редакцию 09 сентября 2020 г.

© Седов В. С., Мартьянов А. К., Алтахов А. С.,
 Шевченко М. Ю., Заведеев Е. В., Занавескин М. Л.,
 Ральченко В. Г., Конов В. И., 2020

ства из нитрида галлия (GaN), поскольку его высокие показатели напряжения пробоя и подвижности электронов уже продемонстрировали огромный потенциал для высокочастотной связи и приложений в фотонике, однако его низкая теплопроводность, составляющая всего 2 Вт/(см К) при комнатной температуре, ограничивает использование устройств на основе GaN в высокоэффективных режимах [4]. Таким образом, огромным потенциалом обладает комбинирование устройств на основе GaN с теплоотводящими слоями алмаза, что может быть достигнуто за счет их соединения (бондинга) [5], или прямого роста алмазных слоев на гетероструктурах GaN [6].

Чтобы соответствовать стандартам электронной промышленности, пластины алмаза или алмазные слои на подложках-носителях должны иметь диаметр не менее 2 дюймов (50,8 мм). Однако настолько большие монокристаллы алмаза высокого качества не могут быть выращены никакими доступными методами. Наиболее крупные коммерчески доступные кристаллы алмаза не достигают даже размера в 1 дюйм. И хотя в последнее время был достигнут значительный прогресс в гетероэпитаксиальном синтезе монокристаллов алмаза большой площади, высокая плотность дислокаций таких образцов по-прежнему ограничивает их использование в электронике [7].

Доступными и гораздо более дешевыми альтернативами монокристаллическому материалу являются слои и пластины поликристаллического алмаза (ПКА), состоящие из более мелких алмазных зерен размером 10÷100 мкм с теплопроводностью, достигающей значений 20–22 Вт/(см К) при комнатной температуре [8]. ПКА слои могут быть синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы (англ. chemical vapor deposition, CVD) на кремниевой подложке, которая химически удаляется после роста [9]. Хотя технология CVD используется уже более 30 лет, существующие установки для CVD-синтеза продолжают совершенствоваться, постоянно конструируются новые типы реакторов [10, 11]. При этом, типичными проблемами, на устранение которых направлены усилия научных групп, являются (i) низкая однородность синтезируемого слоя при росте ПКА плёнок на пластинах большого диаметра, а также (ii)

значительный прогиб получаемых пластин Алмаз-на-Si, связанный с напряжениями в синтезированном ПКА слое. Величина прогиба пластин диаметром 2 дюйма при толщине алмазного слоя более 10 % от толщины подложки, как правило, составляет не менее 100 мкм. Так, для возможности осуществления дальнейших технологических операций на стандартизированном оборудовании в электронной промышленности прогиб (Δh) обрабатываемой пластины диаметром 2 дюйма должен составлять не более 50 мкм. Таким образом, разработка метода получения пластин «Алмаз-на-Si» с значениями прогиба является важным этапом на пути внедрения ПКА слоёв в изделия электроники.

В данной работе мы преследовали цель усовершенствовать процесс CVD-синтеза в СВЧ-плазме высококачественных алмазных пленок в реакционных газовых смесях метан-водород. В частности, нашей задачей была оптимизация конструкции держателя подложки с целью получения слоя ПКА толщиной не менее 50 мкм на подложке кремния диаметром 2 дюйма с минимизацией прогиба (радиуса кривизны) полученной пластины.

Моделирование электрического поля в реакторе

Для вычисления оптимальной геометрии держателя были использованы расчеты напряженности электрического поля в объеме камеры реактора ARDIS-100. Предварительные эксперименты с различным типом держателей продемонстрировали явное преимущество по показателю однородности поля при использовании держателей пьедестальной геометрии (рис. 1). Оптимизация геометрии держателя производилась с учётом конкретной геометрии подложек, на которых должен осуществляться CVD-синтез ПКА слоёв: диаметр 2 дюйма, толщина 0,35 мм, материал – кремний. В качестве изменяемых параметров геометрии держателя выступали диаметр и высота пьедестала. Моделирование показало, что оптимальными значениями диаметра пьедестала являются значения, немного большие значения диаметра подложки. Однако гораздо более важным параметром является значение высоты пьедестала. Так, малые значения вы-

соты пьедестала приводят к сильному ослаблению поля у границ подложки. При этом большие значения высоты пьедестала приближают образец к центру плазменного облака с перегретой его центральной частью, что

также увеличивает неоднородность поля над образцом. Рассчитанная напряженность поля для оптимизированной геометрии держателя с диаметром пьедестала 57 мм и высотой 2 мм показана на рис. 1, б.

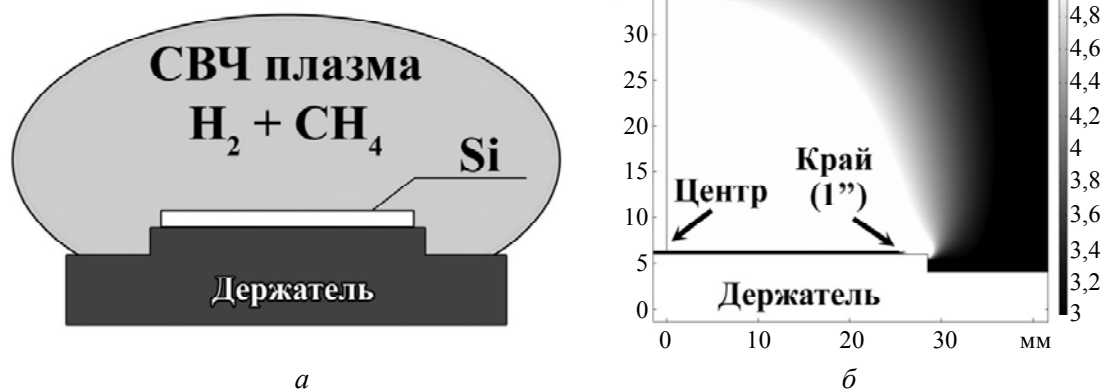


Рис. 1. Схема синтеза ПКА слоёв на 2-дюймовых пластинах кремния в СВЧ-плазме в смесях метан-водород (а) и результаты моделирования напряженности электрического поля в камере реактора ARDIS-100 вблизи подложки с использованием держателя пьедестального типа (б).

Данная оптимизированная геометрия была использована при непосредственном изготовлении держателя для реактора ARDIS-100 из молибдена, который в дальнейшем был использован при CVD-синтезе толстого ПКА слоя на кремниевой подложке.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В качестве подложек для нанесения ПКА слоёв использовались полированные пластины монокристаллического кремния (111) толщиной 0,35 мм и диаметром 2 дюйма. Формирование зародышевого слоя осуществляли путем ультразвуковой обработки подложек в водяных суспензиях порошков детонационных наноалмазов (Daicel, средний размер частиц 5 нм) в течение 10 минут с последующей сушкой в центрифуге SPIN150.

Непосредственный синтез ПКА слоя были осуществлен методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме в реакторе ARDIS-100 в газовых смесях метан-водород при постоянном общем расходе газа $500 \text{ см}^3/\text{мин}$, концентрации метана 4 %, давления в камере 55 Торр, мощности СВЧ 4,5 кВт. Температура подложки измерялась через

верхнее окно двухлучевым пирометром Micron M770 и поддерживалась на уровне $820 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Для контроля *in-situ* толщины и скорости роста ПКА плёнки использовался метод лазерной интерферометрии ($\lambda_{\text{возб}} = 655 \text{ нм}$) [12]. Время осаждения составляло 48 часов. После процесса CVD итоговая толщина ПКА слоя была оценена по увеличению массы образца и составила $80 \pm 10 \text{ мкм}$.

Морфология поверхности синтезированного алмазного слоя исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan MIRA3 (рис. 2, а). Полученные изображения свидетельствуют о высокой однородности синтезированного ПКА слоя с хорошо ограниченными алмазными кристаллитами размером 10–20 мкм. Тем не менее, в непосредственной близости к краю образца, на расстоянии менее 0,2 мм, происходит уменьшение размера алмазных зёрен до значений 5–10 мкм.

Фазовый состав алмазного слоя изучался при комнатной температуре с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на спектрометре LABRAM HR-800, оснащённом твердотельным лазером с диодной накачкой ($\lambda_{\text{возб}} = 473 \text{ нм}$). Спектрометр работал в конфокальном режиме, при этом лазерный луч фокусировался в пятно диамет-

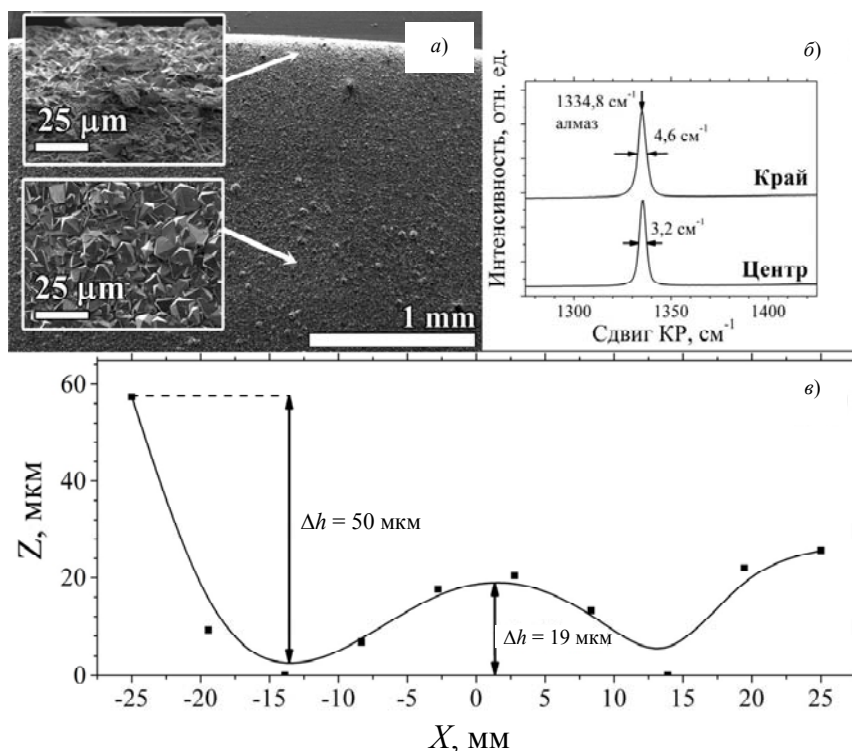


Рис. 2. Изображения РЭМ края синтезированного ПКА слоя толщиной 80 мкм на подложке Si толщиной 350 мкм диаметром 2 дюйма (а); спектры КР алмазного слоя в центральной области и вблизи края образца (б); профиль поверхности образца со стороны алмазного слоя (в). На вставках в (а) – поверхность ПКА слоя в увеличенном масштабе.

ром ≈ 1 мкм на поверхности образца. В спектрах КР алмазного слоя был обнаружен интенсивный пик алмазной фазы с $\nu = 1334,8 \pm \pm 0,4 \text{ см}^{-1}$, который является единственной выраженной особенностью в спектрах плёнки. Полуширина пика составляет $3,2 \text{ см}^{-1}$ в центральной области образца и $4,6 \text{ см}^{-1}$ в непосредственной близости от его края (рис. 2, б). Измеренное положение пика КР алмаза сдвинуто от его естественного положения $1332,5 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о присутствии в алмазном слое сжимающих напряжений. Величина напряжений оценивалась из соотношения $\Delta\nu [\text{см}^{-1}] = -2,05 \times \sigma [\text{ГПа}]$ (см. [13]) и составляла $\sim 1,5 \div 2,2 \text{ ГПа}$. Такие напряжения представляют собой комбинацию (а) тепловых напряжений, возникающих в процессе охлаждения образца от температуры CVD-синтеза ($850 \text{ }^\circ\text{C}$) до комнатной температуры из-за разницы в коэффициентах теплового расширения (КТР) алмаза и кремния; и (б) внутренних напряжений, вызванных сформированными дефектами и поликристаллической природой пленки. В случае CVD-роста ПКА слоев на тонких подложках наличие таких напряжений, как правило, приводит к заметному прогибу пластин «Алмаз-на-Si» [14]. Снижение такого теплового напряжения и связанной с ним кривизны пластины является одной из основных

целей оптимизации процесса синтеза поликристаллических алмазных плёнок и пластин.

Шероховатость и кривизна полученной пластины «Алмаз-на-Si» исследовалась со стороны алмазного слоя («рабочая» сторона образца) с помощью интерферометра белого света NewView 5000 (ZYGO Corp.). Для исходной подложки полированной 2-дюймовой пластины кремния был измерен пренебрежимо малый прогиб $\Delta h = 1,6 \text{ мкм}$. После синтеза на данной подложке ПКА слоя толщиной 80 мкм значение прогиба пластины «Алмаз-на-Si» Δh составило всего $50 \pm 10 \text{ мкм}$. При этом шероховатость поверхности плёнки R_a составляла менее 5 мкм и слабо влияла на измерение кривизны пластины. Отметим, что геометрия полученного образца не может быть аппроксимирована «дугой», что не позволяет оценить его радиус кривизны. В центральной зоне образца (зоне $X = [-22; 22]$ на рис. 2, в значения прогиба снижаются до ещё меньших значений 20–30 мкм.

Таким образом, предложенный подход по CVD-синтезу ПКА слоёв на подложках кремния позволяет получать пластины «Алмаз-на-Si» со значениями прогиба $\sim 50 \text{ мкм}$, что расширяет возможный спектр их применения в электронной промышленности.

Заключение

Для задачи CVD-синтеза низконапряжённых слоёв ПКА на тонких подложках кремния с диаметром 2 дюйма был предложен, рассчитан, изготовлен и испытан держатель пьедестальной геометрии. Оптимизация конструкции держателя была проведена в соответствии с моделированием электрического поля с использованием метода конечных элементов. Держатель оптимизированной конструкции был изготовлен из молибдена и испытан при синтезе толстого (80 мкм) слоя ПКА кремниевой подложке. Изготовленный образец продемонстрировал низкие значения напряженности плёнки менее 2 ГПа, в то время как прогиб полученной пластины «Алмаз-на Si» составил ~ 50 мкм. Полученные результаты могут быть использованы для усовершенствования существующих и проектирования CVD-реакторов нового типа, направленных на выращивание однородных слоёв и пластин ПКА большой площади для электронных приложений.

Работа выполнена при поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации

(соглашение № 05.604.21.0214, уникальный идентификатор RFMEFI60419X0214).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Inyushkin A. V. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 97. № 14. P. 144305.
2. *Yang Q. et al.* // Applied Thermal Engineering. 2019. Vol. 158. P. 113804.
3. *Alcantar-Peña J. J. et al.* // Diamond and Related Materials. 2019. Vol. 91. P. 261.
4. *Amano H. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. IOP Publishing. 2018. Vol. 51. № 16. P. 163001.
5. *Mu F., He R., Suga T.* // Scripta Materialia. 2018. Vol. 150. P. 148.
6. *Zhou Y. et al.* // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics. 2017. Vol. 111. № 4. P. 041901.
7. *Gallheber B.-C. et al.* // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics. 2018. Vol. 123. № 22. P. 225302.
8. *Popovich A. F. et al.* // Plasma Science and Technology. IOP Publishing. 2017. Vol. 19. № 3. P. 035503.
9. *Ralchenko V. G. et al.* // Diamond and Related Materials. 1997. Vol. 6. № 2. P. 417.
10. *Harada Y. et al.* // Diamond and Related Materials. 2019. Vol. 92. P. 41.
11. *Su J. J. et al.* // Diamond and Related Materials. 2014. Vol. 42. P. 28.
12. *Smolin A. A. et al.* // Applied Physics Letters. 1993. Vol. 62. № 26. P. 3449.
13. *Ager J. W.* Residual Stress in Diamond and Amorphous Carbon Films // MRS Online Proceedings Library Archive. Cambridge University Press. 1995. Vol. 383.
14. *Gaydaychuk A., Zenkin S., Linnik S.* // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 357. P. 348.

PACS: 81.05.ug, 82.33.Ya

Microwave plasma-assisted synthesis of polycrystalline diamond layers on thin silicon wafers of large diameter

*V. S. Sedov¹, A. K. Martyanov¹, A. S. Altakhov¹, M. Yu. Shevchenko¹, E. V. Zavedeev¹,
M. L. Zhanaveskin², V. G. Ralchenko¹, V. I. Konov¹*

¹ Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov st., Moscow, 119991, Russia
E-mail: sedovvadim@yandex.ru

² National Research Center “Kurchatov Institute”
78 Vernadsky prosp., Moscow, 119454, Russia

Received September 09, 2020

High thermal conductivity of diamond (up to 24 W/(cm K)) makes it the preferred heat-sink material in electronics. For practical applications in electronics, layers of polycrystalline dia-

mond (PCD) must be synthesized on substrates with a diameter of at least 2 inches using the chemical vapor deposition technique. Typical problems for such PCD films are inhomogeneity and high values of mechanical stresses associated with the difference in thermal expansion coefficients of diamond and silicon. In this work, based on the simulation of the electron field, a substrate holder of pedestal geometry was developed, manufactured and then tested in the ARDIS-100 reactor. Using such a holder, an 80 μm thick PCD layer was synthesized on a 0.35 mm thick silicon substrate with the diameter of 2 inches. The structure and phase composition of the synthesized sample were studied by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The displacement of a two-inch Diamond-on-Si plate, measured with a white light interferometer, was $\sim 50 \mu\text{m}$. The results obtained can be used to fabricate thermal management PCD layers for use in electronics.

Keywords: diamond, polycrystalline films, synthesis, microwave plasma, chemical vapor deposition.

REFERENCES

1. A. V. Inyushkin, et al., Phys. Rev. B **97** (14), 144305 (2018).
2. Q. Yang, et al., Applied Thermal Engineering **158**, 113804 (2019).
3. J. J. Alcantar-Peña, et al., Diamond and Related Materials **91**, 261 (2019).
4. H. Amano, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. IOP Publishing **51** (16), 163001 (2018).
5. F. Mu, R. He, and T. Suga, Scripta Materialia **150**, 148 (2018).
6. Y. Zhou, et al., Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics **111** (4), 041901 (2017).
7. B.-C. Gallheber, et al., Journal of Applied Physics. American Institute of Physics **123** (22), 225302 (2018).
8. A. F. Popovich, et al., Plasma Science and Technology. IOP Publishing **19** (3), 035503 (2017).
9. V. G. Ralchenko, et al., Diamond and Related Materials **6** (2), 417 (1997).
10. Y. Harada, et al., Diamond and Related Materials **92**, 41 (2019).
11. J. J. Su, et al., Diamond and Related Materials **42**, 28 (2014).
12. A. A. Smolin, et al., Applied Physics Letters **62** (26), 3449 (1993).
13. J. W. Ager, *MRS Online Proceedings Library Archive, Vol. 383* (MRS Online Proceedings Library Archive. Cambridge University Press, 1995).
14. A. Gaydaychuk, S. Zenkin, and S. Linnik, Surface and Coatings Technology **357**, 348 (2019).