

Для цитирования:

Тетерук Д.В., Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Корнилов Н.В., Лупарев Н.В., Кириченко А.Н. Подавление синтеза алмаза на торцевой поверхности подложки в процессе газофазного осаждения. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 64–68.

For citation:

Teteruk D.V., Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Kornilov N.V., Luparev N.V., Kirichenko A.N. Suppression of CVD diamond growth on side face of substrate in process of gas-phase precipitation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 64–68.

УДК 548.55

Д.В. Тетерук, В.С. Бормашов, С.А. Тарелкин, Н.В. Корнилов, Н.В. Лупарев, А.Н. Кириченко

Дмитрий Владимирович Тетерук (✉), Николай Владимирович Корнилов

Лаборатория газофазного осаждения алмаза, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: teterukd@gmail.com (✉), nvkor@bk.ru

Виталий Сергеевич Бормашов, Сергей Александрович Тарелкин, Николай Викторович Лупарев

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: bormashov@bk.ru, sergey.tarelkin@gmail.com, luparev@gmail.com

Алексей Николаевич Кириченко

Лаборатория спектральных исследований, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация, 142190

E-mail: akir73@mail.ru

**ПОДАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА АЛМАЗА НА ТОРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ
В ПРОЦЕССЕ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

В процессе газофазного осаждения алмаз растет на всех поверхностях подложки, в том числе и на торцевых. Однако, осаждение алмаза на торцевых поверхностях может быть нежелательным для некоторых процессов и технологий. Нами предложен и реализован метод подавления роста алмаза на торцевых поверхностях с помощью кремниевых колодцев. Определены оптимальные геометрические размеры колодцев. Проведены исследования структурного качества получаемых алмазных пленок.

Ключевые слова: алмаз, газофазное осаждение алмаза, подавление роста алмаза

D.V. Teteruk, V.S. Bormashov, S.A. Tarelkin, N.V. Kornilov, N.V. Luparev, A.N. Kirichenko

Dmitry V. Teteruk (✉), Nikolay V. Kornilov

Laboratory of CVD Diamond Growth, Federal State Budgetary Institution "Technological institute for superhard and novel carbon materials", Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Moscow, Russia

E-mail: teterukd@gmail.com (✉), nvkor@bk.ru

Vitaly S. Bormashov, Sergey A. Tarelkin, Nikolay V. Luparev

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Federal State Budgetary Institution "Technological institute for superhard and novel carbon materials", Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Moscow, Russia

E-mail: bormashov@bk.ru, sergey.tarelkin@gmail.com, luparev@gmail.com

Alexey N. Kirichenko

Laboratory of Spectral Research, Federal State Budgetary Institution "Technological institute for superhard and novel carbon materials", Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Moscow, Russia

E-mail: akir73@mail.ru

SUPPRESSION OF CVD DIAMOND GROWTH ON SIDE FACE OF SUBSTRATE IN PROCESS OF GAS-PHASE PRECIPITATION

CVD diamond grows on the all surfaces of the substrate, including the side faces. However, the diamond layer on side faces may be undesirable. We proposed and developed the method to suppress the CVD diamond growth on the side faces using silicon wells. The optimal geometric dimensions of the wells were determined. The studies of the structural quality of the CVD diamond films were carried out.

Key words: diamond, CVD diamond, diamond growth suppression

Алмаз, выращенный методом газофазного осаждения (CVD алмаз), представляет большой интерес в современной технике, так как имеет уникальные свойства, недостижимые иными методами синтеза алмаза. Использование данного метода осаждения алмаза позволяет получать уникальные материалы, как например монокристалл алмаза, состоящий из нескольких слоев алмаза с различным примесным составом (концентрацией и типом примеси). Сочетая различные свойства, можно получать диодные и транзисторные структуры на основе алмаза [1, 5]. Основное применение такие многослойные структуры на данный момент получили в электронике. Однако, существенной трудностью в процессе осаждения алмаза из газовой фазы является тот факт, что наращиваемый слой осаждается на всех доступных поверхностях, то есть не только на верхней поверхности алмаза, но и на торцах (рис. 1).

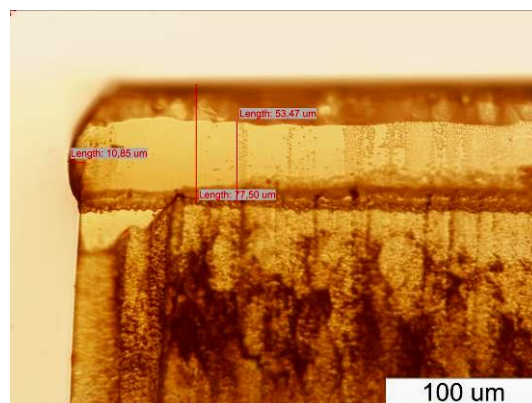


Рис. 1. Подложка с CVD алмазом и паразитным слоем на торцах

Fig. 1. The substrate with the CVD diamond layer and the undesirable layer on the face

Данный эффект существенно усложняет работу с пленками. В настоящий момент стоит задача обработки технологии отщепления CVD слоя алма-

за (рис. 2) с тонким слоем подложки, что достигается путем предварительного облучения ускоренными ионами легких элементов для создания под поверхностью заглубленного нарушенного sp^2 -слоя [2, 3]. В случае образования CVD алмаза на торцах подложки, графитизированный слой оказывается изолирован внутри алмаза, и начать процесс отщепления путем жидкостного электрохимического травления [4] невозможно, так как для этого графитизированный слой должен выходить на торец образца для обеспечения электрического транспорта.

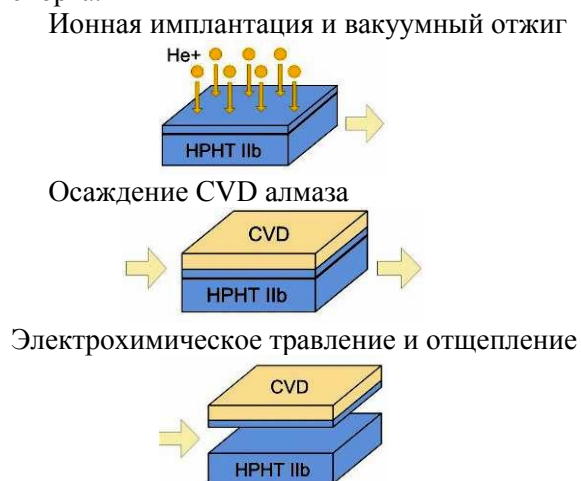


Рис. 2. Схема процесса отщепления алмазного CVD слоя
Fig. 2. The diamond CVD layer cleavage process

Основной причиной возникновения паразитного слоя на торцах образца является то, что периметр образца имеет острую грань, которая становится концентратором электромагнитного поля. Из-за чего плазма как будто «садится» по периметру образца. И плотность плазмы на этих поверхностях становится выше, чем на остальной поверхности. По этой причине на ребрах и торцах образца идет более интенсивное осаждение алмаза, чем в середине подложки.

Самым простым способом решения данной проблемы является обрезка (профилирование) образцов после их осаждения. Однако, очевидно, что при таком методе теряется полезная площадь образца. А использовать такой образец многократно становится невозможно, так как после 2-3 процессов профилирования его площадь уменьшится примерно в 2 раза.

В качестве решения данной проблемы был предложен метод осаждения алмаза из газовой фазы в специальном колодце (рис. 3).

В случае использования колодца, плазма «садится» на грани колодца. Вследствие чего кон-

центраторами поля становятся именно ребра колодца. Таким образом, ребра образца остаются изолированными от сильного поля, в результате на них не растет паразитный слой алмаза, а наоборот, образуется явная граница между подложкой и выросшим CVD слоем, заметная в оптический микроскоп (рис. 4).

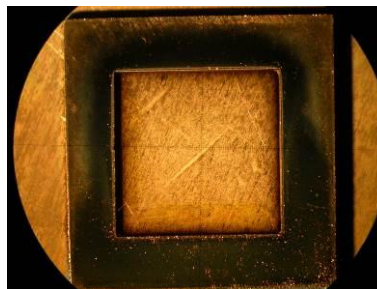


Рис. 3. Подложка с CVD алмазом в колодце
Fig. 3. The substrate with the CVD diamond layer in the well

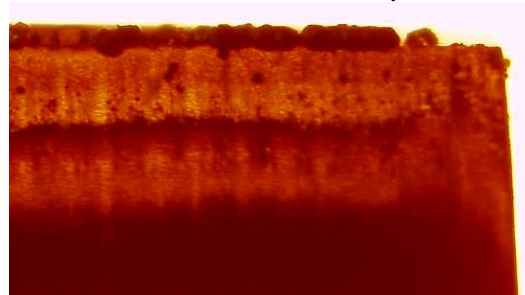


Рис. 4. Подложка с CVD слоем, выращенным с применением колодца
Fig. 4. The substrate with the CVD diamond layer grown with the well application

С целью выявления оптимальных размеров колодца был проведен ряд экспериментов. Наружный размер колодца не имеет никакого влияния на протекающий процесс. Оставшимися параметрами являются:

- величина зазора между колодцем и образцом,
- разница толщин колодца и образца.

Было выявлено, что при величине зазора между колодцем и образцом более 30 мкм, в процессе CVD роста образец смещается к одному из углов колодца, вследствие чего с противоположной стороны зазор становится слишком большой. В результате с этой стороны вырастает паразитный слой (рис. 1). При этом для достижения наилучшего результата толщина колодца должна превышать толщину образца приблизительно на 200 мкм. При разнице более 200 мкм образцы в процессе CVD роста сложнее нагреть до требуемой температуры, а при разнице менее 200 мкм теряется смысл использования колодца, так как плазма начинает доставать до краев образца.

Наиболее подходящим материалом для изготовления описанных колодцев является молибден. Из него, как правило, выполнены детали подложкодержателя CVD реакторов. Однако толщины подложек традиционно составляют 300-500 мкм. Следовательно, молибден должен иметь толщину 500-700 мкм, а при такой толщине он поставляется в виде прокатанной фольги, скрученной в рулоны. А значит, получить из такого материала плоский колодец, особенно с габаритными размерами не превышающими 8-10 мм, слишком сложно. В случае же неплоской поверхности колодца, последний будет иметь плохой контакт с подложкодержателем, и, как следствие, перегреваться. Из этих соображений в качестве материала колодцев был выбран кремний. Он имеет идеально плоскую поверхность, легко обрабатывается лазером, а также не растрескивается при нагревах до высоких температур.

Применение данной методики позволяет избавиться от нежелательного слоя алмаза на торцах образца, что позволяет значительно упростить процесс создания тонкопленочных алмазных структур, а также позволяет провести работы по созданию монокристаллических CVD слоев большой площади [6, 7].

После успешных экспериментов по осаждению CVD алмаза в колодце и его последующему отщеплению, было решено проверить влияние кремния на структуру осаждаемого алмаза. Кремний находится в контакте с плазмой, которая вызывает его травление, из чего было сделано предположение, что из-за близости кремниевого колодца с образцом атомы кремния, образованные в результате травления, могут встраиваться в структуру растущего алмазного слоя.

Для исследования качества выращенных пленок были проведены оптические исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и спектров люминесценции. Исследования были проведены с помощью автоматизированной системы для исследования с конфокальным Рамановским микроскопом Renishaw inVia. Для обеспечения локальности и отделения влияния подложки исследования были проведены на полированном торце образца. Длина волны возбуждающего лазера 532 нм, латеральный размер области анализа 1 мкм.

Положение (1332 см^{-1}) и ширина на высоте (3 см^{-1}) основной алмазной линии в КРС спектре свидетельствует о высоком структурном качестве и отсутствии сильных напряжений в объеме выращенных пленок. В спектре люминесцен-

ции ярко выражен пик 738 нм. (рис. 5). Данный пик характерен для центра кремний-вакансия (SiV) [8] и свидетельствует о существенном захвате материала колодца в процессе роста алмазной пленки.

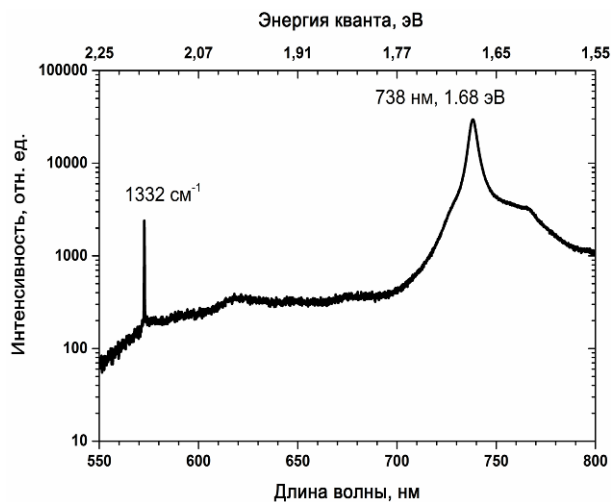


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния света образца
Fig. 5. The Raman spectrum of the sample

Были проведены исследования зависимости интенсивности люминесценции центра от глубины под поверхностью пленки (рис. 6). Исследования показывают, что максимальная интенсивность линии наблюдается на глубине 29 мкм, соответствующей области начала роста пленки (т.е. на интерфейсе подложка – пленка). Нулевая интенсивность на больших глубинах подтверждает отсутствие кремния в алмазной подложке. Интенсивность линии 738 нм в объеме CVD пленки (0-20 мкм под поверхностью) постоянна и в 10 раз ниже, чем в области начала роста. Предположительно, травление кремниевого колодца происходит только на начальном этапе роста пленки и приводит к высокой концентрации захватываемого кремния. Затем большая часть поверхности колодца покрывается поликристаллической алмазной пленкой, препятствующей распылению кремния. Вероятно, травление кремниевого колодца остается возможным на гранях колодца. Таким образом, концентрация кремния в объеме растущей пленки значительно снижается.

С целью исключения возможности встраивания атомов кремния в структуру растущего алмаза было предложено использовать кремниевые колодцы многократно. При повторном использовании колодца исключена возможность травления кремния, так как колодец после предшествующего CVD процесса покрыт слоем поликристаллического алмаза.

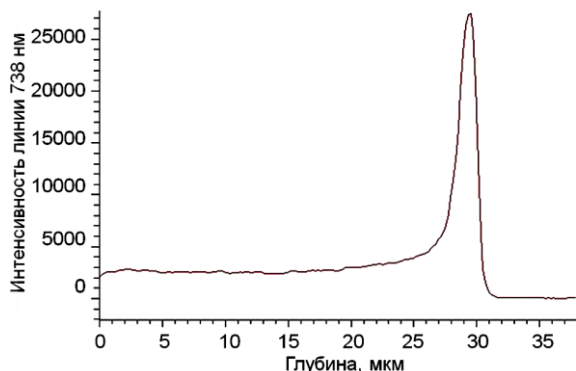


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции линии SiV (738 нм) от глубины под поверхностью пленки
Fig. 6. The dependence of luminescence intensity of SiV line (738 nm) on the depth under the film surface

В результате проведенной работы удалось отработать технологию роста алмазного CVD слоя, при которой не происходит осаждение алмаза на торцах подложки. Данная технология разрабатывалась в рамках усовершенствования процесса отщепления выросшего алмазного CVD слоя. Применение колодцев позволяет исключить такие дополнительные операции как профилирование образца, которые к тому же приводили к уменьшению площади дорогостоящей алмазной подложки и невозможности ее использования более 3 раз.

Работа выполнена в рамках соглашения №14.580.21.0003 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58015X0003) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Blank V.D., Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Kuznetsov M.S., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Terentiev S.A., Volkov A.P.** Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes. *Diamond and Related Materials*. 2015. 57. P. 32–36. DOI: 10.1016/j.diamond.2015.01.005.
2. **Gippius A.A., Khmel'nitskiy R.A., Dravin V.A., Khomich A.V.** Diamond–graphite transformation induced by light ions implantation. *Diamond and Related Materials*. 2003. N 3-7 (12). P. 538–541. DOI: 10.1016/S0925-9635(02)00291-1.
3. **Khomich A.V., Khmel'nitskiy R.A., Dravin V.A., Gippius A.A., Zavedeev E.V., Vlasov I.I.** Radiation damage in diamonds subjected to helium implantation. *Physics of the Solid State*. 2007. N 9 (49). P. 1661–1665. DOI: 10.1134/S1063783407090107.
4. **Marchywka M., Pehrsson P.E., Vestyck D.J. Jr., Moses D.** Low energy ion implantation and electrochemical separation of diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1993. N 25 (63). P. 3521. DOI: 10.1063/1.110089.
5. **Tarelkin S.A., Bormashov V.S., Buga S.G., Volkov A.P., Teteruk D.V., Kornilov N.V., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Golovanov A.V., Blank V.D.** Power diamond vertical Schottky barrier diode with 10 A forward current. *Physica status solidi (a)*. 2015. N 11 (212). P. 2621. DOI: 10.1002/pssa.201532213.
6. **Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Umezawa H., Shikata S., Fujimori N.** Fabrication of 1 Inch Mosaic Crystal Diamond Wafers. *Appl. Phys. Exp.* 2010. N 5 (3). P. 051301. DOI: 10.1143/APEX.3.051301.
7. **Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Tsubouchi N., Shikata S.-I.** Uniform growth and repeatable fabrication of inch-sized wafers of a single-crystal diamond. *Diamond and Related Materials*. 2013. 33. P. 27–31. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.12.012.
8. **Feng T., Schwartz B.D.** Characteristics and origin of the 1.681 eV luminescence center in chemical-vapor-deposited diamond films. *AIP J. Appl. Phys.* 1993. 73. P. 1415–1425. DOI: 10.1063/1.353239.

Поступила в редакцию 21.06.2016

Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016

Accepted 01.08.2016