

УДК 539.216:621.921.34

**В. С. Седов, В. Г. Ральченко, А. А. Хомич, А. И. Сизов,
Т. М. Звукова, В. И. Конов** (г. Москва)

**Стимулирование зарождения алмаза
на подложках кремния со слоем
полимерного прекурсора при осаждении
алмазных пленок в СВЧ-плазме**

Показано, что слои определенного типа полимеров, нанесенные на подложку из кремния, образуют при термической деструкции (наряду с sp^2 -координированным углеродом) наночастицы алмаза, которые служат центрами зарождения кристаллитов при последующем осаждении алмаза из газовой фазы. С использованием предкерамических полимеров поли(нафтилгидрокарбина) и поли(гидрокарбина) в смеси метан–водород в СВЧ-плазме синтезированы микрористаллические алмазные пленки.

***Ключевые слова:** синтез алмаза, алмазные пленки, поли(нафтилгидрокарбин), поли(гидрокарбин), СВЧ-плазма.*

ВВЕДЕНИЕ

Методом синтеза алмаза из газовой фазы (CVD-процесс) возможно выращивание алмазных пленок и пластин толщиной от долей микрометра до нескольких миллиметров и размером зерна от 5–10 нм до нескольких сотен микрометров [1, 2] на подложках из различных материалов. Для стимуляции роста алмаза на поверхности подложки размещают алмазные частицы-зародыши (обычно используют ультрадисперсный алмаз детонационного синтеза (УДА), приготавливая его в суспензии [3]).

Альтернативой может быть нанесение в качестве промежуточного слоя затравочной пленки углеродного (например, полимерного) материала с импрегнированными частицами УДА. В простейшем варианте на подложку наносится пленка наполненная частицами УДА фоторезиста, которая в процессе осаждения алмаза в разряде в смеси метан–водород подвергается деструкции и травлению, а освободившиеся наночастицы УДА служат центрами кристаллизации алмаза [4]. Такой подход совместим с принятыми технологиями в микроэлектронике.

Интересным вариантом, но недостаточно изученным, является применение полимеров, трансформирующихся при нагревании в сложный по составу углеродный материал, содержащий в том числе и наноалмазные частицы, которые затем могут быть эффективными центрами зародышеобразования.

Исторически первые результаты по синтезу алмазоподобного углерода при термообработке предкерамических полимеров были получены с использованием поли(фенилкарбина) (ПФК). Так, в [5] сообщали о наблюдении алмазной фазы при термоллизе ПФК, содержащего углерод преимущественно sp^3 -гибридизации. Позднее с использованием ПФК были выращены сплошные нанокристаллические пленки (при этом полимер использовали только как дополнение к засевным наночастицам УДА и дополнительной обработке его не подвергали) [6].

© В. С. СЕДОВ, В. Г. РАЛЬЧЕНКО, А. А. ХОМИЧ, А. И. СИЗОВ, Т. М. ЗВУКОВА, В. И. КОНОВ, 2012

Более перспективным в качестве прекурсора алмаза считается другой полимер – поли(гидрокарбин) (ПГК) [7]. Было показано, что отжиг ПГК в водороде приводит к образованию алмазных зародышей. Также с использованием прекурсора ПГК проведены первые опыты по синтезу CVD-алмаза методом горячей нити [8, 9]. Отметим, что, несмотря на последние достижения [10, 11], процесс получения ПГК остается трудноосуществимым и дорогостоящим. К тому же, способность полимера образовывать алмазные зародыши сложным образом зависит от случайных отклонений и сторонних факторов в процессе синтеза полимера, что приводит к определенной нестабильности получаемых результатов.

Недавно [12] в качестве нового полимерного прекурсора для роста алмазных пленок был использован другой полимер – поли(нафтилгидрокарбин), на котором синтезировали как отдельные кристаллиты CVD-алмаза в СВЧ-плазме, так и сплошные пленки в плазме разряда постоянного тока. Особый интерес полимерные прекурсоры представляют при осаждении алмаза на подложках сложной формы и в пористых материалах для получения алмазных композитов и реплик [13], так как глубина пропитки пористого объема полимером неограниченна.

В данной работе исследовали эффективность полимерных прекурсоров поли(гидрокарбин) (ПГК) и поли(нафтилгидрокарбин) (ПНГК) для роста алмаза в СВЧ-плазме. Оба полимера имеют трехмерный сетчатый углеродный каркас, в котором атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации. Особенностью ПНГК является наличие в его каркасе ароматических (нафтильных) фрагментов (рис. 1). В структуре этого полимера одна молекула $C_{10}H_8$ приходится на 29 звеньев углерод-водородной алифатической сетки. Наличие алифатического углеродного каркаса придает полимерам свойство легко разлагаться с образованием алмазных кластеров.

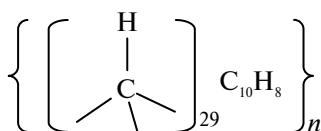


Рис. 1. Структура ПНГК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ПГК и ПНГК синтезировали аналогично методикам, описанным в [10] и [12] соответственно. Слой полимера наносили на очищенную от оксида во фторной кислоте поверхность полированной пластины кремния в виде раствора смеси тетрагидрофурана и диглима. На поверхности полимерной пленки толщиной до 8 мкм отмечено образование ячеистого рельефа с размером ячеек ~ 10 мкм (рис. 2). После сушки образцы нагревали до 700 °С в течение двух часов в атмосфере аргона для разложения полимера с образованием алмазных зародышей, а затем синтезировали алмаз из газовой фазы (рис. 3).

Рост алмазной пленки проводили методом осаждения в плазме СВЧ-разряда (2,45 ГГц) на установке УПСА-100 [14, 15] (рис. 4). CVD-процесс основан на разложении в плазме смеси носителя углерода (метана) с водородом и последующем осаждении алмаза в результате химической реакции на нагретой подложке. Важную роль играет атомарный водород, избирательно травящий графитовую фазу (рис. 5). Рост алмаза не является эпитаксиаль-

ным, зарождение кристаллов происходит на заранее привнесенных на подложку центрах нуклеации, например частицах УДА.

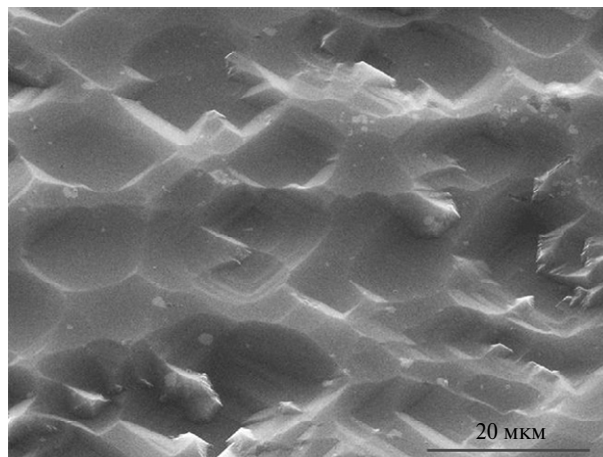


Рис. 2. Полимер ПНГК, нанесенный на подложку кремния (РЭМ-изображение до отжига).



Рис. 3. Схема подготовки к синтезу пленки CVD-алмаза.



Рис. 4. СВЧ-реактор УРСА-100.

Процесс роста CVD-алмаза проводили при следующих параметрах: общий расход газа – 500 станд. см³/мин, давление в камере – 87 торр. Концентрация метана в момент поджига плазмы составляла 15 % и постепенно (за время порядка 2 мин) ее довели до 4 % при одновременном повышении мощности СВЧ-излучения до 2,35 кВт и температуры подложки до 850 °С. Такой прием позволил сохранить зародышевые частицы от выгорания в плазме и значительно увеличил итоговую плотность нуклеации (число зародышей на единицу площади) до $\sim 10^8$ см⁻². Время осаждения алмаза составляло от 30 мин до 2 ч, скорость осаждения – 50–60 нм/мин.

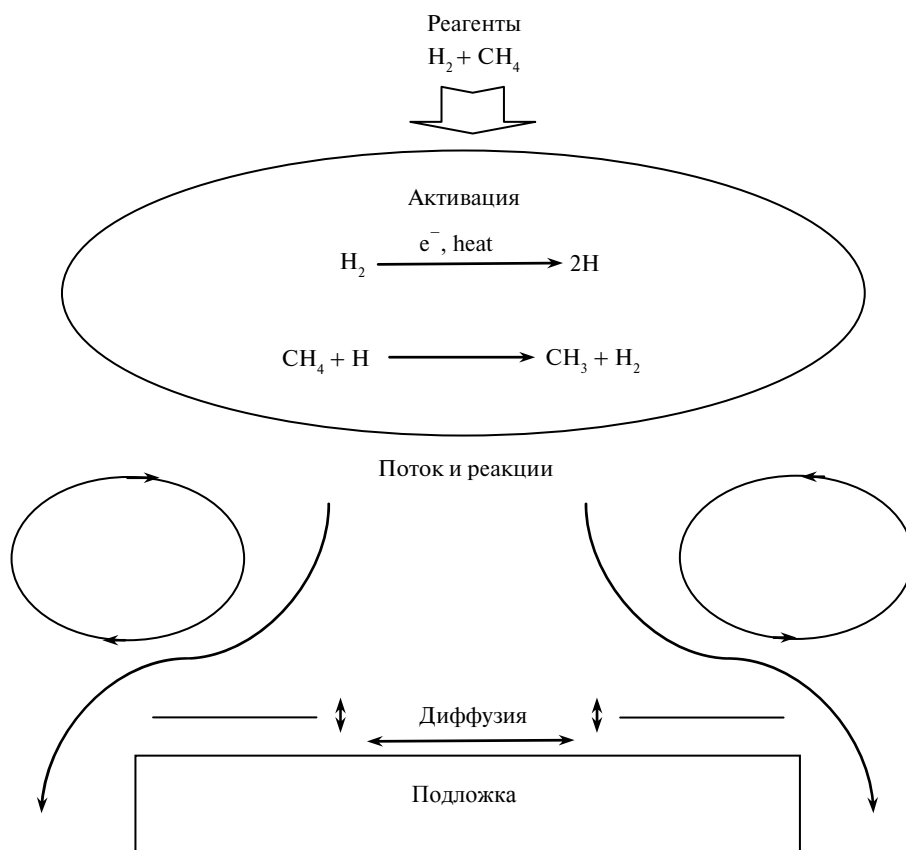


Рис. 5. Схема CVD-процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В зависимости от условий зажигания плазмы на полимере ПНГК получали как островковые микрокристаллические алмазные пленки, так и сплошные (рис. 6, а) с размером ограниченных кристаллитов до 2 мкм. Для сравнения в тех же условиях были получены и сплошные алмазные пленки на подложках кремния, “засеянных” частицами УДА методом ультразвуковой обработки в суспензии с изопропиловым спиртом (рис. 6, б). Из сходства структуры и размеров зерна в этих пленках сделан вывод о том, что величины плотности нуклеации сравнимы в случае прекурсоров ПНГК и УДА и составляют не менее 10^8 см⁻². Попытки осаждения алмаза на некоторые другие полимеры, в частности на слой парафина, были безуспешными.

Для ПГК были получены лишь островковые алмазные пленки, что может свидетельствовать о меньшем количестве частиц алмаза при термоллизе этого полимера по сравнению с ПНГК.

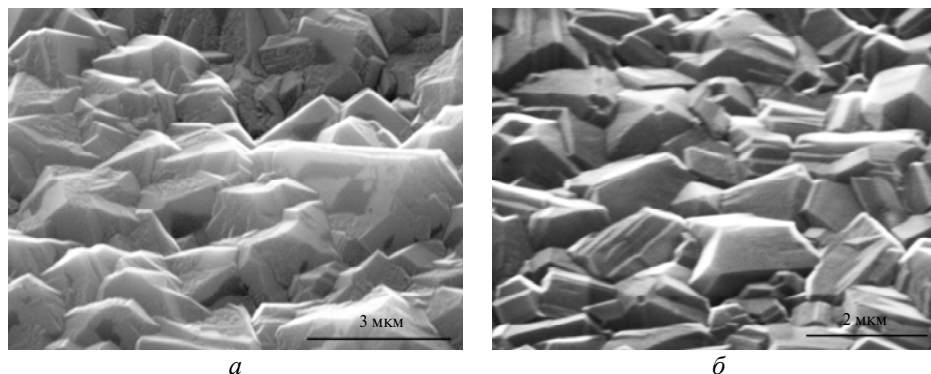


Рис. 6. РЭМ-изображения алмазных пленок, выращенных на подложке кремния с использованием полимерного прекурсора ПНГК (а) и традиционного прекурсора в виде УДА (б).

Особый интерес представляет начальная стадия осаждения алмаза из плазмы (первые несколько минут процесса), когда неалмазная компонента продуктов деструкции полимера травится в атомарном водороде, а зародыши (алмазные кластеры, наночастицы, их агрегаты) увеличиваются в размерах. Для полимера ПНГК проводили серию экспериментов по осаждению алмаза в неизменных условиях, варьируя лишь время роста от 1 до 20 мин. Изучение осадков методом растрово-электронной микроскопии (РЭМ) показало, что уже через 1–3 мин на поверхности образуются изолированные ограниченные кристаллиты алмаза размером 200–400 нм. При скорости роста 50 нм/мин это означает, что размер алмазных частиц в термообработанном полимере может достигать 200–250 нм. При этом на поверхности подложки, помимо отдельных алмазных частиц, наблюдали графитовые нановолокна диаметром около 15 нм. Поскольку после отжига полимера, но до его экспозиции в плазме, нановолокон обнаружено не было, можно предположить, что их формирование происходит в ходе дальнейшей деструкции остатков полимера в СВЧ-плазме.

Анализ фазового состава образцов проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на установке LabRAM HR (“Horiba”, Франция) с длиной волны возбуждающего излучения 488 нм и диаметром пятна Ar^{+} -лазера на образце около 1 мкм. В спектральном интервале $1150\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ в спектре КР полимера ПНГК, прошедшего температурную обработку в аргоне, обнаружены два максимума: 1344 см^{-1} (*D*-пик) и 1602 см^{-1} (*G*-пик), характеризующие углеродные связи с sp^2 -гибридизацией (нанокристаллический графит) (рис. 7). В спектре пленки, полученной в CVD-процессе, появляется узкий пик на частоте 1333 см^{-1} , обусловленный алмазной кристаллической структурой. Имеются также примеси аморфного углерода и транс-полиацетилена (*D*- и *G*-пики и широкая полоса вблизи 1530 см^{-1} соответственно).

Изображения поверхности и спектр КР для алмазной пленки, выращенной из полимера ПГК, приведены на рис. 8. Кристаллиты размером около 2 мкм имеют в основном ориентацию (100). Спектр КР, помимо узкой линии от алмазной структуры на частоте 1333 см^{-1} , имеет широкие полосы на частотах 1340 и 1500 см^{-1} , связанные с примесью аморфного (графитоподобного) уг-

лерода. Ввиду прозрачности алмазной пленки для лазерного излучения сигнал от неалмазной фазы может быть обусловлен остатками sp^2 -углерода на границе пленка–подложка.

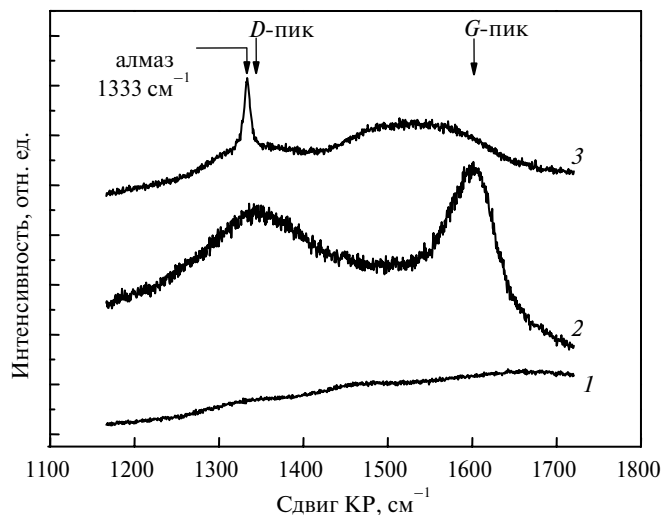


Рис. 7. Спектр КР полимерной пленки ПНГК до (1) и после (2) отжига, а также выращенной на ней алмазной пленки (3).

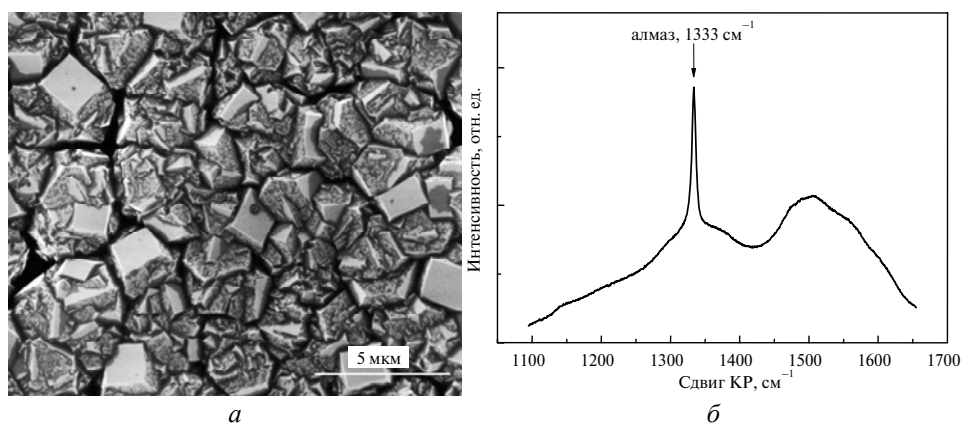


Рис. 8. Структура (а) и спектр КР (б) алмазной пленки, осажденной на полимерном прекурсоре ПГК.

Известно, что при нагреве на воздухе при температуре ниже 600 °С алмаз остается инертным, в то время как графитоподобный материал уже подвержен травлению, что позволяет проводить избирательное удаление графитовой компоненты. С этой целью после отжига ПНГК в аргоне проводили его дополнительный отжиг (травление) на воздухе при различных (350–750 °С) температурах. С ростом температуры окисления убывает интенсивность линий D и G в спектрах КР от отжигаемого полимера (рис. 9), что указывает на удаление графитовой компоненты. После отжига при 500 °С D - и G -пики в спектре вовсе исчезают. Линию 1332 см⁻¹ от алмазных зародышей наблюдать не удается даже в этом случае, по-видимому, ввиду малости их доли в продуктах деструкции.

Осаждение CVD-алмаза на окисленных образцах показало, что мягкий (до ~ 450 °С) отжиг слегка повышал плотность нуклеации алмазной пленки, а при более высоких температурах отжига происходило постепенное уменьшение плотности нуклеации алмаза. На рис. 10 показан пример островковой алмазной пленки с хорошо ограниченными кристаллитами, синтезированной на слое ПНГК, окисленном при 500 °С. Тем не менее, даже после отжига при 750 °С полимер сохранял способность образовывать после CVD-синтеза отдельные алмазные частицы с плотностью нуклеации $10^6\text{--}10^7$ см $^{-2}$. Заметим, что для порошка УДА критичной является температура 430 °С, при которой происходит полное выгорание алмазной фазы.

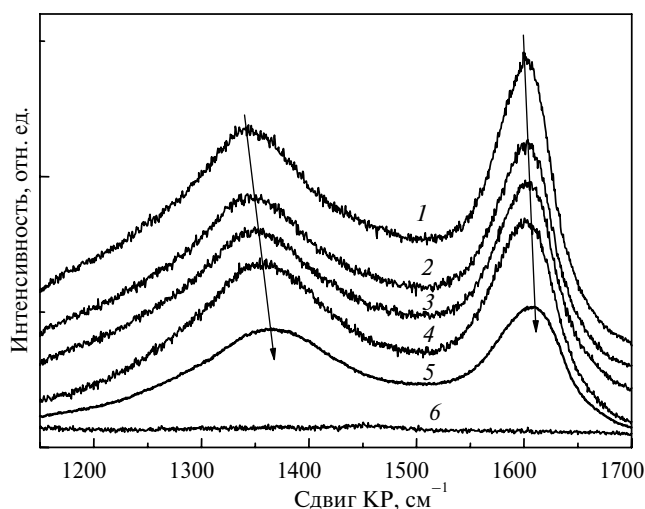


Рис. 9. Спектр КР полимерной пленки после отжига в аргоне при температуре 700 °С (1) и дополнительного отжига на воздухе при 350 (2), 375 (3), 450 (4), 475 (5), 500 (6) °С.

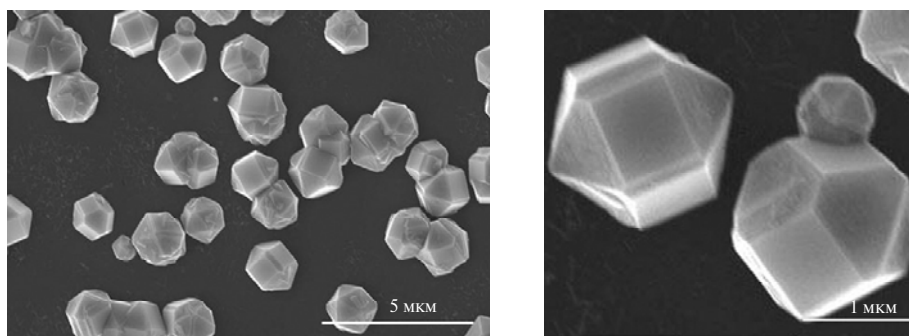


Рис. 10. Алмазные кристаллиты, выращенные в плазме на полимере ПНГК после отжига на воздухе при 500 °С.

ВЫВОДЫ

Отожженный полимер был единственным прекурсором алмаза на подложке, следовательно именно в процессе температурной обработки образуются алмазные наночастицы, служащие центрами нуклеации для последующего роста алмаза из газовой фазы. Отсутствие алмазного пика в спектре КР полимера, подвергнутого нагреву в инертном газе (аргоне), по-видимому,

связано с малым размером алмазных частиц и относительно большим количеством графитоподобной фазы в отожженном материале.

Наращивание CVD-алмаза на углеродных материалах (композитах) со сложным фазовым составом, в которых возможно наличие алмаза микро- и наноразмеров, может служить одним из способов обнаружения и выделения частиц-зародышей для эпитаксиального роста алмаза из газовой фазы.

Таким образом, полимерные прекурсоры могут быть использованы для создания центров нуклеации для последующего наращивания алмаза из газовой фазы. Особенно эффективным может быть применение таких предкерамических полимеров при введении их в нанопористые материалы (опалы, цеолиты и др.) с последующей деструкцией для формирования алмазных частиц в объеме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 10-03-00943-а и 09-03-00605-а.

Показано, що шари певного типу полімерів, які нанесені на підкладку з кремнію, утворюють при термічній деструкції (разом з sp^2 -координованим вуглецем) наночастинки алмазу, котрі служать центрами зародження кристалітів при наступному осадженні алмазу з газової фази. З використанням передкерамічних полімерів полі(нафтилгідрокарбіну) і полі(гідрокарбіну) в сумішах метан-водень в НВЧ-плазмі синтезовані мікрористалічні алмазні плівки.

Ключові слова: синтез алмазу, алмазні плівки, полі(нафтилгідрокарбін), полі(гідрокарбін), НВЧ-плазма.

It has been shown that layers of a certain type polymers applied to silicon substrates at the thermal destruction form (in parallel with sp^2 coordinated carbon) diamond nanoparticles, which act as nucleation centers of crystallites in the subsequent chemical vapor deposition of diamond. Microcrystalline diamond films have been synthesized from methane-hydrogen mixtures by microwave plasma using poly(naphthylhydrocarbin) and poly(hydrocarbin) preceramic polymers.

Keywords: diamond synthesis, diamond films, poly(naphthylhydrocarbin), poly(hydrocarbin), SHF plasma.

1. Ralchenko V., Pimenov S., Konov V. et al. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: thermal and optical properties // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – **16**. – P. 2067–2073.
2. Ральченко В. Г., Конов В. И. CVD-алмазы: применение в электронике // *Электроника: Наука, технологии, бизнес.* – 2007. – № 4. – С. 58–67.
3. Shenderova O., Hens S., McGuire G. Seeding slurries based on detonation nanodiamond in DMSC // *Diamond Relat. Mater.* – 2010. – **19**. – P. 260–267.
4. Ralchenko V. G., Smolin A. A., Korotoushenko K. G. et al. A technique for controllable seeding of ultrafine diamond particles for growth and selective-area deposition of diamond films // *Proc. 2nd Int. Conf. on Applications of Diamond Films and Related Materials* / Ed. by M. Yoshikawa et al. – Tokyo: MIU, 1993. – P. 475–480.
5. Bianconi P. A., Joray S. J., Aldrich B. L. et al. Diamond and diamond-like carbon from a preceramic polymer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – **126**. – P. 3191–3202.
6. Kromka A., Potocky S., Rezek B. et al. Role of polymers in CVD growth of nanocrystalline diamond films on foreign substrates // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2006. – **246**, N 11–12. – P. 2654–2657.
7. Wang X., Chen J. Zheng Z., Sun Z., Yan F. Synthesis of diamond from polymer seeded with nanometer-sized diamond particles // *J. Crystal Growth.* – 1997. – **181**. – P. 308–313.
8. Sun Z., Shi X., Wang X. et al. Morphological features of diamond films depending on substrate temperatures via a low pressure polymer precursor process in a hot filament reactor // *Diamond Relat. Mater.* – 1998. – **7**. – P. 939–943.
9. Jingsheng C., Xuejun W., Zhihao Z., Fengyuan Y. Nucleation and growth of diamond on silicon substrate coated with polymer // *Thin Solid Films.* – 1999. – **346**. – P. 120–124.

10. Nur Y., Pitcher M., Seyyidoglu S., Toppare L. Facile synthesis of poly(hydridocarbyne): a precursor to diamond and diamond-like ceramics // *J. Macromolecular Sci. A.* – 2008. – **45**, N 5. – P. 358–363.
11. Nur Y., Cengiz H. M., Pitcher M. W., Toppare L. K. Electrochemical polymerization of hexachloroethane to form poly(hydridocarbyne): a pre-ceramic polymer for diamond production // *J. Mater. Sci.* – 2009. – **44**, N 12. – P. 2774–2779.
12. Булычев Б. М., Генчель В. К., Звукова Т. М. и др. Синтез и оптические свойства тонких алмазных пленок, осажденных с использованием прекурсора – поли(нафтилгидрокарбина) // *Материалы XV Междунар. конф. “Высокие технологии в промышленности России”*. – М.: Техномаш, 2009. – С. 440–446.
13. Zakhidov A. A., Vaughn R. H., Iqbal Z. et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // *Science*. – 1998. – **282**. – P. 897–901.
14. СВЧ-система для роста алмаза УПСА-100 (ARDIS 100). – Электронный ресурс (сайт компании ООО “Оптосистемы”, 2011): www.cvd-diamond.ru
15. Ральченко В. Г., Савельев А. В., Попович А. Ф. и др. Двухслойные теплоотводящие диэлектрические подложки алмаз-нитрид алюминия // *Микроэлектроника*. – 2006. – **35**, № 4. – С. 243–247.

Ин-т общей физики им. А. М. Прохорова РАН
Московский государственный ун-т им. М. В. Ломоносова

Поступила 01.06.11