



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103339285 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201180045318. 6

(22) 申请日 2011. 08. 01

(30) 优先权数据

2010/0472 2010. 07. 30 BE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/063255 2011. 08. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02012/013824 FR 2012. 02. 02

(71) 申请人 迪亚罗技术公司

地址 比利时吉利

(72) 发明人 H·特雷斯奥利瓦

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51) Int. Cl.

C23C 16/27(2006. 01)

C23C 16/52(2006. 01)

C23C 16/30(2006. 01)

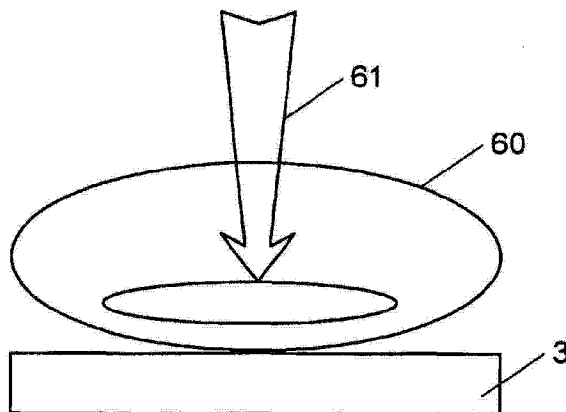
权利要求书3页 说明书10页 附图11页

(54) 发明名称

通过化学气相沉积合成材料,特别是金刚石的方法,和应用该方法的设备

(57) 摘要

本发明涉及通过化学气相沉积(CVD)合成材料的方法,根据该方法在真空腔室中在衬底附近产生等离子体,并且根据该方法将带碳的物质与H₂引入腔室以在腔室中制得气体,所述气体包含带有不饱和分子或自由基形式的反应性碳原子的物质,所述材料的合成将由所述不饱和分子或自由基进行,并且使用待合成固体材料的电磁吸收和无弹性扩散光谱以从所述光谱中吸收有助于使得待合成固体材料形成的反应的吸收频率,并且产生光子束形式的高能射线,所述光子束带有由对应于所述吸收和无弹性扩散频率的每个频率确定的能量数量,所述光子束注射到等离子体中,其中对于固体材料的能态,通过带有所述反应性碳原子的物质进行具有对应于这些能态的能量的这些光子的吸收。



1. 通过化学气相沉积 (CVD) 来合成材料,特别是金刚石的方法,根据该方法在真空腔室中在布置成承载待合成材料的衬底附近产生等离子体,并且根据该方法将带碳的物质,特别是 CH_4 或 C_2H_2 与 H_2 引入腔室以在腔室中制得气体,所述气体包含带有不饱和分子或自由基形式的反应性碳原子的物质,所述材料的合成将由所述不饱和分子或自由基进行,特征在于:使用待合成材料的电磁吸收和无弹性扩散光谱以从这些光谱中提取有助于导致待合成材料形成的反应的吸收频率,并且产生光子束形式的高能射线,所述光子束带有由对应于所述吸收和无弹性扩散频率的每个频率确定的能量数量,所述光子束注射到等离子体中,其中对于固体材料的能态,通过带有所述反应性碳原子的物质进行具有对应于这些能态的能量的这些光子的吸收。

2. 根据权利要求 1 的方法,特征在于引入带碳气体作为所述物质。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,特征在于使用红外射线作为高能射线以在不饱和分子或自由基的能态与材料的声子能态之间进行耦合。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,特征在于使用 X、UV 和可见光射线作为高能射线。

5. 根据权利要求 1—4 的一项的方法,特征在于待合成材料包括确定由两组方向矢量表示的一组面的结晶晶格,例如八面体或者在金刚石的情形中的十二面体,所述第一方向矢量表示与主网状平面正交的方向,较高的原子密度确定所述材料可能的面,第二方向矢量由允许根据所述材料的结晶结构传播声子的波矢量组成,所述光子束在由所述两组方向矢量表示的方向上取向并且注射。

6. 根据权利要求 1—5 的一项的方法,特征在于将 UVC 射线束注射到等离子体中。

7. 根据权利要求 1—6 的一项的方法,特征在于通过在真空腔室中产生电场制得等离子体,所述电场通过第一和第二电势产生,所述第一电势在第一区中在高度方向相对于衬底产生偏移,并且第二电势在位于衬底的直接邻近的第二区中产生,所述第一和第二区彼此相邻,所述第一和第二电势具有朝向衬底的梯度,其中第一电势的斜率高于第二电势的斜率。

8. 根据权利要求 7 的方法,特征在于第二电势通过放置在衬底外围的产生器产生。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法,特征在于第一电势通过放置在衬底上方的格栅和丝产生。

10. 根据权利要求 1—9 的一项的方法,特征在于在待合成材料沉积期间将衬底保持在预定的温度。

11. 根据权利要求 1—10 的一项的方法,特征在于沉积在气相中用热丝进行。

12. 根据权利要求 1—11 的一项的方法,特征在于当待合成材料的层具有至少 $1\mu\text{m}$ 的厚度时,通过将带硼气体以相对于 H_2 为 $0.01 - 200\text{ppm}$ 的比例注射到腔室中而掺杂该材料,并且将具有对应于电子-声子相互作用的频率的第二光子束注射到等离子体中以产生材料的超导电性。

13. 根据权利要求 12 的方法,特征在于第二光子束分成在方向矢量组 L 、 W 、 Σ 、 ξ 的方向 $L0_{\Gamma}$ ($\Gamma \rightarrow L$ 和 $\Gamma \rightarrow \xi$) 注射的第一光子束片段,和在方向 ξ 的第二光子束片段,相对于非掺杂的金刚石的值,所述方向矢量组具有 4meV 的偏移量。

14. 根据权利要求 1—11 的一项的方法,特征在于当待合成材料的层具有至少 $1\mu\text{m}$ 的厚度时,通过将带硼气体以相对于 H_2 为 $0.01 - 100\text{ppm}$ 的比例注射到腔室中而掺杂该材

料,并且将具有对应于电子-声子相互作用的频率的第三光子束注射到等离子体中以引起材料的半导电性。

15. 根据权利要求 14 的方法,特征在于第三光子束分成在方向矢量组 L 、 W 、 Σ 、 ξ 的方向 L 上注射的第一光子束片段和在方向 ξ 上注射的第二片段。

16. 根据权利要求 1-11 的一项的方法,特征在于当待合成材料的层具有至少 $1\mu\text{m}$ 的厚度时,通过将载氮气体以相对于 CH_4 为 $0.1-1$ 的氮的比例注射到腔室中而掺杂该材料,并且将引起 n 型半导电性的具有对应于电子-声子相互作用的频率的第四光子束注射到等离子体中。

17. 根据权利要求 16 的方法,特征在于根据对应归因于氮存在的 C 型中心的声子频率的方向矢量组,和 / 或根据对应归因于氮存在的 A 型集料的声子频率的三个光子束,和 / 或根据对应归因于氮存在的 B 型集料的声子频率的四个光子束,将第四光子束注射到等离子体中。

18. 通过化学气相沉积形成 Si-Ge 型半导体的方法,特征在于沉积在腔室中进行并且所述方法包括:

- 在 $500^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ 的温度下在氢的存在下并且腔室保持在 $0.01-1000$ 毫巴的压力下,硅化学气相沉积在衬底上,所述沉积通过将对应归因于 Si-Si 键的声子频率的光子束注射到腔室中进行,直到沉积的硅层具有至少 3nm 的厚度;

- 基材的温度稳定在 $400^\circ\text{C}-550^\circ\text{C}$ 的第一温度;

- 在 $400^\circ\text{C}-550^\circ\text{C}$ 的温度下锗化学气相沉积在 Si 层上直到获得预定厚度的 Ge 层,首先将对应归因于 Si-Ge 键的声子频率的光子束注射到腔室中并且其次将对应归因于 Ge-Ge 键的声子频率的另一个光子束注射到腔室中;

- 在氢的存在下将化学气相沉积的温度增至 $750^\circ\text{C}-850^\circ\text{C}$ 的值;

- 保持注射对应归因于 Ge-Ge 键的声子频率的光子束直到获得预定厚度的层。

19. 根据权利要求 18 的方法,特征在于根据硅的方向矢量组注射光子束。

20. 通过化学气相沉积 (CVD) 合成材料,特别是金刚石的设备,待合成材料具有由一组方向矢量表示的一组可能的面的结晶学,其中每一矢量表示与所述材料的给定面正交的方向,所述设备包括布置为承载待合成固体材料的衬底和真空腔室,所述真空腔室包括布置为在腔室中在衬底附近产生等离子体的等离子体产生器,所述腔室包括布置为将带碳的物质,特别是带碳气体,特别是 CH_4 或 C_2H_2 与 H_2 引入腔室的入口,所述腔室布置为在其中由带碳气体和 H_2 制得包含不饱和形式的分子或自由基的气体,所述材料的合成将由所述自由基或分子进行,特征在于:所述设备包括安装在腔室上并且布置为产生光子束形式的高能射线,特别是红外射线和 / 或 X、UV 和可见光射线的光子束产生器,所述光子束带有由对应于吸收频率的每个频率确定的能量数量,所述吸收频率取自待合成固体材料的电磁吸收和无弹性扩散光谱,并且所述吸收频率产生导致形成待合成固体材料的反应,所述光子束产生器安装在腔室上,使得产生的所述束能够在对应于所述固体材料给定的方向矢量和对应于与光子模式包括在区域中心的模式的能量相关的布里渊区的波矢量的角度下注射到腔室中,所述模式确定光子束中包含的能量,所述光子束产生器安装在腔室上以能够将光子束注射到等离子体中并且对于由所述带有反应性碳原子的物质产生的固体材料的能态,吸收这些具有对应于这些声态的能量的光子。

21. 根据权利要求 19 或 20 的设备,特征在于其包括布置为产生 UVC 射线束的其它产生器,所述其它产生器安装在腔室上以使得 UVC 射线能够注射到由所述等离子体产生器产生的等离子体中。

22. 根据权利要求 20 — 21 的一项的设备,特征在于其包括用于聚焦安装在衬底外围的等离子体的系统。

23. 根据权利要求 22 的设备,特征在于所述等离子体聚焦系统由环形成。

24. 根据权利要求 22 的设备,特征在于所述等离子体聚焦系统由以连续段波的形式布置在衬底周围的线形成。

通过化学气相沉积合成材料,特别是金刚石的方法,和应用 该方法的设备

[0001] 本发明涉及通过化学气相沉积 (CVD) 合成材料,特别是金刚石的方法,根据该方法在真空腔室中在布置成承载待合成材料的衬底附近产生等离子体,并且根据该方法将带碳的物质,特别是 CH_4 或 C_2H_2 与 H_2 引入腔室以在腔室中制得气体,所述气体包含带有不饱和和分子或自由基形式的反应性碳原子的物质,所述材料的合成将由所述不饱和分子或自由基进行。

[0002] 该方法从专利 US4859490 已知。根据已知的方法,使用真空腔室,所述腔室保持在 40 — 400 托的压力下并且衬底位于其中。通过施加于丝与格栅之间的电势产生等离子体,所述格栅位于丝与衬底之间。将丝加热到至少 1600°C 的温度并且将带碳气体和 H_2 引入腔室,以使得能够通过化学气相沉积由碳合成金刚石。

[0003] 该已知方法的一个缺点是待合成固体材料的沉积速率低,约 $1\ \mu\text{m}/\text{小时}$,这意味着从经济观点出发该步骤并不十分有益,尽管其获得良好品质的合成金刚石。

[0004] 本发明的目的是制造一种通过化学气相沉积合成材料的方法,所述方法使得可以获得比已知的方法更高的沉积速率,同时具有好的材料品质。

[0005] 为了该目的,根据本发明的方法特征在于使用待合成材料的电磁吸收和无弹性扩散光谱以从这些光谱中吸收有助于使得待合成材料形成的反应的吸收频率,并且产生光子束形式的高能射线,所述光子束带有由对应于所述吸收和无弹性扩散频率的每个频率确定的能量数量,所述光子束注射到等离子体中,其中对于固体材料的能态,通过带有所述反应性碳原子的物质进行具有对应于这些能态的能量的这些光子的吸收。通过产生并且注射带能光子束形式的高能射线,其在每一情形下准确地对应于吸收(固有或没有活化)和无弹性扩散频率(对于光子和中子),在腔室中产生的等离子体中存在的带有所述反应性碳原子的物质可以吸收适宜地对应于待合成材料的能态的能量。因此,这使得可以更好地使待吸收的能量导向用于合成希望得到的材料。因此,形成待合成材料的分子的可能性显著增加,这提供了比已知方法相当地更高的待合成材料的沉积速率。另外,通过导向待吸收的能量,待合成材料的品质优良。

[0006] 优选地,引入带碳气体作为所述物质。该气体的加入易于控制并且提供了高能射线更有效的吸收。

[0007] 优选地,使用红外射线作为高能射线以在不饱和分子或自由基的能态与材料的声子能态之间进行耦合。这些红外射线覆盖存在于待合成材料的光谱中的宽频率范围。根据本发明的方法的第一优选实施方案特征在于待合成材料包括确定由两组方向矢量表示的一组面的结晶晶格,例如八面体或者在金刚石的情形中的十二面体,所述第一方向矢量表示与主网状平面正交的方向,较高的原子密度确定所述材料的可能的面,第二方向矢量由允许根据材料的结晶结构传播声子的波矢量组成,所述光子束在由所述两组方向矢量表示的方向上取向并且注射。在该实施方案中,所述方法则由以下组成:例如在临界点和在高-对称点,包括通常表示为 Γ 的区域中心,注射根据相应的波矢量 K 取向的具有声子模式能 ω 的光子束,所述波矢量存在于布里渊区中,从所述材料的分散曲线中取出。与径直

的晶格和互逆的晶格各自的网格相关的这两组方向在末端提供了选择用于所述光子束的方向。当注射光子束时通过考虑这两组矢量,光子与声子之间相互作用的可能性增加,并且这因此有助于增加待合成材料的沉积速率。

[0008] 根据本发明的方法的第二优选实施方案的特征在于将 UVC 射线束注射到等离子体中。UVC 束的注射特别地增加了等离子体的密度和因此刺激了固体物质的合成。

[0009] 根据本发明的方法的第三优选实施方案的特征在于:通过在真空腔室中产生电场制得等离子体,所述电场通过第一和第二电势产生,所述第一电势在第一区中在高度方向相对于衬底产生偏移,并且第二电势在位于衬底的直接邻近的第二区中产生,所述第一和第二区彼此相邻,所述第一和第二电势具有朝向衬底的梯度,其中第一电势的斜率高于第二电势的斜率。这使得带有不饱和分子或自由基形式的物质更好地全部集中在衬底周围,并且因此增加合成材料的可能性。

[0010] 本发明还涉及用于应用根据本发明的方法的设备。

[0011] 现在将借助于附图更详细描述本发明,附图说明了根据本发明的设备的示例性实施方案。在附图中:

[0012] 图 1a、b 和 c 示意性说明了根据本发明的设备;

[0013] 图 2 和 3 表示用于产生光子束的发射器;

[0014] 图 4 说明了用于产生 UVC 的发射器;

[0015] 图 5 说明了当在设备中进行时根据本发明的方法;

[0016] 图 6—8 表示所述方法的步骤;

[0017] 图 9 表示通过 CVD 得到的金刚石的吸收光谱;

[0018] 图 10 表示用于聚焦等离子体的系统的示例性实施方案;

[0019] 图 11 表示第一和第二电势;和

[0020] 图 12 说明了材料例如金刚石的网格的第一布里渊区。

[0021] 在附图中,相同的附图标记归于同一元件或类似元件。

[0022] 图 1a、b 和 c 示意性说明了根据本发明的设备的示例性实施方案。图 1a 示出了设备的结构而图 1b 示出了设备元件的空间布置。设备 1 布置为应用通过热丝化学气相沉积 (HFCVD) 合成材料的方法。然而,将清楚的是,所示的设备还允许任何其他通过化学气相沉积 (CVD) 合成材料的方法,并且本发明不限于 HFCVD 工艺而适用于任何 CVD 工艺。

[0023] 图 1b 和 c 中所示的设备 1 包括真空腔室 2,在开始合成工艺前优选将腔室带至 10^{-3} 托的压力。以已知的方式,例如通过泵使腔室处于真空下。在腔室中是例如通过板形成的衬底载体 3,其布置为承载待合成的材料 17。该材料可以是对于进行沉积而言相容的任何物质,例如金刚石、W、WCCo、WCNi、氧化硅等。

[0024] 出于将在随后描述的原因,衬底载体优选与第一 AC 电压源 16 连接。在适用的情况下,衬底载体还与 DC 源 16' 连接。衬底载体 3 优选安装在用于调节衬底温度的冷却板 18 上。为了该目的,将用于冷却液的入口 19A 和出口 19B 与该冷却板 18 连接。

[0025] 在衬底上方是格栅 4 并且在格栅上方是丝 5。丝优选安装在两个准直仪 (collimateur) 5A 之间,所述准直仪用于聚焦电场用于等离子体的更好准直。准直仪提供了在沉积区中温度以及等离子体的更好分布。还将注意,本发明不限于如图 1a 和 b 中所示的格栅和丝的位置,并且这些位置可以反转。

[0026] 格栅 4 与第二电压源 6 连接并且丝 5 与第三电压源 7 连接。第二和第三电压源是 DC 电压源。当必要时格栅也可与第四 AC 电压源（未包括在附图中）连接。丝还与第五电压源 8 连接，该电压源是 AC 电压源。第一、第二和第三电压源用于改变衬底、格栅与丝之间的电势，而第五电压源 8 用于加热丝。通过改变衬底、格栅与丝之间的电势，可改变腔室中的电场并且因此控制将会在腔室中产生的等离子体。根据待合成的材料，施加于丝和格栅的电压可以在 0.1 至 400 伏之间变化。格栅基本用于调节腔室中存在的带有不饱和分子或自由基的化学物质的流量，而丝用于活化气体。

[0027] 根据本发明的设备还包括用于聚焦等离子体的系统 9，所述系统放置在衬底周围并且布置为改进在将进行固体材料的合成和进行沉积的区域中温度和等离子体的分布。图 10 说明了用于聚焦等离子体的该系统 9 的例子。该等离子体 - 聚焦系统例如由放置在衬底周围的环 50 形成，并且朝着腔室的顶部相对于衬底偏移。聚焦系统 9 还由一组金属丝形成，所述金属丝基本弯曲成倒转的 U 形并且放置在衬底周围。等离子体 - 聚焦系统由第六电压源 10 供电，该电压源供应直流电。相对于丝，用于聚焦等离子体的环形优选通过放置在衬底载体每侧的两个半圆完成。等离子体 - 聚焦系统 9 优选放置成朝着衬底载体倾斜，以更好地使等离子体朝着衬底聚焦。

[0028] 根据本发明的设备还包括设置在腔室上方并且布置为产生光子束形式的高能射线（特别是红外线（IR））的光子束产生器 11-1 至 5。光子束产生器的数目由物质的结晶学决定并且因此不限于图 1a 和 b 中所示的一种。如图 1c 中所示的实施方案，还可能可只有一个光子束产生器。该产生器或这些产生器用于产生高能射线，所述射线的频率由待合成材料的光谱密度函数 $\Psi(\omega, K)$ 决定，其中 ω 表示频率和 K 表示波矢量，所述波矢量被极化或者不在平面中，如下面将所述的。最后，所述设备装有产生 UVC 射线束的产生器 12-1、12-2 和 12-3（后者在附图中不可见）。后一产生器优选布置成环，在每一情形下出于对称的原因在于它们之间为 120° 角。

[0029] 应该注意，出于清楚的原因，将仅描述布置为产生红外线的光子束产生器的实施方案。然而，本发明不限于该实施方案并且可以使用与材料相互作用的其他电磁光谱的高能射线（X-射线、UV、可见光）。

[0030] 由于等离子体必须在腔室 2 中产生，因此根据本发明的设备还包括与供给源 13 连接的入口，所述供给源用于将特别为带碳气体形式的带碳物质以及氢（ H_2 ）引入腔室。引入的物质当然与待合成材料相关。所述源通过流量控制阀 14 与腔室连接，所述流量控制阀布置为调节注入腔室的气体的流量。为了形成金刚石，将带碳物质引入腔室以在其中制得带有不饱和分子或自由基形式的反应性碳原子的含气体的物质，材料的合成将由所述不饱和分子或自由基进行。带碳气体例如为甲烷（ CH_4 ）或乙炔（ C_2H_2 ）。该合成反应本身是已知的并且例如描述于 J E Butler、Y A Mankelevich、A Cheesman、Jie Ma 和 M N R Ashfold 的题为“Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress”的论文中，所述论文出现在 Journal of Physics Condensed Matter 21, 2009 中。在必要的情况下，在进入腔室之前可以借助于加热 15 将气体预热。气体泵送装置 27 与腔室连接以泵送气体并且平衡腔室内主要的气体压力。为了形成不同于金刚石的材料，将形成所述材料所需的物质引入腔室以在其中制得带有不饱和分子或自由基形式的反应性材料的基本原子的含气体的物质，材料的合成将由所述不饱和分子或自由基进行。

[0031] 沉积区位于衬底的附近。在沉积区中进行合成反应并且出于该原因,在沉积区中温度分布和将活化的化学物质的分布必须非常均匀。

[0032] 根据本发明的方法基于在选择性激发期间的共振物理现象以及活性化学物质的特定量子态和待合成材料的特定量子态的结合。待合成的该材料可以是固体材料、液体或者甚至气体。本发明的目的是通过允许在量子态水平选择性转变而增加合成方法的效率。通过利用一些特定量子态合成材料,根据本发明的方法有助于形成的可能性,所述特定量子态对应于在反应步骤期间该材料的有效或表观吸收光谱并且导致材料的形成。

[0033] 通过利用某些对应于待合成材料的特定量子转变,根据本发明的方法还促进了形成化学物质的可能性。最后,通过在形成期间在反应步骤中利用对应于所述化学物质的待合成化学物质的某些特定量子态,所述方法促进了形成化学物质的可能性。

[0034] 在根据本发明的方法中,将可以在反应中的不同时刻或者在整个反应期间作用的能量 (E_{st}^{DA}) 引入腔室。因此有:

[0035] $-E_{st}^D$; 其是离解能,其作用是捕集物质中存在的一些化学键并且特别地通过共振选择性形成起始物质或瞬时物质,这些物质然后应将得到待合成的材料。离解能例如通过 UVC 射线产生。

[0036] $-E_{st}^A$; 其是结构能,其形成、聚集或构造待形成的结构;其作用是固定待形成或合成的物质结构。

[0037] 待合成材料的光谱密度函数 $[\Psi(\omega, K)]$ 由状态光谱密度的函数总和组成:

[0038] $\Psi(\omega, K) = \Psi_E(\omega, K) + \Psi_V(\omega, K) + \Psi_R(\omega, K) + \Psi_T(\omega, K)$ 其中 Ψ_E 表示电子态光谱密度函数, Ψ_V 表示振动或声子态光谱密度函数, Ψ_R 表示旋转态光谱密度函数和 Ψ_T 表示过渡态光谱密度函数。例如对应于振动态的金刚石的该状态光谱密度函数的更全面细节描述于 Claude Klein、Thomas Hartnett 和 Clifford Robinson 的题为“Critical-point phonon frequencies of diamond”的论文中,所述论文出现在 Physical Review B, Vol145, N° 22, 1992年6月1日中。特别地对于金刚石,整体状态光谱密度函数由电子的光谱密度函数 ($\Psi_E(\omega, K)$) 和振动 ($\Psi_V(\omega, K)$) 态光谱密度函数的总和描述。当材料由液体形成时,必须考虑旋转态,并且对于气体,必须考虑过渡态。

[0039] 根据本发明的方法依赖于该状态光谱密度函数或者如果没有该函数则依赖于待合成材料吸收的有效或表观的电磁光谱,对于金刚石的例子,参见在 Klein 等的论文的图 9 中所示的吸收光谱。这些电磁吸收光谱是材料固有的光谱,或者默认活化。这些电磁吸收光谱还是待合成材料的光子或中子的无弹性扩散光谱。表征待合成材料并且因此有助于使得形成待合成材料的反应的吸收频率 (f_i) 取自电磁吸收光谱。

[0040] 因此,例如仍然参考 Klein 等的论文,采用表 II 中所示的 $171 \leq i \leq 17$ 能级,其对应于双光子光谱(和(或)同一论文的表 I 对应于单光子光谱)。通过这些能级和与此对应的吸收频率,对于这些频率 f_i 的每一个 (i) 将形成带有能量数量 $E_i = hf_i$ 的光子束,其中 h 等于普朗克常数。以该方式,在金刚石的例子中获得 17 个光子束,每一个具有良好确定的能量数量 E_i 。自然地,频率的数目取决于待合成的固体材料。 $i = 17$ 的选择与 Klein 等的论文的例子有关,但绝不限制本发明。

[0041] 自然地,可以采用所述论文的图 9 中所示的待合成材料的光谱的所有频率。然而,在实践中,足以采用最有代表性的一个和用于确定材料所需的那些。因此,可以采用在 R

Vogelgesang、A Alvarenga、Hyunjung Kim、A Ramdas 和 S Rodrigues 的题为“Multiphonon Raman and infrared spectra of isotropically controlled diamond”的论文的表 III 中的值,所述论文出现在 Physical Review B, 58 卷, 9 期, 1998 年 9 月, 5408 - 5416 页中。然而, 如该表所示, 并非所有能级在红外频率范围内有活性并且因此对于未活化的那些频率而言产生光子束不是有用的。

[0042] 因此, 在每一光子束中包含的能量代表了待合成材料特定的声子模式的激发能。因此, 当在待合成的固体材料的情形中时, 等离子体中存在的带反应性碳原子的物质(其与光子接触并且具有对应于光子束的吸收频率)将经历振动转变, 这将对它们与衬底(或者与已经形成的固体)的相互作用有影响。由于光子能对应于待合成材料的声子态, 因此结果将是更有效的相互作用和更导向于所述材料表面的反应, 这将产生所述方法与已经已知的方法相比更大的效率, 其中所述能量非选择性地分布在所有频率上(电子、振动等)。在所述材料和带有反应性碳原子的物质的相间, 为了两个体系的最佳结合, 根据本发明的方法依赖于通过光子的相互作用现象。

[0043] 通过产生器 11-i 将这些光子束注射到腔室 2 中存在的等离子体中。因此在每一光子束中吸收的能量通过在声子态水平下共振而表现出造成吸收所需的能量。因此, 在与光子接触的等离子体中存在的包含反应性碳原子的物质将吸收该能量, 由此得到待形成的固体材料更有利的合成反应, 所述光子的吸收频率对应于光子束中的能量。由于光子能量在每一情形对应于声子态的能量, 因此将产生更大可能使得吸收光子能的更有目的性的反应, 因此这将产生所述方法与已知方法相比更大的效率, 其中所述能量非选择性地覆盖所有频率。

[0044] 图 2 表示产生光子束的发射器 (11-i) 的示例性实施方案。该产生器产生具有对应于所选的吸收频率 f_i 的能量 E_i 的光子束。产生器包括本体 20, 其优选由铜制造以产生高效率。该本体具有截头圆锥形并且在其头部包括一组形成红外 (IR) 发射器的陶瓷加热板 21。在所示的例子中, 产生器包括分布在整个表面上并且在图的顶部示出的 7 个板。产生器还包括例如用于氩气的气体入口 22。该气体用于减少内壁的氧化, 这反过来使得可以保持内壁的高反射率。该气体还减少了产生的红外线的吸收并且有助于产生具有非常选择性的能量数量的光子束。在必要的情况下, 提供泵 28 用于液体在冷却系统 29 中循环。

[0045] 具有宽通带的第一组过滤器 23 安装在截头圆柱形管的入口附近。这些过滤器例如由蓝宝石形成。与使用一组过滤器相反, 也可以仅使用一个过滤器; 然而, 后一方案更昂贵。这组过滤器使得可以选择待产生的能量频率。具有窄通带的第二组过滤器 24 安装在第一过滤器下方, 使得第一和第二组过滤器位于气体入口 22-1 的每一侧。该第二组由用于选择合成反应所需的所有频率 f_i 的多通路光学过滤器组成。在产生器的末端有光学透镜 25, 其充当用于光子束的准直仪。与调节器连接的电流供给源 26 控制发射器的温度。

[0046] 因此, 为了操作光子束产生器, 通过第一和第二组过滤器 22 和 24 供给待产生的能量频率。光子由发射器 21 产生并且所需的能量 f_i 通过调节过滤器组 23 和 24 获得。因此, 从第二组过滤器 24 中出现对于选择的频率 f_i 具有能量 $E_i = hf_i$ 的光子束。几个产生器 11-i 的存在使得可以同时产生几个能量束 $E_i(f_i)$ 。

[0047] 待合成材料具有可与两组方向矢量关联的结晶网格 (crystallographic mesh)。第一组矢量表示与主网状平面正交的方向, 最高的原子密度确定所述固体材料可能的面,

例如在金刚石的例子中为八面体或十二面体。第二组波矢量由允许根据材料的结晶结构传播声子的波矢量组成。这例如更详细地描述于 2000 年 7 月在 IEE 发表的 A Ramdas 的题为“Raman, Brillouin and infrared spectroscopy of phonons in conventional diamond”论文中。图 12 说明了材料例如具有高对称点 Γ 、L、X、W、 Σ 、 ξ 的金刚石的网格的第一布里渊区。

[0048] 所述光子束在由所述两组方向矢量表示的方向上取向并且注射。所述方法还由以下组成：例如在临界点和在高-对称点，包括通常表示为 Γ 的区域中心，注射具有声子模式能 ω 并且根据相应的波矢量 K 取向的光子束，所述波矢量位于布里渊区中，从所述待合成固体物质的分散曲线中取出。与直接晶格和互逆晶格各自的网格相关的这两组方向在末端提供了选择用于所述光子束的方向。当注射光子束时考虑这两组矢量，可以增加相互作用的可能性，并且这因此有助于增加待合成固体材料的沉积速率。

[0049] 为了增加合成效率，有用的是考虑该结晶学并且在由与结晶面正交表示的方向和（或）以及对应于允许声子传播的波矢量的方向上注射光子束。应注意，尽管在根据本发明的方法中该进行方式改进了上述光子的注射，但也可以不考虑这些有利的方向而直接进行注射。产生器定向安装在腔室上以准确地允许该可能性。

[0050] 图 3 说明了产生光子束的单频产生器 30 的另一个示例性实施方案。该产生器包括发射体 31，其还优选由铜制成以提供给光子高反射率。具有窄发射频带的陶瓷加热板 32 安装在具有截头圆锥形的所述体顶部。在顶部还装有气体入口 33。该气体实现与图 2 中的例子所述的相同作用。

[0051] 产生器包括具有宽频带的第一组过滤器 34，其允许通过减小带宽而预先选择对应于 f_1 的频率值。同时，该第一过滤器有助于减少产生器中产生的热。具有窄通带的第二组过滤器 35 使得可以选择所需的频率 f_1 并且光学透镜 36 允许光子束准直。最后，电源 37 供给电流并且调节器 38 调节温度。

[0052] 为了进一步激励材料的合成，重要的是在等离子体中存在充足的不饱和分子或自由基。这是因为这些不饱和分子或自由基是材料沉积必需的程序。为此，根据本发明的方法包括产生 UVC 射线束，然后将其注射到等离子体中。图 4 说明了该 UVC 射线产生器 (40) 的示例性实施方案。该产生器包括本体 41，所述本体优选由铝制成以提供给 UVC 射线高反射率。UVC 灯 42 安装在本体 41 内。该灯产生 UVC 射线，所述射线以漏斗状送入准直仪 43。UVC 射线的发射器优选设置在腔室的侧面上以允许直接注射到等离子体中。UVC 射线因此激励反应 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$ ，由此造成更大的 CH_3^+ 浓度，这将有助于所需材料的合成。

[0053] 为了通过材料的合成进一步增加沉积效率，使用等离子体-聚焦系统。图 10 示出了该系统的第一实施方案。环 50 设置在腔室中，所述环在衬底载体 3 的外围并且在高度上相对于衬底 17 偏移。所述环位于丝 5 的下方并且与电流供给源连接。可以通过用布置在衬底载体 3 外围的构造成连续块状波的电导体取代图 10 中的环而实施等离子体-聚焦系统的第二实施方案。环 50 和电导体都产生导向衬底的电场，这将使腔室中存在的等离子体朝向衬底聚焦。等离子体-聚焦系统位于格栅 4 与衬底 3 之间。

[0054] 现在将通过图 5-8 和 11 说明根据本发明的方法。格栅 4 和丝 5 使得可以在第一区 RFG 中产生在高度方向上相对于衬底偏移的第一电势。该第一区位于格栅 4 和丝 5 附近。等离子体-聚焦系统在位于衬底载体 3 表面的第二区 RD 中产生第二电势。第一和第

二区彼此相邻从而在第一与第二电势之间不产生真空。在腔室中还有围绕丝 5 的等离子体区 RPF。在第一区 RFG 中,通过丝与格栅之间的电势差建立等离子体。在区 RGC 中在衬底的外围,通过格栅与聚焦系统 9 之间的电势差建立等离子体,而在聚焦系统下方的区 RCS 中,通过聚焦系统与衬底载体之间的电势差建立等离子体。

[0055] 由于它们不同的构造和技术设计,因此第一和第二电势各自具有不同的梯度。即使提供电势的两个电场导向衬底,第一电势的梯度水平也高于第二电势。图 11 示出了腔室中电场的分布。为了促进理解,格栅 4、丝 5 和衬底 3 在该图 11 中重复。在该图中可以看出电势如何集中在衬底周围,由此产生衬底位于其中的电势井。实际上可以看出,电势集中在丝周围,以在衬底载体上方延伸。因此,在衬底的该区域中将促进通过材料合成的沉积。在格栅周围可以看出,电场具有椭圆回路的构造。在图 11 中所示的例子中,格栅上的电压为 185V,丝上的电压为 -25V 和衬底载体上的电压为 -0.1V,并且聚焦系统在 20V。也可以看出通过聚焦系统产生的电势如何倾向于使等离子体集中在衬底载体周围。

[0056] 现在将借助于图 5—8 更详细说明根据本发明的方法。在腔室 2 中如前所述产生等离子体 60,并且气体通过供给源 13 引入腔室。第一和第二电势的值将根据待合成材料建立。

[0057] 基于光谱分布函数或者如果没有该函数则基于待合成材料的吸收光谱,那么使用者将通过产生器 11 确定各种吸收频率 f_i 以产生具有用于材料合成所需的能量 $E_i=hf_i$ 的光子束 61。图 5 说明了在区 RI 中如何将高能射线引入腔室。在适用的情况下可以使引入腔室的射线偏振。在后一情形中考虑与频率值相关的波矢量方向和与材料的结晶学相关的波矢量的偏振平面。由此产生的能量将注射到等离子体中,在那里其将能够通过等离子体中存在的带反应性碳原子的物质吸收。由于与衬底接近并且与其表面接近,因此等离子体被聚焦,将在带反应性碳原子的物质与衬底之间获得更好的能量相互作用,在该衬底上存在已经形成的材料。

[0058] 通过活化 UVC 射线产生器 17 可以获得改进,所述产生器将选择性地激发等离子体中包含的物质。这使得可以增加包含不饱和分子或自由基的选择形式的等离子体的产出,并且因此增加能量吸收的可能性。这些 UVC 射线引入区 RAS 中,即引入格栅区。对于例如金刚石,根据矢量组 L、W、 Σ 和 ξ 将 17 个频率值注入等离子体。四个束在矢量 L 方向上,三个束在矢量 W 方向上,七个束在矢量 Σ 方向上并且三个束在矢量 ξ 方向上。最后,通过聚焦系统可以在衬底载体(区 RD)周围形成等离子体井 63,以便由此将包含反应性碳原子的物质聚焦在衬底周围。

[0059] 本发明当然不限于金刚石的合成并且可适用于其他待合成材料。因此,例如根据本发明的方法可用于用硼掺杂金刚石以制得超导体。用于获得超导体的条件是原子密度 $n_B>3\times 10^{20}$ 原子/cm³(>600ppm)。为了获得超导体,根据本发明的方法在开始与所述用于合成金刚石的类似。为了进行用硼掺杂金刚石,将相对于 H₂ 的 0.01-200ppm 比例,更特别为 1ppm—20ppm 的带硼气体,例如三甲基硼烷或三氯化硼或者二硼烷,特别是二硼烷(C₂H₆)引入腔室。例如,当金刚石层已经具有至少 1 μ m,特别地约 1—5 μ m 的厚度时,引入该带硼气体。还在物化合成后通过金刚石共振将第二光子束在对应于引发超导性的电子-光子相互作用的频率下注射到腔室中。特别地,第二光子束分成第二光子束的第一和第二片段(fragment),并且将由于硼的存在而对应于光子频率并且导致出现超导性的两

个光子束片段注射到等离子体中。更特别地,相对于非掺杂的金刚石的值,在方向矢量组 L、W、 Σ 、 ξ 中,第二光子束的第一片段方向 $LO_-(\Gamma \rightarrow L$ 和 $\Gamma \rightarrow \xi)$ 以及光子束的第二片段在方向 ξ 上有 4meV 的偏移。关于声子模式 LO 的更全面细节在 M Hoesch 等的题为“Discovery of phonons causing superconductivity in diamonds looking for room temperature-superconductors in diamond”的论文中描述,所述论文出现在 JAEA R&D Review2007, 45 页中。

[0060] 可以设想对应于金刚石沉积的各种光子束功率的可能的降低,这与 B-C 型键相对于 C-C 的能量差值成比例。该降低使得金刚石的生长不支配超导性的形成,并且因此促进或增强碳 (C) 被硼 (B) 代替的工艺。

[0061] 根据本发明的方法的另一应用在于用硼掺杂金刚石以制得 p 型半导体。用于获得半导体的一个条件是原子密度为 $n_b < 1 \times 10^{20}$ 原子 / cm^3 (< 600 ppm)。带硼气体与用于形成超导体那些类似使用,但相对于 H_2 的量为 0.01-100ppm,特别为 0.1ppm - 10ppm。还在物化合成后通过金刚石共振将第三光子束在对应于引发半导性的电子-声子相互作用的频率下注射到腔室中。特别地,第三光子束分成第三光子束的第一和第二片段,并且将由于硼的存在而对应于声子频率并且导致出现半导性的光子束片段注射到等离子体中。因此,将造成半导性的由于硼存在而对应于声子频率的 5 个光子束注射到等离子体中。在方向矢量组 L、W、 Σ 、 ξ 中,由三个束形成的第一片段在方向 L 注射并且第二片段包括在方向 ξ 注射的两个束。正如超导体的生产,可以设想功率的可能的降低。

[0062] 根据本发明的方法的另一应用在于用氮 (N) 掺杂金刚石以制得 n 型半导体。用于获得半导体的一个条件是原子密度为 25 - 2500ppm。使用带氮气体,例如 N_2 、 NH_3 或 CH_3NH_2 ,特别是 N_2 , N_2 相对于 CH_4 的比例为 0.1 - 1。还在物化合成后通过金刚石共振将光子在对应于引发 n 型半导性的电子-声子相互作用的频率下引入腔室。特别地,根据方向矢量组,将对应归因于氮存在的 C 型中心的声子频率的光子束,和 (或) 对应归因于氮存在的 A 型集料 (agregat) 的声子频率的三个光子束,和 (或) 对应归因于氮存在的 B 型集料的声子频率的四个光子束,注射到等离子体中。正如 p 型半导体的生产,可以设想功率可能的降低。

[0063] 根据本发明的方法还使得可以用磷掺杂金刚石以制得 n 型半导体。使用带磷气体,例如具有 $4 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-5}$,特别为 $2 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3}$ 磷 / 碳摩尔比的磷烷 (PH_3)。还在物化合成后通过金刚石共振将第四光子束在对应于引发 n 型半导性的电子-声子相互作用的频率下引入腔室。特别地,根据方向矢量组,将位于 523meV 和 562meV 并且对应归因于结晶晶格中磷存在的声子频率以及造成半导性的光子束注射到等离子体中。可以设想功率可能的降低。

[0064] 根据本发明的方法还使得可以通过掺杂形成 Si-Ge (硅锗) 型半导体。应注意,由于 Si 晶格常数与 Ge 晶格常数之间的差值,因此在 Si 由 Ge 掺杂的例子中,Ge 在 Si 上的外延和 CVD 工艺中 $Si_{1-x}Ge_x$ 型合金的形成导致在界面和晶体内出现张力。这些张力是结晶结构中的缺陷来源。因此,通常 Ge 在 Si 上的异质外延伴随着在 Si 上出现 Ge 岛状物开始。这些岛状物为金字塔和峰的形式,这可以尽可能导致形成 Ge 集料。结果是形成非均质沉积物。

[0065] 如果由于该变形的出现,缺陷密度小于 0.3 个颗粒 / cm^2 ,低位错密度小于 $10^6 / cm^2$,则 Si 和 Ge 的沉积目前被认为是高品质的。根据本发明的方法使得可以形成将具有比所述

更少的缺陷并且可能甚至消除它们的 Si-Ge 沉积。为此,用于 Si-Ge 沉积的方法包括:

[0066] (a) 在 500°C—600°C 的温度下,优选在 500°C 的温度 (T0) 下,在氢的存在下,在纯的硅衬底或空白衬底上硅的化学气相沉积 (CVD) 步骤。腔室中的压力优选为 0.01 毫巴至 1000 毫巴,特别为 0.1 毫巴至 1000 毫巴,更特别为 1 毫巴至 800 毫巴。作为硅前体气体,使用 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 或 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$,特别是 SiH_4 ,直到优选获得 3nm 至 5nm 的层厚度。还可以构思这些前体气体的一种或多种的混合物。为了获得更高的沉积速率和具有优于基础方法的品质的沉积,在指向衬底的同时并且根据方向矢量组 L、W、 Σ 、 ξ ,将对应归因于 Si-Si 键的声子频率的光子束注射到腔室中。在获得所希望的层厚后,停止加入 SiH_4 ,并且在氢的存在下将光子束的温度降低至 400°C—550°C,优选 430°C—460°C。腔室中的压力优选为 0.01 毫巴至 1000 毫巴,特别为 1 毫巴至 800 毫巴;

[0067] (b) 在氢的存在下,衬底的温度稳定在 400°C—550°C,优选 430°C—460°C,更特别为 450°C 的第一温度 (T1) 下的步骤。腔室中的压力优选为 0.01 毫巴至 1000 毫巴,特别为 1 毫巴至 800 毫巴;

[0068] (c) 在第一温度 (称为 T1) 下,在纯的硅衬底或者在硅的 CVD 后已经获得的硅衬底上锗的化学气相沉积 (CVD) 步骤,直到获得预定的锗层厚度,或者在硅层上获得希望的最终层厚度,锗前体气体优选为 GeH_4 。然后,根据方向矢量组 L、W、 Σ 、 ξ ,将对应归因于 Ge-Ge 键的声子频率的光子束和对应归因于 Si-Ge 键的声子频率的光子束注射到腔室中,同时指向衬底。后一光子束将在 Ge 的第一原子层的形成期间,即在 Si-Ge 界面形成期间起作用。随后,对应于该键 (Si-Ge) 的光子束的功率将减小,或者甚至降至零,但同时保持对应于 Ge-Ge 键的光子束的功率。这将使得可以获得沉积中缺陷数目的减少,即获得具有较高沉积速率的具有优良品质的沉积。该步骤在氢的存在下进行。腔室中的压力优选为 0.01 毫巴至 1000 毫巴,特别为 1 毫巴至 800 毫巴;

[0069] 和任意的步骤:

[0070] (d1) 其中在低于温度 (T2) 直到 500°C—600°C,优选 540°C—560°C,特别为 550°C 的第三温度 (T3) 的温度下,停止锗的 CVD 和对应归因于 Ge-Ge 键的声子频率的光子束的步骤,在氢的存在下进行的步骤。腔室中的压力优选为 0.01 毫巴至 1000 毫巴,特别为 1 毫巴至 800 毫巴;

[0071] (d2) 在第三温度 (T3) 下 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的 CVD 步骤,其中 $x \leq 0.9$,直到获得具有希望的厚度的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 中间层。锗前体气体优选为 GeH_4 。用于硅的前体气体为 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 和 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$,特别为 SiH_4 。接着,通过指向衬底并且根据方向矢量组 L、W、 Σ 、 ξ ,将对应归因于 Si-Ge 键的声子频率的光子束 (IR) 和 / 或两个光子束 (IR 和拉曼) 注射到腔室中。该步骤在氢的存在下进行。腔室中的压力优选为 0.01 毫巴至 1000 毫巴,特别为 1 毫巴至 800 毫巴;

[0072] (d3) 在第三温度 (T3) 下,其中 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金的 CVD 变成纯锗 CVD 的过渡步骤。停止硅前体气体的流动以实现以下步骤的变化。还停止对应归因于 Si-Ge 键的声子频率的光子束以注射对应归因于 Ge-Ge 键的声子频率的光子束。从对应归因于 Si-Ge 键的声子频率的光子束到对应归因于 Ge-Ge 键的声子频率的光子束的变化必须优选以同步方式,优选通过功率的同时消耗—增加而进行—在氢的存在下进行的步骤。腔室中的压力优选为 0.01 毫巴至 1000 毫巴,特别为 1 毫巴至 800 毫巴;

[0073] (d4) 其中锗的CVD保持在该温度(T3)下以获得锗沉积为顶层和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 合金沉积为中间层的步骤。在该步骤期间,保持对应归因于Ge-Ge键的声子频率的光子束。该步骤在氢的存在下进行并且腔室中的压力优选为0.01毫巴至1000毫巴,特别为1毫巴至800毫巴;

[0074] (d5) 其中锗CVD温度从第三温度(T3)增至 $750^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$,优选 $800^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ 的第四温度(T4)的步骤。在该步骤期间,保持对应归因于Ge-Ge键的声子频率的光子束。T4优选等于T2,并且该步骤在氢的存在下进行,腔室中的压力优选为0.01毫巴至1000毫巴,特别为1毫巴至800毫巴;

[0075] (e) 锗的化学气相沉积(CVD)的温度从第一温度(T1)增至限于 $750^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$,优选 $800^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ 的第二温度(T2)的步骤。该步骤在没有对应归因于Ge-Ge键的声子频率的光子束的存在下进行。然而,该步骤在氢的存在下进行。腔室中的压力优选为0.01毫巴至1000毫巴,特别为1毫巴至800毫巴;

[0076] (f) 在第二温度(T2)下继续锗CVD,直到希望的锗层厚度。保持对应归因于Ge-Ge键的声子频率的光子束。该步骤在氢的存在下进行并且腔室中的压力优选为0.01毫巴至1000毫巴,特别为1毫巴至800毫巴。

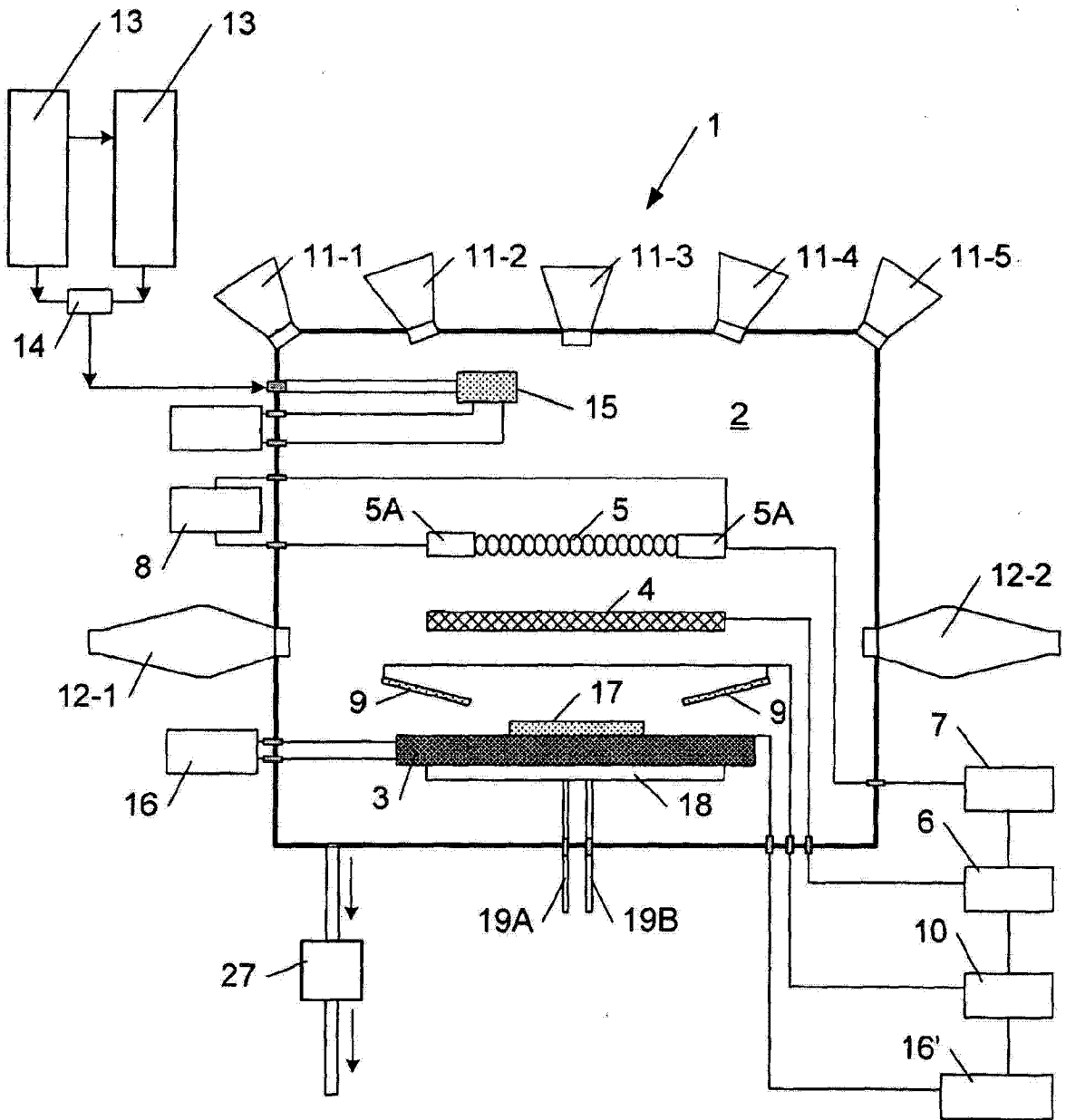


图 1a

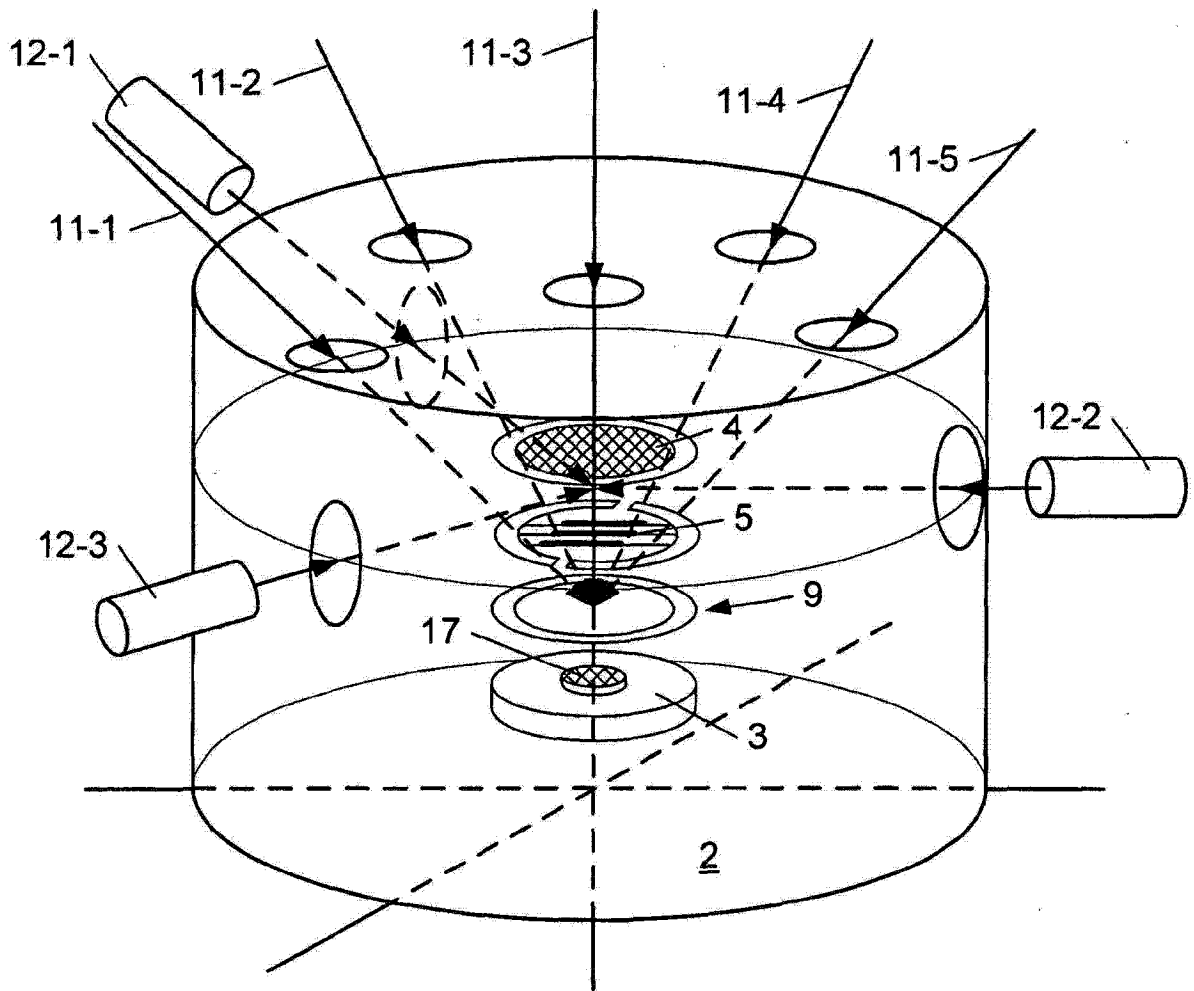


图 1b

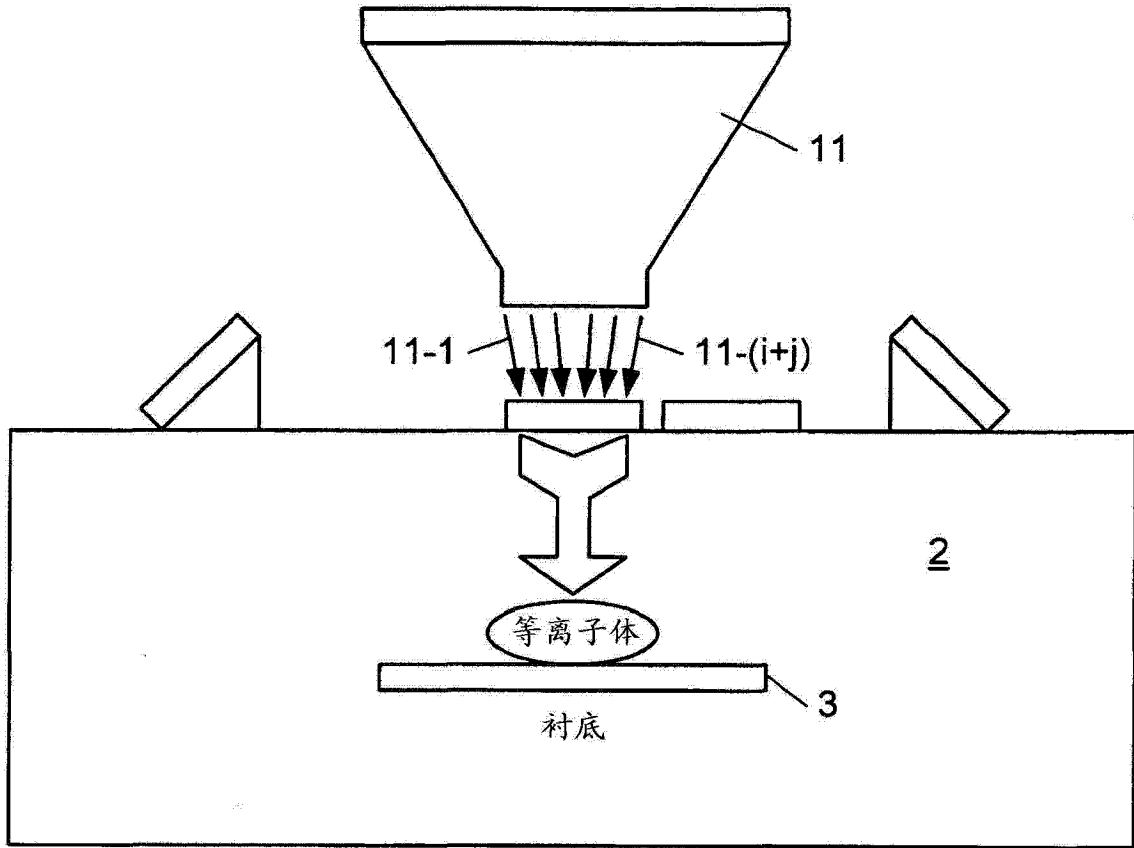


图 1C

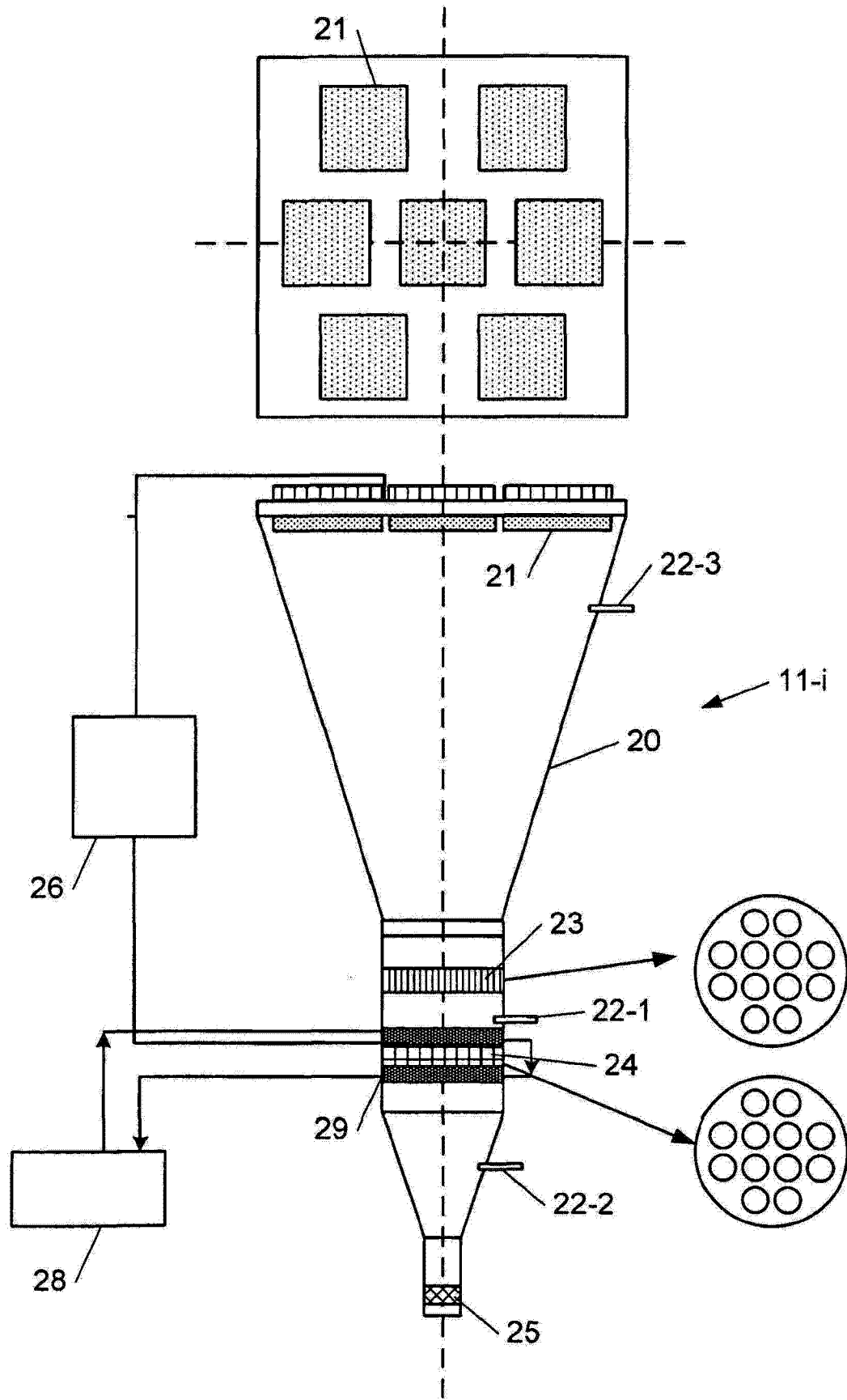


图 2

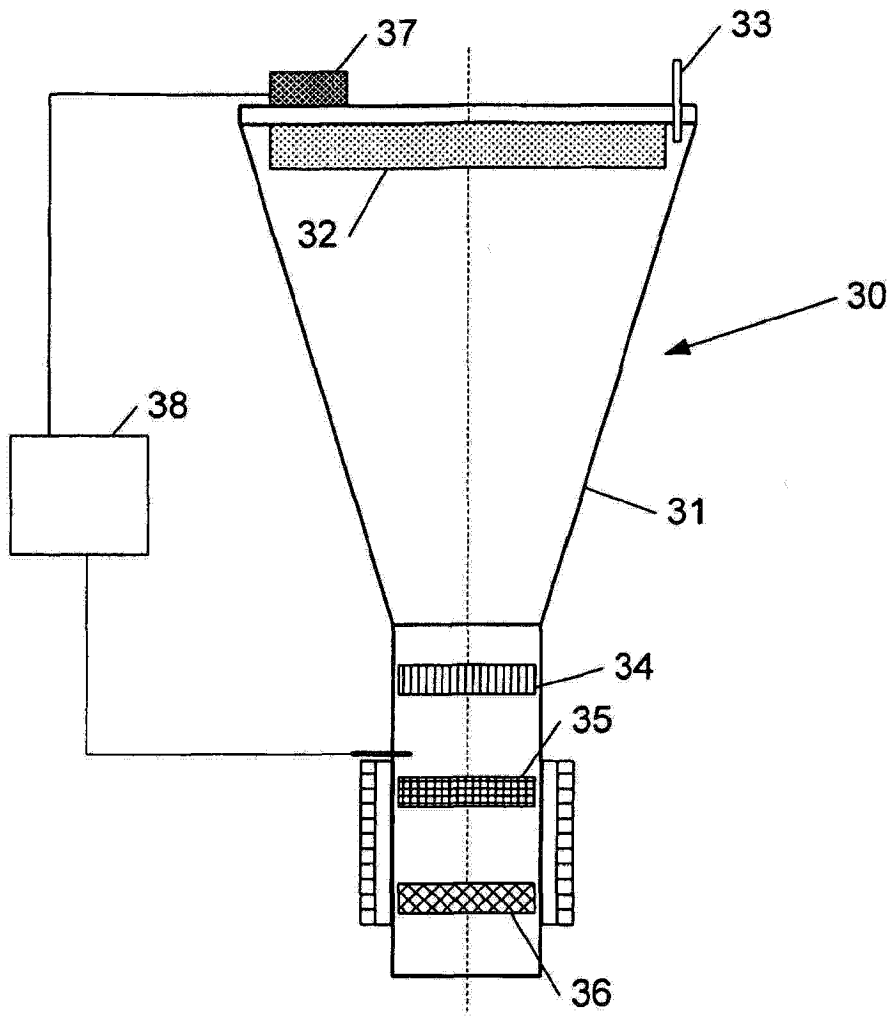


图 3

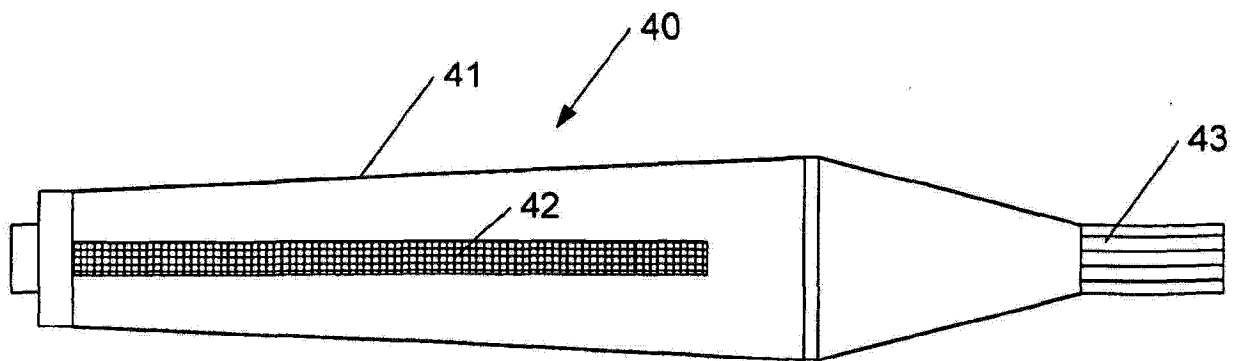


图 4

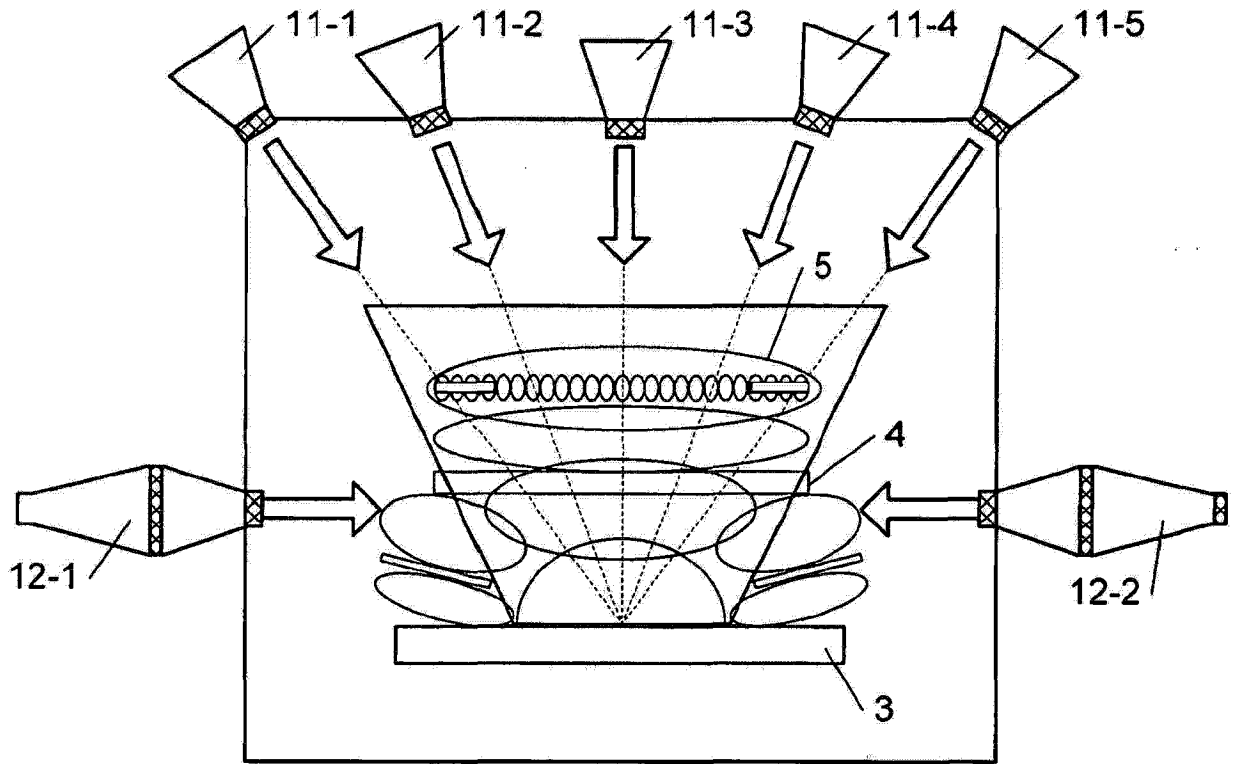


图 5

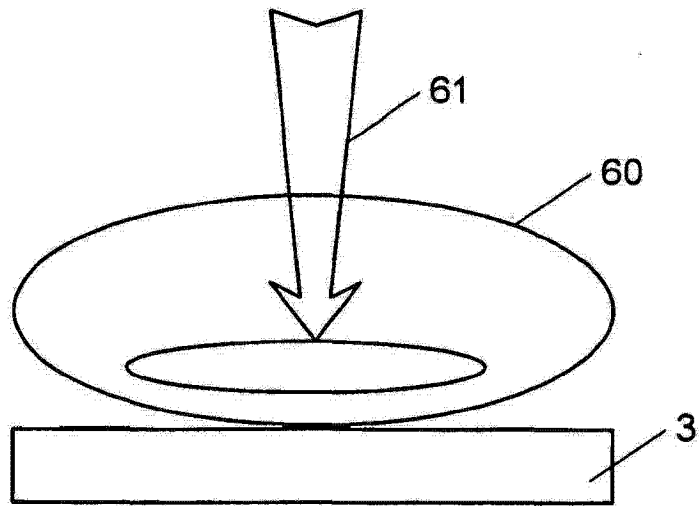


图 6

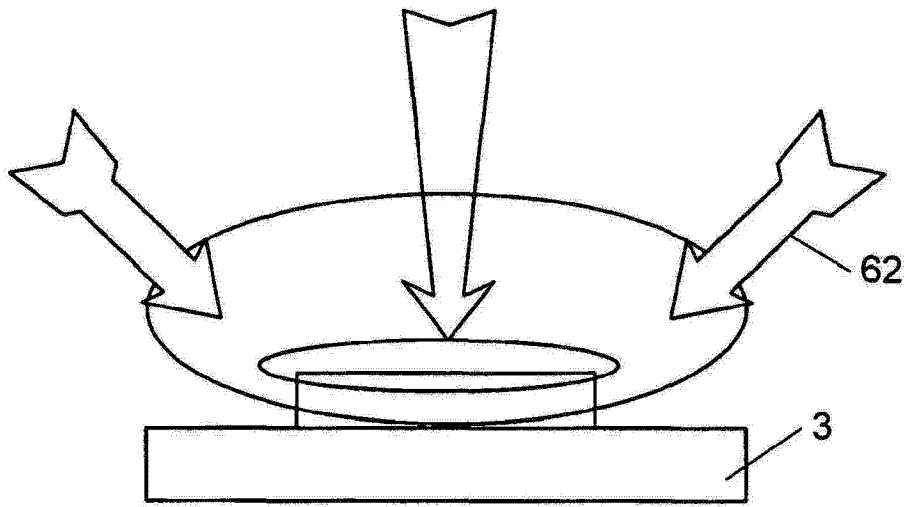


图 7

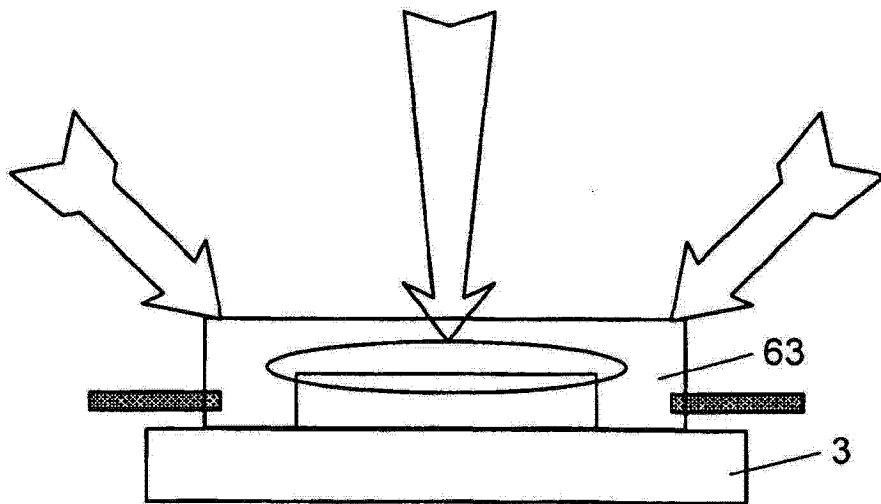


图 8

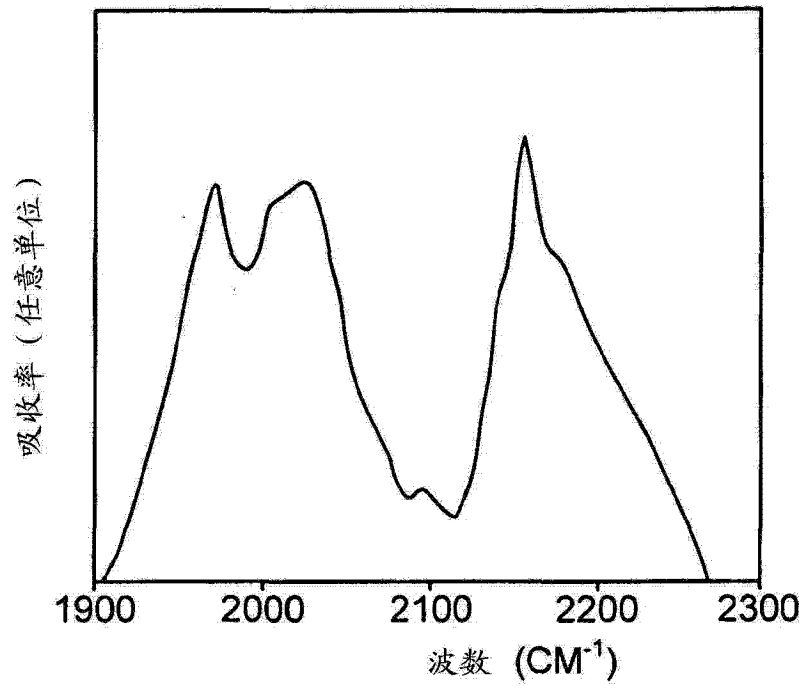


图 9

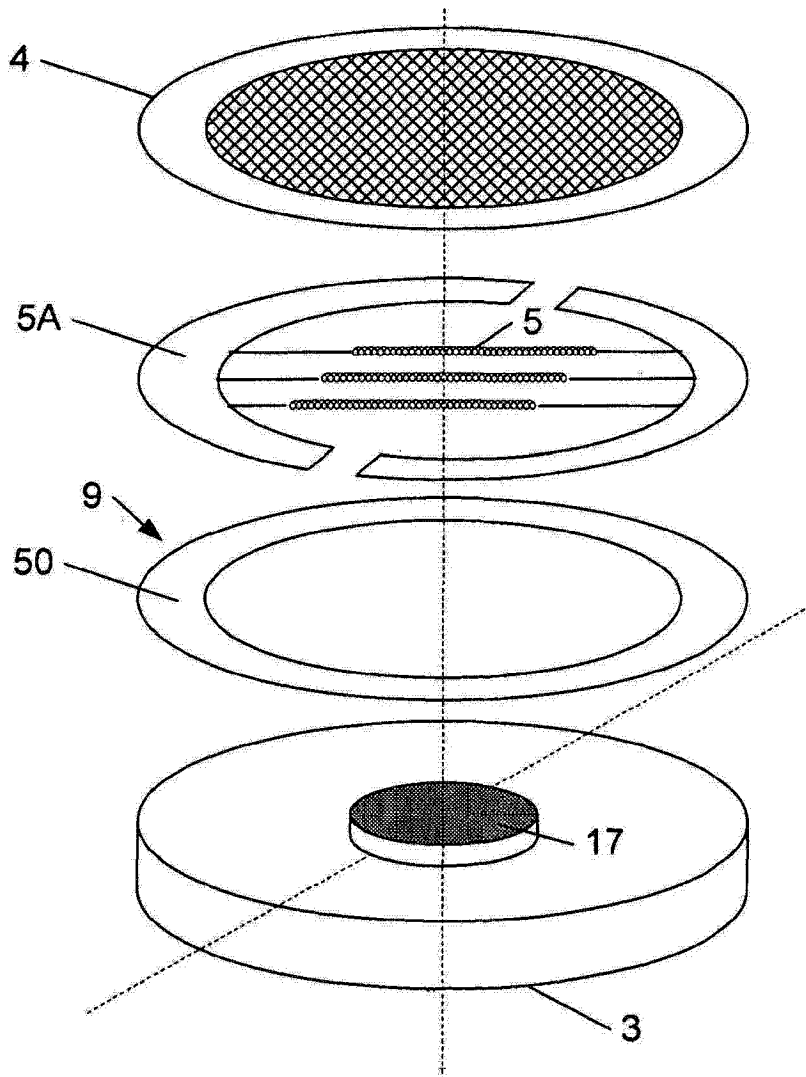


图 10

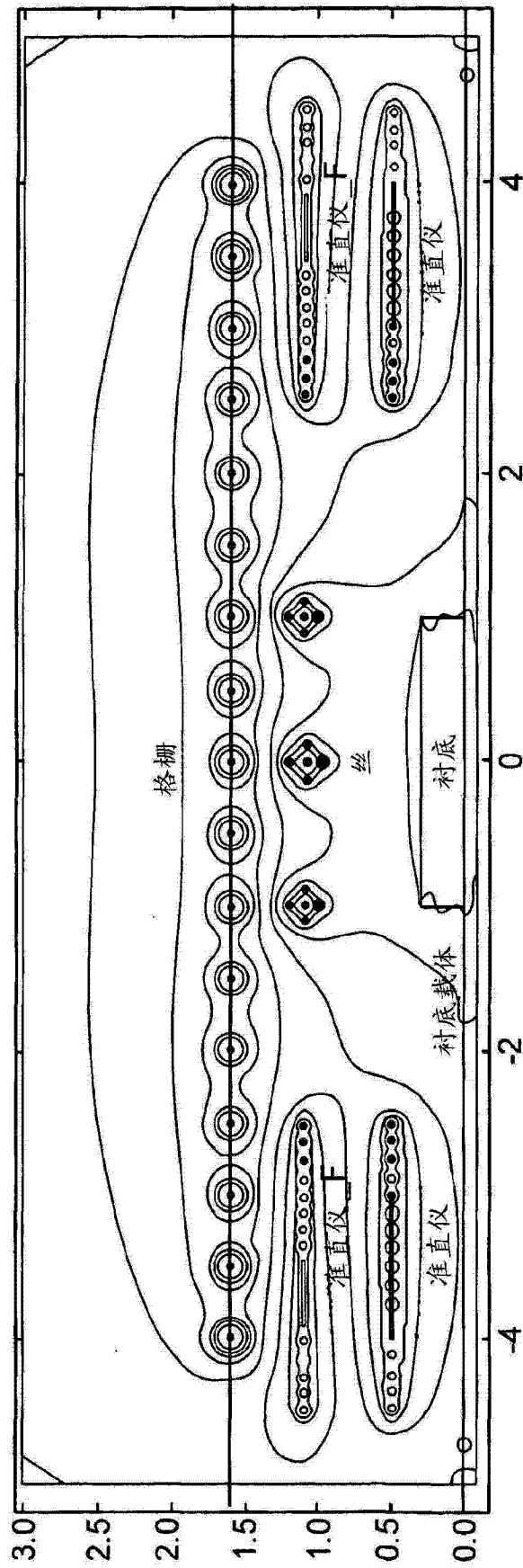


图 11

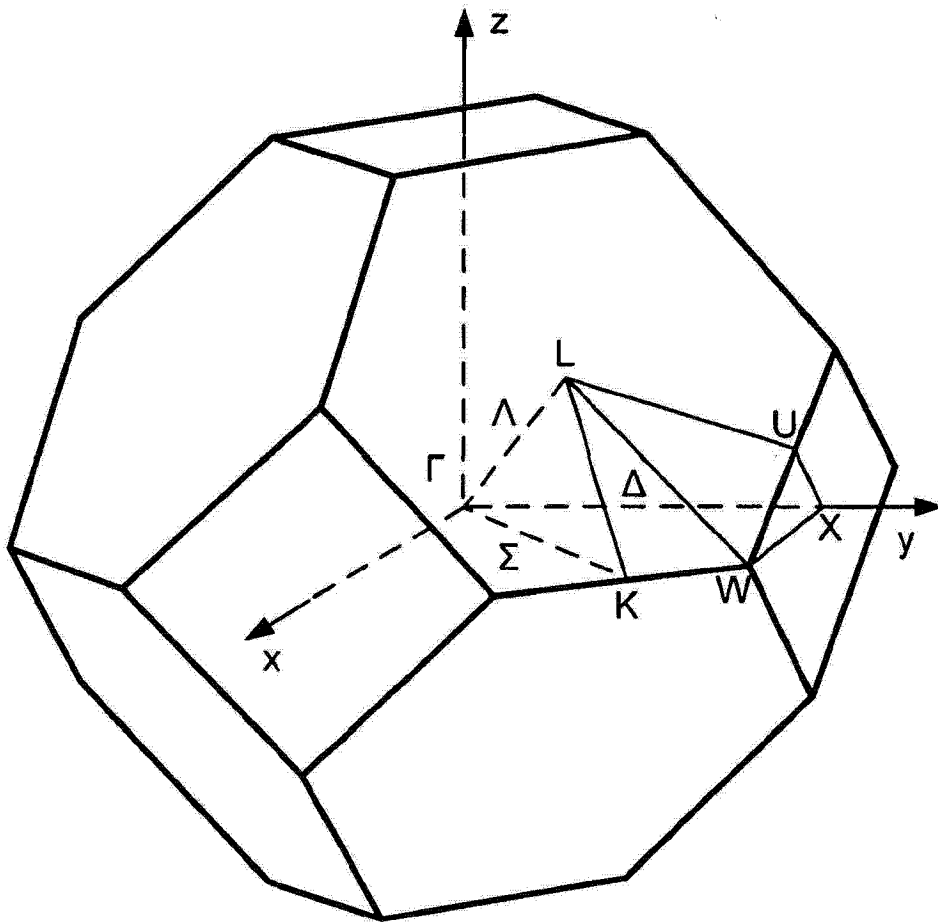


图 12