

质量分离低能离子束沉积碳膜及离子轰击效应

廖梅勇 张键辉 秦复光 刘志凯 杨少延 王占国

(中国科学院半导体研究所半导体材料科学实验室, 北京 100083)

李述汤

(香港城市大学物理和材料科学系, 香港)

(2000 年 4 月 22 日收到)

用质量分离的低能离子束沉积技术得到了非晶碳薄膜, X 射线衍射、Raman 谱以及俄歇深度谱的线形表明, 此种非晶碳膜中镶嵌着金刚石颗粒. 碳离子的浅注入是该碳膜 SP^3 形成的主要机理. 从一个侧面说明了化学气相沉积法中偏压预处理增加金刚石成核的主要原因是因为离子轰击效应.

关键词: 非晶碳, 离子轰击, 质量分离低能离子束

PACC: 6140, 6855, 8115

1 引 言

金刚石具有优异的光学、电子学、热学、力学及声学等多种物理化学特性, 无疑将成为半导体材料中最具有竞争力的材料之一. 它被广泛地用于机械、电子、光学和航空航天以及军事等工业部门. 金刚石薄膜可用于耐高温、抗辐射、高速、大功率的微波半导体器件. 因此, 研究工作者对金刚石的研究一直表现出极大的热情. 近 20 年来, 金刚石的制备技术、合成机制、光电性质及工业应用等方面的研究都取得了举世瞩目的成就. 但还有许多问题尚未解决, 其中之一是金刚石的成核问题. 这是控制金刚石生长质量极为关键的课题.

自 1991 年 Yugo 等人在化学气相沉积(CVD)中利用给衬底施加负偏压的方法将金刚石在硅衬底上成核密度提高几个数量级以来^[1], 掀起了研究金刚石的高潮^[2-5]. 但有关偏压增强成核的机理, 一直存在不同看法. Yugo^[1]认为是因为荷能离子注入到衬底下, 形成 SP^3 杂化团, 引起成核的增强. 又有人认为是因为偏压引起了反应气体化学成分的改变, 如增加了碳的自由基浓度和氢原子的浓度, 从而引起成核密度的增加^[2]. 但这种观点很快就被否定^[3]. Jiang^[4]和 Tomellin^[5]等人则认为离子轰击起主要作用. 最近, Gerber 等人用 CH_4/H_2 作源, 研究了偏压过程中离子轰击的机理, 认为离子对金刚石的成核起主要作用^[6]. Zhang 等人则直接用 CH_4/H_2

混合离子源轰击硅衬底, 得到了类似的结果^[7]. 但有关离子轰击增加成核密度的机理还一直未得到充分的认识.

带质量分离的低能离子束沉积技术为研究离子轰击对衬底的效果提供了极为有力的手段. 因为它不仅可以不同种类的离子按质量数分离出来, 排除电子及中性离子等的效应, 并且很容易控制离子的能量和剂量, 这克服了一般离子束沉积技术粒子种类复杂, 能量有分布的缺点. 自 1971 年 Aisenberg 和 Chabot^[8]用此种技术制备出类金刚石以来, 人们曾一度尝试用它来沉积金刚石薄膜^[9,10]. 本文试图利用此种技术来进一步研究离子对硅衬底的轰击效应, 以探索离子轰击增强成核的机理.

2 实 验

质量分离的低能离子束外延设备的结构和工作原理参见文献[11]. 离子由 Freeman 源产生, 经加速电压引出由质量分析器得到所需要的离子, 然后减速到合适的能量, 聚焦后沉积到基片上. 沉积条件如下: 碳离子的源气体为 CO , 碳离子能量为 100 eV, 与 CVD 中偏压处理碳离子能量相当^[6]. 衬底温度为 600 °C, 离子剂量约为 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. 沉积过程中的束流为 50—70 μA . 这里与 CVD 偏压预处理的区别在于化学成分不一样, 我们认为, 对于离子轰击, 自由基与单一的碳离子效果类似, 原因将在下面讨论.

所用衬底为 p 型硅,电阻率约为 $5 \Omega \cdot \text{m}$. 先后在四氯化碳、丙酮溶剂及去离子水中超声波清洗,再用王水煮沸以除去氧化层,立刻装入靶室防止再次氧化.靶室真空度可达 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$.

样品用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、Raman 谱、俄歇电子能谱(AES)进行了分析.

3 结果与讨论

图 1 为样品的 XPS 图.我们未观察到位于 99.5 和 100.3 eV Si2p 峰位,表明样品表面不存在元素 Si 和 SiC.但对于低剂量,我们的确观察到 SiC 的存在.图示为 C 1s 峰,在 284.2 eV 处为 C—C 键,对此峰有贡献的为石墨、金刚石和非晶碳.不少研究者将此峰数学地分解,尽管有一定的合理性,但难以令人信服,只有在其他分析手段的辅助下才不至于引起误解.

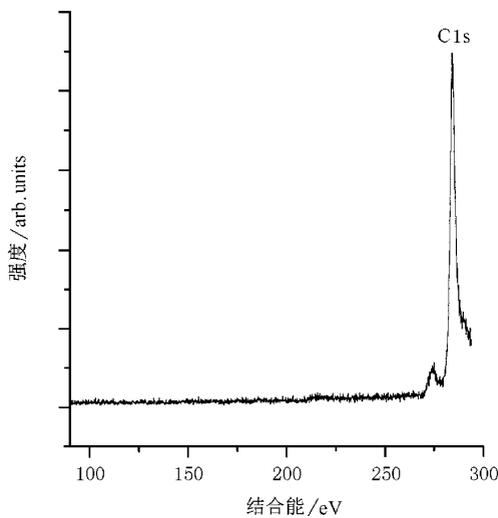


图 1 样品的 C1s XPS 图

为了进一步揭示碳膜的本质,用 Raman 谱进行了测量,如图 2 所示.发现两个主峰位置为 1352 和 1590 cm^{-1} ,分别归结为“D”峰和“G”峰,前者为非晶碳,包含 SP^3 成分,后者为微晶石墨^[12].一般认为此种结构含有纳米金刚石颗粒^[13].需指出的是,表明金刚石存在最有力的证据 1332 cm^{-1} 峰并未存在,这是因为 SP^2 成分的散射截面是 SP^3 的 50 倍之多或者金刚石颗粒的尺寸太小而无法探测.但从谱图可以看出在 1773 cm^{-1} 处,有微弱峰的迹象,一般认为此峰是由纳米金刚石颗粒引起^[14].

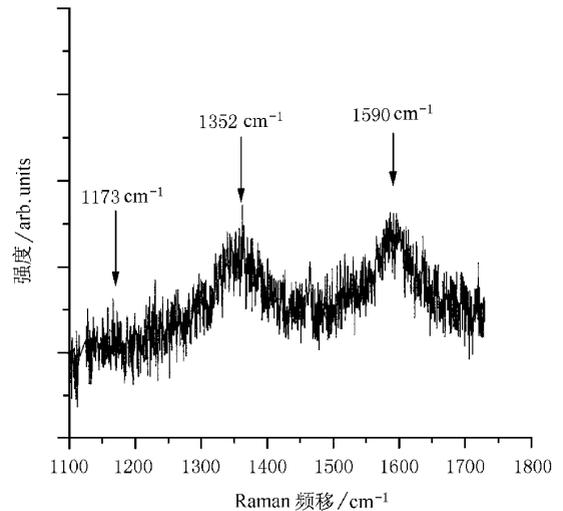


图 2 样品的 Raman 谱图

图 3 为样品的 XRD 谱图,所用 X 射线为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长约为 0.1542 nm .由图 3 可以知道,在 2θ 值为 44.05° 和 76.2° 处有两个峰,分别归结为金刚石(111)和(220)晶面,与理论值 43.9° 和 75.3° 很接近.这个结果与 Gerber^[6]用 CH_4/H_2 气氛偏压处理 Si 衬底的结果类似,但我们并未观察到石墨的(0002)峰,这可能是由于我们的沉积温度较低缘故.

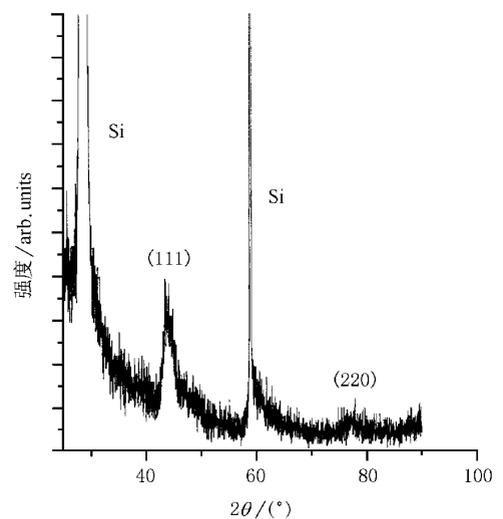


图 3 样品的 XRD 谱图

我们还对样品的形貌进行了观察,图 4(a)为样品同一位置下不同放大倍数的形貌图.在低的放大倍数下,观察到薄膜表面分立着许多方形颗粒,起初我们误认为是金刚石(001)或石墨(0002)晶粒,但经放大后,发现它们实际为圆丘状,约为 300 nm ,如图

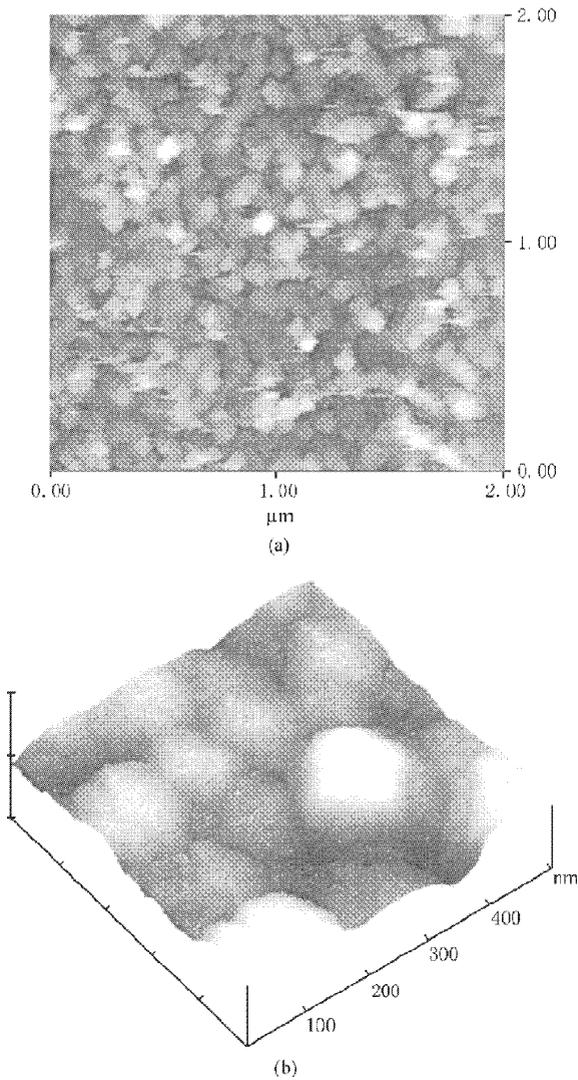


图 4 样品的二维 AFM 图 (a) 和放大后的 AFM 三维图 (b)

(b) 所示. 这与 XRD 的结果相一致. 这些圆丘状颗粒间有一定的间隙, 这是因为荷能离子注入到衬底表面的间隙原子引起应力造成的. 实验发现此种圆丘有利于增加金刚石的成核密度^[7,15], 但有关这些圆丘的具体结构和性质仍为迫切解决的问题.

众所周知, C KLL 俄歇线形谱图是区别各种碳相的有力手段之一, 可以作为碳相的指纹鉴定. 为了更进一步了解圆丘的性质, 做了样品不同深度处的俄歇线形谱图. 图 5 为各种碳相的标准谱图^[16]. 图 6 为所制样品的 C KLL 谱图. 从图 6 可以看出, 随

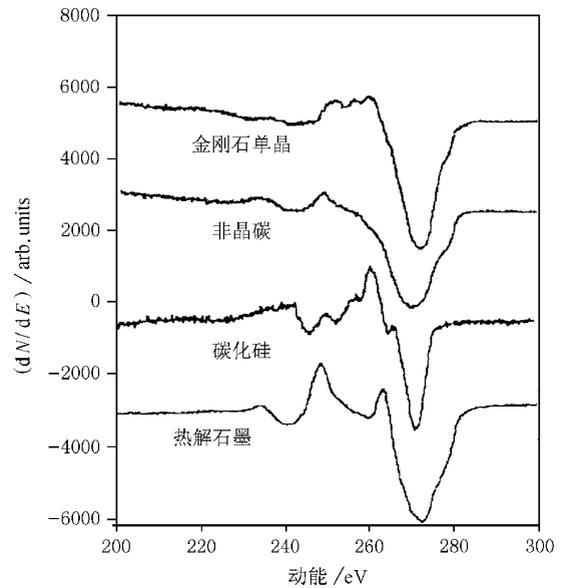


图 5 金刚石单晶、非晶碳、SiC 单晶和热解石墨的标准 AES 微分谱图

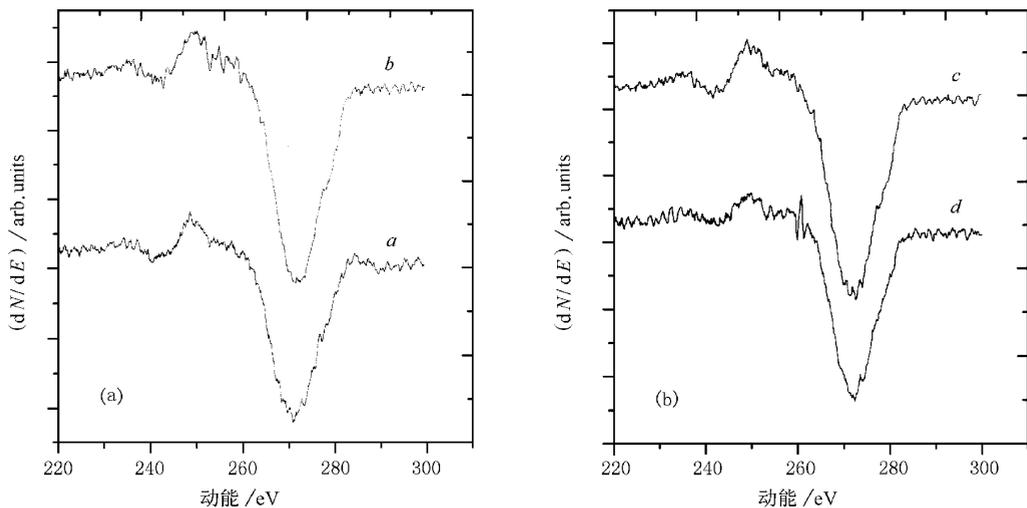


图 6 样品的 AES 微分谱. 谱线 a 为表面线形谱, 谱线 b 为剥蚀 2 min, 谱线 c 为 6 min, 谱线 d 为 8 min

着剥蚀深度的增加,谱图的线形发生了变化,表面的线形谱图更类似于非晶碳的。剥蚀 2 和 6 min 后,谱图介于金刚石和非晶碳之间,没有任何迹象表明谱图的线形类似于石墨。剥蚀 8 min 后,谱图的形状更接近金刚石的。表明样品的表面被非晶碳覆盖,随着从表至里深度的增加,样品 SP^3 的成分增加,不少研究者认为,这样的 SP^3 成分,实际上就是金刚石纳米颗粒。结合 XRD 的数据,可以得出结论,样品为镶嵌结构,即在非晶碳的基体中镶嵌着纳米金刚石颗粒。

最后,讨论 CVD 中偏压预处理效应。许多实验都证明,偏压处理过程中,离子轰击的确会增强金刚石的成核密度^[17,18]。实际上,我们所制备的碳膜与偏压处理阶段碳膜的结构极为相似^[6,19],并且类似于直接用 CH_4/H_2 混合离子轰击衬底所得到的碳膜结构^[7]。因此可以得出结论,偏压过程中确实存在离子轰击,并且对金刚石的成核起主导作用。尽管我们所用的离子为单一的碳离子束,但与 CVD 中偏压处理和 CH_4/H_2 混合离子轰击产生的效应相同,因此,这几种处理方法必然通过某种类似的物理效应相联系,我们认为这种效应为次表面的浅离子注入效应。对于 100 eV 的碳离子能量,足以产生浅注入。这种离子浅注入遵循以下过程^[20]:外来离子首先溅射掉衬底表层的原子,使其产生位移,形成晶格空位点,接着外来离子占据基体的这些晶格点,形成生长点,随着外来离子的增多,生长点不断长大,并且衬底原子不断被溅射掉,表面外来原子的成分越来越多,形成一种从衬底表面往外生长的模式。这个模型在解释 SP^3 形成机制上取得了很大的成功。依据这个模型,我们认为离子束生长过程中,应该是以物理效应而不是化学效应为主。这就是为什么我们得到的碳膜结构与 Zhang^[7]和 Gerber^[6]等人用其他方法处理衬底结果相似的重要原因,同时也证明了在 CVD 偏压处理过程中离子轰击确实起重要作用。

4 结 论

总之,利用质量分离的低能离子束沉积技术,得到了一种镶嵌着金刚石纳米颗粒的非晶碳结构。金

刚石或 SP^3 的生成遵循离子浅注入生长模型,同时也可以辅助说明 CVD 中偏压预处理阶段离子轰击起主要作用。但是仍需更为系统深入的实验来证明离子轰击在 CVD 中的效应。进一步的工作正在进行之中。

- [1] S. Yugo, T. Kania, T. Kimura, T. Muto, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991), 1036.
- [2] B. R. Stoner, G. J. Tessmer, D. L. Dreifus, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993), 1803.
- [3] R. Beckmann, B. Sobisch, W. Kulisch, C. Rau, *Diamond. Relat. Mater.*, **3** (1994), 555.
- [4] X. Jiang, W. J. Zhang, C. P. Klages, *Phys. Rev.*, **B58** (1998), 7064.
- [5] M. Tomellini, P. Polini, V. Sessa, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 7575.
- [6] J. Gerber, S. Sattel, H. Ehrhardt, J. Robertson, P. Wurzing, P. Pongratz, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), A388.
- [7] W. J. Zhang, X. S. Sun, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Phys. Rev.*, **B61** (2000), 5579.
- [8] S. Aisenberg, R. Chabot, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 2953.
- [9] H. Freeman, W. Temple, G. A. Gard, *Vacuum*, **34** (1984), 305.
- [10] W. M. Lau, I. Bello, L. J. Huang, F. Qin, Z. Yao, Z. Ren, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 5623.
- [11] F. Qin, X. Wang, Z. Liu, Z. Ren, S. Sun, W. Jiang, W. M. Lau, *Rev. Sci. Instrum.*, **62** (1991), 2322.
- [12] S. Sattel, J. Gerber, H. Ehrhardt, *Phys. Status Solidi*, **A154** (1996), 141.
- [13] R. O. Dillon, J. A. Woollam, V. Katkanant, *Phys. Rev.*, **B29** (1984), 3482.
- [14] J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 779.
- [15] I. Gouzman, I. Lior, A. Hoffman, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998), 296.
- [16] B. R. Stoner *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 11067.
- [17] W. L. Wang, K. J. Liao, J. Wang, L. Fang, P. D. Ding, J. Esteve, M. C. Polo, G. Sanchez, *Diamond. Relat. Mater.*, **8** (1999), 123.
- [18] S. P. McGinnis, M. A. Kelly, S. B. Hagstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995), 3117.
- [19] J. S. Chen, W. Y. Yeh, W. T. Lin, M. F. Lu, J. Hwang, H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999), 3339.
- [20] Y. Lifshiz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989), 1290.

CARBON FILM DEPOSITED BY MASS-SELECTED LOW ENERGY ION BEAM TECHNIQUE AND ION BOMBARDMENT EFFECT

LIAO MEI-YONG ZHANG JIAN-HUI QIN FU-GUANG LIU ZHI-KAI YANG SHAO-YAN WANG ZHAN-GUO
(*Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

LEE SHUIT-TANG

(*Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China*)

(Received 22 April 2000)

ABSTRACT

By mass-selected low energy ion beam deposition, amorphous carbon film was obtained. X-ray diffraction, Raman and Auger electron spectroscopy depth line shape measurements showed that such carbon films contained diamond particles. The main growth mechanism is subsurface implantation. Furthermore, it was indicated in a different way that ion bombardment played a decisive role in bias enhanced nucleation of chemical vapor deposition diamond.

Keywords : amorphous carbon, ion bombardment, mass-selected low energy ion beam

PACC : 6140, 6855, 8115