

离子的轰击对 Si 衬底上金刚石核附着力的影响 *

王必本 王万录[†] 廖克俊 肖金龙 方 亮

(重庆大学理学院应用物理系, 重庆 400044)

(2000 年 1 月 18 日收到 2000 年 9 月 4 日收到修改稿)

利用扫描电子显微镜和原子力显微镜对负衬底偏压增强金刚石核化的过程进行了分析, 从理论上探索了负衬底偏压作用下离子的轰击效应增强金刚石核在 Si 衬底上附着力的机理, 给出了金刚石核与衬底的附着力和衬底负偏压之间的关系。

关键词: 金刚石膜, 离子轰击, 核化, 附着力

PACC : 6855, 7920N, 8115H

1 引 言

利用各种化学气相沉积方法制备金刚石膜的研究已经取得了较大的进展, 最突出的成绩是 Yugo 等人^[1]在利用微波等离子体 CVD(MPCVD)沉积金刚石膜的核化过程中对衬底引入了负偏压, 在镜面抛光的 Si 衬底表面上金刚石的成核密度大大提高, 该方法为金刚石膜的研究开辟了新的途径。许多学者对 MPCVD 系统和热灯丝 CVD(HFCVD)系统负衬底偏压增强金刚石核化的机理进行了研究^[2-8], 但对离子轰击增强金刚石核在衬底上附着力的研究还未涉及。负衬底偏压作用下金刚石成核密度的提高表明了金刚石与衬底的相互作用增强, 因此本文利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)研究了 HFCVD 系统沉积金刚石膜时负衬底偏压增强金刚石核化的过程, 从理论上初步地探索了离子的轰击效应增强金刚石核在 Si 衬底上附着力的机理。

2 实 验

实验是在 HFCVD 系统中进行的。反应气体是 CH₄ 和 H₂ 的混合物, CH₄ 在 H₂ 的浓度为 1%—3.5%, 总的气体流量为 200 sccm, 气体的流量和 CH₄ 的浓度由气体质量流量计控制。总的工作气压

为 4×10^3 Pa 左右。灯丝是直径为 1 mm 的钨丝, 其温度加热到 2000°C, 并由光学高温计进行测量。衬底为单晶 Si(100), 衬底的温度为 850°C 左右, 由与衬底相接触的热电偶控制。灯丝与衬底之间的距离为 8 mm 左右。相对于灯丝的负偏压通过衬底支架 Mo 施加到衬底上。为防止漏电的影响, 偏压电路的电阻必须大于 10 MΩ。由于电场易集中在导电的 Mo 上, 必须用 Si 片将支架全部盖住。

在核化之前, 将 Si 片用甲醇或乙醇进行超声波处理 20 min, 接着在 50% 的 HF 中漂洗 1 min, 以除去天然氧化物, 再用甲醇和去离子水漂洗后立即放入反应室进行抽真空, 当真空度达到几个 Pa 以下时, 引入 H₂, 将 Si 片用 H₂ 处理 5—10 min 后, 通入 CH₄, 待衬底温度达到 850°C 左右时, 对衬底施加负偏压进行核化。

3 实验结果

图 1 和图 2 是未施加负偏压和施加负偏压核化 35 min 后的扫描电子显微镜照片。由图 1 和图 2 可以看出, 施加负偏压之后, 在镜面抛光的 Si 衬底上的成核密度大大提高, 在 -250V 的偏压下, 成核密度可达 $10^9/cm^2$, 比未施加负偏压时的成核密度 $10^4/cm^2$ 高出 5 个数量级。由于金刚石与 Si 之间存在较大的表面能差和晶格失配率, 金刚石在镜面抛光的 Si 衬底上难以成核, 或者说金刚石在镜面抛光

* 国家自然科学基金(批准号: 19904016)资助的课题。

† 通讯联系人。

的 Si 衬底上不易粘附, 而负衬底偏压极大地增强了金刚石的核化作用, 说明了金刚石核与 Si 衬底的附着力增强了, 这正是本文所要讨论的问题。

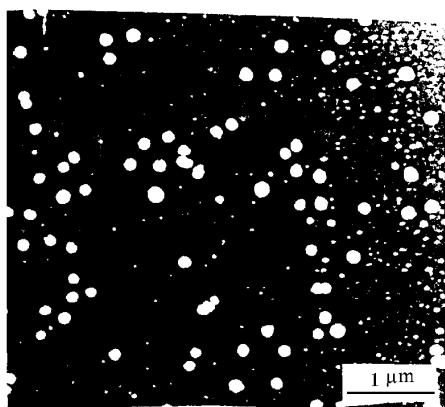


图 1 未加负衬底偏压核化 35 min 后 Si 衬底表面上金刚石核的 SEM 照片

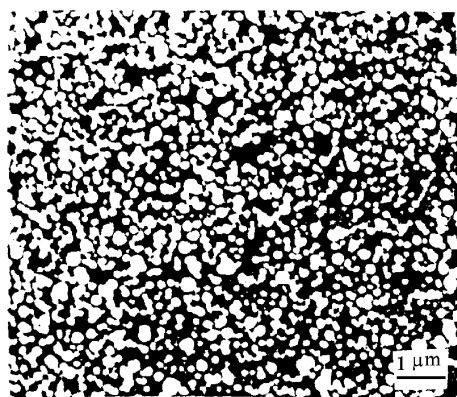


图 2 施加负衬底偏压核化 35 min 后 Si 衬底表面上金刚石核的 SEM 照片

4 分析和讨论

4.1 活性离子随能量的分布

利用 HFCVD 进行金刚石的核化过程中, 随着负偏压的增大, 当增大某一阈值(该阈值与气体的压强、温度以及灯丝与衬底之间的距离有关)时引起气体的辉光放电形成等离子体, 在阴极(衬底表面)附近形成阴极鞘层, 由于阴极鞘层内电场分布的不均匀性, 导致活性离子在阴极鞘层内的分布不均匀。实验分析表明在 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 混合物中, 活性正离子主要有 CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ , H^+ , H_2^+ , CH_5^+ 和 H_3^+ , 另外还有某些中性化学基如 CH_3^+ , CH , C 和 H 等。根据文献[9], 活性离子在阴极鞘层内的分布为

$$\begin{aligned} dN = \frac{N_0}{2U_c} \frac{L_c}{\lambda} \left(1 - \frac{U}{U_c}\right)^{\frac{1}{2}} \\ \cdot \exp\left\{-\frac{L_c}{\lambda} \left[1 - \left(1 - \frac{U}{U_c}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right\} dU, \quad (1) \end{aligned}$$

N 为单位时间单位体积内的活性离子数, N_0 为单位时间进入阴极鞘层单位体积的活性离子数, L_c 为阴极鞘层的厚度, U_c 为衬底所加的负偏压(U_c 取绝对值), λ 为活性离子的平均自由程。活性离子从阴极鞘层所获得的能量为 $W = qU$ (q 为活性离子所带的电荷), 其所获得的最大的能量为 $W_c = qU_c$, 则活性离子随能量的分布为

$$\begin{aligned} dN = \frac{N_0}{W_c} \frac{L_c}{2\lambda} \left(1 - \frac{W}{W_c}\right)^{\frac{1}{2}} \\ \cdot \exp\left\{-\frac{L_c}{\lambda} \left[1 - \left(1 - \frac{W}{W_c}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right\} dW, \quad (2) \end{aligned}$$

活性离子的平均能量为

$$\begin{aligned} W = \int_0^{W_c} W \frac{dN}{dW} dW / \int_0^{W_c} \frac{dN}{dW} dW \\ = qU_c \left[\frac{(1 - 2\lambda/L_c) \exp(L_c/\lambda)}{1 - \exp(L_c/\lambda)} + \left(1 - \frac{2\lambda^2}{L_c^2}\right) \right] \quad (3) \end{aligned}$$

处于辉光放电中的衬底, 当其加上负偏压时, 阴极鞘层的厚度远大于活性离子的平均自由程^[10], 即 $L_c/\lambda \gg 1$, 则 $\exp(L_c/\lambda) \gg 1$, $\lambda^2/L_c^2 \ll 1$, 那么活性离子的平均能量为

$$W = 2qU_c\lambda/L_c. \quad (4)$$

4.2 金刚石核在 Si 衬底上的附着力

活性离子从阴极鞘层获得能量之后, 与衬底发

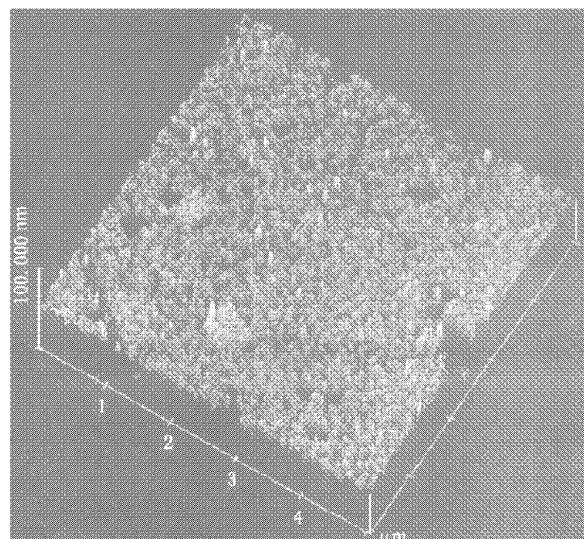


图 3 离子轰击后 Si 表面的 AFM 照片

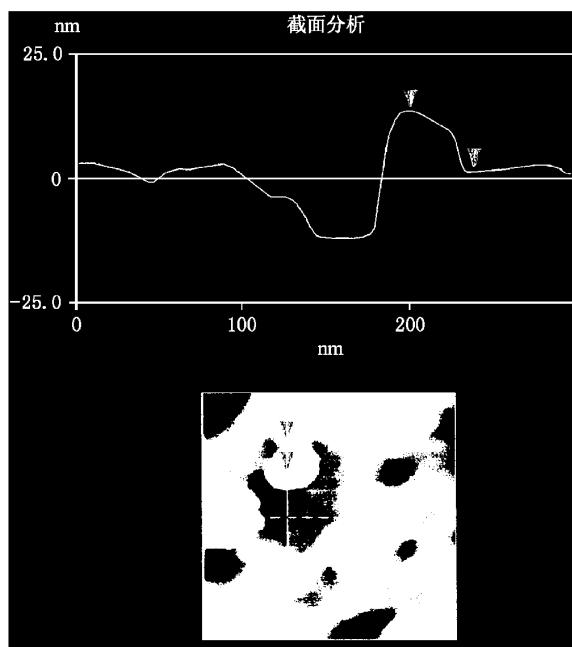


图 4 核化后的 AFM 照片

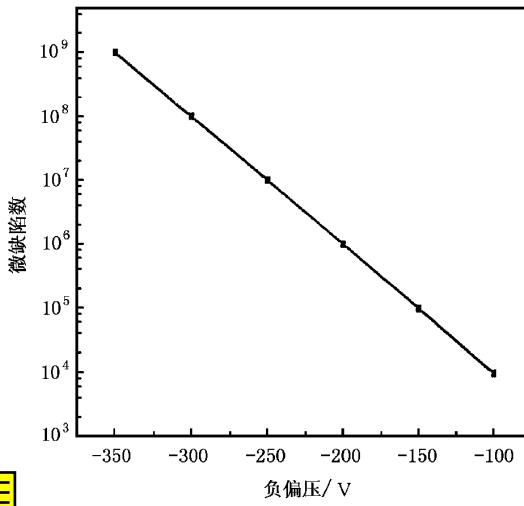


图 5 表面微缺陷数与负偏压的关系曲线

生碰撞产生作用。利用原子力显微镜研究金刚石的核化过程时发现离子对衬底的轰击在衬底表面产生许多微缺陷(凹坑)如图 3 所示,金刚石正是成核于这些微缺陷上如图 4 所示,并且这些微缺陷随负衬底偏压的增大而增多,微缺陷数与负衬底偏压的关系如图 5 所示。这些微缺陷的产生是由于离子的轰击导致衬底 Si 原子的移位和溅射所致。文献[11]指出当 Si 原子从碰撞过程中所获得的能量接近其移位阈能时,它与入射的离子发生作用形成化合物。同时文献[10,12]又指出衬底受到离子的轰击后而溅

射出来的原子,有些与气体原子发生碰撞后又沉积到衬底上形成膜与衬底之间的过渡层,增强了核与衬底之间的附着力。这里需要指出的是含碳的活性化学基团和 Si 衬底的碰撞过程与 C^+ , H^+ 等离子有所不同。由于活性基团的质量略大于 C^+ , H^+ 及 H_2^+ 等正离子的质量,所以首先是这些质量小的正离子与 Si 作用而产生微缺陷。而活性基团除与 Si 衬底碰撞作用外,它们也会附着于衬底已有的微缺陷位置上形成非晶碳和石墨相,而非金刚石相容易被 H^+ 所腐蚀。许多证据证明只有 CH_3^+ 基团才会形成金刚石核。金刚石核与衬底之间的相互作用与二者之间相互作用的原子数有关,根据库吉诺夫的观点^[13],核与衬底之间的附着力与相互作用的离子数成正比,即

$$\sigma \propto N_{\text{int}} \quad (5)$$

σ 为金刚石核在 Si 衬底上的附着力, N_{int} 为活性离子与衬底相互作用的数量。这些离子的数量正是引起 Si 原子移位的离子数与溅射出来的 Si 原子又沉积到衬底上的数量之和。Si 原子从碰撞过程中获得的能量为^[14]

$$W_s = W \frac{4M_i M_s}{(M_i + M_s)^2} \cos^2 \varphi, \quad (6)$$

M_i , M_s 分别为活性离子和 Si 原子的质量, φ 为 Si 原子被碰撞后的散射角。Si 原子所获得的最大能量为

$$W_s = W \frac{4M_i M_s}{(M_i + M_s)^2}. \quad (7)$$

设 Si 原子的移位阈能为 E_d ,由该式可得引起 Si 原子移位的阈值为

$$W_{\text{th}} = E_d \frac{(M_i + M_s)^2}{4M_i M_s}. \quad (8)$$

由(2)式可得单位时间引起 Si 原子移位的活性离子数为

$$N_1 = \int_{W_{\text{th}}}^{W_c} dN = \frac{N_0}{\exp(L_c/\lambda)} \left[\exp \left(\frac{L_c}{\lambda} \right) - \sqrt{1 - \frac{E_d (M_i + M_s)^2}{W_c 4M_i M_s}} - 1 \right], \quad (9)$$

N_1 中只有部分引起 Si 原子的移位,而另一部分引起 Si 原子的溅射,因为引起 Si 原子的移位阈能 $E_d \approx 25 \text{ eV}$ ^[11],由(8)式可得 $W_{\text{th}} \approx 26.6 \text{ eV}$, Si 原子的溅射阈能根据 $W'_{\text{th}} = 7.7 U_f \frac{(M_i + M_s)^2}{4M_i M_s}$ (U_f 为衬

底 Si 的升华热^[15]估计为 27.4eV ,二者非常接近 ,无法很详细地区分. 但只有 Si 原子所获得的能量大于其移位阈能时才能溅射出来 ,因此获得的能量大于其移位阈能的 Si 原子 ,一部分移位 ,一部分溅射. 设仅引起 Si 原子移位的离子数与 N_1 的比为 f ,那么仅引起 Si 原子移位的离子数和引起 Si 原子溅射的离子数分别为

$$N_2 = fN_1 , \quad (10)$$

$$N_3 = (1 - f)N_1 . \quad (11)$$

由于活性离子在阴极鞘层所获得的最大能量为几百 eV(因所加的负偏压为几百伏特), 属于低能量范围. 而低能量范围的溅射率为^[14]

$$S_{(E)} = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_i M_s}{(M_i + M_s)^2} \frac{W}{U_f} , \quad (12)$$

α 为与 M_s/M_i 有关的系数 则溅射出来的 Si 原子数为

$$N_4 = N_3 S_{(E)} , \quad (13)$$

若溅射出来的 Si 原子返回到衬底的概率为 v , 那么与返回到衬底的 Si 原子作用的活性离子数为

$$N_5 = vN_4 . \quad (14)$$

以活性离子的平均能量作为入射离子的能量 ,由 (4)(10)–(14) 式可得在 t 时间内活性离子与衬底相互作用的离子数为

$$N_{\text{int}} = t(N_2 + N_5) = t \left(f + \beta \frac{U_c}{U_f} \right) \frac{N_0}{\exp(L_c/\lambda)} \cdot \left[\exp \left(\frac{L_c}{\lambda} \sqrt{1 - \gamma \frac{E_d}{U_c}} \right) - 1 \right] , \quad (15)$$

$$\beta = \nu(1-f) \frac{6\alpha q\lambda}{\pi^2 L_c} \frac{M_i M_s}{(M_i + M_s)^2} , \quad (16)$$

$$\gamma = \frac{(M_i + M_s)^2}{4M_i M_s q} , \quad (17)$$

则金刚石核在 Si 衬底上的附着力为

$$\sigma \propto t \left(f + \beta \frac{U_c}{U_f} \right) \frac{N_0}{\exp(L_c/\lambda)} \left[\exp \left(\frac{L_c}{\lambda} \sqrt{1 - \gamma \frac{E_d}{U_c}} \right) - 1 \right] , \quad (18)$$

由此式可以看出金刚石膜与衬底的结合强度随负衬底偏压的增大而增强 ,这正是离子的轰击效应增强金刚石核在 Si 衬底上附着力的原因.

5 结 论

离子的轰击效应增强金刚石膜与衬底结合强度的机理在于离子对衬底的轰击导致了活性离子与衬底的相互作用 ,从而使得金刚石膜与衬底的结合强度得到增强.

- [1] S. Yugo , T. Kanai et al. , *J. Appl. Phys. Lett.* , **58**(10), (1991) , 1036 .
- [2] Wan-lu Wang , Ke-jun Liao et al. , *J. Synthetic Crystal* , **28** (1999) 65 [in Chinese] 王万录、廖克俊等 人工晶体学报 **28** (1999) 65].
- [3] Ke-jun Liao , Wan-lu Wang et al. , *Gansu Science* , **11**(1999) 5 [in Chinese] 廖克俊、王万录等 ,甘肃科学学报 ,**11**(1999), 5].
- [4] W. L. Wang , G. Sanchez et al. , *J. Appl. Phys.* , **A65**(1997), 241 .
- [5] Wan-lu Wang , Ke-jun Liao et al. , *Acta Physica Sinica* (Overseas Edition) , **6**(1997) , 517 .
- [6] Ke-jun Liao , Wan-lu Wang et al. , *Acta Physica Sinica* , **47** (1998) , 514 [in Chinese] 廖克俊、王万录等 ,物理学报 ,**47** (1998) , 514].
- [7] B. R. Stoner , H. M. Ma et al. , *Physical Review B* , **A5**(1992), 11067 .
- [8] X. Jiang , K. Schiffmann , C. P. Klages , *Physical Review B* , **50** (1994) , 8402 .
- [9] S. Maniv , W. D. Westwood et al. , *J. Appl. Phys.* , **53**(1982), 856 .
- [10] Dun-yi Tang , Shu-quan Lin , Zhi-min Liu , Technology and Application of Strong Flux of Charged Particle Beam (Electron Industry Press , Beijing , 1995) p. 173—189 [in Chinese] 唐敦乙、林书诠、刘志敏著 ,强流荷电粒子束技术与应用 (电子工业出版社 ,北京 ,1995) p. 173—189].
- [11] Tong-he Zhang , Yu-guang Wu , Optimum Technology of Ion Implantation Surface (Metallurgy Industry Press , Beijing , 1993) p. 203—349 [in Chinese] 张通和、吴瑜光著 ,离子注入表面优化技术 (冶金工业出版社 ,北京 ,1993) p. 203—349].
- [12] Bang-zhao Yang , Wen-sheng Wang , Film Physics and Technology (Electron Science and Technology University Press , Chengdu , 1994) p. 109—110 [in Chinese] 杨邦朝、王文升 ,薄膜物理与技术 (电子科技大学出版社 ,成都 ,1994) p. 109—110].
- [13] B. B. Кудинов , translated by Li-shi Wen , Xu-guang Ming , Xian-ao-feng Chen , Plasma Coat , (Science Press , 1981). p. 9 [B. B. 库吉诺夫著 ,闻立时、明旭光、陈晓风译 ,等离子体涂层 (科学出版社 ,北京 ,1981) p. 9].
- [14] Da-ming Shun , Guang-kang Xi , Surface and Interface of Solid (Anhui Education Press , Hefei , 1996), p. 438—442 [in Chinese] 孙大明、席光康著 ,固体的表面与界面 (安徽教育出版社 ,合肥 ,1996) p. 438—442].

[15] Li-shi Wen , Physical Basis of Study on Interface of Solid Materials (Science Press , Beijing , 1991) p. 264 [in Chinese] 闻立时

著 固体材料界面研究的物理基础(科学出版社 ,北京 , 1991) p. 264].

INFLUENCE OF ION BOMBARDING ON ADHESION FORCE OF DIAMOND NUCLEI ON Si SUBSTRATE *

WANG BI-BEN WANG WAN-LU LIAO KE-JUN XIAO JIN-LONG FANG LIANG

(Department of Applied Physics , College of Science , Chongqing University , Chongqing 400044 , China)

(Received 18 January 2000 ; revised manuscript received 4 September 2000)

ABSTRACT

The enhanced nucleation process of diamond by negative substrate bias was investigated by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The mechanism of enhanced joint adhesion of diamond nuclei on Si substrate by ion bombardment was theoretically approached , and the relationship between negative substrate bias and adhesion of diamond nuclei on Si substrate was given.

Keywords : diamond films , ion bombardment , nucleation , adhesion force

PACC : 6855 , 7920N , 8115H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19904016).