

织构金刚石薄膜的成核与生长

张文军 韩立 胡博 张仿清 陈光华

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(1994 年 9 月 28 日收到)

在加衬底偏压和不加衬底偏压两种情况下, 用微波等离子体化学汽相沉积(MWCVD)技术在 Si(100)衬底上合成了织构的金刚石薄膜. 使用扫描电子显微镜(SEM)和取向 X 射线衍射技术证实了我们得到的样品是织构的金刚石薄膜. 观察了织构的金刚石薄膜的成核和生长过程, 从理论上对金刚石薄膜异质外延的成核和生长机理进行了探讨.

PACC: 6855;8115H

1 引 言

金刚石是一种宽禁带半导体材料, 禁带宽度为 5.45 eV, 用它制备的器件的电气特性很稳定, 可以在近 700 °C 高温条件下工作, 而且具有抗腐蚀、防辐射等优良的性能. 而一般的器件最高只能在 150 °C 使用. 此外, 金刚石的电子和空穴迁移率分别为 2200 cm²/(V·s) 和 1600 cm²/(V·s), 比硅中的电子和空穴的迁移率大很多, 可望能提高信号的响应速度. 然而目前利用化学汽相沉积法只能得到多晶金刚石薄膜, 它的电子和空穴迁移率仅为天然金刚石的百分之几. 因此, 如何用汽相法得到性能优良的单晶薄膜是关系到金刚石能否制备电子有源器件的关键问题之一. 在天然金刚石和人工高温高压合成金刚石^[1,2]及立方 BN^[3,4]这几种和金刚石晶格常数失配较小的硬质材料上外延金刚石薄膜已获得初步成功. 但这些衬底材料本身就非常稀少, 而且价格很高, 所以人们一直在寻求一种新的价格便宜而且工艺成熟的材料作为外延金刚石薄膜的衬底. 1988 年 Narayan 等人^[5]在 Si 衬底上外延出金刚石薄膜, 但质量不是太高. 1992 年 Jiang^[6]和 Glass^[7]等人分别在 Si(001) 和 β-SiC(100)衬底上利用偏压促进成核 MWCVD 技术成功地得到了织构金刚石薄膜, 向利用金刚石薄膜制备电子器件的目标又迈进了一大步. 在此工作中, 我们在加衬底偏压和不加衬底偏压两种情况下用 MWCVD 技术合成了织构的金刚石薄膜, 观察了织构金刚石薄膜的成核及生长过程. 为揭示外延金刚石薄膜生长机理提供了更广泛的实验基础.

2 实验装置与制备方法

所用实验装置为普通的 MWCVD 设备, 反应气体为 CH₄ 和 H₂, 衬底为单晶(100)Si 片. 制备样品用了两种不同的方法. 一种方法是衬底在放入反应室前, 先用丙酮超声清洗,

再用 $0.5 \mu\text{m}$ 的金刚石微粉打磨, 然后用去离子水清洗干净并烘干. 衬底在反应室中放在 Al_2O_3 陶瓷衬底托上. 微波功率为 $450\text{--}500 \text{ W}$, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1\%$, 气体总流量为 200 sccm , 反应室气压为 30 Torr , 衬底温度控制在 $750\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$. 一般沉积 $5\text{--}6 \text{ h}$ 后可发现有金刚石核生成. 另一种方法是利用偏压增强成核的方法, 在反应室等离子体区域上部加一个用钨管制成的电极, 钨管和石墨衬底托之间可以加直流偏压. 衬底为单晶 $(100)\text{Si}$ 片, 经过丙酮超声清洗后, 不再用金刚石粉打磨, 直接用去离子水冲洗并烘干, 然后放在石墨衬底托上. 在制备过程中, 先用氢等离子体刻蚀衬底表面 20 min , 除去表面氧化层, 然后通 CH_4 气体并加负偏压, $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 4.5\%$, 气体总流量为 200 sccm , 直流偏压为 -200 V , 相应的电流为 $80\text{--}100 \text{ mA}$, 微波功率为 500 W , 气压为 15 Torr , 衬底温度为 $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min 后去掉偏压, 将气压提高到 25 Torr , 甲烷浓度降至 1% , 气体总流量保持不变, 衬底温度为 $750\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$.

3 实验结果与分析

图 1 是在不加衬底偏压的情况下合成的金刚石薄膜的 SEM 形貌图. 样品的生长时间为 30 h . 从图 1 中可以看出, 样品上金刚石颗粒已经连成了薄膜, 每个晶粒顶部呈现和衬底面平行的 (100) 面, 而四周是和衬底面呈一定倾角的 (111) 面, 这是由于在我们的实验条件下, (111) 面生长速率慢, 所以首先暴露出来. 控制生长条件, 可使平行于衬底的金刚石 (100) 面暴露出来. 从图 1 还可以看出, 由于衬底抛光而留下的少许划痕上形成了比其它地方更密的金刚石颗粒, 它们的边互相平行, 同时也平行于衬底上其它区域颗粒的边.

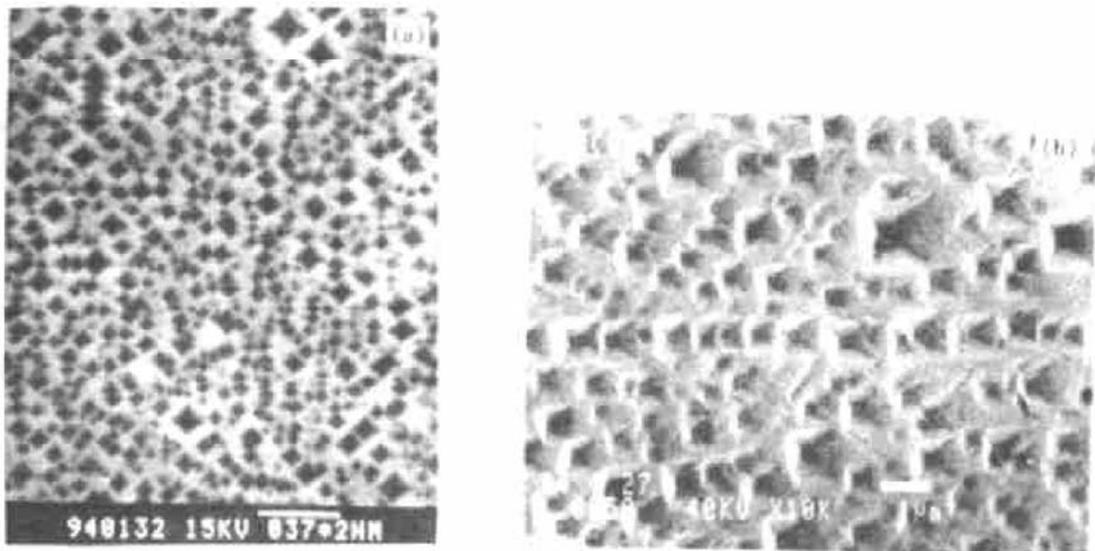


图 1 不加衬底偏压情况下合成的金刚石薄膜的表面形貌图

图 2 是金刚石薄膜的 X 射线衍射谱. 在谱线上 $2\theta = 69.2^\circ$ 和 119.5° 处有 $\text{Si}(400)$ 和金刚石 (400) 峰. 改变样品和测试台的角度 α , 发现当 $\alpha = 5.3^\circ$ 时在 $2\theta = 43.9^\circ$ 有金刚石的 (111) 峰, 如图 2 右上角所示. 结果证实, 沉积的样品是织构的金刚石薄膜, 金刚石颗粒的 (100) 面平行于 Si 衬底的 (100) 面, 而金刚石颗粒的 (111) 面和衬底成一定的夹角. 结合图

1 可以看出合成的金刚石薄膜是织构的。

图 3 是在加衬底偏压的情况下沉积 16 h 以后的金刚石薄膜不同区域的 SEM 形貌图。样品中晶粒形貌与图 1 中的晶粒形貌相似。金刚石颗粒的边互相平行, 晶粒呈现和衬底面平行的(100)面及和衬底面呈一定倾角的(111)面, 每个颗粒晶面的棱相互平行。可以看出, 制备的样品是织构的金刚石薄膜。

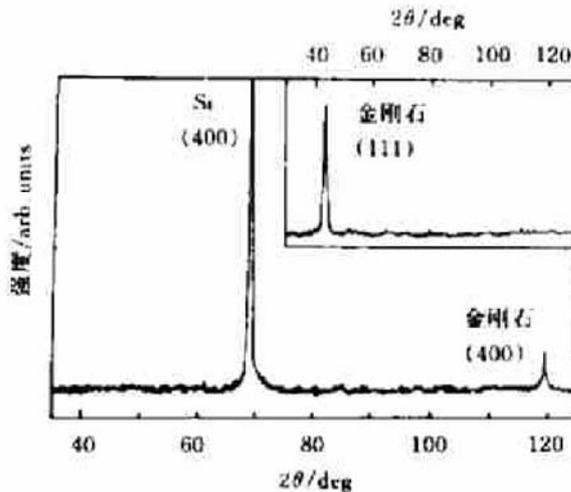


图 2 金刚石薄膜的 X 射线取向分析谱
右上方为样品和测试台夹角 $\alpha = 5.3^\circ$ 时的衍射谱

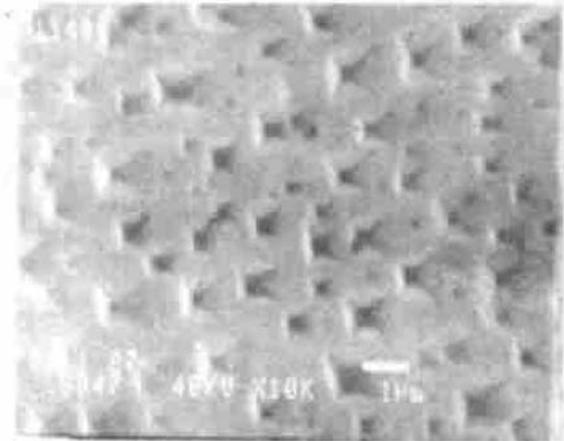


图 3 加衬底偏压情况下沉积 12 h 以后
金刚石薄膜的 SEM 形貌图

比较两种方法得到的样品, 我们发现主要区别在于金刚石薄膜的成核速率上。在不加衬底偏压的情况下需 5—6 h 后才发现有核生成; 而对于加衬底偏压的样品, 仅在 0.5—1 h 即可发现成核。由于金刚石有比硅高得多的表面能(金刚石: 6 J/m^2 , Si(111)面: 1.5 J/m^2), 人们用加偏压的方法来提高衬底表面能, 成功地合成了织构金刚石薄膜^[6,7]。然而我们在不加偏压的情况下在硅衬底上也合成了织构的金刚石薄膜。这可能是由于我们用了 Al_2O_3 衬底托, 它可能引起微波场的重新分析, 使得衬底表面上的场分布更均匀。同时可能促进衬底表面反应气体的分解, 提供适合于织构生长的环境。Jones^[8]用氮化合物(如氮化硅、氮化铝等)作衬底托, 发现它起到了微波能量场的作用, 能够提高衬底温度、促进反应气体分解, 从而得到晶态金刚石。 Al_2O_3 和氮化铝都是很好的介电材料, 有很好的介电性能。在我们的实验中, Al_2O_3 可能起到了和氮化铝相似的作用。

按照薄膜成核理论, 对于异质外延成核应该存在三个条件^[9]: 第一个条件是

$$a_2 \left(\frac{V_c}{a_2} \right)^{2/3} \sigma_{sv} > a_1 \left(\frac{V_c}{a_3} \right)^{2/3} \sigma_{sv} + a_2 \left(\frac{V_c}{a_3} \right)^{2/3} \sigma_s,$$

式中 a_1, a_2, a_3 为描述原子团形状的几何常数; V_c 为原子团的平均体积; σ_{sv} 为原子团的表面自由能; σ_s 为原子团界面自由能; σ_{sv} 为基底表面能。外延成核的第二个条件是

$$kT \ln \frac{R_d}{R_c} \leq (V_c)^{2/3} (\sigma_{sv} - \sigma_s) + \beta kT \cdot H_0,$$

式中 β 为常数; R_d/R_c 为过饱和度, 它取决于沉积速率和基底温度下的平衡蒸汽压, R_c 为基底温度的指数函数。而对于给定温度, 沉积速率 R_d 应该低于公式给定的上限, 当温度增加时, R_d/R_c 减小。对于一个完善的外延生长, 第三个条件是表面扩散。因为沉积原

子应该徙动到适当的位置, 因此存在基底温度的下限. 低于此温度时, 外来原子不能徙动到成核生长晶体的位置. 因此基底温度对于外延薄膜的成核有着决定作用, 高的基底温度有利于沉积原子徙动到合适的生长位置, 但太高的温度反而会造成薄膜内形成大量的缺陷, 甚至会形成非晶.

实验中加衬底偏压可以提高基底表面能 σ_{sv} 和降低原子团界面自由能 σ_{sc} (实际上是降低了基底和外延晶核之间的表面自由能之差), 因而可以促进成核. 在不加偏压而利用 Al_2O_3 陶瓷块作为衬底托的情况下, 发现衬底温度较高, 而且微波场的重新分布可能促进反应气体的分解, 提供了适合于外延生长的过饱和度的生长温度, 同时在反应前用金刚石粉打磨衬底可以增加临界核与基底的界面, 从而提高金刚石成核的几率, 所以能合成织构的金刚石薄膜. 但 Al_2O_3 托的作用可能比加偏压的作用小, 必须经过较长的生长时间才能发现金刚石晶粒.

一旦大量的定向晶核形成以后, 就进入了生长阶段. 在这个过程中, 晶粒不断长大并且相互挤压而造成柱状生长, 因此晶粒的界面将不断增大. 对于那些少量的无定向的晶粒, 随着它的长大与周围定向晶粒和基底之间的失配面积越来越大, 相应的界面能也不断增大, 这种晶粒的长大将比织构的晶粒需要更高的能量, 所以这样的晶粒在生长过程中将再次蒸发掉. 这和我们下面的实验结果一致.

我们用 SEM 观察了利用加偏压的方法形成外延金刚石薄膜在不同生长时间下的表面形貌. 除沉积时间不同以外, 其它条件被严格控制相同. 图 4(a)~(d) 示出不同沉积时间的金刚石薄膜 SEM 形貌. 对应的沉积时间分别为图(a): 1 h; 图(b): 3 h; 图(c): 6 h; 图(d): 12 h. 从图(a)中可以看出形成的晶粒呈球形, 直径小于 $0.5 \mu\text{m}$, 成核密度不是很高. 图(b)中晶粒尺寸有所增加, 晶粒密度变大, 基本上已经连成了膜. 图(c)经过 6 h 的沉积后, 有定向的金刚石晶粒形成, 其顶部(100)面平行于衬底 Si(100)面, 和图(b)相比晶粒密度几乎没有变化, 但具有外延方向的晶粒尺寸变大. 图(d)示出经过 12 h 沉积后外延金刚石薄膜 SEM 形貌, 可以看出, 几乎全部的晶粒边界相互平行, 晶粒(100)面平行于 Si(100)面, 但晶粒的密度降低了, 这表明那些非外延取向的晶粒消失了.

从上面的四个过程可以看出, 最初金刚石晶粒呈球形, 各个方向的生长优势一样, 看不出定向生长的优势. 每一个可能存在的晶面, 其生长速率一样. 随着生长时间的增加, 又有许多稳定核形成. 有一些晶粒已开始有定向的晶面出现. 这表明在偏压去掉以后的生长过程中, 仍然可以形成稳定的定向核, 增加成核密度. 用不加偏压的方法合成外延金刚石薄膜的成功也说明了这一点. 随着生长时间的增加, 一些外延方向生长的晶粒继续长大, 而其它方向的晶粒逐渐消失, 最后形成较为完整的外延金刚石薄膜. 那些定向晶粒可以得以较好的生长, 而其它晶粒在氢等离子体刻蚀下, 抑制了生长, 甚至被刻蚀掉. 另外, 适当地控制衬底温度也是外延生长的重要条件, 在较高的衬底温度下, 可以出现显著的岛之间扩散及转动, 使各个晶核的方向保持一致, 同时有利于外来原子进入基底晶格, 产生界面扩散, 降低原子团和衬底的界面能, 减少晶格失配. 但温度过高会使晶粒的(100)面优先生长, (111)面暴露出来, 而且膜内容易形成大量缺陷, 甚至形成非晶.

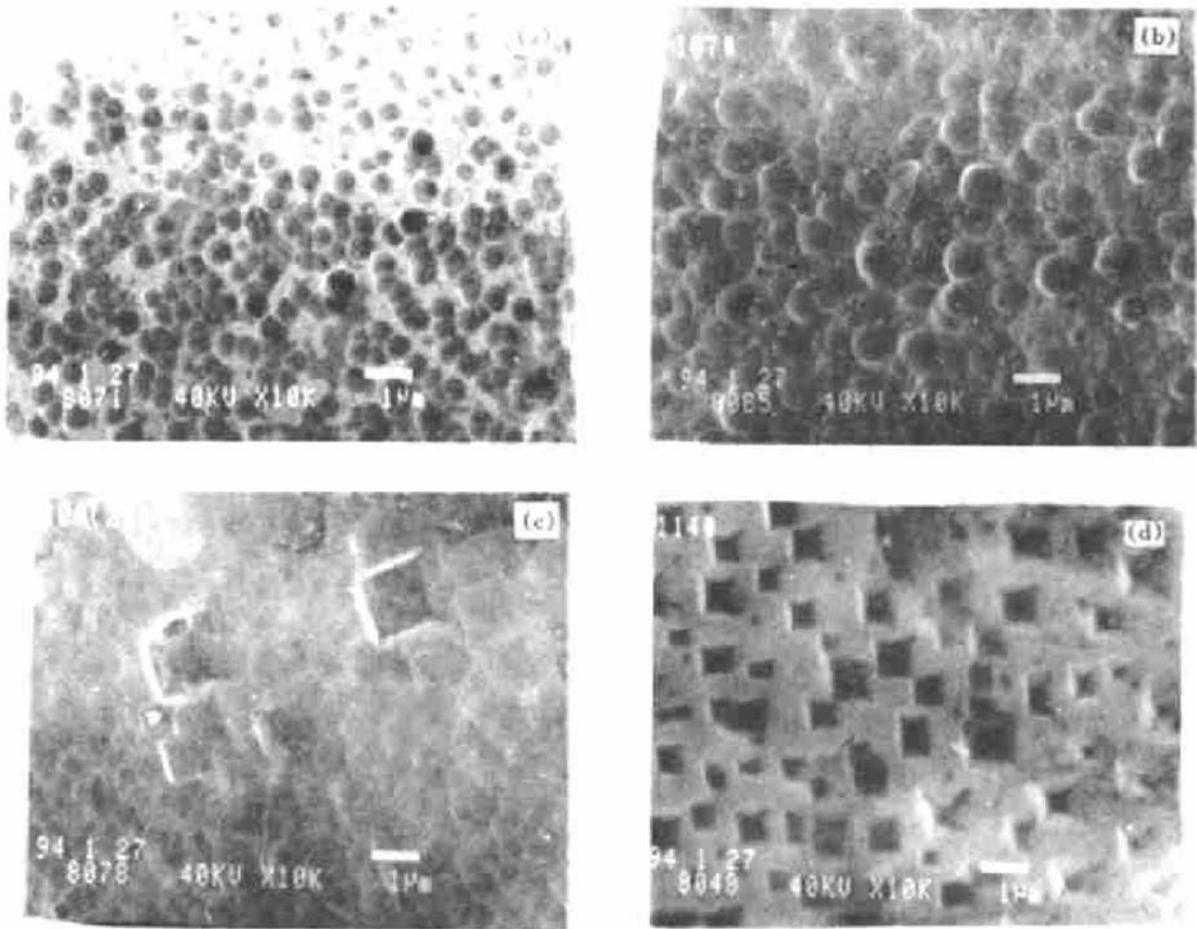


图4 不同沉积时间下金刚石结构薄膜的表面形貌图

4 结 论

1) 在加衬底偏压促进成核及未加衬底偏压两种情况下, 在硅的(100)面上合成了织构金刚石薄膜, 这表明偏压增强成核并不是形成外延金刚石薄膜的必要条件.

2) 用 Al_2O_3 衬底托可以引起微波能量场的重新分布, 促进反应气体的分解, 提供了适合于外延生长的过饱和度, 使衬底得到合适的温度, 有利于外延薄膜的成核.

3) 加偏压合成方法和不加偏压合成方法的区别在于金刚石薄膜成核速率上, 前者仅在 0.5—1 h 即可发现成核, 而后者需反应 5—6 h 后才能观察到.

4) 在成核过程中, 首先观察到球形成核, 未见定向核的优先形成; 在生长过程中, 那些定向晶粒逐渐长大, 而那些杂乱取向的晶粒在氢等离子体环境下逐渐被刻蚀掉, 最后得到织构的金刚石薄膜.

[1] H. Shioni, K. Tanabe, Y. Nishibayashi and N. Fujimori, *Jan. J. Appl. Phys.*, **29**(1990), 34.

[2] C. J. Chu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 563.

[3] S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka and K. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 428.

[4] M. Yoshikawa, H. Ishitani, T. Murakami, S. Koizumi and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 423.

[5] J. Narayan, A. R. Srivatsan, M. Peter, S. Yokota and K. V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1823.

[6] X. Jiang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3438.

- [7] B. R. Stoner, J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 698.
[8] B. L. Jones, U. S. Patent, No. 5023068 (1991).
[9] 薛增泉、吴全德、李浩, 薄膜物理(电子工业出版社, 北京, 1991), 第 2 章.

NUCLEATION AND GROWTH PROCESS OF TEXTURED DIAMOND FILMS

ZHANG WEN-JUN HAN LI HU BO ZHANG FANG-QING CHEN GUANG-HUA

(*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

(Received 28 September 1994)

ABSTRACT

Textured diamond films were deposited on (100) Si substrates via microwave plasma CVD (MWCVD) with bias - enhanced nucleation or without substrate bias. The samples were identified by means of scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD) to be textured. The nucleation and growth process of textured diamond films were investigated, the mechanism of nucleation and growth were discussed.

PACC: 6855; 8115H