

电子助进热丝化学汽相沉积金刚石薄膜

韩 理 王晓辉 于 威 董丽芳 李晓菁 傅广生

(河北大学物理系, 保定 071002)

(1996 年 11 月 11 日收到)

以 CH_4 和 H_2 为源反应气体, 利用电子助进热丝化学汽相沉积(CVD)技术, 在 Si(100) 晶面衬底上成功地得到了织构生长的金刚石薄膜. 用扫描电子显微镜、Raman 光谱、X 射线衍射等多种技术对薄膜的形貌、成分、晶态等特性进行了分析, 得到了在热丝 CVD 实验条件下织构生长金刚石薄膜的最佳工艺条件.

PACC: 6855; 8115

1 引 言

金刚石薄膜以其优异的光学、电学、热学和声学等物理性能及广泛的应用前景一直受到众多研究者的关注^[1]. 特别是在光学和半导体技术应用方面, 金刚石具有大的禁带宽度(5.45 eV)、极高的击穿场强($10^6\text{--}10^7\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)、极大的电子饱和速度($2\times 10^7\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)和极低的介电常数(5.66)等^[2], 使其可用于制作在高温和强辐射条件下工作的电子器件, 或用于高频率、高功率的固体微波器件, 性能远优于 Si, Ge, GaAs 及其他化合物半导体材料. 金刚石除约在 $3\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ 附近存在微小的光学吸收外, 从紫外直到远红外都具有很好的光学透过性^[2], 是迄今已知的最佳光学窗口及涂层材料, 因此已有大量的有关金刚石薄膜合成技术方法与结果的报道^[3]. 但由于金刚石与常用的衬底材料(Si, SiC, Ni 等)的晶格常数、表面能之间的较大差异, 合成的金刚石薄膜均为多晶结构并含有大量的缺陷, 且不能连续成膜, 其性能远不如天然金刚石, 严重地影响了对它的应用. 因此, 如何控制生长条件, 减少晶界和缺陷密度, 实现均匀的金金刚石薄膜的定向异质外延(织构生长), 是目前金刚石薄膜研究中急需解决的课题^[4-6].

本文在给衬底施加偏压的情况下, 利用热丝 CVD 技术在 Si(100) 晶面衬底上合成了异质外延定向生长的金刚石薄膜, 用扫描电子显微镜(SEM, 1000B-2)、激光 Raman 光谱仪(Ramanlong-Spex1403)、X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2400)对制备的薄膜进行测试, 结果表明得到的薄膜为金刚石结构. 研究了合成过程中的工艺参数对成核和生长过程的影响. 讨论了表面过程机理. 获得了织构生长的最佳工艺条件. 为揭示异质外延金刚石薄膜生长机理提供了实验数据.

2 实验装置及条件

实验用的热丝 CVD 装置如图 1 所示. 反应室为不锈钢制成, 热丝由钨丝绕制而成, 基

片温度由镍铬-镍硅 K 型热电偶(测温范围为 0—1300 ℃)测量,衬底与灯丝之间施加偏压。

实验所用衬底基片是 p 型(100)晶面硅片。反应前,基片先用酒精、丙酮清洗,然后用 1.5 μm 的金刚石微粉研磨约 30 min,再用酒精、丙酮清洗干净后置于反应室中。典型的实验条件如表 1 所示。

表 1 典型的实验条件

反应气体	CH ₄ + H ₂
碳源浓度/vol%	0.4—3
气体流量/scm	200—400
气体压力/kPa	1—12
热丝温度/℃	~2000
基片温度/℃	700—950
灯丝与基片距离/cm	~1
偏压/V	0—200
反应室真空度/Pa	5.33

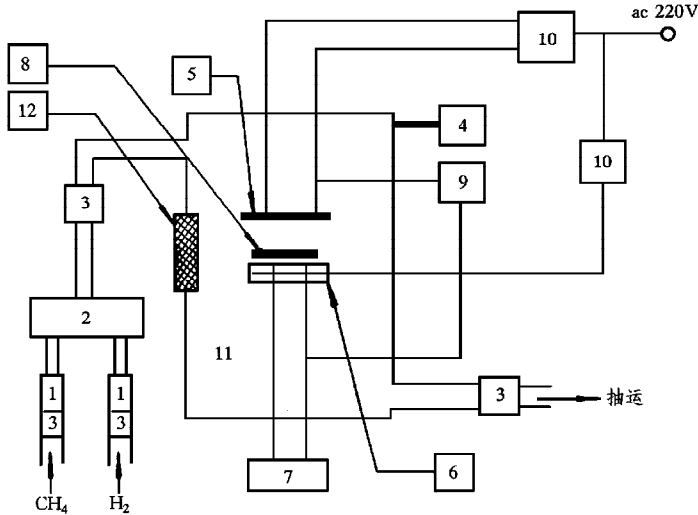


图 1 电子助进热丝 CVD 实验装置示意图 1 为流量计;2 为预混室;3 为流量控制器;4 为真空计;5 为加热灯丝;6 为加热支架;7 为热电偶;8 为基片;9 为偏压电源;10 为加热电源;11 为反应室;12 为观察窗

3 实验结果及讨论

3.1 织构生长的金刚石薄膜结构与性能

利用电子助进热丝 CVD 法制备的织构生长的金刚石薄膜,外观呈棕灰色,表面有晶体光泽。利用激光 Raman 光谱分析其成分,XRD 确定其晶面间距,SEM 观察其形貌,对织构生长的金刚石薄膜的品质进行了鉴定。

1)Raman 光谱
图 2 示出实验中得到的金刚石薄膜的 Raman 光谱,在 1333 cm⁻¹处呈现尖锐的金刚石特征峰。图 2 中未发现其他位置处的峰值,这说明制备的膜纯度很高,结晶完善。

2)XRD
图 3 示出金刚石薄膜的 XRD 谱。对应衍射角 2θ=43.9°,75.3°,91.0°和 119.5°的峰值分别为金刚石(111),(220),(331)和(400)晶面的衍射峰。因为衬底为 Si,所以在 2θ=

69.1° 存在很强的 Si(400)晶面衍射峰.其他未注出的小衍射峰可能是来自少量的石墨碳和衬底与沉积膜之间的过渡层 SiC.

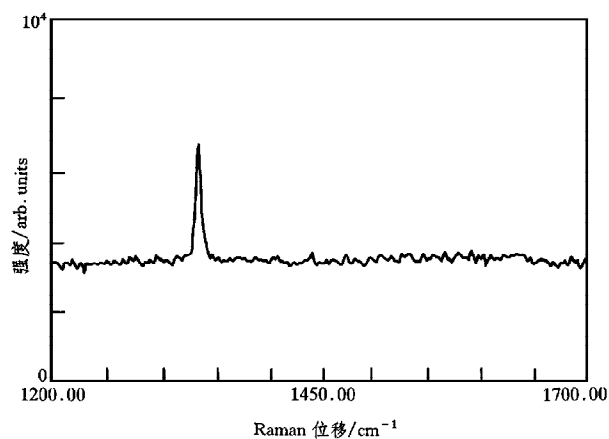


图2 金刚石薄膜 Raman 光谱

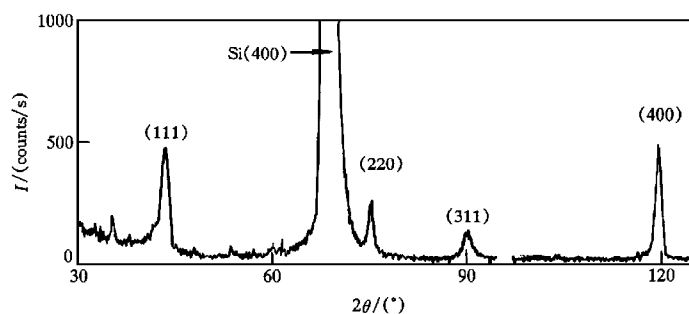


图3 金刚石薄膜 XRD 谱

3) 形貌观测

图4示出典型实验条件下得到的织构生长的金刚石薄膜的SEM图.由图4可见,金

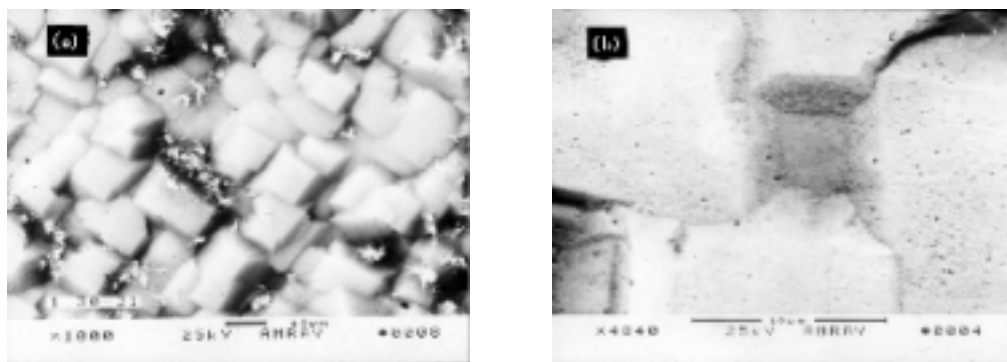


图4 金刚石薄膜的 SEM 图 图(b)是图(a)中单个晶粒的放大图

刚石颗粒基本均匀,粒度较大,约为 $8\text{ }\mu\text{m}$,结晶较完整.样品中的金刚石颗粒已连成薄膜,薄膜生长为定向生长.从图 4(b)可清晰地看出,晶粒顶部呈现和衬底平行的(100)晶面,而四周是和衬底成一定倾角的(111)晶面.结合薄膜的 Raman 光谱和 XRD 谱,结果证实沉积样品是(100)方向织构生长的金刚石薄膜.

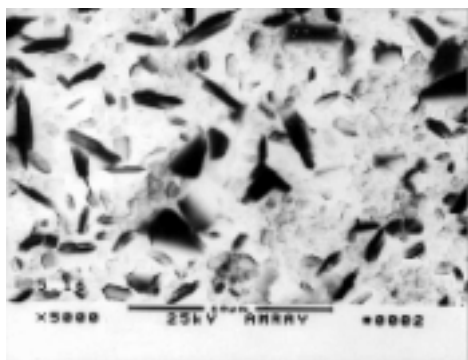
3.2 织构生长金刚石薄膜的工艺条件

实验发现,碳源浓度、基片温度、偏压大小和反应室气压等对织构生长的金刚石薄膜的生长速率、形貌、结构等都有重要影响.

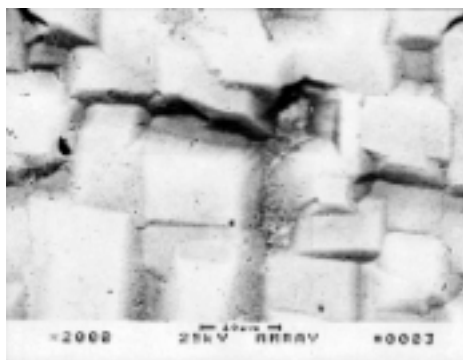
1) 碳源浓度对织构生长金刚石薄膜晶形及成核的影响

CH_4 是金刚石薄膜中 C 的来源,它不仅影响膜的成核、生长和结构,而且对织构(100)晶面取向生长有很大影响.

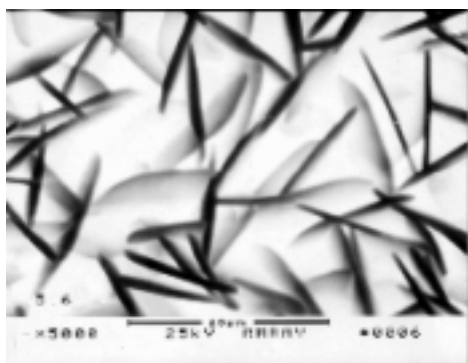
图 5 示出不同 CH_4 浓度下金刚石薄膜的 SEM 形貌图,沉积时间为 10 h.



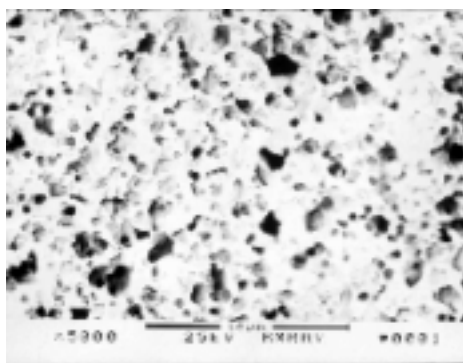
(a) 0.4%



(b) 0.8%



(c) 1.4%



(d) 3%

图 5 不同 CH_4 浓度下金刚石薄膜 SEM 形貌图

当碳源浓度为 0.4% 时[图 5(a)],只能得到颗粒状形貌,晶粒表面含有较多三角形(111)晶面,晶粒生长呈现一定生长取向.当碳源浓度增加到 0.8% 时[图 5(b)],晶粒呈立方体结构,晶粒表面为(100)晶面,与衬底平行,颗粒之间已连成薄膜,薄膜生长呈织构生

长.当碳源浓度为 1.4% 时[图 5(c)],薄膜表面由片状晶粒组成,它的表面也是(100)晶面,呈互相穿套着的环圈状组织.当碳源浓度大于 2% 时[图 5(d)],有些晶粒表面为(100)晶面,有些呈(111)晶面生长.由此可以看出,当碳源浓度较低时(低于 1%), (100)晶面呈现生长优势,注意到有小部分晶粒表面结晶形貌不是明显的(100)晶面,因此可推测(100)晶面生长是与其他晶面在生长过程中相互竞争的结果.两个晶粒在生长过程中互相交叉,其中与衬底取向相同的(100)晶面的晶粒,在生长过程中覆盖了另一个晶粒的生长,所以薄膜中(100)晶面表面平行于衬底表面.当碳源浓度超过 1% 时, (100)晶面密度减小,立方晶貌逐渐消失,晶粒形貌呈现多晶,如图 5(d)所示.当碳源浓度为 3% 时,晶粒晶形变差,已看不出明显的晶面.在碳源浓度变化的一个很窄范围内,表面形貌从(111)到(100)晶面变化,表明碳源浓度对晶形影响很重要.这是因为碳源浓度较低时(约 0.8%), 活性 H 原子浓度较高,易使 CH_3^- 等粒子脱氢并以 sp^3 键合成金刚石结构^[7],因而得到的结果较为理想.

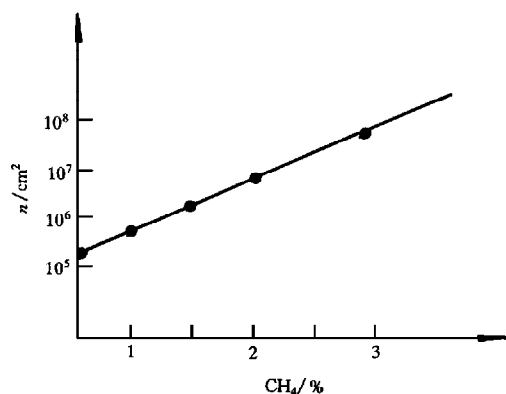


图 6 CH_4 浓度对成核密度的影响

图 6 示出不同 CH_4 浓度下成核密度变化曲线.从图 6 可看出,随着 CH_4 浓度增加,成核密度也在增大.这是因为随碳源浓度增加,参加反应的激活粒子数量也就增大,因而增加了相互之间的碰撞、键合和在基片表面发生一系列反应的机会.因此也就增大了成核概率,使成核密度随 CH_4 浓度增加而增大.

2) 衬底温度对织构膜的影响

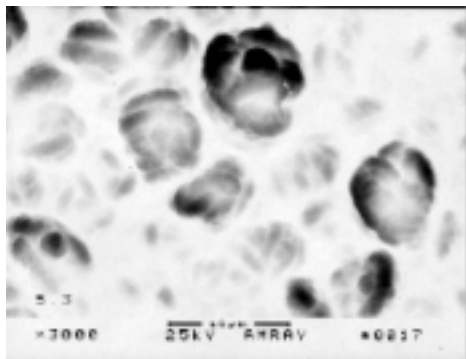
实验结果表明:衬底温度对织构膜的结构特征有重要影响.当基片温度较低时($\leq 760^\circ\text{C}$),其沉积产物如图 7(a)所示,晶粒呈球状组织,没有清晰的晶形,晶粒含较多的类金刚石结构.这是由于基片温度低,从而阻止了原子的重新排列,形成含氢量很高的非晶膜,因而导致产物中石墨成分气化不彻底和脱氢不完全的结果.随着基片温度的升高,沉积膜中的氢原子可以被移去,晶粒晶形逐渐清晰.当衬底温度为 860°C 时,晶粒晶形呈四方形,每个四方形晶面是立方六面体晶粒的(100)晶面[图 7(b)].很明显,此种薄膜有一定的(100)晶面织构.但是当基片温度过高时,产物形貌如图 7(c)所示,部分金刚石被气化而很难连续成膜.

不同的反应气体系统,织构生长均有其适宜的基片温度,对于 $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ 系统,适宜的基片温度为 870°C 左右.

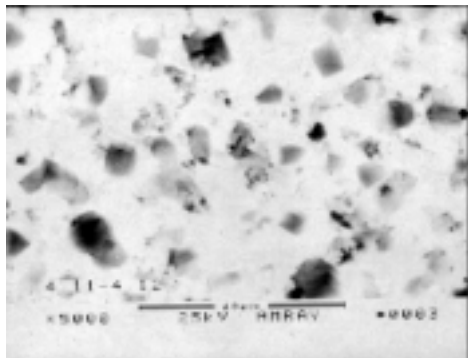
最近, Dryburgh 提出一个估算形成单晶膜的衬底温度公式^[8,9].从参与生长金刚石反应的气相分子到达基片表面的速率,不应该超过它们从表面逸出的速率这一假设出发,得到

$$T_s^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{sd}}{KT_s}\right) = 0.0319 \beta \frac{d^2}{m^{1/2}} P_c,$$

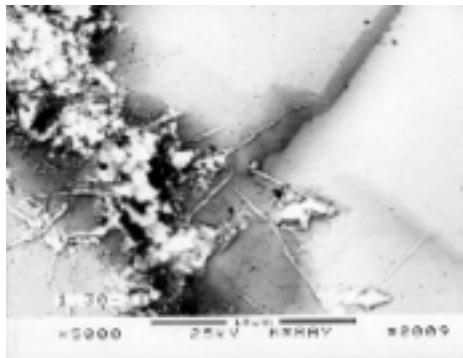
式中 P_c 为基片表面碳氢基团的超饱和气压, β 为反应的相关系数, E_{sd} 为表面扩散能, $d =$



(a)700 °C



(b)860 °C



(c)950 °C

图7 不同基片温度下金刚石薄膜的 SEM 形貌图

0.15 nm(原子间距), m 为扩散基团的分子量. 基片表面 H 原子扩散能 E_{sd} 可通过计算热化学 C—H 键能得到,

$$E_{sd} = \frac{1}{2}(\Delta H_f^0 + \Delta H_A^*) / N_0 C = 2.14 \text{ eV},$$

式中 ΔH_f^0 (22.91 kJ·mol⁻¹) 为金刚石表面 C—H 键能和标准状态下 C—C, H—H 键能之差. ΔH_A^* (217.94 kJ·mol⁻¹) 为标准状态下 H₂ 的气化热, N_0 为阿伏伽德罗常数, C 为原子氢与金刚石表面的配位数. 取 $\beta = 0.01 \sim 1.0$, $E_{sd} = 2.14 \text{ eV}$, 计算得到金刚石生长温度区域为 700—1000 °C, 这与我们实验结果相符合. 可以看出, 衬底温度在单晶金刚石生长中起着关键作用.

3) 偏压对织构膜成核密度的影响

在 CVD 方法生长的金刚石薄膜中, 金刚石在非金刚石衬底的光滑表面通常难以成核(成核密度小于 10³ cm⁻²). 其主要原因是汽相生长金刚石是在石墨的稳定相、金刚石的亚稳相中进行的, 并且金刚石晶粒与非金刚石衬底存在界面失配等因素^[10], 而增大了金刚石的成核位垒. 我们利用在衬底与灯丝之间加正偏压的电子助进热丝 CVD 技术, 研究了织构生长金刚石薄膜中偏压大小对成核密度的影响. 实验发现, 在不加衬底偏压时, 金刚

石薄膜成核密度低,金刚石颗粒没有完全覆盖整个表面.随着灯丝与衬底之间偏压增大,织构膜的成核密度变大,颗粒粒度增加,生长速率大大提高.说明偏压对成核和生长速率确实有显著影响.其主要物理过程是通过灯丝与衬底之间的正偏压场加速,从热丝发射的电子将会获得更大的能量,在与中性气体分子碰撞过程中,使之更有效地分解,增加了活性基团数目,因而可以促进金刚石合成.同时,由于电子轰击基片表面,可使表面粒子获得更大的表面动能,以克服金刚石与衬底材料之间由于界面失配导致较大的成核位垒,使它们成为成核中心,提高成核密度.

4) 气体压力对织构膜生长的影响

图 8 示出反应室气压不同条件下得到的金刚石薄膜 SEM 形貌图,生长时间为 8 h,衬底温度为 870 ℃,碳源浓度为 0.8%,偏压为 +200 V.

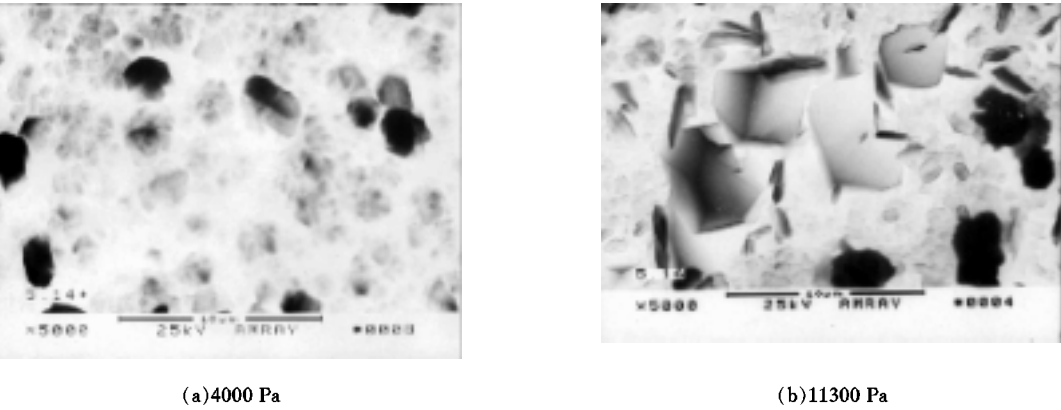


图 8 气压大小对金刚石薄膜的影响

从图 8 可看出,在较低压力(4000 Pa)情况下,不仅成核密度小,而且析出粒子形状不规则,近似于球形.随着压力增大,成核密度变大,晶粒也增大,结果导致沉积速率增大,得到(100)晶面和(111)晶面生长的金刚石[图 8(b)],且随着压力增大,(100)晶面金刚石的比例增大.这是因为随着气体压力增大,系统中参与反应的激活粒子数增多,与基片表面碰撞概率变大,导致(100)晶面与(111)晶面取向生长粒子之间的竞争加剧.由于与衬底 Si(100)晶面取向一致,竞争结果是(100)晶面取向生长的粒子占优势^[11],薄膜呈现(100)晶面的定向生长趋势,所以气体压力的大小是织构生长金刚石薄膜中的重要因素.

基于以上各种参数对织构生长金刚石薄膜形貌、特性及成核密度等影响,得到了(100)晶面织构定向生长金刚石薄膜的最佳工艺条件,如表 2 所示.

表 2 (100)晶面织构生长金刚石薄膜最佳工艺条件

甲烷浓度/vol%	0.8
衬底温度/℃	870
反应室气压/Pa	11300
偏压/V	200

3.3 (100)晶面定向外延金刚石薄膜生长特性

图 9 示出实验中得到的两个相互平行、定向生长的金刚石晶粒的 SEM 形貌图,生长时间为 6 h,晶粒大小约为 $6\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$,晶粒晶形十分清晰.在它们周围有许多局部外延定向生长晶粒,它们也都沿着 Si(100)晶面方向生长.因为在不同的生长工艺条件下,不同晶面的生长速率是可以改变的,在一定条件下,(100)晶面生长速率是(111)晶面的 $\sqrt{3}$ 倍^[12].因此在合适的生长条件下,只有那些与衬底 Si(100)晶面取向高度一致的晶粒才能通过竞争生存.即选择合适的衬底材料与优化合成条件,可以使金刚石颗粒结晶与衬底取向一致,得到晶格失配很小的原子排布.

基于上述实验与分析结果,电子助进热丝 CVD 技术定向异质外延金刚石薄膜主要包括如下过程:

1. 热解 CH_4 获得的 CH_3 等含 C 活性粒子撞击基片表面,被吸附或反射,在被偏压场加速的电子及加热基片的共同作用下,脱氢并以 sp^3 键与衬底结合,形成成核中心.

2. 在合适的条件下,金刚石生长首先在成核中心上进行,形成晶粒.在此过程中,为了减小由于位错引起的金刚石与衬底之间的表面能失配之差,与衬底取向一致的方向将获得优先生长.

3. 随着晶粒体积的增大,优先生长取向的晶粒覆盖其他方向生长的小晶粒,基片表面被覆盖成膜.

4. 接着发生二次成核,膜的表面被重新覆盖了一些新的成核晶粒,这个过程将继续保持优先生长取向,导致具有特定取向生长的晶面出现.如此循环下去,形成定向生长的织构金刚石薄膜.

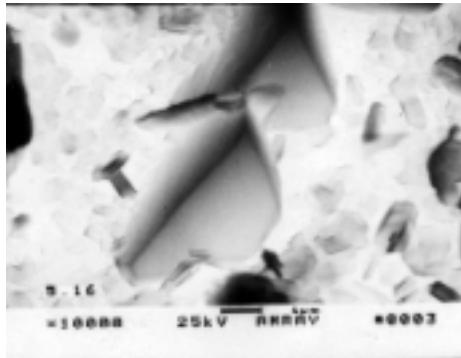


图 9 定向成核的金刚石晶粒的 SEM 形貌图

4 结 论

本工作得到以下主要结论:

1. 在合适的工艺条件下,利用电子助进热丝 CVD 技术可以获得织构生长的金刚石薄膜.

2. 碳源浓度在 1% 以下,金刚石颗粒晶形完整,呈单晶生长,碳源浓度大于 2% 时,金刚石薄膜呈多晶结构,晶粒没有一定的晶形.基片温度过高和过低都不利于金刚石成核和生长.在 $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ 反应系统内,合适的基片温度为 $870\ ^\circ\text{C}$ 左右.

3. 利用衬底与灯丝之间的偏压场,可以增加金刚石成核密度,并对薄膜的定向外延生长有促进作用.适当增大反应室压力,可以促进金刚石成核,增加生长速率.

4. 金刚石异质外延定向生长取向与衬底取向一致.

中国科学院物理研究所徐积仁先生对本工作提出了许多宝贵意见,在此表示感谢。

- [1] Y. Tzeng, M. Moshikawa *et al.*, Proceeding of the 1st International Conference on Applied Diamond, Auburn, AL, 17—22 August 1991.
- [2] 吕反修, 物理, **24**(1995), 606.
- [3] 蒋翔六, 金刚石薄膜研究进展(化学工业出版社, 北京, 1991), 第 7 页.
- [4] J.H. Angus and C. C. Hayman, *Science*, **241**(1988), 913.
- [5] K.E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 171.
- [6] J.E. Graebner, S. Lin and G. W. Kammlott, *Nature*, **359**(1992), 401.
- [7] J.J. Lander and J. Morrison, *Surf. Sci.*, **4**(1996), 241.
- [8] P.M. Dryburgh, *J. Cryst. Growth*, **87**(1988), 397.
- [9] P.M. Dryburgh, *J. Cryst. Growth*, **130**(1993), 305.
- [10] 杨国伟、毛友德, 高压物理学报, **9**(1995), 75.
- [11] X. Jiang, C.P. Klages, F.Z. Chan and M. Hartweg, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3438.
- [12] B.X. Yang *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **151**(1995), 319.

CHARACTERIZATION STUDY OF TEXTURED DIAMOND FILMS GROWN ON SILICON (100) SUBSTRATE BY HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

HAN LI WANG XIAO-HUI YU WEI DONG LI-FANG LI XIAO-WEI FU GUANG-SHENG

(Department of Physics, Hebei University, Baoding 071002)

(Received 11 November 1996)

ABSTRACT

In this paper, textured (100) diamond films are successfully grown on single-crystalline (100) silicon substrate by bias-enhanced hot filament chemical vapor deposition from a gas mixture of methane and hydrogen. The films show the well-defined facet and are identified to be textured films by means of scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The effects of various parameters have been systematically investigated and the optimum conditions of films growth have been obtained.

PACC: 6855; 8115