

# 直流等离子体化学汽相沉积法合成的 金刚石膜的内应力研究\*

王万录 高锦英 廖克俊 刘爱民

兰州大学物理系, 兰州 730000

1991 年 11 月 28 日收到; 1992 年 1 月 28 日收到修改稿

研究了直流等离子体化学汽相沉积 (CVD) 法合成的金刚石膜内应力随甲烷浓度、沉积温度的变化关系。实验研究表明, 金刚石膜的总内应力随沉积条件变化十分敏感。压缩应力是由非金刚石成份及氢等杂质引起的, 而伸张应力可由膜中高密度的微空和内面积导致的晶粒间界弛豫模型来解释。

PACC: 7865; 7830; 6855; 8115H

## 一、引 言

金刚石薄膜是由微小的金刚石颗粒组成的多晶体。它的性质类似于天然金刚石, 具有优异的力学、电学、光学、化学、热学以及半导体性质。因而在工业上有广泛的应用前景。近几年来, 人们在多种材料衬底上, 低气压下 (相对高压人工合成金刚石而言), 利用化学汽相的方法, 成功地合成出高质量的金金刚石薄膜。这种沉积技术的突破引起了人们的极大兴趣, 从而对它的各种性质进行了系统的研究<sup>[1-6]</sup>。然而和其它薄膜材料一样, 金刚石膜在沉积过程中, 其内部也积累了很大的内应力。内应力的存在对金刚石膜的某些性质和应用有重要的影响。目前对金刚石膜的内应力研究还不多, 特别是对内应力形成的原因还不十分清楚<sup>[7-9]</sup>。

本文研究了直流等离子体 CVD 法合成的金刚石膜的内应力及形成的原因。实验研究表明, 金刚石薄膜中也存在着压缩应力和伸张应力, 并且与沉积条件有密切的关系。它主要是由膜中的杂质、空位及晶粒间界等所致。

## 二、样 品 制 备

直流等离子体 CVD 法沉积金刚石薄膜的装置与一般直流 PCVD 的类似, 这里不再重复。在等离子体放电过程中 (特别是没有达到稳定状态以前), 由于电能主要消耗在阴极上, 加上电子对阳极的轰击, 使两电极产生高温。所以阴阳电极必须用高熔点的材料

\* 甘肃省科学技术委员会、国家自然科学基金部份资助的课题。

做成。并且分别用蒸馏水或去离子水冷却。反应气体源是  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的混合气体。为了稳定等离子体柱,有时还需要添加某些气体如 Ar 等。 $\text{CH}_4$  的浓度为  $(0.25-3.0)\%$ ; 工作气压为  $26600 \text{ Pa}$ ; 衬底温度为  $600-900^\circ\text{C}$ ; 在标准条件下气体流量为  $100-500 \text{ cm}^3/\text{min}$ ; 放电电压为  $900-1500 \text{ V}$ ; 放电电流密度为  $0.5-9 \text{ A/cm}^2$ 。生长速率为  $10-220 \mu\text{m/h}$ 。衬底温度可通过调节冷却水流量等来控制。在沉积过程中,要不断用光学高温计监控衬底温度。因为其它条件稳定以后,衬底温度是一最重要的工艺参数。

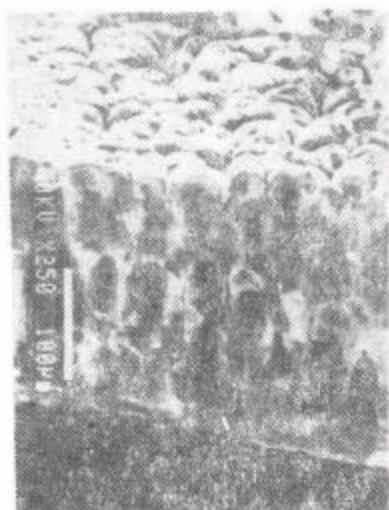


图1 直流等离子体 CVD 法合成的金刚石膜剖面扫描电子显微镜照片 ( $\times 250$ ) 标尺为  $100 \mu\text{m}$

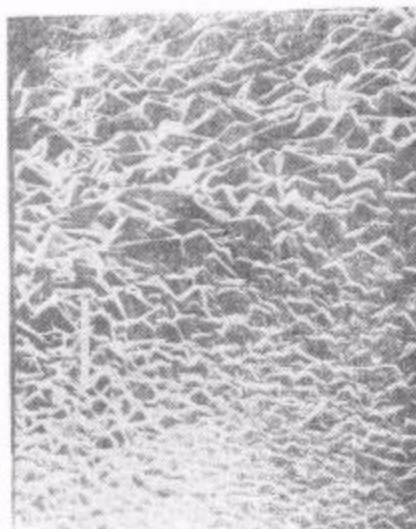


图2 直流等离子体 CVD 法合成的金刚石膜表面扫描电子显微镜照片 ( $\times 200$ ) 标尺为  $100 \mu\text{m}$

图1表示直流等离子体 CVD 法合成的金刚石膜的剖面扫描电子显微镜照片。这是在  $\text{CH}_4$  浓度为  $2\%$ , 放电电流密度为  $6 \text{ A/cm}^2$ , 衬底温度为  $900^\circ\text{C}$  左右条件下,  $\text{Si}(100)$  衬底上沉积的金刚石膜。生长时间为  $90 \text{ min}$ , 平均厚度约为  $220 \mu\text{m}$ , 生长速率约为  $150 \mu\text{m/h}$ 。可以看出,其剖面是一种柱状结构,表面是金刚石颗粒组成的多晶体。生长时间越长、速率越快、表面越粗糙。图2是同一样品的表面电子显微镜照片。由图2可知,它是由各种形状的金刚石颗粒组成的金刚石膜。

### 三、应力测试

沉积于硅单晶衬底上的金刚石膜总应力可以由 Stoney 公式来确定<sup>[10]</sup>,

$$\sigma_f = E_s t_s^2 / 6(1 - \nu_s) t_f R, \quad (1)$$

式中  $E_s$  和  $\nu_s$  为硅衬底的杨氏模量和泊松比, 分别为  $E_s = 1.7 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ ,  $\nu_s = 0.2$ ;  $t_s$  和  $t_f$  为硅衬底及金刚石膜的厚度;  $R$  为硅衬底上沉积金刚石膜后的曲率半径。金刚石膜的厚度可用电子显微镜来确定。曲率半径  $R$  由 X 射线形貌术来测量<sup>[11]</sup>。所有的样品都是在相同条件下进行测量的。薄膜的应力包括热应力和本征应力。这里测量的结果是金刚石膜的总应力。“+”和“-”表示压缩应力和伸张应力。本征应力主要由压应力和张

应力组成。

#### 四、实验结果

图 3 表示金刚石膜总的内应力随  $\text{CH}_4$  浓度的变化关系。所有测试样品的衬底温度和膜厚度均为  $800^\circ\text{C}$  (沉积时温度) 和  $10\ \mu\text{m}$ 。除  $\text{CH}_4$  浓度外, 其它生长条件和测试条件也全部相同。从图 3 可以看出, 当  $\text{CH}_4$  浓度为  $0.25\%$  时(体积比), 金刚石膜的内应力为  $-(2.3 \pm 0.05) \times 10^8\ \text{N/m}^2$ , 而  $\text{CH}_4$  浓度为  $3\%$  时, 其内应力为  $(0.8 \pm 0.05) \times 10^8\ \text{N/m}^2$ 。随  $\text{CH}_4$  浓度的增加, 金刚石膜的伸张应力减小,  $\text{CH}_4$  浓度约为  $1.6\%$  时, 从伸张应力转向压缩应力。随后  $\text{CH}_4$  浓度增加, 压缩应力增加。

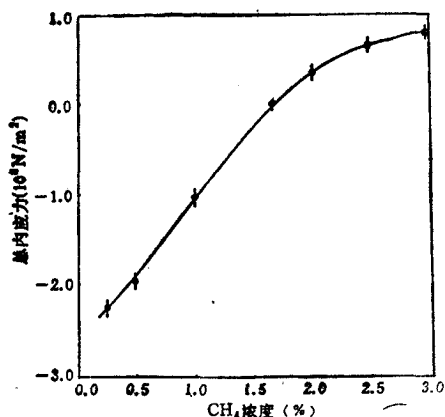


图 3 金刚石膜内应力随  $\text{CH}_4$  浓度的变化关系

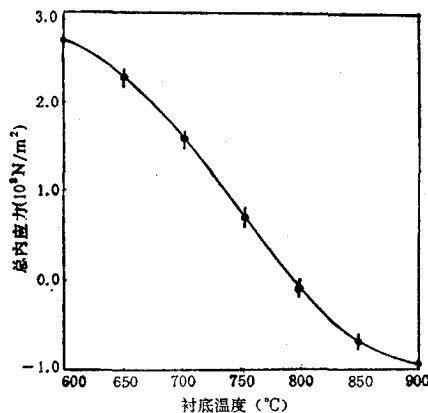


图 4 金刚石膜内应力与衬底温度的关系

图 4 表示金刚石膜的内应力随衬底温度变化。除衬底温度外, 所有样品的生长和测试条件全部相同。  $\text{CH}_4$  浓度为  $1.6\%$ , 膜厚度为  $10\ \mu\text{m}$  左右。衬底温度的变化间隔为  $50^\circ\text{C}$ 。测量温度为室温。从图 4 可知, 随衬底温度增加, 金刚石膜的压缩应力减小。衬底温度为  $800^\circ\text{C}$  左右时, 膜的内应力从压缩应力转向伸张应力。

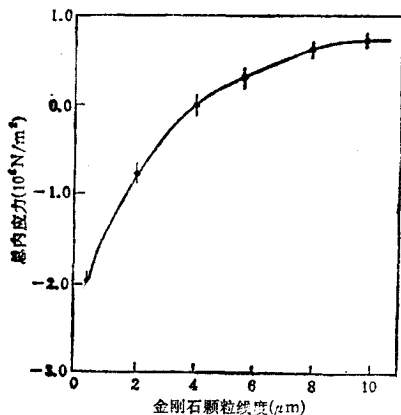


图 5 金刚石膜内应力随金刚石颗粒线度变化

可以看出, 金刚石颗粒线度增加, 伸张应力减小。金刚石颗粒线度增加到  $4\ \mu\text{m}$  左右时, 内应力由伸张应力转变为压缩应力。

图 5 是金刚石膜内应力与金刚石颗粒大小之间的变化曲线。测试样品的生长条件均相同。  $\text{CH}_4$  浓度为  $0.5\%$ , 衬底温度为  $800^\circ\text{C}$ 。金刚石颗粒大小可通过生长时间来控制。当生长时间从  $10\ \text{min}$  延长到  $4\ \text{h}$  时, 在本文生长条件下, 金刚石颗粒度由  $0.4\ \mu\text{m}$  增大到  $10\ \mu\text{m}$ 。可

以上测量中,使用了高精度的X射线机,因此应力的测量误差在5%左右。

## 五、结果讨论

一般认为薄膜材料中的压缩应力主要由膜中的杂质等引起的,而伸张应力是由膜中空位、晶粒间界等形成的<sup>[12-14]</sup>。金刚石膜中也有类似的结果,即膜中非晶碳、石墨相及 $H_2$ 的存在形成压缩应力,而晶粒间界、空位等引起伸张应力<sup>[15]</sup>。

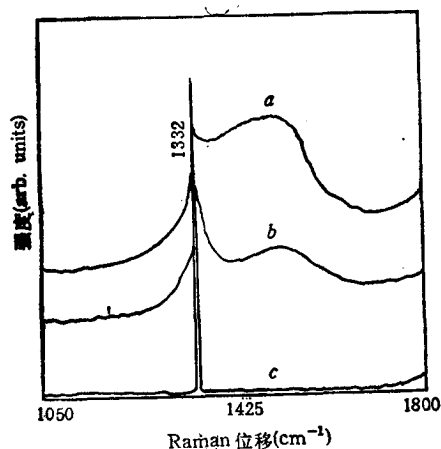


图6 Raman谱随 $CH_4$ 浓度的变化 曲线a为3%;曲线b为2%;曲线c为0.5%

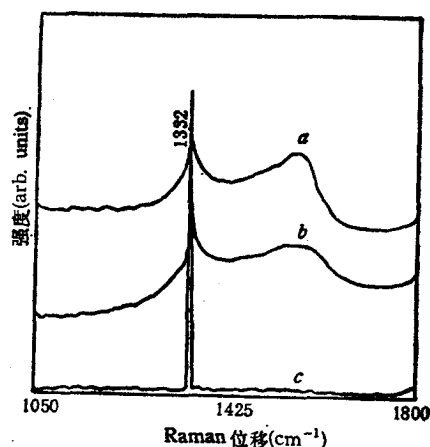


图7 Raman谱随衬底温度的变化 曲线a为650°C;曲线b为750°C;曲线c为850°C

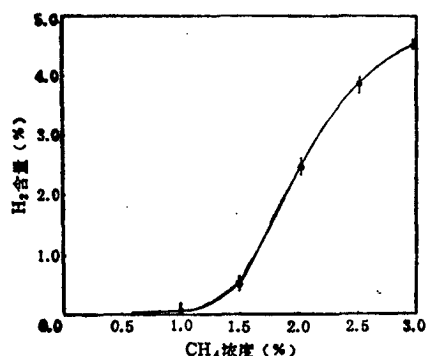


图8 金刚石膜中 $H_2$ 含量与 $CH_4$ 浓度的关系

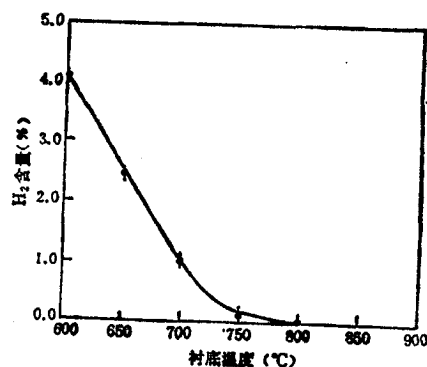


图9 金刚石膜中 $H_2$ 含量与衬底温度的关系

通过Raman谱分析,金刚石膜中的非晶碳成份随 $CH_4$ 浓度和衬底温度变化情况表示在图6和图7中。图8和图9表示金刚石膜中 $H_2$ 含量随 $CH_4$ 浓度、衬底温度的变化。 $H_2$ 含量是由红外吸收谱确定的<sup>[16]</sup>。可以看出,随着 $CH_4$ 浓度增加,非晶碳成份, $H_2$ 含量增加;而衬底温度升高,非晶碳成份和 $H_2$ 含量减小。所有试验样品均与图3、图4中所使用的相同。

实验研究表明,等离子体中H原子和C原子在金刚石膜生长过程中起了重要的作用<sup>[47]</sup>.  $\text{CH}_4$  浓度增加,等离子体中电子温度和密度降低,从而导致活性H和C原子,  $\text{CH}_3$  等浓度降低.  $\text{CH}_3$  易脱H原子形成  $\text{sp}^3$  构形的金刚石结构. 反过来具有  $\pi$  键的各种活性基团,如  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_3\text{H}$  等,相对于原子C, H和  $\text{CH}_3$  浓度而言增加,这样易形成  $\text{sp}^2$  构形的非晶碳或石墨. 金刚石膜形成过程中, H原子的作用之一就是饱和金刚石表面的C原子悬键. 如果金刚石表面没有H原子饱和, C的悬键将倒伏在表面,并与表面上邻近C原子悬键结合会形成  $\text{sp}^2$  形的石墨. 衬底温度低, C原子上的饱和H不易脱附, 沉积上的C原子很难与衬底表面的C原子键合而形成金刚石膜. 所以  $\text{CH}_4$  浓度过高, 衬底温度低(但也不能高于  $950^\circ\text{C}$ ) 容易形成石墨(或非晶碳), 并使膜中H含量增加. 非金刚石相(如石墨)有较大的体积比,几乎是金刚石的1.5倍<sup>[48]</sup>, 并且存在于金刚石颗粒之间的界面上<sup>[49]</sup>, 从而产生压缩应力. 没有从C原子上脱附的H, 一般形成  $\text{e-C:H}$  相存在于晶粒间界中. 已从C原子脱附, 而没有逃逸出膜的H原子, 由于较小的原子半径和高迁移率, 易积累在膜中微空隙内<sup>[20]</sup>, 也产生一种压缩应力<sup>[21]</sup>.

金刚石膜是由大量的晶粒组成的, 所以它有很高的内表面积或晶粒界面. 晶粒越小, 晶粒界面密度越高. Sato 等人还证实, 金刚石膜中含有(5—12)% 微空位<sup>[22,23]</sup>. 我们制备的金刚石膜的密度最高为  $3.50 \text{ g/cm}^3$ , 而天然金刚石的密度为  $3.6 \text{ g/cm}^3$ . 这说明人工合成的金刚石膜中存在微空位等缺陷. 晶粒之间的原子相互作用要通过晶粒间界或微空隙. 这样在晶粒之间产生一种弹性弛豫过程, 这个弛豫过程也是由于晶粒粘附于衬底所致<sup>[24]</sup>. 从而在晶粒之间产生一种弹性应力即本征伸张应力(不包括热应力). 这个应力可由下式估计<sup>[25]</sup>:

$$\sigma_1 = [E/(1-\nu)](\delta/d), \quad (2)$$

式中  $E$  和  $\nu$  为金刚石膜的杨氏模量和泊松比,  $\delta$  为晶粒边界的弛豫距离,  $d$  为金刚石颗粒线度. 对于同等条件下制备的金刚石膜,  $E$ ,  $\nu$  和  $\delta$  为一个常数. 所以金刚石膜的本征伸张应力随金刚石颗粒线度增加而减小(如图5所示). 这是因为晶粒尺寸增大, 晶粒间界总面积减小的结果, 实验观察发现, 在我们研究的温度范围内( $600-900^\circ\text{C}$ ), 热应力随温度变化很小, 并呈现压缩应力. 所以图5中应力随晶粒线度变化关系, 基本上是本征伸张应力的变化关系. 当然, 我们得到的薄膜应力值是一个宏观量, 要利用(2)式准确地计算应力仍是十分困难的. 但定性分析应力的存在和起因还是可行的.

我们采用最佳沉积条件(1%  $\text{CH}_4$ , 衬底温度为  $900^\circ\text{C}$ , 放电电流密度为  $6 \text{ A/cm}^2$ ), 可在 Si(100) 上获得高纯优质金刚石膜. 并对其应力进行深度分析(应力随膜厚度的变化)表明, 膜厚度在  $1 \mu\text{m}$  内时应力最大,  $5 \mu\text{m}$  以上时应力保持不变. 而且应力呈现伸张应力. 这说明应力主要集中在金刚石膜与 Si 衬底之间的界面区域内. XPS 分析表明, 沉积 2 min 后, 膜中主要成份是  $\text{SiC}^{[26]}$ . 这是由于 Si 与 C(金刚石)之间存在严重的晶格常数失配, 所以必须形成 SiC 这个过渡层之后才能生长金刚石膜<sup>[27,28]</sup>. 因此, 优质金刚石膜中的内应力主要是由 C/Si 界面引起的. 图5中实验结果表明, 应力也有类似的深度分布, 即 C/Si 界面附近应力最大. 为了区别应力深度分布和随粒度的变化, 在分析深度分布时, 尽量保持晶粒大小相同( $1 \mu\text{m}$  左右), 而测量应力随粒度变化时, 要求膜厚度在  $5 \mu\text{m}$  以上.

先后参加实验工作的还有任罡、张文英、关乐中、陈宁、韩专等同志。在金刚石膜制备过程中, 日本青山学院 T. Inuzuka 教授给予了许多有益的建议, 特此表示感谢。

- [1] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and M. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21(1982), L183.
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, 17(1987), 3106.
- [3] S. Matsumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4(1985), 600.
- [4] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, 62(1982), 642.
- [5] K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987), 728.
- [6] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshimo, *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 437.
- [7] D. S. Knight and W. B. White, *J. Mater. Res.*, 2(1989), 385.
- [8] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono and K. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.*, 55(1989), 2608.
- [9] Wang Wanlu, Liao Kejun, Gao Jinying, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 126(1991), K115.
- [10] G. G. Stoney, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A82(1949), 172.
- [11] W. C. Dautremont-Smith and S. M. Woelfer, *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 31.
- [12] F. M. Heurle and J. M. E. Harper, *Thin Solid Films*, 171(1989), 81.
- [13] J. C. Angus, C. C. Hayman and R. W. Hoffman, *SPIE Proc.*, 2(1988), 969.
- [14] J. Priest, H. L. Caswell and Y. Buda, *Vacuum*, 12(1962), 391.
- [15] 王万录, 廖克俊, 物理学报, 36(1987), 1529.
- [16] R. C. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley and M. Cardon, *J. Non-Cryst. Sol.*, 35/36(1980), 255.
- [17] K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(1990), 153.
- [18] R. Berman, *Phys. Properties of Diamond* (Clarendon, Oxford, 1965).
- [19] A. R. Badzian, T. Bodzian and D. Pickrell, *SPIE Proc.*, 14(1988), 969.
- [20] J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, 42(1979), 1151.
- [21] H. Windischman, R. W. Collins and J. M. Cavese, *J. Non-Cryst. Sol.*, 85(1986), 502.
- [22] Sato and M. Kamo, *Surf. Coatings Technol.*, 39/40(1989), 183.
- [23] Y. Cong, R. W. Collings, G. F. Epps and H. Windschmann, *Appl. Phys. Lett.*, 58(1991), 819.
- [24] J. D. Finegan and R. W. Hoffman, AEC Tech. Rpt. Case Inst. of Tech. No. 18, (1961).
- [25] F. A. Doljack and R. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, 12(1972), 71.
- [26] C. D. Wager, W. M. Riggs, L. F. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1979).
- [27] Y. Mizokawa, T. Miyasato, S. Nakamura, K. M. Geib and C. W. Wilmsen, *Surf. Sci.*, 182(1987), 431.
- [28] S. J. Harris, A. M. Weiner and T. A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, 53(1988), 1605.

## STUDIES OF INTERNAL STRESS IN DIAMOND FILMS PREPARED BY DC PLASMA CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

WANG WAN-LU   GAO JIN-YING   LIAO KE-JUN   LIU AN-MIN

*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000*

(Received 28 November 1991; revised manuscript received 28 January 1992)

### ABSTRACT

The internal stress in diamond thin films deposited by DC plasma CVD was studied as a function of methane concentration and deposited temperature. Experimental results have shown that total stress in diamond thin films is sensitive to the deposition conditions. The results also indicate that the compressive stress can be explained in terms of amorphous state carbon and hydrogen, and tensile stress is ascribed to the grain boundary relaxation model due to high internal surface area and microstructure with voids.

**PACC:** 7865; 7830; 6855; 8115H.

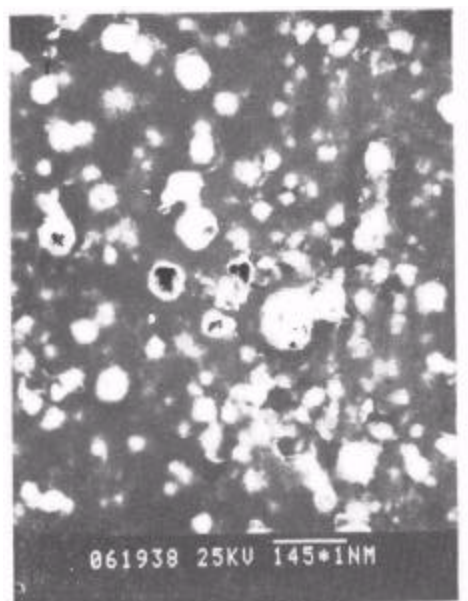


图3 直径小于  $400\mu\text{m}$  的金属小球的显微组织相

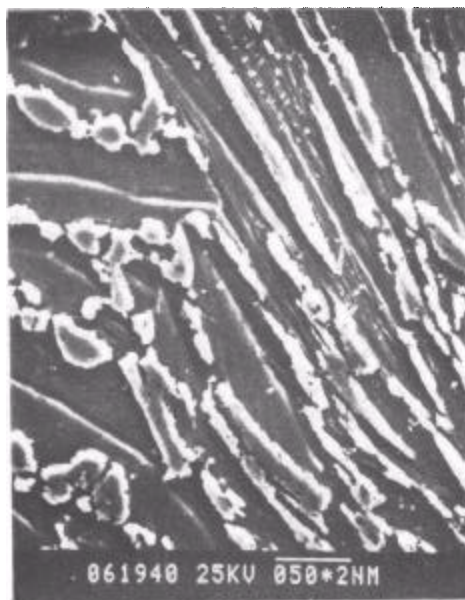


图4 直径为  $1000\mu\text{m}$  的金属小球的表面区域的显微组织相





(a)  $\text{Pd}_3\text{Si}$  彼此分离的枝晶生长



(b)  $\text{Pd}_3\text{Si}$  彼此相连的三角形枝晶

图 5 直径为  $1000\mu\text{m}$  的金属小球的中心区域的显微组织相

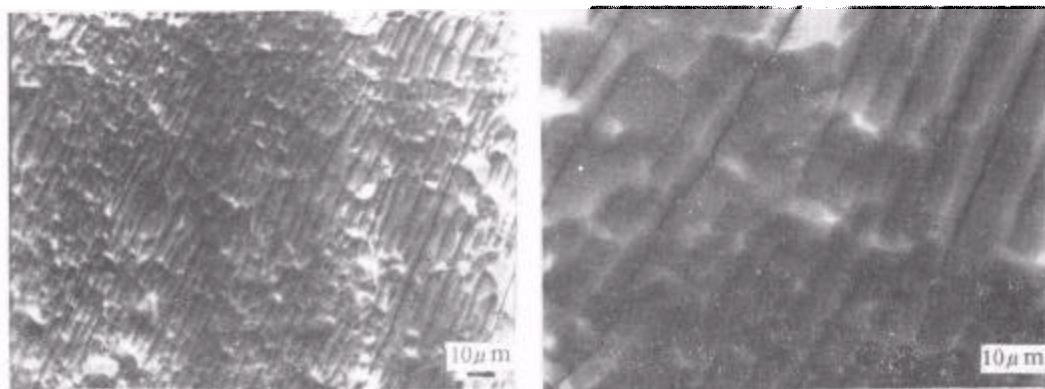


图4  $Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  样品的 SEM 形貌

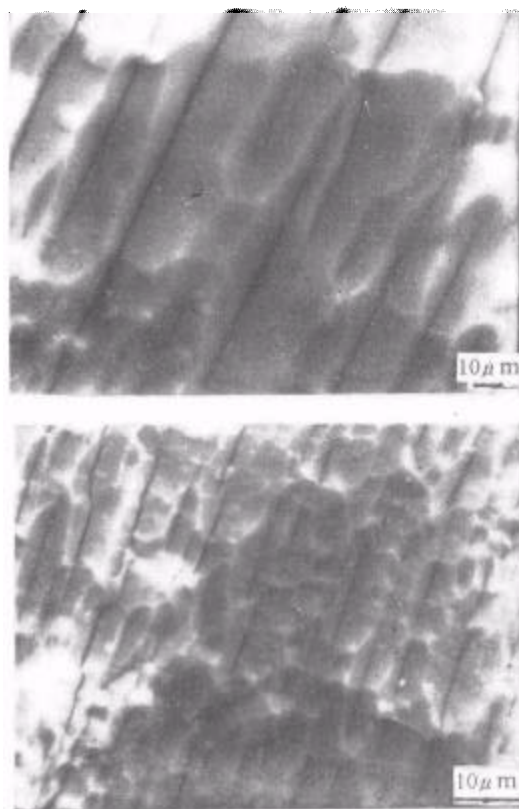


图5  $Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  样品中的晶界

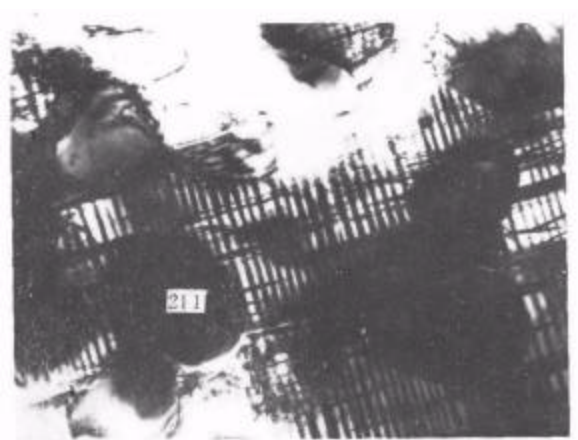


图6  $Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  样品中的孪晶及 211 粒子

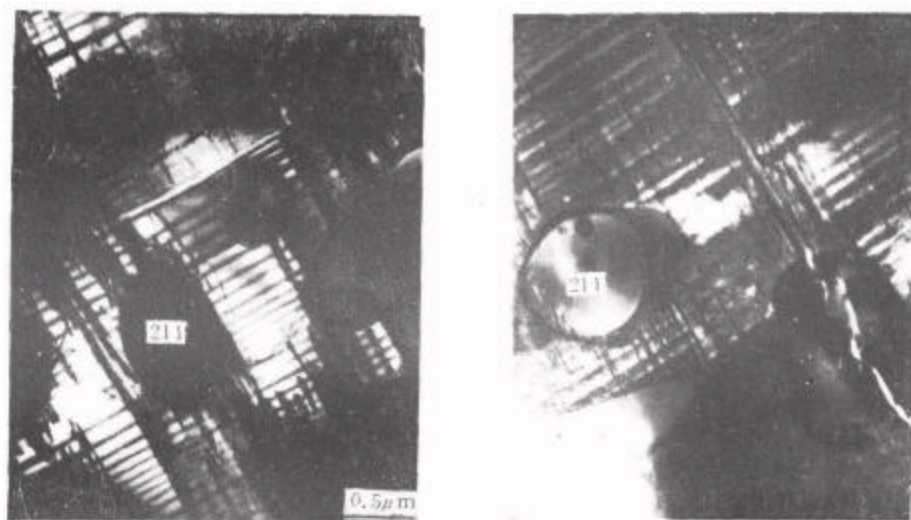


图7  $Y_{0.4}Ho_{0.6}Ba_2Cu_3O_{7-y}$  样品中 211 粒子周围的晶体缺陷