

负偏压热灯丝 CVD 金刚石膜 核化和早期生长的研究^{*}

廖克俊 王万录[†] 冯 斌

(重庆大学应用物理系, 重庆 400044)

(1997 年 6 月 20 日收到; 1997 年 12 月 8 日收到修改稿)

利用扫描电子显微镜、Raman 谱和 X 射线光电子能谱, 研究了 Si 衬底上热灯丝 CVD 金刚石膜的核化和早期生长. 在 -300 V 和 100 mA 条件下预处理 15 min , 镜面抛光的 Si(100) 表面上金刚石核密度超过了 10^9 cm^{-2} , 但是核的分布极不均匀且可分为三个区域: A 区, 边缘处以锥体为主; B 区, 位于边和中心之间过渡区是纳米金刚石; C 区, 中心处有 SiC 层. 无偏压下生长 4 h 后, A 区形成许多大而孤立的金刚石颗粒, B 区成为织构金刚石膜, 而 C 区变为含有大量缺陷的连续金刚石膜. 衬底负偏压增强金刚石核化是由于离子轰击和发射电子同时作用的结果, 离子流本身的不均匀导致核化的不均匀性.

PACC: 7865; 6855; 7900

1 引 言

利用各种化学汽相沉积方法制备金刚石膜已取得了很大的进步, 最突出的成绩是 Yugo 等^[1]在金刚石膜核化过程中引入了衬底负偏压. 利用这种偏压预处理的方法不仅显著地增强了核化密度, 而且成功地在未处理的镜面抛光的硅衬底上合成出高度定向的织构或局域异质外延金刚石膜^[2-5]. 然而至今对负偏压增强核化(BEN)的机制仍不甚明了. 人们通过大量的实验研究提出了各种看法, 主要有以下几种观点: Jiang 等^[6]认为偏压增强了离子对衬底的轰击, 增进了表面原子的扩散使系统达到平衡状态, 从而加速了金刚石的核化. Robertson 等^[7]提出在衬底负偏压下, 正离子(化学基)有足够的能量进入硅衬底亚表面层形成纳米金刚石和石墨相, 这个过渡层有利于金刚石核化. Stoner 等^[8]提出衬底支架上的金刚石涂层会转移到硅衬底上促进了金刚石核化. Chen 等^[5]认为负偏压下从衬底支架上的金刚石涂层发射的电子在金刚石核化过程中起了关键的作用. 我们的实验研究表明衬底负偏压下, 离子对衬底的轰击与发射电子激发的等离子体同时作用于衬底表面, 从而导致金刚石膜核化的增强^[9-11]. 本工作的不少实验结果进一步证明了我们观点的正确性.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

[†] 通讯联系人

2 实 验

实验是在通用热灯丝 CVD 法沉积金刚石膜系统中进行的,与文献[12]中叙述的类似.反应气体是 CH_4 和 H_2 混合物, CH_4 在 H_2 中浓度为 1.0%—3.0%,总的工作气压为 $4.5 \times 10^3 \text{ Pa}$,热灯丝温度约为 2200—2400 $^\circ\text{C}$,由光学高温计测量. $\text{Si}(100)$ 作为衬底材料,衬底温度为 850 $^\circ\text{C}$,气体流量为 100—150 cm^3/min ,相对于灯丝的负偏压通过衬底支架施于 Si 衬底上.为防止漏电流的影响,偏压电路电阻必须大于 10 M Ω .灯丝与衬底之间距离约为 8 mm,由于电场易集中在导电的衬底钼支架上,所以必须用 Si 片将支架全部盖住.

实验分核化和生长两步进行.在核化阶段,首先将 Si 衬底用甲醇或乙醇超声处理 20 min,接着在 50% HF 中漂洗 1 min 以去除天然氧化物,再用甲醇和去离子水漂洗后立即放入反应室.当达到标准沉积条件后,对 Si 衬底用 H_2 处理 5—10 min,然后通入 CH_4 ,待衬底温度稳定后,施加负偏压开始核化过程.在 -300 V 和 100 mA 的条件下,沉积 15 min 即可关掉偏压开始生长阶段.除 CH_4 浓度为 1% 和不加偏压外,其他沉积条件保持不变.若只观察核化状态则不需生长过程.

利用扫描电子显微镜(SEM)、Raman 谱、红外吸收谱及 X 射线光电子能谱(XPS)对金刚石膜的核化结果进行分析研究.

3 实验结果及讨论

核化 15 min 后, Si 衬底表面十分清楚地分为 A、B、C 三个区域.图 1 是对三个区域进行放大后的 SEM 照片.从图 1 可以看出,位于衬底的 A 区由许多锥体构成,锥体约有

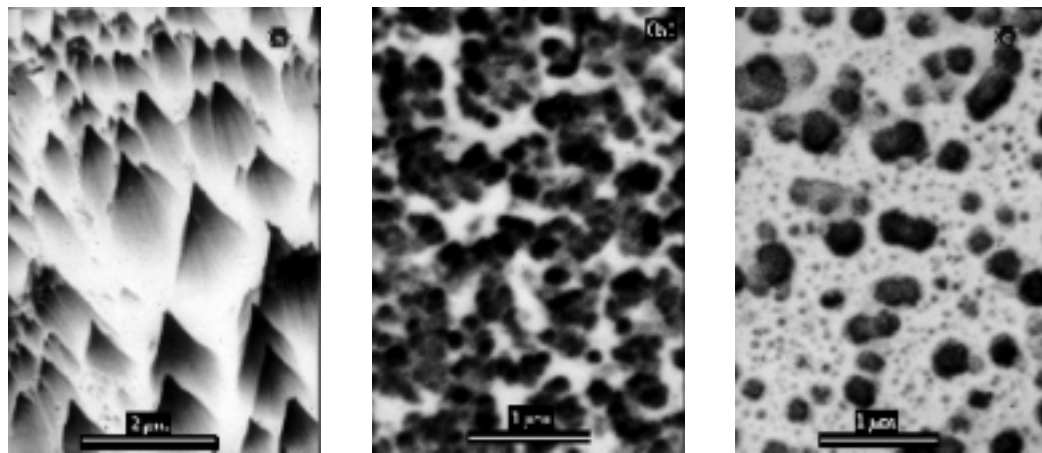


图 1 核化 15 min 后的硅衬底表面 (a)为 A 区,(b)为 B 区,(c)为 C 区

几微米高,其大小与形状依赖于沉积条件.例如 CH_4 浓度越低,锥体变得小而尖锐,反之亦然.经过 20 min 生长,几乎每个锥体顶部都出现了一个金刚石颗粒,这个小晶体已能分

辨出结晶面,如图 2(a)所示.再经过 4 h 生长,A 区出现了具有好的结晶面和比较大的晶体颗粒,没有形成连续的金刚石膜,如图 3(a)所示.

图 1 中 C 区是在衬底表面的中心部分.由图 1(c)可知,许多金刚石核已形成但无结晶面(在我们的 SEM 分辨率范围内),核密度约为 10^8 cm^{-2} ,经 20 min 生长后,这里已成连续的膜,膜是由纳米晶体形成菜花状(图 2(c)).再生长 4 h 后便形成均匀的金剛石膜(图 3(c)),但金剛石膜含有大量的缺陷和二次核化现象.

B 区位于 A 区与 C 区之间的环形带.B 区内已形成高密度的金剛石核,其形状仍然难以分辨,但多呈圆形且大小较均匀,核密度约为 10^9 cm^{-2} ,由于许多核已连在一起,所以其密度还要高.经过 20 min 生长后形成了连续膜,但晶粒结晶性能要比 C 区好些,如图 2(b)所示.再经 4 h 的生长后部分区域形成织构生长,其结构示于图 3(b).

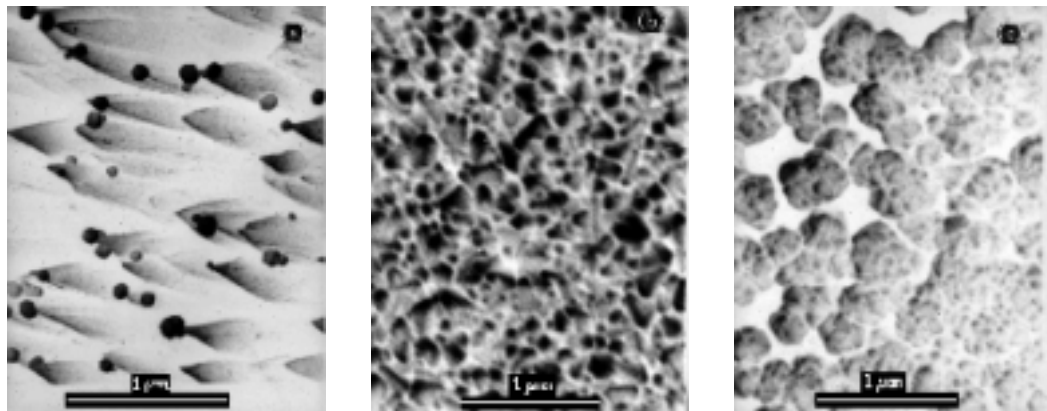


图 2 生长 20 min 后,A,B,C 区的 SEM 照片 (a)为 A 区,(b)为 B 区,(c)为 C 区

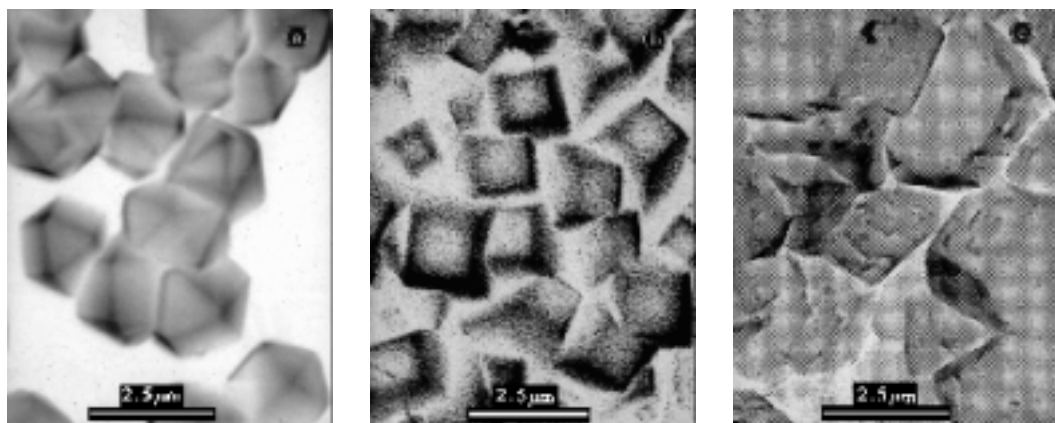


图 3 经 4 h 生长后 A,B,C 区的 SEM 照片 (a)为 A 区,(b)为 B 区,(c)为 C 区

衬底负偏压下偏压电流主要来自衬底支架上金剛石涂层的发射电子^[8,13,14].发射电子在 BEN 过程中起着重要的作用.在电场中获得能量并被加速的电子与氢和碳氢化合物分子进行猛烈碰撞,并促使它们分解成为各种化学基,如 CH_3 , C_2H_2 等.同时,在较高的偏

压(我们的实验中大于 300 V)下,这些电子激发反应气体产生等离子体.蓝色等离子体在停止灯丝加热后可持续 5—10 min,这与衬底支架温度有关.对此我们已进行过讨论^[9],不再赘述.为了搞清等离子体的组分,经红外吸收谱分析,结果表示在图 4 中.可以看出,随着发射电流的增加,在衬底表面附近等离子体中,化学基 CH_4 (3050 cm^{-1}) 和 C_2H_2 (730 cm^{-1}) 的红外吸收强度几乎呈线性增加.红外吸收强度直接反映了吸收物的浓度,而发射电流越大,等离子体中各种化学基浓度就越高.发射电流越大,金刚石核密度越高.发射电流越大,金刚石核密度越高^[10,11].已经证实 CH_3 和 C_2H_2 是形成金刚石的两个主要化学基^[15—18].在电子激发下等离子体中 CH_4 易于形成 CH_3 ,即 $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$,这些化学基扩散到衬底表面凝聚成核.

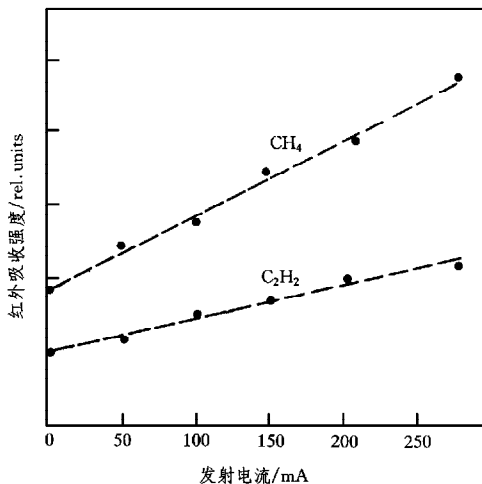


图 4 CH_4 和 C_2H_2 的红外吸收强度随发射电流的变化

然而,由于高的金刚石表面能和大的晶格失配率(金刚石(111)面表面能为 $6—9\text{ J/m}^2$,而 Si(111)面表面能为 1.5 J/m^2 ,金刚石晶格常数为 0.3567 nm ,Si 的晶格常数为 0.5431 nm ,两者失配率达 52%),所以在没有预处理的 Si 衬底上金刚石成

核率很低.故由发射电子激发的等离子体中的各种化学基抵达衬底表面后,虽在一定的衬底温度下进行扩散,但仍难以核化.只有在离子轰击下加速表面扩散,并且清除了衬底表面的氧化层和污染,形成了表面缺陷,才能提高核化速率.

从以上的分析再来看图 1 中的实验结果,A 区的锥体主要是离子轰击和腐蚀造成的. Glass 等^[19]研究表明离子流易于集中边缘区域.我们还发现无衬底负偏压只有电子发射的条件下,没有锥体产生^[9],边缘的腐蚀速率大于成核速率,锥体形成是由于它的顶部被金刚石核(纳米金刚石或 SiC)保护所致.离子流从边缘到中心 C 区逐渐减少或对衬底的轰击减弱,所以 C 区的核密度比 B 区低.由此可知,发射电子作用于反应气体使之产生更多的化学基,而离子轰击作用于衬底表面使之产生丰富的核化点.当两者结合时才能更大地发挥增强核化作用.

我们进一步分析核化的情况.图 5 表示 A, B, C 区 XPS 的分析.图 5(a)是 Si 2p 的 XPS.在 99 和 100.8 eV 处各有一峰分别是 Si—Si 和 Si—C 键合情况.核化 5 和 15 min 后在 C 区都是以 Si—C 成分占主导地位,而 A 区和 B 区相对 C 区 Si—C 分量比较弱.Si—Si 成分是硅衬底的反映.图 5(b)是 C 1s 的 XPS.图中 282.8 和 284.4 eV 处的峰分别是 Si—C 和 C—C 键合分量.可以看出核化 5 min 后 C 区仍以 Si—C 成分为主,核化 15 min 以后有 C—C 成分出现.而在 A 和 B 区,核化 5 min 后便以 C—C 键成分为主了.

图 6 是 A, B, C 区 15 min 核化后 Raman 谱分析.图中 1360 和 1590 cm^{-1} 处两个宽的峰是非晶碳和石墨相引起的. 1160 cm^{-1} 处峰是纳米金刚石的信号^[20].另外,在 1332 cm^{-1} 处有弱的峰是金刚石相,经过 15 min 核化, A 区和 B 区有纳米金刚石成分出现,而 C 区主

要是非晶碳成分.

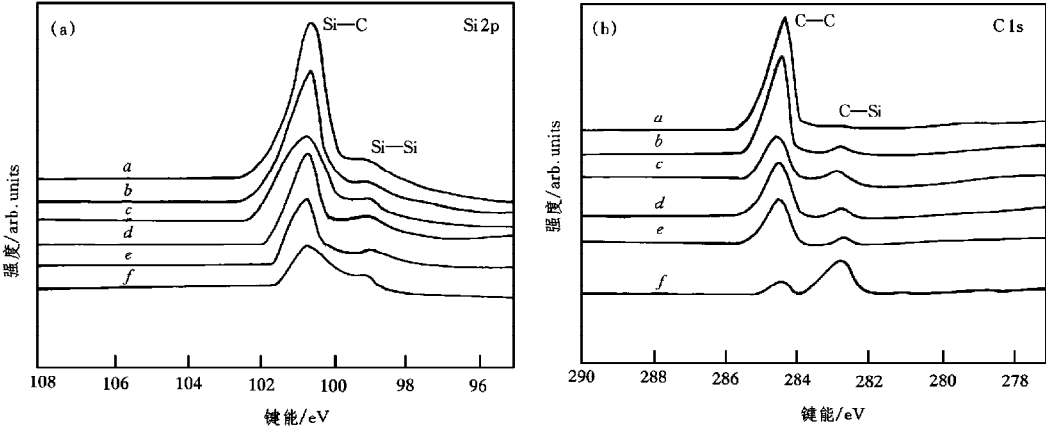


图 5 A,B,C 区核化过程中 XPS 分析 (a)为 Si 2p 的 XPS, 其中曲线 a, c, e 分别代表 C,B,A 区核化 15 min 后的 XPS; 曲线 b, d, f 代表 C,B,A 区核化 5 min 后的 XPS; (b)为 C 1s 的 XPS, 其中曲线 a, c, e 分别代表 A, B, C 区核化 15 min 后的 XPS; 曲线 b, d, f 分别代表 A,B,C 区核化 5 min 后的 XPS

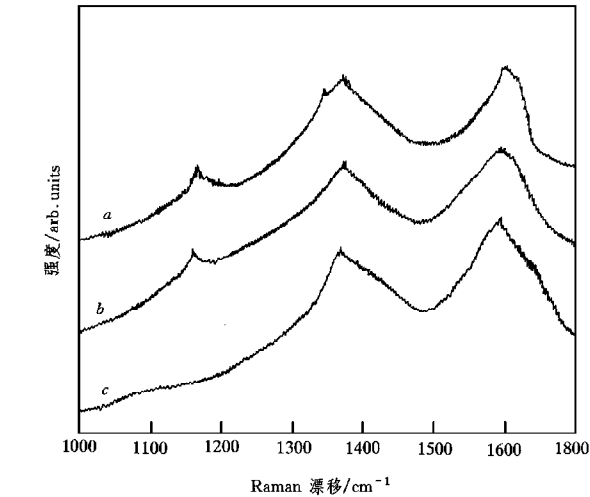


图 6 核化 15 min 后, A,B,C 区的 Raman 谱分析 曲线 a 为 A 区, 曲线 b 为 B 区, 曲线 c 为 C 区

度高并且主要是纳米金刚石. 因而在位于 A 与 C 区之间的过渡区易于获得高度定向的组织或局域异质外延金刚石膜. 这一问题我们已在文献[10]中作了讨论.

上述的离子轰击主要指正离子(包括各种化学基正离子). 但是等离子体中还包含大量中性离子和化学基. 当等离子体鞘接触到 Si 衬底表面时, 它们也会在 Si 衬底表面热扩散到核化点后, 凝聚成核. 以上所述还可以看出, 非晶碳、SiC 和纳米金刚石都可以形成金

由以上结果可知, A 区由于离子轰击和发射电子一开始就比较集中和强烈, 金刚石核主要是纳米金刚石. 生长 20 min 后便出现金刚石晶粒. 但由于腐蚀严重, 核密度低, 长时间生长后只能形成孤立的大金刚石颗粒. 须指出的是, 发射电子来自衬底支架, 所以等离子体也是开始于衬底边缘, 然后伸展到整个硅衬底. C 区由于离子轰击弱, 表面扩散激活能高, 核化点相对 B 区少, 则易形成非晶碳成分. 虽然经长时间生长最后也可形成连续膜, 但缺陷密度高. 唯有 B 区离子轰击适中无腐蚀现象, 加上等离子体不断提供高浓度的各种化学基, 使之核化密

金刚石膜^[21],但纳米金刚石更容易形成定向结构金刚石膜。

本工作中部分实验是在西班牙巴塞罗那大学应用物理系完成的,G. Sanchez, M. C. Polo 博士和 J. Esteve 教授给予了许多帮助并提出有益的建议,特此表示感谢。

- [1] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 1036.
- [2] X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3483.
- [3] S. D. Wolter, B. R. Stoner, J. T. Glass *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1215.
- [4] B. R. Stoner, J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1992), 698.
- [5] Q. Chen, J. Yang, Z. D. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 1983.
- [6] X. Jiang, K. Schiffmann, C. P. Klages, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 8402.
- [7] J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 3287.
- [8] B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter *et al.*, *Diam. Relat. Mater.*, **2**(1993), 142.
- [9] W. L. Wang, G. Sanchez, M. C. Polo *et al.*, *Appl. Phys.*, **A65**(1997), 241.
- [10] W. L. Wang, G. Sanchez, M. C. Polo *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **161**(1997), R3.
- [11] Wang Wan-lu, Liao Ke-jun, Zhang Zhen-gang *et al.*, *Acta Physica Sinica(Oversea Edition)*, **6**(1997), 517.
- [12] W. L. Wang, M. C. Polo, G. Sanchez *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996), 1846.
- [13] B. R. Stoner, G. J. Tessmer, D. L. Dreifus, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1893.
- [14] J. S. Lee, K. S. Liu, I. N. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1996), 1555.
- [15] S. J. Harris, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 2298.
- [16] L. R. Martin, M. W. Hill, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**(1990), 621.
- [17] S. S. Lee, D. W. Minsek, D. J. Vesysck *et al.*, *Science*, **263**(1994), 1596.
- [18] M. Frenklach, K. E. Spear, *J. Mater. Res.*, **3**(1988), 133.
- [19] W. Zhu, F. R. Sivazlian, B. R. Stoner *et al.*, *J. Mater. Res.*, **10**(1995), 425.
- [20] R. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1988), 1783.
- [21] Z. Feang, K. Komvpoulos, D. B. Bogy, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 485.

NUCLEATION AND INITIAL GROWTH OF DIAMOND BY BIASED HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

LIAO KE-JUN WANG WAN-LU FENG BIN

(Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044)

(Received 20 June 1997; revised manuscript received 8 December 1997)

ABSTRACT

The nucleation and initial growth of diamond on Si(100) by biased hot filament chemical vapor deposition have been studied by scanning electron microscopy, Raman spectra, infrared absorption spectra and X-ray photoelectron spectra. After bias pretreated for 15 min at -300 V and 100 mA, the nucleation density was found to be over 10^{10} cm⁻² on mirror-polished Si and was inhomogeneous, which can be divided into three regions on Si surface: A, cones at the edges; B, nanocrystalline diamond at the transition region between the edge and the centre; and C, SiC layers at the centre. The films with defects, textured films, and big discrete grains of diamond were formed at A, B, C regions respectively after 4 h growth without bias. The nucleation enhancement by substrate negative bias is believed to be a combination effect of the ion bombardment and emission electron. The non-uniformity of ion distribution led to an uneven nucleation on the Si substrate surface.

PACC: 7865; 6855; 7900