

文章编号: 1000-324X(2002)04-0765-06

## 金刚石薄膜在氧化铝陶瓷上低压成核

王志明, 夏义本, 杨莹, 方志军,

王林军, 居建华, 范轶敏, 张伟丽

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

**摘 要:** 在微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 系统中, 用低压成核方法, 在氧化铝陶瓷基片上获得了高成核密度的金刚石薄膜. 实验表明, 金刚石成核密度随系统压强减小而提高. 在此基础上, 提出一种 MPCVD 系统中金刚石成核的动力学模型, 并指出对应于最高成核密度有一临界压强存在.

**关 键 词:** 金刚石薄膜; MPCVD; 氧化铝陶瓷; 系统压强; 成核

**中图分类号:** TN 304 **文献标识码:** A

### 1 引言

随着超高速、超高频及高功率密度集成电路的发展, 对基片的要求主要是在两方面: (1) 高热导率, 以便将集成电路芯片所产生的热及时散发出去; (2) 低介电系数, 以降低基片的信号延迟时间. 氧化铝陶瓷是集成电路最常用的一种基片, 但由于其热导率较小 ( $0.2\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ )、介电系数较高 ( $\sim 10$ ), 已无法适应集成电路发展的需求. 考虑到金刚石薄膜的性质, 如热导率高 ( $20\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ )、介电系数小 ( $\sim 5.5$ )、绝缘性好 ( $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ ) 且化学性能稳定等, 若将金刚石薄膜与氧化铝基片复合, 则可望降低基片介电系数, 提高其热导率, 从而适用于超大规模集成电路的基片.

为改善金刚石薄膜与氧化铝复合基片性质, 有必要在氧化铝基片上先提高金刚石的成核密度, 进而再沉积出 [100] 定向织构金刚石薄膜. 通常增强成核的方法是采用金刚石研磨膏研磨基片<sup>[1,2]</sup> 或对基片施加负偏压<sup>[3]</sup>, 但在此处都不适合. 研磨基片会破坏基片表面, 留下不均匀的划痕; 对基片施加负偏压, 则因氧化铝绝缘, 易使电场分布不均匀, 故都不利于金刚石薄膜定向生长. 为此, 在 MPCVD 系统中, 用低压成核方法在氧化铝陶瓷基片上获得了高成核密度的金刚石薄膜. 为研究系统压强对金刚石异质外延成核的影响, 做了不同压强下的成核实验, 结果表明低压更利于形成高成核密度的金刚石薄膜. 类似的现象已有过报道<sup>[4,5]</sup>, 但其机理还不清楚. 为有助于加深对这些方面的理解, 本文提出了一种 MPCVD 系统中金刚石成核的动力学模型. 该模型与实验结果相一致.

收稿日期: 2001-07-09, 收到修改稿日期: 2001-09-05

基金项目: 上海应用材料研究与发展基金 (0006)

作者简介: 王志明 (1976-), 男, 硕士研究生.

## 2 实验过程及结果

本研究采用的是典型的 MPCVD 实验装置. 氧化铝基片竖直插在石英舟上并沉浸在沉积室内的等离子体气氛中, 衬底温度由光学高温计测量. 反应气体为经氢气稀释的甲烷气体, 氢气和甲烷流量均由质量流量控制仪监控. 反应过程中的气体压力由真空计表征. 具体实验装置可参见已发表的文献 [6]. 所用基片为采用流延法生产的氧化铝陶瓷片. 沉积前, 氧化铝基片先在金刚石粉末 ( $0.5\mu\text{m}$ ) 丙酮悬浮液中超声清洗 30min, 而后再用去离子水漂洗两次. 整个实验过程如表 1 所示分为两个阶段: (1) 氢等离子体刻蚀阶段 (去除基片表面杂质); (2) 成核阶段. 其中成核阶段采用不同系统压强, 以研究系统压强对成核的影响.

表 1 MPCVD 系统中金刚石薄膜在氧化铝基片上成核的实验条件  
Table 1 Deposition parameters for diamond film by MPCVD

Process	Etching	Nucleation
$\text{CH}_4:\text{H}_2/\%$	0	4
Pressure/kPa	1.5~5	1.5~5
Substrate temperature/ $^{\circ}\text{C}$	800	800
Depositing time	30min	30min

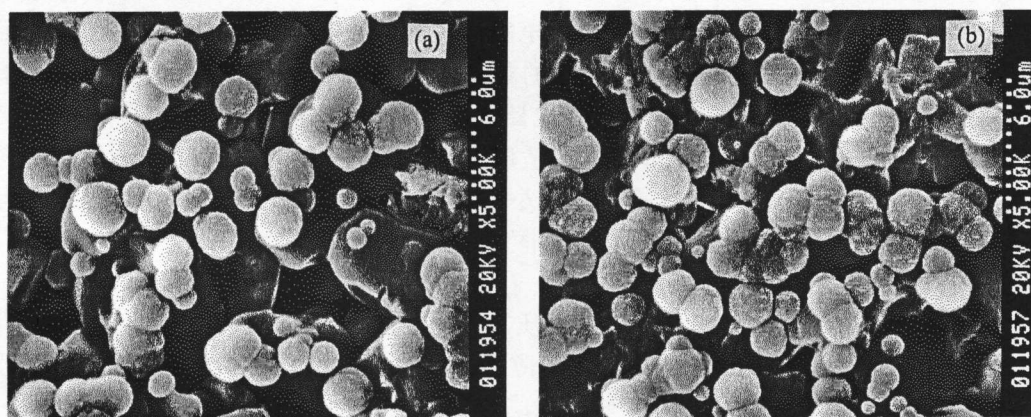


图 1 不同系统压强下金刚石成核的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of diamond for nucleation process under different gas pressure

(a)  $p=5\text{kPa}$ ; (b)  $p=2\text{kPa}$

图 1 为不同系统压强下金刚石在氧化铝基片上成核的扫描电镜 (SEM) 照片. 由图 1(a) 可见, 在压强较高时 ( $5\text{kPa}$ ), 成核密度低 ( $4\times 10^7\text{cm}^{-2}$ ), 颗粒大小及分布都不均匀. 在压强较低时 ( $2\text{kPa}$ ), 如图 1(b) 所示, 成核密度高 ( $\sim 10^8\text{cm}^{-2}$ ), 金刚石颗粒密集, 尺寸及分布都较均匀. 由实验结果可得成核密度与系统压强关系如图 2 所示.

## 3 结果和讨论

在成核时采用较低系统压强, 成核密度相对提高, 其原因可由如下机理加以讨论.

在经典成核理论中, 由准热力学平衡理论中的微滴理论可求得薄膜成核速率  $I^{[7]}$ :

$$I(2\pi r^* \sin\theta) Z n_0 a_0 \alpha J \frac{\nu_1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_p - E_{px} - \Delta G^*}{kT_s}\right) \quad (1)$$

式中,  $r^*$  为临界成核半径;  $\theta$  为球帽形粒子团与基片的接触角;  $Z$  为 Zeldovich 非平衡系数, 其数值约为  $10^{-2}$ ;  $n_0$  为基片表面吸附中心密度;  $a_0$  为吸附粒子在基片表面扩散时每次跳跃的距离;  $\alpha$  为沉积粒子的凝结系数;  $J$  为沉积粒子的入射速率;  $\nu_1$ 、 $\nu_0$  分别为吸附粒子在基片表面水平及垂直向振动频率;  $k$  为玻尔兹曼常数;  $T_s$  为基片温度;  $E_p$  为给定基片原子的吸附能;  $E_{px}$  为基片表面吸附粒子徙动激活能;  $\Delta G^*$  为成核势垒.

考虑到 MPCVD 制备金刚石薄膜的特性, 必须对上述公式进行修正. 在金刚石薄膜的生长过程中, 起主要作用的是  $\text{CH}_3^+$  等高能活性粒子, 故  $J = x_i \frac{Pc}{\sqrt{s\pi mkT}}$  ( $x_i$  为气体电离度;  $Pc$  及  $m$  分别为系统内碳氢化合物的分压和分子质量;  $T$  为等离子体温度). 再考虑到 H 原子对球帽形粒子团的刻蚀作用  $E_H$  (单位时间内从球帽形粒子团单位面积上刻蚀掉的成核粒子数), 可得如下修正公式:

$$I = Z \left[ 2\pi r^* \sin\theta \alpha x_i \frac{Pc}{\sqrt{2\pi mkT}} \alpha_0 \frac{\nu_1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_p - E_{px}}{kT_s}\right) - 2\pi r^{*2} (1 - \cos\theta) E_H \right] n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT_s}\right) \quad (2)$$

令  $N_A = 2\pi r^* \sin\theta \alpha x_i \frac{Pc}{\sqrt{2\pi mkT}} \alpha_0 \frac{\nu_1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_p - E_{px}}{kT_s}\right)$ ,  $N_H = 2\pi r^{*2} (1 - \cos\theta) E_H$ , 则式 (2) 变为:

$$I = Z(N_A - N_H) n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3)$$

式中,  $N_A$  即为单位时间内碰撞球帽形粒子团的成核粒子数;  $N_H$  为氢原子在单位时间内从球帽形粒子团刻蚀掉的成核粒子数.

式 (2) 中,  $Z$ 、 $\alpha$ 、 $n_0$  及  $T_s$  与系统压强  $p$  无关.  $\nu_1$ 、 $\nu_0$  数值基本接近, 可近似认为二者相等. 当只改变  $p$  时,  $E_p$ 、 $E_{px}$  及  $\theta$  值也基本不变. 其余各项与  $p$  关系则分别讨论如下.

### 3.1 降低成核时 $p$ , 等离子体中电子温度 $T_e$ 升高

在微波放电中电子平均动能  $kT_e$  与  $p$  关系为:

$$\varepsilon_m = kT_e = \frac{2\pi \bar{\lambda}_0^2 \left\{ \left[ m_e^2 \omega^4 + \frac{100 p^2 e^2 (p_i)_{TE10}}{\pi \lambda_0^2 \kappa} \right]^{1/2} - m_e \omega^2 \right\}}{p^2} \quad (4)$$

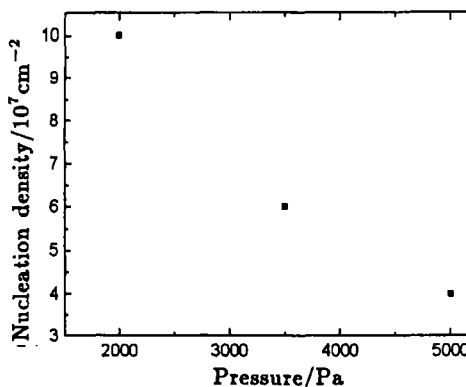


图 2 成核密度与系统压强的关系

Fig. 2 Nucleation density as a function of gas pressure in nucleation process

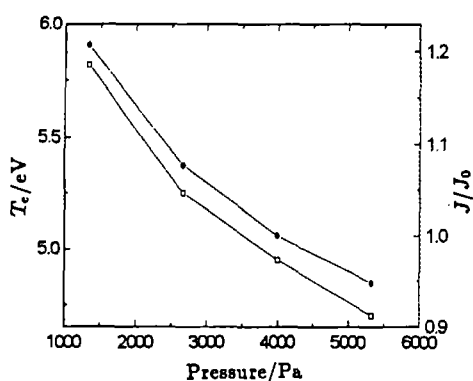
图 3  $T_e, J/J_0$  与系统压强的关系

Fig. 3  $T_e$  and  $J/J_0$  as a function of gas pressure in nucleation process

$J_0$ :  $p=4\text{kPa}$ ;  $J$ : at different process gas pressure

□ -  $T_e$ , • -  $J$

式中,  $\bar{\lambda}_0$  是标准压力下气体分子平均自由程;  $e$  和  $m_e$  分别是电子电荷和质量;  $\omega$  为交变电场角频率;  $(p_i)T_{E10}$  为微波传输功率;  $\kappa$  是电子与气体粒子间发生碰撞时的能量转换比. 由式 (4) 知, 降低  $p$ ,  $T_e$  升高. 这在文献 [8] 中已有定量描述, 如图 3 所示.

### 3.2 降低成核时 $p$ , 等离子体电位差 $\nu_p - \nu_f$ 加大

等离子体中电子和离子存在双极扩散. 当在等离子体中放置一个与外界没有任何电的联系悬浮插入物时, 由于等离子体中电子和正离子扩散系数的差异, 将在该插入物上产生一个相对于等离子体电位  $\nu_p$  为负的稳态电位  $\nu_f$ . 根据 Bohm 改进的等离子体鞘层模型, 可得:

$$\nu_p - \nu_f = \frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{\bar{\nu}_e}{\bar{\nu}_i}\right) \approx \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2.26m_e}\right) \quad (5)$$

式中  $\bar{\nu}_e$ 、 $\bar{\nu}_i$  分别为电子和正离子的平均迁移速率;  $m_i$  是正离子质量.  $\nu_p - \nu_f$  将产生正离子对基片表面的轰击. 减小成核时的  $p$ ,  $T_e$  升高,  $\nu_p - \nu_f$  加大, 使得正离子轰击基片表面的加速电压增大, 再加上此时与其它粒子碰撞次数减少, 导致正离子轰击基片时的能量显著加大. 从而在导致基片表面活化的同时, 其自身也更容易在基片表面进行迁移和扩散, 也即  $a_0$  值增大.

### 3.3 降低成核时 $p$ , $J$ 增加

由沙哈 (Saha) 热电离理论可得气体电离度  $x_i$  为:

$$\frac{x_i^2}{1 - x_i^2} = \frac{3.19 \times 10^{-2} T_g^{5/2} \exp[-eU_i/kT_g]}{P} \quad (6)$$

式中,  $x_i = n_e/n_n$  是气体电离度 (这里假设气体是一价电离), 即等离子体中电子浓度与放电前中性气体粒子浓度之比;  $T_g$  是气体粒子实际电离温度, 约等于正离子温度;  $U_i$  是气体粒子电离电位. 减小成核时  $p$ ,  $T_e$  升高, 引起  $T_g$  上升. 由式 (6) 可见,  $x_i$  增加. 因为  $p_c$  与  $p$  成正比,  $p$  降低导致  $T$  稍微减小的同时, 由  $\frac{P_c}{\sqrt{2\pi m k T}}$  可知, 此时流向基片的粒子流减少. 但由于  $x_i$  增加及  $\nu_p - \nu_f$  加大, 使得实际  $J$  值增加. 利用文献 [8] 中所得实验结果, 并考虑等离子体中电荷准中性条件, 可推得等离子体中基片表面  $J$  值与  $P$  关系如图 3 所示.

### 3.4 降低成核时 $p$ , $\Delta G^*$ 及 $r^*$ 均减小

成核势垒  $\Delta G^*$  为:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi f(\theta)\sigma_0^3}{3g_v^2} \quad (7)$$

式中,  $f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}$ ;  $\sigma_0$  是沉积粒子团与真空之间的表面自由能;  $g_v$  为单位体积沉积粒子自由能, 表达式为:

$$g_v = -\frac{kT^*}{\Omega} \ln \frac{P^*}{P_e} \quad (8)$$

式中,  $T^*$  为到达基片表面附近粒子的等效温度,  $kT^* \approx e(\nu_p - \nu_f)$ ;  $\Omega$  为沉积粒子体积;  $p^*$ 、 $p_e$  分别为基片表面附近沉积粒子实际和平衡时的蒸汽压. 降低  $p$ ,  $\nu_p - \nu_f$  加大, 引起  $T^*$  上升. 对基片表面附近成核粒子来说,  $p_e$  不变 (因为  $T_e$  值保持不变),  $p^*$  值随  $T^*$  上升而增加, 只是幅度不大, 可近似认为  $\ln(p^*/p_e)$  值不变, 则  $g_v$  近似于  $T^*$  成正比. 至于  $f(\theta)$  及  $\sigma_0$ , 由其定义可知, 受压强变化影响可忽略. 利用上节数据可求得  $\Delta G^*$  与  $p$  的关系如图 4 所示.

临界成核半径  $r^*$  为:

$$r^* = -\frac{2\sigma_0}{g_v} \quad (9)$$

由上讨论可知,  $p$  减小,  $\sigma_0$  不变,  $g_v$  近似于  $T^*$  成正比, 可得  $r^*$  与  $p$  关系如图 4 所示.

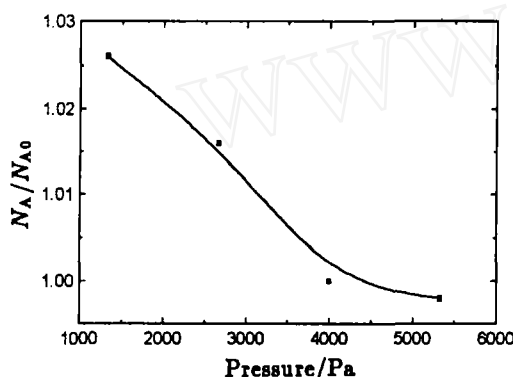


图 5  $N_A/N_{A0}$  与系统压强的关系

Fig. 5  $N_A/N_{A0}$  as a function of gas pressure in nucleation process

$N_{A0}, p=4\text{kPa}$ ;  $N_A$ , at different gas process gas pressure

根据粒子量子理论可知, 当  $T_e$  达到一定数值时, 电子对气体粒子的电离有一个最大值. 如此时继续降低  $p$ , 虽  $T_e$  增加,  $x_i$  却反而降低, 再加上此时系统中总粒子数减少, 使得成核速率降低. 因此, 对应最高成核密度有一临界系统压强存在. 其具体数值为多少, 则取决于具体的系统条件, 如系统微波功率、气体组成及流量等.

## 4 结论

在 MPCVD 系统中, 以  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  为气体源, 采用低压成核方法在氧化铝陶瓷基片上

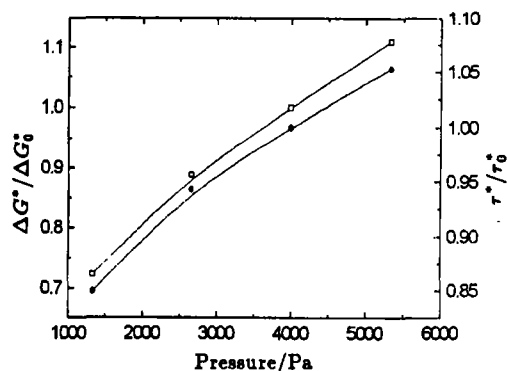


图 4  $\Delta G^*, r^*$  与系统压强的关系

Fig. 4 Activation energy for nucleation  $\Delta G^*$  and  $r^*$  as a function of gas pressure in nucleation process

□  $-\Delta G^*$ , ●  $-r^*$   $\Delta G_0^*, r_0^*$ :  $p=4\text{kPa}$ ;  $\Delta G^*, r^*$ : at different process gas pressure

## 3.5 降低成核时 $p, N_H$ 减小

$p$  减小, 系统中氢原子数减少, 使得氢原子对球帽形粒子团的刻蚀作用  $N_E$  减小.

## 3.6 小结

考虑到  $N_A$  中与  $p$  有关的各项均近似为线性关系, 由上面分析可求得  $A$  随  $p$  变化如图 5 所示.  $N_A$  随  $p$  减小适度增加, 再考虑到  $N_H$  及  $\Delta G^*$  都减小, 由式 (3) 可见, 成核速率  $I$  增加, 表现为成核密度提高. 文献 [5] 及本实验的结果都很好验证了这一点.

综上所述, 在通常用以制备 CVD 金刚石薄膜的压强范围内 (约 1~6kPa), 降低成核时系统压强, 成核速率相对增加, 成核密度相对提高.

获得了高达  $108\text{cm}^{-2}$  成核密度的金刚石薄膜. 在此基础上, 建立了一种 MPCVD 系统中金刚石成核的动力学模型. 研究表明, 在通常用于化学气相沉积金刚石薄膜的压强范围内 ( $1\sim 6\text{kPa}$ ), 降低成核时的系统压强, 在以下几个方面促进金刚石在氧化铝陶瓷基片上成核.

(1) 系统内甲烷电离率增大; (2) 等离子体电位差加大; (3) 降低金刚石成核势垒及减小临界成核半径; (4) 减少氢原子对金刚石晶核的刻蚀作用.

实验结果与上述推论相一致, 说明低压成核是一种很好的辅助提高成核密度的方法.

## 参考文献

- [1] Bachman P K, Drawl W, Knight D, *et al.* In: Johnson G H, Badzian A R, Geis M W (Eds.), *Diamond and Diamond-like Materials Synthesis*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1988. 99.
- [2] Iijima S, Aikawa Y, Baba K. *Applied Physics Letters*, 1990, **57**: 2646-2648.
- [3] Yugo S, Kanai T, Kimura T, *et al.* *Applied Physics Letters*, 1991, **58**: 1036-1038.
- [4] Wang J J, Lu F X. *Chinese Physics Letters*, 1996, **13** (6): 473-476.
- [5] Jiang X, Fryda M, Jia C L. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**: 1640-1645.
- [6] Mo Y W, Xia Y B, Wu W. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **191**: 459-465.
- [7] 金原稔 (日本), 藤原英夫 (日本) 著, 王力衡等译. 薄膜, 第一版. 北京: 电子工业出版社, 1988. 50.
- [8] 高克林, 等. 核聚变与等离子体物理, 1992, **12** (2): 124-128.

## Lower Gas Pressure Enhanced Diamond Nucleation on Alumina by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition

WANG Zhi-Ming, XIA Yi-Ben, YANG Ying, FANG Zhi-Jun,

WANG Lin-Jun, JU Jian-Hua, FAN Yi-Min, ZHANG Wei-Li

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Under lower gas pressure, the high-density nucleation of diamond films on alumina was successfully achieved by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition (MPCVD). It was found that the nucleation density increased with the decreases of gas pressure. Based on these results, a kinetic model for diamond nucleation in MPCVD system was proposed. The critical gas pressure corresponding to the highest nucleation density was also discussed.

**Key words** diamond film; MPCVD; alumina substrates; gas pressure; nucleation