

文章编号: 1000-324X(2000)06-1061-06

原位光发射谱研究横向偏压金刚石薄膜生长过程

廖 源^{1,2}, 尚乃贵², 李灿华², 王冠中^{1,2}, 马玉蓉², 方容川²

(1. 中国科学技术大学结构分析开放实验室; 2. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘 要: 利用热丝 CVD 方法研究了横向偏压对金刚石薄膜成核和生长的影响. 实验表明, 随着偏流的增加, 金刚石在光滑硅衬底上的成核密度得到显著提高, 最高可达 $1.1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, 但是横向偏压不利于金刚石薄膜的生长. 原位光发射谱研究发现, 横向偏流的增加提高了原子氢和 CH 基团的浓度, 导致衬底表面非晶碳层的形成, 这可能是造成横向偏压促进金刚石成核却不利于金刚石薄膜生长的主要原因.

关 键 词: 金刚石薄膜; 横向偏压; 原位光发射谱; 非晶碳层

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, 金刚石薄膜是集力学、光学、热学和电子学等优异性质于一体的特种功能薄膜材料, 具有广泛的应用前景. 而单晶硅作为一种半导体材料通常被用来做 CVD 金刚石薄膜的异质衬底, 但由于金刚石具有较小的晶格常数 ($a_0 = 3.567 \text{\AA}$) 和较大的表面自由能 [金刚石 (111) 面的表面能为 $6 \sim 9 \text{J/m}^2$], 其很难在光滑的硅衬底 [硅的晶格常数 a_0 和 (111) 面表面自由能分别为 5.431\AA 和 1.5J/m^2] 表面上成核, 阻碍了金刚石薄膜的异质外延生长. 因此, 沉积前为了提高金刚石在硅衬底上的成核密度, 人们普遍采取了一些预处理措施, 这些措施包括: 在衬底表面预置金刚石微粒、非晶碳层以及碳化物层 (如 SiC)^[1,2]; 利用金刚石或其它硬质材料 (如 c-BN 等) 微粒研磨衬底表面^[3,4]; 将衬底放入金刚石微粒悬浊液里超声清洗等^[5]. 1989 年, Yugo 等人首先发现在金刚石成核过程中, 当光滑的硅衬底上加一负直流电压时, 金刚石的成核密度可由 10^4cm^{-2} 提高到 10^{10}cm^{-2} 以上^[6]. 从此原位负偏压增强成核技术被广泛应用在金刚石薄膜的各种制备方法中. 另外 Jiang 等人在 90 年代初采用此技术生长出高度织构的金刚石薄膜, 这为异质外延生长金刚石薄膜带来了新的希望^[7]. 但此方法是把偏压加在衬底上, 由于被电场加速的离子的轰击不可避免地使衬底表面产生热损伤^[8].

为了避免上述现象, 本文报道了一种新的提高成核的偏压方法 — 表面横向直流偏压, 并利用原位光发射谱研究了其对金刚石薄膜成核和生长的影响.

收稿日期: 1999-11-18, 收到修改稿日期: 1999-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目资助课题

作者简介: 廖 源 (1971-), 男, 博士, 现为博士后.

2 实验装置和方法

实验采用了典型的热丝化学气相沉积方法 (HFCVD), 两个电极片分别放置在灯丝的两旁, 建立一个平行于衬底表面的横向电场, 如图 1 所示. 实验所用的衬底材料为 n 型 (100) 镜面抛光的硅片. 反应前, 衬底先用氢氟酸腐蚀 10min, 然后用酒精和去离子水清洗, 烘干后放入反应室中. 实验条件分别为: 甲烷浓度 1.5%; 灯丝温度 2200°C 左右; 衬底温度 930°C; 反应压强 5kPa; 横向偏流 60~230mA.

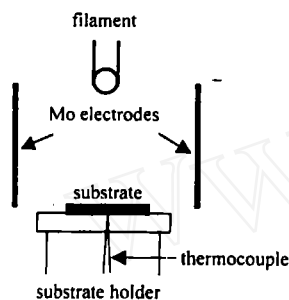


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental configuration

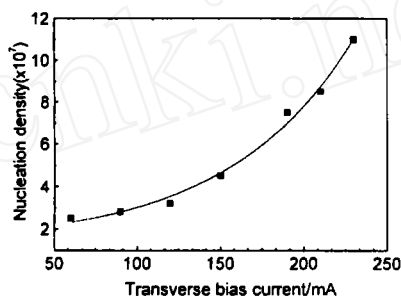


图 2 金刚石薄膜成核密度与横向偏流的关系

Fig. 2 Nucleation density of diamond films as a function of the transverse bias current

在成核和生长过程中, 进行了原位光发射谱的研究, 以期了解横向偏压对反应气氛以及金刚石薄膜成核和生长的作用.

3 实验结果

3.1 横向偏压对金刚石薄膜成核的影响

首先, 研究了横向偏压对金刚石薄膜成核的影响. 图 2 给出了金刚石的成核密度与横向偏流的关系. 可以看出, 随着横向偏流的增加, 金刚石的成核密度不断提高. 当横向偏流为 60mA 时, 成核密度只有 $2.5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$, 偏流增加到 230mA 时, 成核密度达到了 $1.1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, 比不经过横向偏压处理的成核密度高四个量级. 通过电镜照片, 发现金刚石核大小不均匀, 这说明在横向偏压过程中, 金刚石原有的核在不断地长大, 同时不断地有新核形成, 直至覆盖整个衬底表面. 对于横向偏压提高金刚石的成核密度, 认为在成核过程中, 有可能在衬底表面首先生成一层非晶碳或碳化硅, 从而提高了金刚石的成核密度, 这一点将在下面详细讨论.

3.2 横向偏压对金刚石薄膜生长的影响

我们知道, 在纵向偏压生长过程中, 由于离子对衬底表面的轰击, 有可能破坏已形成的金刚石核, 导致金刚石的非晶碳化. 在本实验中, 研究了横向偏压对金刚石薄膜生长的影响. 图 3(a) 给出了在横向偏流为 200mA 时, 连续生长 135min 的金刚石薄膜的电镜照片. 作为对比, 图 3(b) 给出了在横向偏压成核 15min, 然后去掉偏压后生长 120min 的薄膜电镜照片. 从照片中可以看出, 生长过程中不加电场时, 金刚石颗粒晶形较好, 而在横向偏压长时间作用下, 金刚石薄膜的颗粒呈球形, 没有明显的晶形. 通过拉曼光谱分析可以看出,

前块样品除了在 1332cm^{-1} 附近有一金刚石特征峰外, 在 1530cm^{-1} 附近也有一明显的非晶碳峰, 而后者只在 1332cm^{-1} 处有一尖锐的金刚石拉曼峰. 这说明尽管横向偏流对金刚石成核非常有利, 但在生长过程中增加了金刚石薄膜中非晶碳的含量. 这种现象类似于纵向偏压对金刚石薄膜成核和生长的影响. 另外, 研究还发现, 在大的横向偏流下生长的薄膜的金刚石成分, 比在小的偏流下生长的要少, 而非晶碳的含量要高, 这进一步说明横向偏压对金刚石薄膜的生长是有害的.

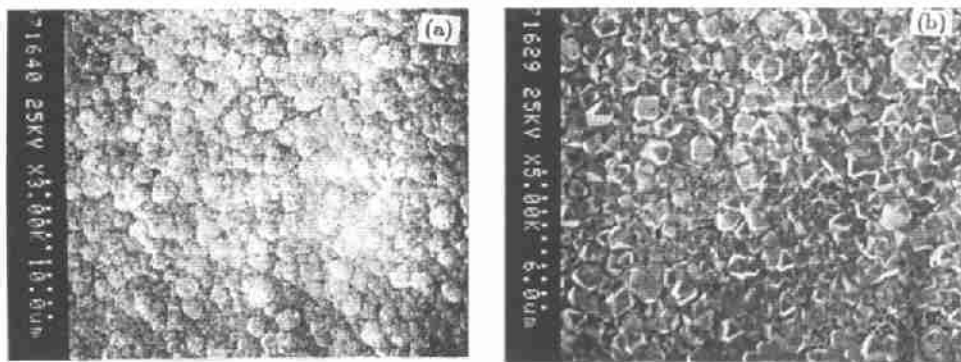


图 3 金刚石薄膜生长影响的电镜照片

Fig. 3 SEM photographs of the diamond films

(a) Deposition at 200mA transverse bias current for 135min; (b) Nucleation at 200mA transverse bias current for 15min and subsequently for 120min without bias current

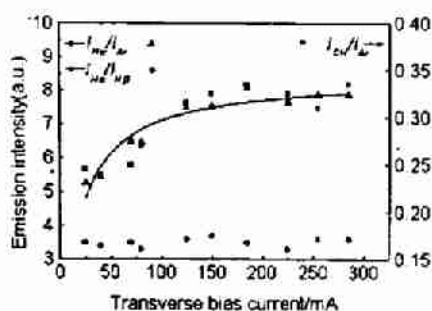


图 4 光发射谱的强度随横向偏流的变化关系

Fig. 4 Optical emission intensity ratios as a function of transverse bias current

3.3 原位光发射谱研究

为了研究横向偏压对金刚石薄膜成核和生长的影响, 原位测量了在不同横向偏压下反应气氛中各种基团的光发射谱. 原位光发射谱技术可以在不影响薄膜生长条件的情况下, 采集反应室内各种反应基团的信息. 另外, 利用原位光发射谱技术还可以测量反应气氛中的电子平均温度. 在热丝化学气相沉积金刚石薄膜过程中, 当反应气体为甲烷和氢气时, 衬底表面上方存在着大量的原子氢和 C_2H_2 基团. 图 3 给出了原子氢和 CH 基团的光发射谱强度以及原子氢的 α 线和 β 线的强度比随横向偏流的变化关系, 这里采用氩原子 750.4nm 发射线强度进行定标. 由图 4 可以看出, $\text{H}_\alpha(656.1\text{nm})$ 和 $\text{CH}(431.5\text{nm})$ 基团的光发射谱线

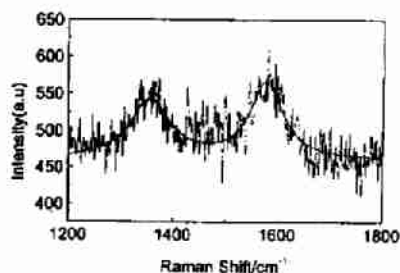


图 5 横向偏压下成核 10min 时的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrum of a diamond film deposited for 10min

分别同氩气 (750.4nm) 发射谱线强度比随着横向偏流的增加而逐渐提高, 且变化趋势基本一致, 说明横向偏压改变了反应气相中的原子氢与 CH 基团的浓度. Witified 和 Barshilia 等人^[9,10] 在纵向偏压中也发现原子氢和 CH 基团的浓度随着偏压的增加而提高. 这是因为在横向或纵向偏压下, 由于气相中大量定向运动的带电粒子的轰击加速了各种基团的分解, 产生了大量的原子氢和 CH 基团. 由图 4 中还可看出, H_{α} 线与 H_{β} (482.5nm) 线的发射谱强度比并不随横向偏流的提高而改变, 这表明化学气相中电子的平均温度不随横向偏流的改变而变化, 即电子的能量状态分布保持不变.

4 结论

目前, 人们普遍认为, 对于金刚石在异质衬底上成核必须要满足两个条件: 第一在衬底表面附近必须有过饱和的碳或碳氢基团. 为达到这一目的, 在金刚石的成核阶段提高甲烷的浓度 (通常为 3%~5%) 来提高成核密度是一种常用的方法. 第二在衬底表面上必须有大量的高能成核位置 (未饱和的键) 出现. 对光滑的衬底表面进行研磨或者经电化学腐蚀制备的多孔硅表面都可以提高金刚石的成核密度, 这就是因为衬底表面存在较高的缺陷密度, 为金刚石生长提供大量的高能成核位置. 尽管纵向偏压能够显著增强金刚石在光滑的异质衬底表面的成核, 但对其成核机制仍处于争论之中. 目前对其机制的理解主要存在三种观点: 一种观点认为这是由于被电场加速的离子对衬底表面的轰击, 提高了碳基团在衬底表面上的迁移能力, 促进碳基团聚集成核^[11,12]; 另一种观点认为由于被加速的离子和电子的碰撞, 在衬底表面附近产生了大量的碳氢基团有利于金刚石的成核^[13]; Tomellini 等人则认为由于离子的轰击可以提高衬底表面的缺陷密度 (如点缺陷、台阶等), 为金刚石核提供了大量的高能成核位置^[14].

在本实验中, 电场是加在平行于衬底表面方向上的, 没有加速离子对衬底表面的轰击. 通过原位光发射谱研究可知, 提高横向偏流可以增大衬底表面原子氢和 CH 基团的浓度. 大量的高能原子氢激活了衬底表面, 促进过饱和的 CH 基团沉积下来, 直接形成一层非晶碳或与衬底反应形成碳化硅, 从而提高了金刚石的成核密度. 原子氢在低压 CVD 金刚石薄膜成核和生长过程中起着非常重要的作用, 除了可以激活衬底表面外, 它还具有稳定 sp^3 结构 (金刚石结构) 和刻蚀 sp^2 成分 (非晶碳或石墨成分) 的作用. 在生长过程中, 由于大量的 CH 基团的存在而使金刚石薄膜中大量的非晶碳不能被原子氢及时的刻蚀掉, 从而导致金刚石薄膜质量的下降. Gomez-Aleixandre 等人也报道大量的 CH 基团不利于金刚石相的形成^[15]. 因此, 横向偏压有利于提高金刚石的成核密度, 但在生长过程中由于大量 CH 基团对非晶碳成分的影响超过由于原子氢的增加对金刚石成分的影响, 从而导致随着横向偏流的增加金刚石薄膜中非晶碳成分的增加.

利用预沉积含碳中介层提高金刚石薄膜在异质衬底上的成核密度是一种有效的方法. 氢化的非晶碳 (α -C:H) 膜、类金刚石碳层、石墨层, 甚至富勒烯等做中介层都可以获得较高的金刚石核密度. 金刚石在其它的光滑异质衬底 (如 SiC 等) 表面上成核时经常会出现一层非晶碳缓冲层^[16]. Stone 等人在纵向偏压增强成核中也发现成核初期有非晶碳层出现^[17]. 因此, 对于光滑的异质衬底, 其表面性质的改变可能是增强金刚石成核的关键. 在本文的成核过程中, 也发现了非晶碳层的出现. 图 5 为在横向偏压下成核 20min 后的拉曼散射光谱. 图中实验曲线由两个洛伦兹峰拟合, 这两个散射峰都为非晶碳相的特征谱线. 由于非

晶碳层很薄, 导致拉曼散射谱信噪比较小. 因此认为非晶碳缓冲层的出现是横向偏压增强成核的关键.

尽管非晶碳层的出现可以提高金刚石在异质衬底上的成核密度, 但其作用机制仍不清楚. 一种可能是在非晶碳层中同时含有 sp^2 和 sp^3 成分, 在较高的衬底温度下, sp^2 键的分解速率要大于 sp^3 键, 最终生长出金刚石薄膜. 最近, Zarrabian 等人用电子回旋共振方法沉积非晶碳膜时发现了纳米金刚石颗粒^[18]. 因此, 另一种非晶碳增强成核机制是其中的纳米金刚石颗粒在起作用.

许多实验表明, 金刚石薄膜的生长条件与成核条件是不同的. 在成核初期, 高的甲烷浓度可以提高非晶碳层的形成速率, 因此可以提高金刚石的成核密度, 但在以后长时间的生长过程中, 将会导致金刚石晶形变差, 而且薄膜中含有大量的非晶碳成分. 另外, 发现生长气氛中过高的含碳基团会使热丝严重碳化, 进而破坏了金刚石薄膜的生长. 在纵向偏压和横向偏压增强成核实验中也有类似的现象出现. 因此增强金刚石成核的条件是要有利于非晶碳层的出现, 而在金刚石薄膜生长过程中则要尽量避免.

5 结论

利用热丝 CVD 方法研究了横向偏压对金刚石薄膜成核和生长的影响. 实验发现横向偏压有利于提高金刚石的成核密度, 但不利于金刚石薄膜的生长. 原位光发射谱研究发现横向偏压增强成核是通过增大原子氢和 CH 基团浓度实现的, 大量的 CH 基团沉积下来形成的非晶碳为金刚石成核提供了大量位置, 而在生长过程中, 过量的 CH 基团则不利于金刚石相的形成.

参考文献:

- [1] Jansen F, Machonkin M A, Kuhman D E. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A8**: 3785-3790.
- [2] Barnes P N, Wu R L C. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 37-39.
- [3] Ravi K V, Koch C A. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 348-350.
- [4] Arezzo F, Zacchetti N, Zhu W. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 5375-5381.
- [5] Chakk Y, Brener R, Hoffman A. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 2819-2821.
- [6] Yugo S, Kimura T, Muto T. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 1036-1038.
- [7] Jiang X, Klages C -P. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3438-3440.
- [8] Wang W L, Sanchez G, Polo M C, et al. *Appl. Phys.*, 1997, **A65**: 241-249.
- [9] Witified M D, Jackman R B, Rodway D, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**: 3710-3717.
- [10] Barshilia H C, Mehta B R, Vankar V D. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**: 2852-2860.
- [11] Jiang X, Zhang W J, Klages G -P. *Phys. Rev.*, 1998, **B58**: 7064-7075.
- [12] Cui J B, Fang R C. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 3507-3509.
- [13] Chen Q J, Yang J, Lin Z D. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 1853-1855.
- [14] Tomellini M, Polini R, Sessa V. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**: 7573-7578.
- [15] Gomez-Aleixandre C, Sanchez, Castro A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 3752-3757.
- [16] Stoner B R, Glass J T. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **62**: 698-700.
- [17] Stoner B R, Ma G -H M, Wolter S D, et al. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 11067-11084.

[18] Zarrabian M, Fourches-Coulon N, Turban G, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 2535-2537.

In Situ Optical Emission Spectroscopy of the Diamond Film Growth Process in Transverse Bias

LIAO Yuan^{1,2}, SHANG Nai-Gui², LI Can-Hua²,
WANG Guan-Zhong^{1,2}, MA Yu-Rong², FANG Rong-Chuan²

(1. Structure Research Laboratory; 2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The nucleation and growth of diamond film under transverse bias was investigated in a hot-filament chemical vapor deposition system. It was shown that the nucleation density of diamond is enhanced with the increasing of transverse bias current. A nucleation density of $1.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ can be obtained, but transverse bias is harmful to the growth of diamond film. In situ optical emission spectroscopy technology was used to study the diamond film deposition process. The results showed that the improvement of the nucleation density and the harm of the growth may be caused by the abundance of atomic hydrogen and CH radical which is favorable to the formation of thin amorphous carbon layers.

Key words diamond film; transverse bias; in situ optical emission spectroscopy; amorphous carbon layer