

纳米粉预处理的 CVD 金刚石薄膜成核与生长研究*

邵乐喜^a 谢二庆^a 贺德衍^a 陈光华^{a,b}

^a(兰州大学物理系 甘肃兰州 730000)

^b(北京工业大学应用物理系 北京 100022)

徐 康

(中国科学院化学物理研究所 甘肃兰州 730000)

摘 要

研究了纳米金刚石粉预处理的光滑硅衬底上 CVD 金刚石薄膜的成核与生长. 通过与研磨处理样品相比较, 纳米金刚石的预处理极大地提高了成核密度(可达 $10^9/\text{cm}^2$)、成核速度与成膜质量, 并能方便地进行成核密度的控制, 是一种经济实用、简单有效的预处理方法.

关键词 CVD 金刚石, 成核, 衬底预处理, 纳米金刚石粉

分类号 O 484

1 引言

众所周知, CVD 金刚石在未经处理的衬底上一般难以成核并生长, 而过低的成核密度会导致岛状膜的出现或使成膜的晶粒大、表面粗糙度高, 这种膜在使用前需进行复杂的抛光等后处理工序, 往往无法在对薄膜致密性、平整度要求较高的场合应用, 如光学窗口和电子学等方面^[1~4]. 由于成核直接决定着其后薄膜的生长, 对膜的生长速度、结构形貌和成膜质量等来说至关重要, 因此备受重视. 为有效地利用金刚石优异的性能, 并使之能满足材料和器件等方面应用的要求, 必须增强和控制成核.

使用最广泛的提高成核密度的方法是研磨法, 即用一定粒度的金刚石或其它超硬材料细屑研磨衬底, 以提高局域成核所要求的表面自由能而使金刚石在这些区域易于成核并生长, 但衬底表面因划痕损伤使所长薄膜背表面无法平整, 严重限制了其应用. 衬底偏压增强成核法是一种既不损伤衬底表面又能显著提高成核密度的预处理成核方法, 已成功地应用于织构金刚石薄膜的生长^[5]; 该法结合富碳技术在光滑 Si 衬底上预生长一层 SiC 过渡层可使成核密度增大 3~5 倍^[6]; 还有人将巴基球^[7]与巴基管^[8]用于金刚石的增强成核上, 这些方法因无需研磨不致损伤衬底表面, 但其成核却难以控制. 最近 Yang G.S.^[9]等人用天然和高温高压合成的金刚石微粉与水的混合液或将其混入光刻胶中涂于 Si 衬底表面, 大大增强了成核密度和生长速度, 但由于颗粒线度过大(38~101nm)使成核密度过低, 影响了成膜表面的平整度.

* 1998-01-20 收到初稿, 1998-02-27 收到修改稿

国家教委优秀青年教师基金和国家自然科学基金(69676005)资助项目

本文报道经爆炸法制得的纳米金刚石细粉涂覆处理后光滑硅衬底上金刚石成核与生长的研究结果,通过与研磨处理样品的对比,经 SEM 和 Raman 分析表明,不仅成核密度与速度、成膜质量和平整度均有较大的提高,并且还可方便地进行成核的控制,对上述结果以及成核机理做了初步讨论。

2 实验

研究所用纳米金刚石由炸药爆炸法合成,因制备过程中被许多非金刚石成份所污染,使用前进行了盐酸对金属、铬酸对未饱和碳氢集团、王水对残留金属和氢氟酸对硅化物的去除提纯处理,得到超细金刚石粉,具体方法见文献 [10], TEM 测得其线度为 3~6nm. 将此粉按 5cal/l、且有 0.2%HF 的含量混于 67% 的乙醇与水的混合液得到载粉憎水液,以 $2.0 \times 10^3 g$ 的加速度离心 1h,使细粉团粒散开并悬浮于混合液中,除去还未散开的团粒,提取上清液用来作衬底涂覆处理。

镜面抛光的硅片浸入载粉清液中使之均匀涂覆,用电吹风烘干并吹去载体残留物和未被附着着的金刚石细粉,按需要如此程序可进行多次,得到载粉处理样品. 为对照,另以 $\sim 10 \mu m$ 金刚石屑研磨相同的镜面抛光硅片,得到研磨处理样品. 对两类样品在相同的生长条件下进行成核及其后的生长研究. 生长采用普通的微波等离子 CVD 法,微波功率 500W,频率 2.45GHz,反应气体为含 1%CH₄ 与 H₂ 的混合气,压强 $\sim 4 kPa$,衬底温度 850~900°C. SEM 图在 JEM-1200EX/S 型分析电镜上摄得, Raman 分析在 SPEX1403 型拉曼谱仪上进行,光源为 514.5nm 的 Ar⁺ 激光器。

3 结果与讨论

首先对载粉与研磨处理样品的成核情况进行了研究. 在相同的生长条件下生长 20min 后,比较两种预处理样品的成核,经显微镜观察,估计出成核密度分别为:载粉样 $\sim 10^9 cm^{-2}$ 和研磨样 $\sim 10^7 cm^{-2}$,前者较后者大 2 个数量级;并且发现,研磨样品的成核主要集中在划

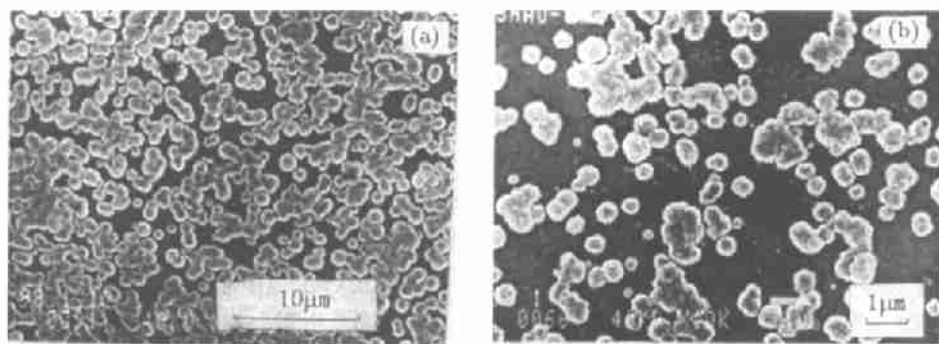


图 1 载粉处理样品不同成核密度的比较

Fig. 1 Nucleation densities on a substrate pretreated by nanodiamond powder coating after (a) 3 times and (b) 1 time

痕区, 由于研磨时划痕分布无法控制, 致使其上成核分布也难以均匀。与此相反, 载粉样品的成核则显示较好的均匀性, 说明纳米金刚石粉的涂覆处理既可显著提高成核密度, 又能容易实现均匀成核。

其次, 观察了载粉处理对成核的控制。用载粉液按涂覆、烘干的次序分别对光滑衬底处理三次和一次后生长 30min, 所得成核情况如图 1。可见两样品的成核密度有显著的差别, 三次较一次的约大 3 倍, 说明载粉处理可对成核进行有效控制。该法也可在载粉液制得后, 用水、丙酮等其它溶剂按所需浓度稀释, 以获得预期的成核密度, 还可按需要的成核密度将纳米金刚石粉混于光刻胶中, 通过普通光刻法制得符合应用要求的薄膜等。这为实现成核密度的控制, 从而对后期生长和成膜特性的控制提供了一种方便且重复性极好的有效途径, 预期将在实现金刚石众多领域的应用中发挥出重要作用。

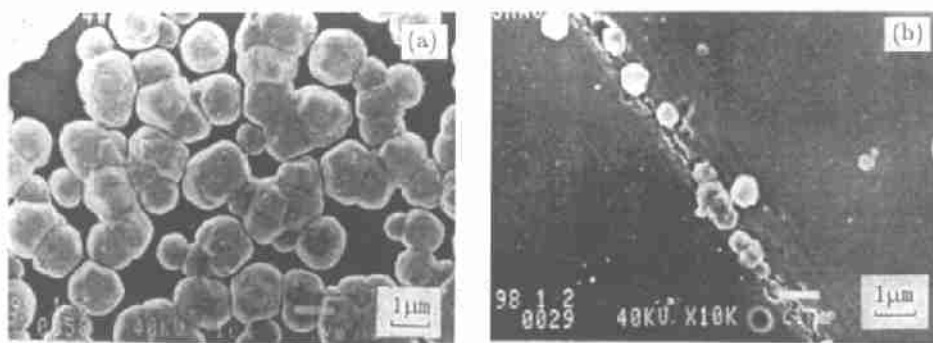


图 2 成核速度的比较

Fig. 2 Nucleation rate on a substrate pretreated by (a) nanodiamond powder coating and (b) mechanical scratching

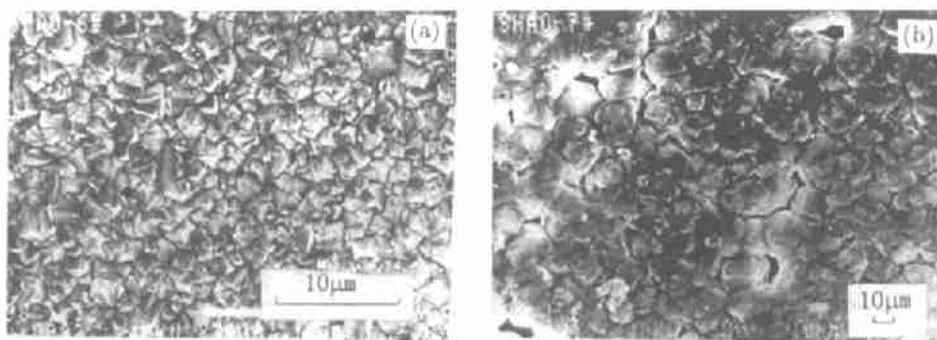


图 3 两种预处理后所生长薄膜的比较

Fig. 3 SEM micrographs of diamond films after 20h growth on a substrate pretreated by (a) nanodiamond powder coating and (b) mechanical scratching

接着比较了载粉与研磨处理样品的成核速度, 图 2 分别表示生长 40min 时的 SEM 像。从图 2(a) 可以看出, 载粉样的晶粒线度明显较大, 且分布也较均匀, 说明其成核的速度大

于后者, 从后来的生长也观察到, 长成连续膜所需的时间约为 1h, 而即使做最佳的研磨处理, 连续成膜一般约需 2h, 但从图上也可看出, 生长初期载粉样品的晶形不及研磨样品的完整, 孪晶较为突出。

最后进行两处理方法的成膜比较, 图 3 表示生长 20h 后的 SEM 像. 由图 3(a) 可见, 载粉处理后所成薄膜结晶性好、结构致密、无孔洞, 并且二次成核少, 有 (111) 面占多数的显露. 由于晶粒线度小 ($\sim 0.5\mu\text{m}$), 薄膜表面显示较高的平整度. 图 4(b) 为研磨处理样品, 所成薄膜晶粒线度大 ($\sim 10\mu\text{m}$)、有孔洞、表面粗糙 (平整度约为 $\sim 2\mu\text{m}$), 虽有较多的 (100) 面显露, 但二次成核现象突出, 晶面不清晰. 所以, 载粉处理较适合于对致密性、结晶性和平整度要求高, 且以 (111) 面显露为主的薄膜的生长. 图 4 为两种样品的 Raman 谱, 可见两者的谱结构大致相同: 1332cm^{-1} 处有金刚石特征峰和 $\sim 1560\text{cm}^{-1}$ 处展宽的石墨峰, 说明两膜的成份相同, 但图 4(a) 的 1332cm^{-1} 峰的半高宽 (FWHM) 比图 4(b) 的小, 说明研磨样的结构缺陷较多, 这与上述由 SEM 所观察结果相符。

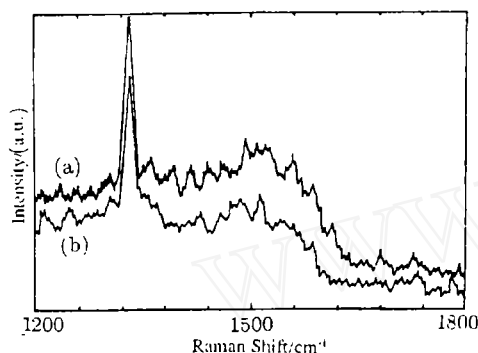


图 4 生长薄膜的 Raman 谱

Fig. 4 Raman spectra of diamond films after 20 h growth on a substrate pretreated by (a) nanodiamond powder coating and (b) mechanical scratching

通过与研磨处理结果的比较可见, 载粉处理具有如下特点: (1) 能显著提高成核密度 (约 2 个量级) 和成核速度, 使长成连续膜的时间大大缩短. (2) 易于实现成核的均匀化, 并能有效地控制成核密度. (3) 易于生长结构致密、结晶良好和表面平整度俱佳的薄膜. 已有研究表明^[11,12], 高密度成核是以富含 sp^3 键的碳为金刚石生长的子晶, 并以纳米金刚石的稳定存在为前提的. 本工作所用爆炸法制备的金刚石细粉是呈球状的、纳米线度的金刚石颗粒, 其大小正是金刚石生长成核所要求的临界线度 $\sim 5\text{nm}$ ^[5], 经载粉液涂覆处理后, 作为子晶已存在于衬底表面, 金刚石可直接在其上生长, 加速了成核速度. 由于这些细粉的球状结构, 起初生长时显示不出明显的晶形 (如图 2(a)), 只有经足够的沉积时间后

才会有优势晶面的显露, 而使晶形完整, 呈现良好的结晶特性 (如图 3(a)). 至于 (111) 晶面显露的原因可能与生长条件有关, 具体机理尚需进一步探索. 需要指出, 由于本工作所用纳米金刚石粉的制备原料为普通炸药, 提纯也只需普通化学试剂, 它们造价低廉, 成核处理用量又少, 所以纳米金刚石粉涂覆处理远较其它成核处理法经济实用、简便易行. 这种处理方法的另一突出优点是可使金刚石在除 Si 以外的其它衬底 (如 SiC、 SiO_2 和金属等) 上实现成核生长. 当然, 该方法也同时表现出一些缺点, 如成膜与衬底间的结合不及研磨处理的牢固; 生长时间不足够长时不易获得晶形完整、结晶良好的薄膜等, 这些尚有待进一步深入研究并加以改进。

4 结论

研究了经载纳米粉金刚石液涂覆预处理的光滑衬底在微波等离子体 CVD 系统中金刚石薄膜的成核与生长. 通过 SEM 分析并与研磨预处理结果比较后发现, 载粉处理能极大地提高成核密度 (可达 10^9cm^{-2})、成核速度和成膜质量, 还可易于实现成核密度的控制, 说明是一种经济实用、简单有效的 CVD 金刚石生长衬底的预处理方法.

参 考 文 献

- 1 Field J E. *The Properties of Diamond* (Academic, London, 1979)
- 2 Taher I, Aslam M, Tamor, et al. *Sens. Actua. A Phys* 1994, **45**: 35-38
- 3 Aslam M, Yang G S, Masood M. *Sens. Actua. A Phys.*, 1994, **45**: 134-137
- 4 Geis M W, Efremow N, et al. *IEEE Electron. Device Lett.*, 1991, **12**: 456-458
- 5 Yugo S, Kannai T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 1036-1038
- 6 Stoner B R, et al. *Phys. Rev. B* 1992, **45**: 1106-1109
- 7 Meilumes R J, et al. *J. Mater. Res.*, 1994, **9**: 6-8
- 8 Li Y B, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, **14**: 1281-128
- 9 Yang G S, et al. *Appl. Phys. Lett.* 1995, **66**: 311-313.
- 10 Xu T, et al. *Mater. Sci. Eng, B* 1996, **38**: L1-L4
- 11 McGinnis S P, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 170-173
- 12 Feng Z, et al. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 2720-2723

Nucleation and Growth of CVD Diamond Films on Smooth Si Substrate Pretreated by Nanodiamond Powders

SHAO Le-Xi^a XIE Er-Qing^a HE De-Yan^a CHEN Guang-Hua^{a,b}

^a(Department of Physics, Lanzhou University Lanzhou 730000 China)

^b(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University Beijing 100022 China)

XU Kang

(Institute of Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000 China)

Abstract

Ultradispersed nanodiamond powder synthesized by explosive detonation was used for the pretreatment of mirror Si substrate for nucleation and growth of diamond by microwave plasma-CVD. Compared with the scratching pretreatment, it is found that the pretreatment method by coating substrate with the slurry loading nanodiamond powder not only enhances both of density (up to 10^9cm^{-2}) and nucleation rate, improving the quality of grown-up film greatly, but also controls nucleation easily. In addition, this pretreatment is also very cost-effective, non-damaging, and reproducible as well.

Key words CVD diamond, nucleation, pretreatment of substrate, nanodiamond powder