

文章编号:1674-2869(2012)06-0038-04

大面积金刚石膜生长过程中的缺陷和内应力

汪建华,刘鹏飞,熊礼威,刘 繁,江 川,苏 含

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用甲烷和氢气作为气源,在直径为 50 mm 的抛光单晶硅片上,利用新型微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)装置制备出金刚石膜.用扫描电子显微镜观测金刚石膜的表面形貌,利用激光 Raman 光谱表征金刚石膜的质量以及 X 射线衍射检测金刚石膜的成分和晶界缺陷.结果表明 $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$ 为 1%,基片温度为 845 ℃时,生长金刚石膜的质量较好,并且具有完整的晶体形貌,但是扫描电子显微镜图 $\times 5\,000$ 倍时,观察到金刚石膜中明显的晶体缺陷存在,同时 X 射线衍射图表明金刚石膜的内应力较大.

关键词:金刚石膜;微波等离子体;化学气相沉积;内应力

中图分类号: O539

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.010

0 引言

由于金刚石拥有各种优异的性能,低温化学气相沉积法(CVD)制备的金刚石膜成为一种广泛应用的材料.金刚石半导体特性主要有宽禁带宽度(在 300 K 时为 5.47 eV),高的载流子迁移率,较高的电场击穿强度(10^3 V/cm)以及良好的热导率[20 W/(cm·K)]使之成为一种理想的电子功能材料^[1-2].因此,制备大面积高质量的金刚石膜成为研究的主流,而微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)是制备高质量的金刚石膜最有效的方法.目前国内常用的制备金刚石膜的方法有直流辉光放电化学气相沉积法(DC-CVD),热丝化学气相沉积法(HFCVD)^[3-4]和微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)^[5-7].国内常见的 MPCVD 装置有:NIRIM 型石英管式反应腔,ASTEX 型不锈钢反应腔,以及 SAIREM 型石英钟罩式反应腔,其中石英管式反应腔和不锈钢式反应腔是研究的主流.微波频率在 2.45 GHz 下,这三种微波等离子体化学气相沉积设备反应腔都是单模腔,其反应腔最大直径为 100 mm,在反应腔内激发产生的等离子体的最大面积为 75 mm²,这成为生长大面积金刚石膜的最大障碍.因此,研制大面积微波等离子体反应腔非常有必要.

本实验是在实验室自型研制的新型微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)装置上完成,使用的

微波频率为 2.45 GHz,最大输出功率为 10 kW,其反应腔的内径为 400 mm,产生的等离子体球直径最大为 150 mm,为制备大面积金刚石膜提供有力保障.但是,大面积金刚石膜生长过程中产生的内应力和缺陷不同于小尺寸金刚石膜的情况.本文主要研究不同的甲烷浓度和不同的生长温度下,金刚石膜生长过程中产生的内应力和缺陷对金刚石膜质量的影响.

1 实验

1.1 实验装置

本实验室自型研制的 10 kW 的新型微波等离子体装置原理图如图 1 所示.由微波源产生的微波在矩形波导管中以 TE 模式传播,通过三螺钉阻抗调节器和短路活塞的共同调节微波馈入能量,

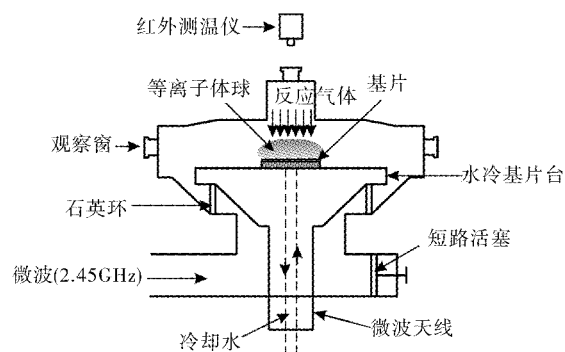


图1 新型 10 kW-MPCVD 装置的结构原理图

Fig.1 Schematic of 10 kW microwave CVD

收稿日期:2012-03-16

基金项目:国家自然科学基金(No. 11175137);武汉工程大学科学研究基金(No. 11111051)

作者简介:汪建华(1955-),男,湖北武汉人,教授,博士,博士生导师.研究方向:低温等离子体与新材料技术.

并且通过同轴模式转换天线将 TE 模式的微波转化为 TM 模式馈入圆柱形谐振腔,在圆柱形谐振腔中以主模 TM_{01} 模式和次模 TM_{02} 、 TM_{03} 等形式存在. 基于模式互补原理,由次模 TM_{02} 增强 TM_{01} , 扩大电磁场在谐振腔中心最强区域,从而增大了微波激励气体放电产生等离子体球的面积,该圆柱形谐振腔中能够激发产生最大直径为 150 mm 的等离子体球.

1.2 实验条件

本实验采用 CH_4/H_2 作为反应气源,在直径为 50 mm 镜面抛光的硅片 (100) 上生长金刚石膜. 衬底材料采用 W0.5 的金刚石微粉研磨 10 ~ 15 min,

然后在丙酮溶液中超声清洗 15 ~ 20 min, 清洁后放入腔体中. 金刚石膜的生长分为形核与生长两个阶段,形核阶段的 $V(CH_4)/V(H_2)$ 为 2%, H_2 流量为 300 sccm (sccm 为标准状况下毫升每分钟),微波功率和形核温度分别为 2 700 W 和 750 °C,形核时间 40 min. 生长参数如表 1 所示.

薄膜的表面形貌通过扫描电子显微镜 (SEM) 观测;采用 DXR 显微激光拉曼光谱仪测量金刚石膜的成分以及生长质量,激光波长为 532 nm,其分辨率为 4 cm^{-1} ;采用 X 射线衍射 (XRD) 表征金刚石膜的晶体形态和多晶金刚石膜晶面竞相生长的相对速率.

表 1 金刚石膜生长工艺参数

Table 1 Growth parameters of diamond films

试样编号	$V(CH_4)/V(H_2)$	微波功率/W	工作气压/kPa	基片温度/°C	沉积时间/h
1 [#]	1%	4 000	3.1	840	10
2 [#]	1%	4 000	3.2	840	30
3 [#]	2%	4 300	3.8	910	10
4 [#]	2%	4 500	3.6	910	30

2 实验结果与讨论

图 2 是金刚石膜连续生长 10 ~ 30 h 后的 SEM 图. 从图中可以看出金刚石已经连续成膜,并且有明显的晶体形貌,证明金刚石膜在高功率的生长环境下的结晶度较好. 同时,图 2 中样品 1[#]和样品

2[#]已经出现完整的 (100) 晶面,说明在 $V(CH_4)/V(H_2)$ 为 1%、衬底温度在 840 °C 左右适合异质外延生长 (100) 取向的金刚石膜. 在比较样品 1[#]和样品 2[#]可以发现,随着生长时间的增加,金刚石膜的晶粒尺寸在不断地均匀长大,与此同时晶界也更加明显. 晶界的增加会在金刚石膜中产生更多的

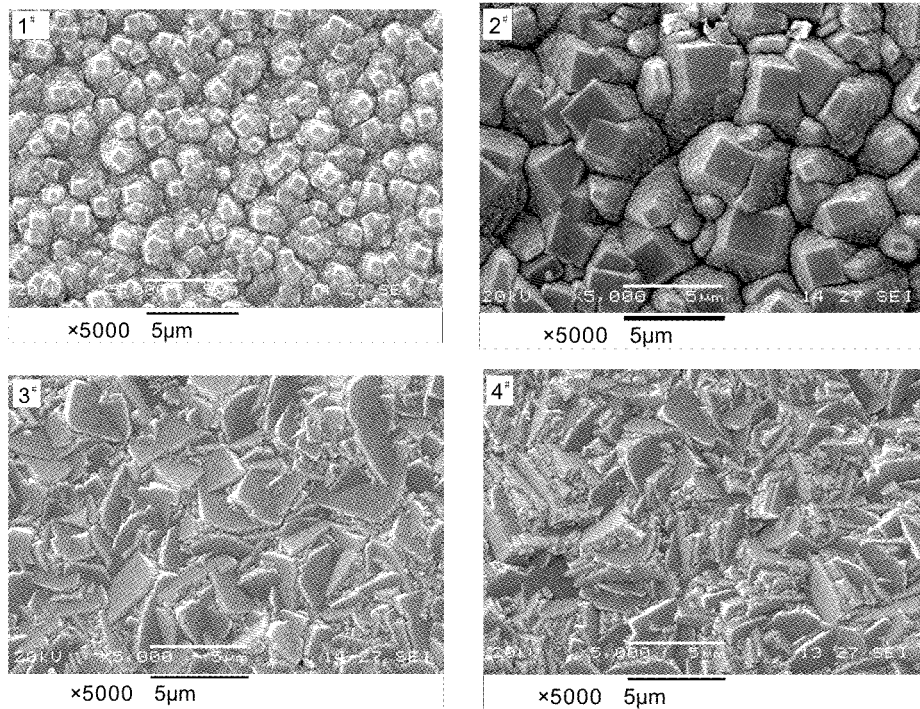


图 2 不同生长条件下金刚石膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of different growth conditions of diamond films

缺陷,金刚石膜的内应力在晶界处集中,从而影响金刚石膜的高质量生长.此外,虽然从样品二中可以观察到较为平整的(100)面的金刚石生长取向,但是薄膜是在形核点上岛状生长,并没有连结成致密的薄膜.推测原因可能有两点:一是微波的能量密度较低.由于等离子体球的体积较大,导致微波能量在衬底上方不够集中,从而影响了金刚石膜的致密生长.因此,需要增大微波输入的能量;二是 CH_4 的生长浓度偏低,提供金刚石生长的 C 的含量过低.因此需要适当的提高碳源浓度.

图 2 中样品 3[#]和样品 4[#]是 $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$ 为 2%,衬底温度为 910 °C 时生长的金刚石膜的表面形貌.从图中可以观察到晶体形貌杂乱无章,没有明显的晶面取向,并且伴随有孪晶生长现象.产生这种现象的原因是生长过程中碳源浓度过高,二次形核率较高,较高的二次形核率降低了金刚石颗粒生长的能量,同时也阻碍了金刚石膜竞相生长的空间,因此需要降低碳源生长浓度.

激光拉曼光谱是检测化学气相沉积金刚石膜质量的有效手段,之所以被大量的使用,是因为每一种碳的同素异形体都有自己的特征谱线.图 3 是选择生长了 30 h 的金刚石膜做拉曼光谱.在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处是 C—C 键为 SP^3 键的特征峰,在 $1\,550\sim1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处是 SP^2 键的特征峰, SP^2 键对拉曼光谱的敏感度比 SP^3 键高 50~250 倍,通过比较相对强度 $I_{\text{SP}^3}/I_{\text{SP}^2}$ 的比值来确定化学气相沉积金刚石膜中成分的相对含量.从图 3 中可以观察到金刚石膜 (SP^3 键) 明显的一阶特征峰 $1\,332\text{ cm}^{-1}$,并且在 $1\,550\sim1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近没有明显特征峰出现,说明生长的金刚石膜中并无石墨相的成分.同时,在 $1\,440\sim1\,490\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了一个宽化的波胞.对于 $1\,440\sim1\,490\text{ cm}^{-1}$ 之间特征峰有不同的说法:一种认为可能是晶粒边界反聚乙炔模式^[8],聚乙炔是通过加聚反应得到的^[9],从而产生了弥散性的分子重量或链长度,其中的 C—C 键部分是以 SP^2 键结合,但是并未被证实;另一种认为是 ta-C 类金刚石的峰^[10],从 ta-C 的多波长激光拉曼光谱图中可以观察到.在 MPCVD 法制备的金刚石膜中出现了非石墨相的非金刚石相,产生这种多晶的非金刚石相的原因有两点,高的甲烷浓度和高的衬底温度.高的碳源浓度造成金刚石的二次形核,进而产生孪晶现象,最终导致晶界的增加,因而在晶界处产生非金刚石相.比较试样 2[#]与试样 4[#]的激光 Raman 光谱图,发现试样 2[#]在 $1\,440\sim1\,490\text{ cm}^{-1}$ 之间出现一个波形,并且波形平滑;然而试样 4[#]的 Raman 光谱

图中出现的波形明显,而且相对强度较高.说明较低的基片生长温度 and 低甲烷浓度条件下容易生长高质量的金刚石膜,降低金刚石膜的缺陷,减少金刚石中非晶金刚石的含量,提高金刚石膜的质量.

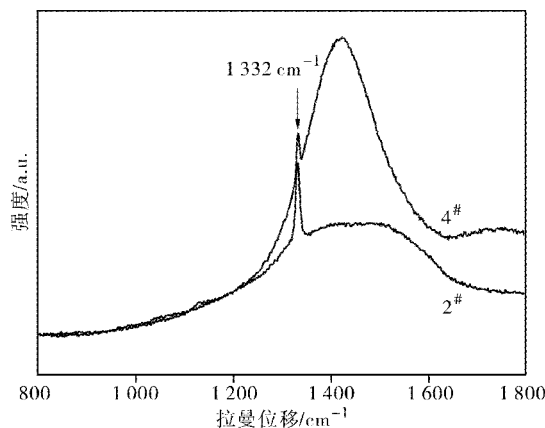


图 3 样品 2[#]和 4[#]的激光拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of sample 2 and sample 4

图 4 是金刚石膜的 XRD 图,从 4 个样品中选择 3 个做 XRD 测试.根据标准卡片,金刚石的低角度衍射角对应的衍射峰,在衍射角 2θ 为 41.9° 是金刚石的(111)面,在衍射角 2θ 为 75.3° 是金刚石的(110)面.金刚石(111)面的衍射峰是最强的峰.从图中可以观察到 MPCVD 法生长的金刚石膜(111)面的衍射角向高角度移动,衍射角移动了 $1.5^\circ\sim2.6^\circ$.另外,样品 1 在 75.3° 没有明显的衍射峰,样品 2 衍射角向高角度移动,而样品 4 衍射角向低角度移动.产生这种现象的原因是 CVD 金刚石膜中存在一定的内应力,内应力有张应力和压应力两种表现形式.当内应力表现为张应力时,金刚石膜的衍射角向高角度移动;当内应力表现为压应力时,衍射角向低角度移动.金刚石膜的内应力的形成主要是由于金刚石膜在生长的过程中产生了大量的晶界和热应力,然而热应力没有完全释放出来,残留在晶格内部的晶界之间,最终造

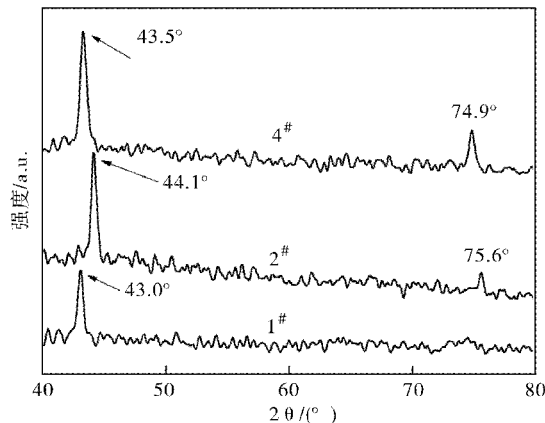


图 4 金刚石膜的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of diamond films

成应力集中. 晶界可以从 SEM 图中观察到. 比较试样 1[#]和试样 2[#],同样的甲烷浓度和生长温度条件下,生长时间越长,衍射峰向高角度移动越明显,金刚石膜内应力越大. 比较试样 2[#]和试样 4[#],高的甲烷生长浓度[$V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$ 为 2%]的条件下,金刚石膜的内应力相对较小.

3 结 语

微波等离子体化学气相沉积法是一种制备金刚石膜的优良方法,可以生长出高质量的金刚石膜. 对实验室自型研制的新型微波等离子体化学气相沉积装置进行工艺调试,可以生长出较高纯度的金刚石膜. 得出以下结论:

a. 选择了合适的金刚石膜生长工艺参数,在 $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$ 为 1%,基片温度为 845 ℃,微波功率为 4 000 W 时,制备出有一定晶体形貌的金刚石膜.

b. $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$ 为 1% 时,生长的金刚石膜杂质含量少,没有明显的非金刚石相存在,金刚石膜的质量较好.

c. 从 XRD 图中显示出, $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$ 为 2% 时,金刚石膜的内应力较小.

因此,为了制备出高质量,并且有一定晶体形貌的金刚石膜,还需要对金刚石膜生长工艺进行适当的调整与改善.

参考文献:

- [1] Tang C J, Neves A J, Fernandes A J S. Influence of density on quality, growth rate and morphology of thick CVD diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(9): 1488 – 1494
- [2] Funer M, Wild C, Koidl P. Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition[J]. *Surface and Coating Technology*, 1999, 116 – 119: 853 – 962
- [3] 汪爱英,柯培玲,孙超,等. 热丝 CVD 大面积金刚石薄膜的生长动力学研究[J]. *新型炭材料*, 2005, 20(3): 229 – 234
- [4] 熊军,汪建华,王传新,等. 热丝 CVD 法制备大面积金刚石厚膜[J]. *武汉工程大学学报*, 2008, 30(1): 80 – 82
- [5] Takeshi Tachibana, Yutaka Ando, Akihiko Watanabe, et al. Diamond films grown by a 60 – kW microwave plasma chemical vapor deposition system[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(9 – 10): 1569 – 1572.
- [6] Cicala G, Nitti M A, Tinti A, et al. Effect of properties of MWPECVD polycrystalline diamond films on photoemissive response[J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(8): 1199 – 1203.
- [7] Yutaka Ando, Takeshi Tachibana, Koji Kobashi. Growth of diamond films by a 5 – kW microwave plasma CVD reactor[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3 – 7): 312 – 315.
- [8] Andrea C Ferrari, John Robertson. Raman Spectroscopy in Carbon: from Nanotubes to Diamond[M]. 谭平恒,译. 北京:化学工业出版社,2007:149 – 150.
- [9] Skotheim T A. Handbook of conducting polymers, 2nd edn[M]. New York: Dekker, 1998.
- [10] Andrea C Ferrari, John Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond – like carbon, and nanodiamond[EB/OL]. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/362/1824/2477.full.pdf+html>.

Defect and internal stress of the growth of large area diamond films

WANG Jian-hua, LIU Peng-fei, XIONG Li-wei, LIU Fan, JIANG Chuan, SU Han

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Diamond films were made by new novel microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) on mirror polishing silicon plate of diameter 50 mm, methane and hydrogen as gas source. The surface morphology of diamond films was observed by scanning electron microscopy (SEM), the quality of diamond films was tested by laser Raman spectroscopic and diamond films composition and grain boundary defects were detected by X – Ray diffraction (XRD). The results show that diamond films grow quite well and have complete crystal shape when the substrate temperature is 845 ℃ and the rate of $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)$ is one percent. But SEM images in $\times 5000$ times, crystal defects existing in diamond films are observed, and the XRD diagram shows high internal stress of diamond films.

Key words: diamond films; microwave plasma; chemical vapor deposition; internal stress 本文编辑: 龚晓宁