科学通报
第41卷 第10期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年5月

偏压对金刚石膜成核过程的影响*

王万录 廖克俊** 张振刚 陈长勇
(兰州大学物理系，兰州 730001)

关键词 金刚石膜 热灯丝CVD 成核过程

金刚石膜与天然金刚石类似，具有许多优异的特性，可广泛用于机械、光学和电子等领域．目前已用各种CVD技术制备出了可供实际应用的金刚石膜．这些技术遇到的一个主要问题是怎样提高成核密度和质量．特别是在异质衬底材料(如Si)上如何控制核化密度和貌相，从而达到异质外延生长金刚石膜．为了实现这一目的人们采取了各种方法和措施，如在沉积膜前对Si衬底进行划痕或在金刚石粉末溶液中进行超声波处理；用化学腐蚀或沉积非晶碳过渡层等．最近研究发现，对衬底加负偏压可大大提高成核密度．在微波等离子体CVD法中对衬底加负偏压后，在不经任何处理的抛光Si片上金刚石成核密度达$10^{10}\,cm^{-2}$．并且利用此方法已成功地在Si衬底上实现了异质外延或织构生长金刚石膜[1, 2]．然而至今对热灯丝CVD法沉积金刚石膜中加负偏压增强成核密度研究的还不多．本文对热灯丝CVD负偏压法增强成核问题进行了实验研究，并对其结果进行了讨论．

热灯丝CVD法沉积金刚石膜装置同文献[3]中的一样，衬底材料是Si(100)，首先对硅衬底分别在丙酮和乙醇中分别进行超声处理，然后在50%HF溶液中腐蚀2 min，去除天然氧化硅，接着用去离子水冲洗数次，最后用甲醇超声处理烘干后放入反应室中抽真空以备实验．沉积条件为衬底温度850℃，灯丝温度2 000～2 400℃，甲烷浓度(CH_4/H_2) 1%～4%，总气压4 500 Pa，灯丝与衬底之间距离10 mm．待上述条件稳定后，衬底相对于灯丝加负偏压沉积12 min，然后取掉偏压继续生长20 min，其他条件不变只改变偏压做一系列样品．

制备好的样品用原子力显微镜(AFM)观察金刚石核化与偏压的关系．原子力显微镜是Namo-Scope II型，并工作在排斥力模式中，针尖与样品之间力约为10^{-6}～10^{-8} N．图1表示核密度与偏压及甲烷浓度的关系．从图可知在一定甲烷浓度和偏压下，最大金刚石成核密度约为$9.0\times10^{9}\,cm^{-2}$，而在0偏压时有一个较低成核密度约为$2\times10^{4}\,cm^{-2}$．对于一定的甲烷浓度偏压有一阈值，超过这个值核密度达到最大，再增加偏压核密度趋向饱和维持不变，继续增加偏压时，若超过某一值，核密度又开始降低．对于甲烷浓度为1%，2%和4%时，其偏压阈值分别约为－180 V、－210 V和－240 V．超过－300 V以后核密度逐渐下降．

图2和图3分别表示0偏压和－210 V偏压下30 min和12 min生长后AFM象的横截面．从图中可以看出，0偏压下核的高度和宽度分别为150 nm和30 nm．而－210 V偏压下，核的高度和宽度各为20 nm和200 nm，二者正好相反．

1995-08-08收稿，1996-01-02收修改稿
*国家自然科学基金资助项目
**联系人

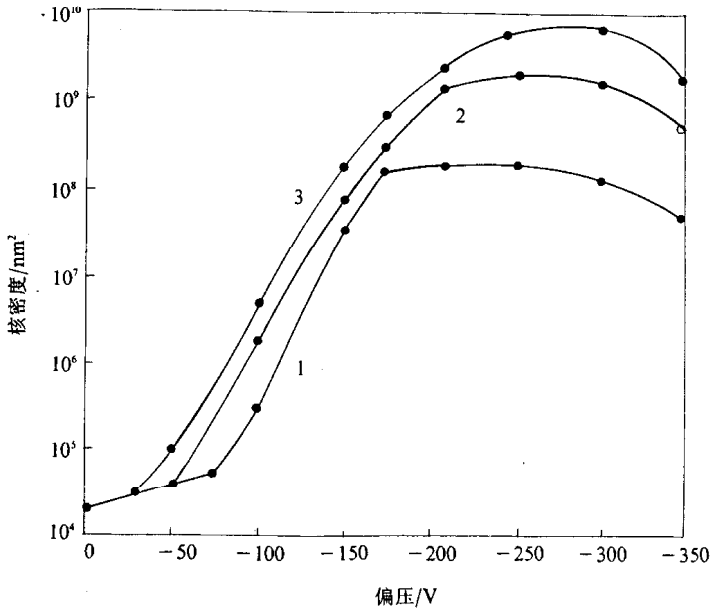


图 1　偏压对成核密度的影响

甲烷浓度分别为: 1——1%, 2——2%, 3——4%

对偏压增强核化的作用有各种各样的看法. Shigesato 等人认为偏压能增加等离子体中的氢原子浓度以去除 Sp^2 碳键合, 然而实验发现偏压引起氢原子变化很小, 更谈不到它对核化的影响. Rohl 等人提出偏压下离子轰击增加衬底表面活性基的迁移率从而促进了核化过程[4], 然而这些离子的能量一般低于 10 eV, 比我们实验中所估计的离子值(在偏压阈值时约在 40 ～ 80 eV 之间)低. 许多人研究发现在金刚石膜和衬底之间有一个 SiC 过渡层, 这个 SiC 层对核化十分有效. 但 Stoner 等发现在平滑地的 β-SiC 上核化密度很低, 仍需要加负偏压以增强核化[5]. Kubisch 等发现 SiC 只是一个中介层而核化是在 a～c 出现后才开始. Yugo 认为在偏压下形成纳米 c 晶体层, 并且 H^+ 离子和原子 H 择优腐蚀 Sp^2 键合结构, 只留下 Sp^3 键合结构. 这似乎在最初的核化过程中也有些不可能. 因为在阈值偏压时核化密度达到最大, 这要求 H^+ 离子(比原子 H 腐蚀快)腐蚀 Sp^2 键合的速度达到最快, 而且在 600℃ 时离子的能量约为 800 eV[6]. 这比实验值高得多. 当然也许是在偏压下形成 a～c:H 层, 但研究表明, a～c:H 对金刚石核化不是十分有效.

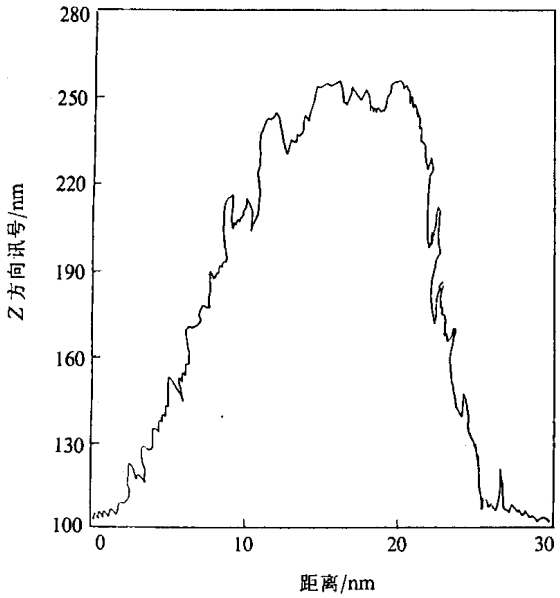


图 2　0 偏压下核的 AFM 象横截面

根据我们的实验结果, 在偏压下离子低度注入对核化起了主要作用. 当偏压达到阈值

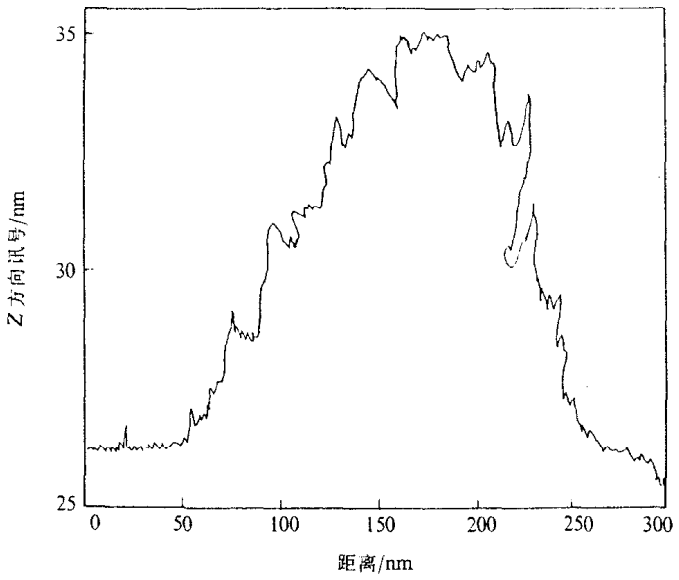


图3 −210 V偏压核的AFM象横截面

时，入射离子 CH_x^+ 有足够的能量通过Si表面原子层进入次表面间隙位置．当离子能量约为100 eV时注入效率达到最大[7]．这个值接近我们的实验值80 eV．在室温下离子注入将产生具有 Sp^3 键合成分的a～c(类金刚石)形成[8]．在高衬底温度下形成的是纳米晶体石墨而不是a～c．这个石墨层在衬底表面呈棱晶面．棱晶面具有很高的悬挂键密度．研究发现这种面最有利于金刚石核化[9]．当偏压较低时离子能量不足以穿过表层，而随偏压增加离子注入效率增加，而过高偏压时，离子能量很高，进入表面层后保持某些能量，还可以扩散返回衬底表面，所以随之成核密度下降．

从图2和图3可以充分说明偏压对金刚石核化过程有很大的影响．根据毛细管理论，核化是三维形成过程．在零偏压下在Si表面离子能量很低，不足以克服表面势垒到达核的边缘，所以核与衬底之间接触角很大，形成细而高的核，而偏压下离子有足够的能量克服表面势垒，进行扩散到达核的边缘，使核横向生长很快，形成扁而平的晶核，与衬底接触面积增大有利于核长大．

参 考 文 献

1 Zhu W, Stoner B R, Williams B E *et al*. Growth and characterization of diamond films on nondiamond substrates for electronic applications. Proceedings of the IEEE, 1991, 79(5): 6

2 Jiang X, Schiffmann K, Westphal A *et al*. Atomic force microscopic study of heteroepitaxial diamond nucleation on Si(100). Appl Phys Lett, 1993, 63: 1023

3 Lee Y H, Richard P D, Bachmann K J *et al*. Bias-controlled chemical vapour deposition of diamond this films. Appl Phys Lett, 1990, 56: 620

4 Rohl R, Wild C, Herres N *et al*. Oriented nucleation and growth of diamond films on β-sic and Si. Appl Phys Lett, 1993 63: 1792

5 Stoner B R, Glass J T. Textured diamond growth on (100) β-sic via microware plasma CVD. Appl Phys Lett, 1992, 60: 698

6 Yamada R, Sone K. Etching of Sp^2 sites by H^+ ions and atomic H during biasing. J Nucl Mater, 1983, 116: 200

7 Robertson J. Deposition mechanisms for promoting Sp^3 CVD. Diamond and Related Materials, 1993, 2: 984

8 Fallon P J. Properties of filtered-ion-beam deposited diamond-like carbon as a function of ion energy. Phys Rev B, 1993, 48: 4777

9 Angus J C. Chemical vapour-deposition of diamond philos. Trans R Soc London, 1993, A342: 195