

高取向低粗糙度金刚石薄膜生长的研究

康强, 杨瑞霞, 石双振

(河北工业大学 信息工程学院, 天津 300401)

摘要: **目的** 研究热丝化学气相沉积(HFCVD)工艺对金刚石薄膜生长的影响,确定影响金刚石薄膜生长的因素。**方法** 采用热丝CVD法,以丙酮为碳源,在不同晶面的Si衬底上沉积金刚石薄膜,通过金相显微镜、X射线衍射仪分析薄膜生长特性。**结果** 不同沉积温度下生长的金刚石薄膜表面形貌差异很大。在高、低碳源浓度下分别获得了(400)和(111)晶面取向的金刚石薄膜。采用分步沉积法,改善了成膜的效率。**结论** 气源浓度和生长温度是影响金刚石薄膜生长的重要因素,分步沉积法对于金刚石薄膜的生长有较大影响。

关键词: 金刚石薄膜; 择优取向; 碳源浓度; 表面形貌

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)02-0029-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.006

Growth of Highly-oriented and Low-roughness Diamond Thin Film

KANG Qiang, YANG Rui-xia, SHI Shuang-zhen

(College of Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the influences of hot-filament chemical vapor deposition technology on the growth of diamond thin films, and determine the influencing factors of diamond thin film growth. **Methods** The diamond thin films were deposited on different oriented Si substrates using acetone as the carbon source by hot filament chemical vapor deposition, and the growth characteristics were analyzed by metallographic microscopy and X-ray diffraction. **Results** Surface morphology differed greatly for diamond films grown at different deposition temperatures. High-quality (111)-orientation diamond films were achieved at low carbon concentration, and high-quality (400)-orientation diamond films were achieved at high carbon concentration. Efficiency of film growth was improved by the intermittent deposition method. **Conclusion** Gas source concentration and growth temperature were the important factors influencing the growth of diamond films, and intermittent deposition method had a relatively great effect on the growth of diamond films.

KEY WORDS: diamond thin films; highly-oriented; carbon concentration; surface morphology

天然金刚石晶体具有自然界最高的硬度、最高的热导率、低摩擦系数、极佳的化学惰性和从远红外区

收稿日期: 2014-08-23; 修订日期: 2014-10-15

Received: 2014-08-23; Revised: 2014-10-15

基金项目: 中国电子科技集团第46所创新基金项目(CJ20130307)

Fund: Supported by Creative Fund Projects of China Electronics Technology Group Corporation No.46 (CJ20130307)

作者简介: 康强(1990—),男,河北人,硕士,主要从事半导体材料与器件方面的研究。

Biography: KANG Qiang(1990—), Male, from Hebei, Master, Research focus: semiconductor materials and devices.

通讯作者: 杨瑞霞(1957—),男,河北人,教授,主要从事半导体材料与器件方面的研究。

Corresponding author: YANG Rui-xia(1957—), Male, from Hebei, Professor, Research focus: semiconductor materials and devices.

到深紫外区完全透明等优点,在金刚石涂层刀具、大功率激光器、半导体热沉和红外窗口材料等领域有广泛的应用前景^[1-4]。从 20 世纪 70 年代开始,人造金刚石薄膜成为世界上研究的焦点之一^[5-6]。1982 年,松本精一郎等使用化学气相沉积(CVD),在低压下用甲烷和氢混合气体首次成功合成金刚石薄膜^[7]。此后,CVD 合成金刚石薄膜的技术迅速发展^[8-11]。

随着对金刚石薄膜异质成核和生长机制研究的深入以及沉积设备的不断改善,人工制备金刚石薄膜的技术日趋成熟^[12-13],但是如何提高金刚石薄膜与基体的附着强度以及控制工艺参数获得取向较高的金刚石薄膜仍是难题^[14]。本文通过对热丝 CVD 沉积工艺的研究,分析不同工艺条件对于金刚石薄膜形貌、表面粗糙度以及膜基附着力的影响,探讨获得较高择优取向的金刚石薄膜的工艺。

1 实验

采用的 CVD 装置如图 1 所示。选用丙酮和高纯氢气为反应气体,热丝为 ϕ 0.35 mm 的钼丝。钼丝温度采用光学高温计测量,基片温度由热电偶测量。钼丝共 6 根,间距约 10 mm,灯丝与衬底约 9 mm,以保证沉积膜的均匀性。

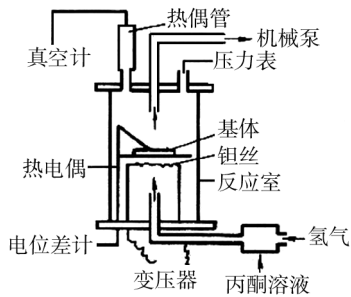


图 1 热丝化学气相沉积装置示意

Fig. 1 Diagram of hot-filament chemical vapor deposition equipment

采用颗粒度为 2.5 μm 的细砂纸对硅基体表面进行研磨,在丙酮溶液中加入金刚石粉对硅片进行超声处理 10 min 左右。将氢气流通入丙酮溶液,引出气态丙酮,与氢气一同进入真空腔,作为生长的碳源和氢源。在生长之前,先对钼丝进行 30 min 左右的碳化,避免生长阶段大量碳消耗在钼丝上,导致因衬底附近的碳源供应不足而出现大量的石墨杂质。在碳化阶段,基片温度由室温逐渐提升至 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右,气压维持在 6 kPa,钼丝加热功率逐渐提升至 1800 W,

氢气和丙酮流量分别为 200,70 mL/min。在金刚石膜生长阶段,维持气压为 4 kPa,功率约为 1800 W,分别调整温度和碳源比例,研究其对薄膜生长质量的影响。为了能够在薄膜生长前期获得较快的生长速度,可以在前期适当提高温度和碳源比例,即采用表 1 中沉积参数 2 进行沉积,在沉积一定时间后恢复沉积参数 1,以保证薄膜的生长质量。具体的沉积参数见表 1。

表 1 生长过程中的沉积参数

Tab. 1 Different deposition parameters during the growth process

| 样品 | 基片温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 气压/ Pa | 功率/ W | 生长气源流量/ $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$ | |
|-------------|--------------------------|-----------------|----------------|---|----|
| | | | | 氢气 | 丙酮 |
| 样品 a | 500 | 4000 | 1800 | 200 | 55 |
| 样品 b | 550 | 4000 | 1800 | 200 | 55 |
| 样品 c | 600 | 4000 | 1800 | 200 | 55 |
| 样品 d | 650 | 4000 | 1800 | 200 | 55 |
| 样品 e | 550 | 4000 | 1800 | 200 | 65 |
| 样品 f | 550 | 4000 | 1800 | 200 | 60 |
| 样品 g | 550 | 4000 | 1800 | 200 | 55 |
| 分步法样品沉积参数 1 | 550 | 4000 | 1800 | 200 | 55 |
| 分步法样品沉积参数 2 | 600 | 4000 | 2000 | 200 | 60 |

通过金相显微镜观察表面形貌,通过原子力显微镜(AFM)表征样品的结晶度和表面粗糙度。通过 X 射线衍射(XRD)仪分析晶体的结构类型,以鉴定物相,估算晶粒大小等定量信息。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对薄膜生长的影响

在金刚石薄膜的形核生长过程中,碳源浓度起着重要的作用,调整丙酮和氢气的比例会导致物相组成的变化。在碳源浓度较低的情况下,薄膜生长的晶粒较小,结晶度一般,且由 XRD 分析可知薄膜中非金刚石态物质很多;在碳源浓度较高的情况下,氢的刻蚀作用有限,但会生成大量的石墨态物质。

温度是影响金刚石薄膜生长的另一个重要因素。在薄膜生长过程中,通过调节灯丝的电压可以控制灯丝的温度,进而决定基片的温度。生长温度较低时,

形核小且慢,薄膜生长较慢;生长温度太高,则会使得形核过快,导致薄膜生长不均匀。图 2 中,样品 a,b,c,d 生长过程中的温度分别设定为 500,550,600,650 ℃。可以观察到,样品 a 的晶粒细小,成膜较差;样品 c 晶粒大小不一,出现了二次成核的现象,薄膜均匀性较差;样品 d 温度过高,有可能出现了硅衬底严重过热部分熔化的现象,导致薄膜连续性极差。只有样品 b 形成了晶体形貌清晰完好且连续均匀的沉积膜。

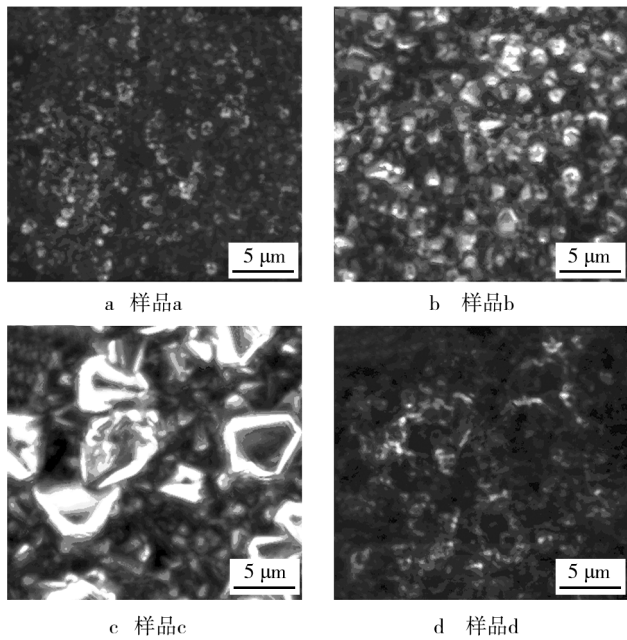


图 2 生长温度对薄膜形貌的影响

Fig. 2 Influence of temperature on the film morphology: a) sample a, b) sample b, c) sample c, d) sample d

除了碳源浓度和生长温度,其他因素对金刚石薄膜的生长质量也有影响。对于硅衬底进行细砂纸研磨的主要意义在于在衬底表面产生适宜成核的纳米级损伤区位;采用加入金刚石粉进行超声研磨的意义在于残留纳米级金刚石粉尘作为晶种,利于形核。因此,细砂纸研磨和超声研磨对形核质量有一定影响。除此以外,各参数之间也是相互影响的,例如,生长过程中气压的调整会影响碳源浓度的变化,灯丝与衬底的距离调整会影响生长温度的变化。因此,在实验过程中应保证各个参数的稳定,从而得到质量较高的金刚石薄膜。

2.2 高度择优取向金刚石薄膜的制备

实验结果表明,碳源浓度会对金刚石薄膜的取向产生影响。图 3 为分别在丙酮流量 65,60,55 mL/min 条件下制得的金刚石薄膜(样品 e,f,g)的 XRD 谱图。

2θ 为 43.9°,74.3°,90.5°,121.1°的峰分别对应金刚石(111),(220),(311),(400)晶面的特征峰,说明组成薄膜的物相较为纯净。

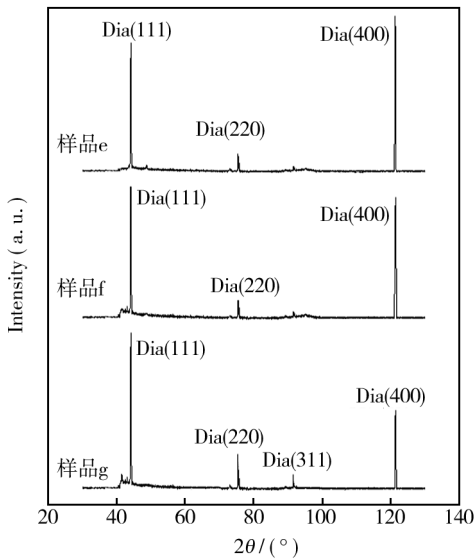


图 3 不同碳源浓度下的 X 射线衍结果

Fig. 3 Different results of X-ray diffraction at different carbon source concentrations

XRD 图谱上各衍射峰的相对强度之比可以用来定性判断晶粒的择优取向方向及取向度的高低。将图谱上各晶面的衍射强度与金刚石(111)的衍射强度进行对比得到的数值,与金刚石标准 PDF 卡片上的相应数值进行对比,如果得到的数值大,则可以认为此晶体具有与该晶面垂直方向的择优取向,并且取向度高低与比值增大的程度成比例。将图 3 的衍射峰强度进行整理得到表 2,从而得到 3 种样品的择优取向方向及取向度的高低:碳源浓度越大,金刚石薄膜的(400)晶面择优取向程度越高;反之,(111)晶面的择优取向程度越高。

表 2 不同碳源浓度下金刚石薄膜的各晶面衍射强度之比
Tab.2 Intensity ratios of different surfaces of diamond films at different carbon source concentrations

| 样品 编号 | 样品 e | 样品 f | 样品 g | 无择优取向 的标准卡片 |
|-----------------|--------------|--------------|-------------|----------------|
| $I(400)/I(111)$ | 1. 21 | 0. 91 | 0. 49 | 0. 08 |
| $I(110)/I(111)$ | 0. 12 | 0. 13 | 0. 22 | 0. 25 |
| 结论 | 高(100) 取向 | 偏(100) 取向 | 基本无 特征取向 | 标准无 特征取向 |

从热力学的角度看,金刚石晶体(400)和(111)晶面的表面能分别为 $9.85, 5.70 \text{ J/m}^2$, (111)晶面比(400)晶面的稳定性更高^[15]。丙酮流量较低时,反应气体中的各基团浓度较低,薄膜生长速率较慢,热力学作用明显,因而(111)晶面比(400)晶面生长速率高。丙酮流量增高时,活性基团浓度增加,动力学作用加强,竞争生长使得(400)晶面的生长占很大优势,(111)晶面生长所需的离子基团不能及时得到补充。这样,薄膜取向选择生长强烈,形成了较高取向的(400)晶面金刚石薄膜。

此外,硅基体本身取向不同也会影响金刚石薄膜的取向。如图4所示,两个样品衬底分别为p(100)Si和p(111)Si,生长后的金刚石薄膜的表面形貌和取向差异很大。p(100)Si衬底上生长的金刚石薄膜有明显的(220)晶面择优取向。

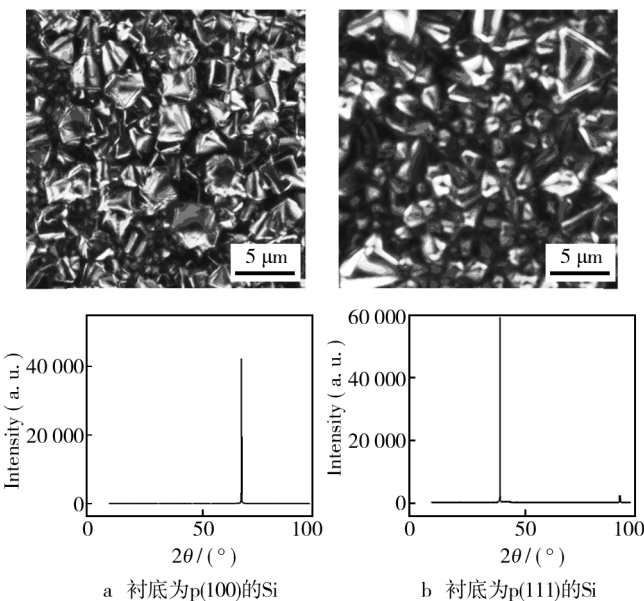


图4 不同Si衬底上生长的金刚石薄膜的形貌及XRD谱图
Fig.4 Morphology and XRD patterns of diamond films grown on different Si substrates: a) p(100) Si substrates, b) p(111) Si substrates

金刚石取向不同,其性质也有所差异。例如从硬度上讲,(111)型>(110)型>(100)型,因此(111)型更适用于刀具类涂层;而对于光学器件,(100)取向的金刚石薄膜表面更平整,晶粒排列更紧密,应用更加广泛。在工业生产中采用相应的控制生产条件,可以获得所需要的高质量、高取向的金刚石膜。

2.3 分步沉积法

为了能够在金刚石薄膜生长前期获得较快的生

长速度,从而达到一定的膜厚,可以在前期适当提高温度和碳源比例,在沉积一定时间后,恢复最佳参数继续生长一段时间保证薄膜的生长质量,即为分步沉积的方法。表1中分步沉积法的沉积参数1即为最佳参数;沉积参数2适当提高了沉积的温度、功率和碳源浓度,可获得较快的生长速度。图5中,样品h是采用最佳参数沉积6h后所得;样品i是采用沉积参数2沉积4.5h后,再采用最佳参数沉积1.5h所得,即为分步沉积法;样品j是完全采用沉积参数2沉积6h后所得。由结果分析可知,分步沉积法得到的样品i相对于样品h,粗糙度稍有增大但并不明显,晶体形貌较好;而样品j粗糙度很大,晶粒大小不一,薄膜生长质量较差。

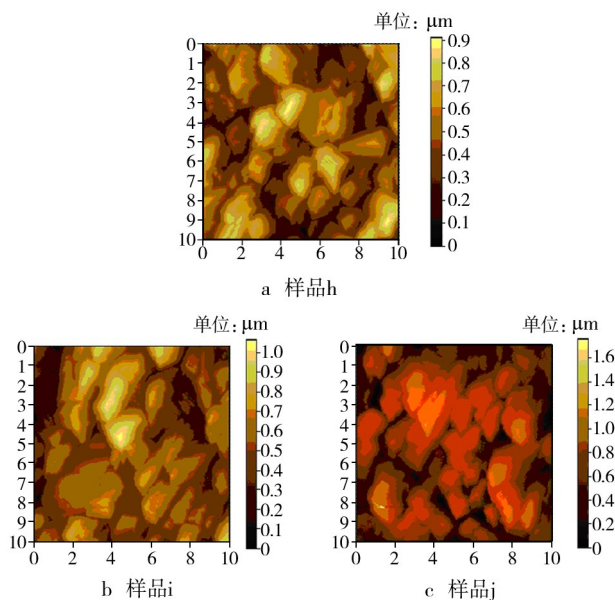


图5 不同沉积方法得到的AFM测试结果

Fig.5 Results of Atomic Force Microscopy (AFM) for films prepared by different deposition methods: a) sample h, b) sample i, c) sample j

通过测试,3个样品的膜厚分别为 $2.8, 4.7, 5.3 \mu\text{m}$,样品i相对于最佳参数生长的样品h来说,薄膜生长的粗糙度和结晶质量稍有下降,而膜厚却有较大的提升。在工业生产中,可以在产品质量要求和生产效率之间进行权衡,对分步沉积法进行一定的改进。

3 结论

气源浓度和生长温度是影响金刚石薄膜生长的重要因素。碳源浓度影响金刚石薄膜生长取向:低碳源浓度时,热力学作用明显,(111)晶面比(100)晶面生长速率高;高碳源浓度时,动力学作用明显,(100)

晶面比(111)晶面生长速率高。Si衬底自身的取向也影响金刚石薄膜的生长取向;Si(100)基体上生长金刚石薄膜的(220)晶面取向更高;Si(111)基体上生长金刚石薄膜的(111)晶面取向更高。

研究表明,前期适当提高生长温度和碳源浓度以提高生长速率,后期恢复最佳生长条件以提高成膜质量的分步沉积法有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 熊礼威,崔晓慧,汪建华,等. 纳米金刚石薄膜的应用及其研究进展[J]. 表面技术,2013,42(5):98—102.
XIONG Li-wei, CUI Xiao-hui, WANG Jian-hua, et al. Application of Nano-crystalline Diamond Thin Film and Its Development[J]. Surface Technology, 2013, 42(5):98—102.
- [2] 熊礼威,崔晓慧,汪建华,等. 硼源浓度对纳米金刚石薄膜掺硼的影响[J]. 表面技术,2014,43(3):6—9.
XIONG Li-wei, CUI Xiao-hui, WANG Jian-hua, et al. Influence of Borane Concentration on the Boron-doping of Nanocrystalline Diamond Films[J]. Surface Technology, 2014, 43(3):6—9.
- [3] MUSHTAQ A, ABUHIM D. Effects of Cobalt and Cobalt Oxide Buffer Layers on Nucleation and Growth of Hot Filament Chemical Vapor Deposition Diamond Films on Silicon (100)[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(7):1271—1275.
- [4] GROTHJAHN T, ASLANBAS O, MEE M, et al. Plasma Parameter Investigation during Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon-containing Diamond-like Carbon Films[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 237:126—134.
- [5] 唐璧玉,颜永红,夏金童,等. 金刚石薄膜应用研究的进展和趋势[J]. 表面技术,1997,26(6):5—6.
TANG Bi-yu, YAN Yong-hong, XIA Jin-tong, et al. Progress and Trend of Diamond Film Application Study[J]. Surface Technology, 1997, 26(6):5—6.
- [6] 苏革,黄荣芳,闻立时,等. 采用热丝CVD法在多种基体上沉积金刚石薄膜[J]. 表面技术,1998,27(1):5—6.
SU Ge, HUANG Rong-fang, WEN Li-shi, et al. Diamond Film Deposition on Various Materials by Hot-filament Chemical Vapor Deposition[J]. Surface Technology, 1998, 27(1):5—6.
- [7] 朱宏喜. 甲烷浓度对CVD金刚石薄膜晶体生长过程的影响[J]. 无机材料学报,2007,22(3):571—576.
- ZHU Hong-xi. Influence of Methane Concentration on Crystal Growing Process in CVD Free Standing Diamond Films[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(3):571—576.
- [8] 罗曼. 形核密度对金刚石薄膜表面形貌及其质量的影响[J]. 真空与低温,2013,19(2):85—89.
LUO Man. Influence of Nucleation Density on Film Quality and Surface Morphology of Thin CVD Diamond Films[J]. Vacuum and Cryogenics, 2013, 19(2):85—89.
- [9] 任瑛. 热丝化学气相沉积法制备纳米金刚石薄膜[D]. 大连:大连理工大学,2009.
REN Ying. Nanocrystalline Diamond Films Deposited by Hot Filament CVD[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.
- [10] 陈振环. 热丝CVD大面积金刚石厚膜的制备研究[D]. 长沙:湖南大学,2011.
CHEN Zhen-huan. The Preparation and Research on Large Area Diamond Thick Film Deposited by Hot Filament Chemical Vapor Deposition[D]. Changsha: Hunan University, 2011.
- [11] MITURA N M, KARCZMARSK A A, MARCZEWSKA B, et al. TL Characterization of CVD Diamond Films Deposited at Different Growth Parameters[J]. Physical Status Solid Applications and Materials Science, 2013, 210(10):2083—2087.
- [12] TAEHOON L. Growth of Highly-oriented Diamond Films on 6H-SiC(0001) and Si(111) Substrates and the Effect of Carburization[J]. Thin Solid Films, 2004(3):231—238.
- [13] ZHANG Tao. Simulation of Temperature and Gas Density Field Distribution in Diamond Films Growth on Silicon Wafer by Hot Filament CVD[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 343:55—61.
- [14] 董丽芳,尚勇,王志军. 电子辅助热丝化学气相沉积金刚石薄膜中氢原子谱线与最佳成膜条件[J]. 人工晶体学报,2005,34(3):550—552.
DONG Li-fang, SHANG Yong, WANG Zhi-jun. Atomic Hydrogen Emission Line and the Optimum Experimental Condition for Diamond Film Deposited by EACVD[J]. Journal of Synthetic, 2005, 34(3):550—552.
- [15] 顾珊珊,胡晓君,黄凯. 退火温度对硼掺杂纳米金刚石薄膜微结构和p型导电性能的影响[J]. 物理学报,2013,62(11):1—9.
GU Shan-shan, HU Xiao-jun, HUANG Kai. Effects of Annealing Temperature on the Microstructure and p-type Conduction of B-doped Nanocrystalline Diamond Films[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(11):1—9.