文章编号：1000-5773(2003)02-0145-05

金刚石薄膜负偏压形核的边缘效应*

王传新[1,2]，汪建华[2]，马志斌[2]，满卫东[1,2]，王升高[1,2]，康志成[1]

(1. 中国科学院等离子体物理研究所，安徽合肥 230031；
2. 武汉化工学院微波等离子体化学与新材料重点实验室，湖北武汉 430073)

摘要：在微波等离子体化学气相沉积装置中，研究了金刚石薄膜在 Si(100)面上的负偏压形核行为，结果表明，偏压大小对金刚石的形核均匀性有显著影响，而甲烷浓度主要影响形核时间，对金刚石的最大核密度影响不大。在硅片尺寸小于钼支撑架时，形核行为存在明显的边缘效应，即在偏压值低于－150 V 时，硅片边缘金刚石核密度急剧降低，远低于硅片中央；在甲烷浓度比较低时，硅片边缘核密度要高于中间。研究表明，造成这种现象的主要原因是硅片下的钼支撑架发射电子所致，过量的原子 H 对金刚石的形核是不利的。

关键词：MPCVD；形核；金刚石膜；边缘效应
中图分类号：O484.1 **文献标识码**：A

1 引 言

金刚石具有很多优良的性能，天然的和高温高压合成的金刚石因其粒状形态所限，在工业上主要利用其硬度特性，如高温高压法制备的聚晶金刚石刀具已批量工业化生产[1~3]。金刚石薄膜作为一种全新的功能材料，在很多方面已达到了实用阶段。如光学膜、热沉、声学传感器及高保真扬声器涂层、X 射线窗口和刀具等。由于金刚石具有良好的化学稳定性、高电阻率、高热导率、低介电常数、高的载流子迁移率及高达 5.5 eV 的禁带宽度，是作为耐高温、高频、大功率半导体器件的理想材料，因而金刚石薄膜最有诱惑力的应用是微电子学方面的应用。目前用化学气相法沉积的薄膜都是多晶膜，因此金刚石薄膜微电子学方面更广泛的应用研究的前提是制备出单晶膜，异质外延技术是制备单晶膜的一种有效方法。

由于大面积的单晶金刚石衬底难以获得，因此金刚石的异质外延研究具有重要意义。因金刚石大的表面能和衬底间大的晶格失配及生长基团低的粘附几率或低的表面迁移率，使金刚石在光滑的异质衬底上的形核率很低，Yugo[4]采用加衬底负偏压的方法，有效提高了金刚石在光滑的 Si 衬底上的形核率，随后成功获得金刚石在 Si(100)面上的外延生长。金刚石的形核对外延膜的质量有重要的影响，对形核的研究具有重要意义。

许多学者对金刚石偏压形核进行了研究，因不同作者使用装置不同，得到的结果也不相同。关于其机理也没有达成共识。我们研究了偏压形核时偏压大小和甲烷浓度对形核密度的影响，对实验中出现的边缘效应进行了讨论。

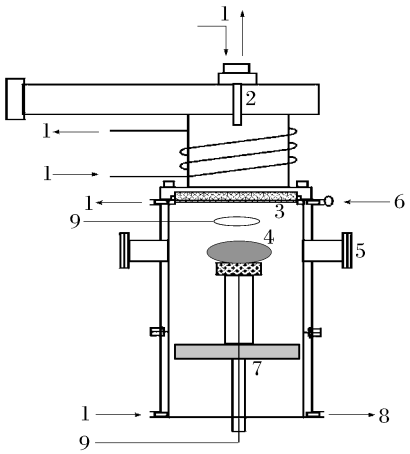
2 实 验

实验装置为不锈钢腔体式 MPCVD 装置，如图 1 所示。基片架为钼片，与腔体绝缘，偏压电极的一极接在基片架上，通过基片架可将偏压施加在硅基片上；另一极为环形，通过套有陶瓷管的金属线引出

* **收稿日期**：2002-09-10；**修回日期**：2002-11-26
作者简介：王传新(1965—)，男，博士研究生.

腔体外。反应气体为高纯甲烷与氢气，其流量由质量流量计控制。微波功率稳定在 600 W。采用微波等离子体自加热方式对基片进行加热，当微波功率与基片位置确定后，基片温度受气压控制，用红外测温仪测定其温度。

形核前将镜面抛光的(100)Si 片划分为 2 cm×1 cm 大小，然后依次用丙酮、去离子水清洗后再用 10%HF 浸泡 5 min，去除天然氧化物，消除其对形核的不利影响。再用去离子水超声波清洗三次，浸泡在去离子水中备用。形核时将样品干燥后放入反应腔，当本底真空度达到 10^{-2} Pa 后通入 H_2 并启动微波源，产生等离子体球，基片位于等离子体球正下沿。气体总流量为 100 cm^3/min(标准状态下)，由于衬底加热靠微波等离子体自加热方式加热，即主要靠微波感应加热及等离子体轰击加热。所以基片温度主要靠微波功率和沉积气压控制，当微波功率与基片位置固定后，基片温度是气压的函数，在 5 kPa 时约 700 ℃。形核时微波功率稳定在600 W，其余参数如下。第一组：气压固定为 5 kPa，时间 5 min，甲烷浓度为 5%，偏压为－50～－200 V；第二组偏压为－150 V，气压为 5 kPa，甲烷浓度从 2%至 5%依次改变，形核时间 5～15 min。核密度的计算在扫描电子显微镜中进行，每个试样任选 3 个区域，计算其形核数的平均值，误差约为±(5%～10%)。



1. Water cooling; 2. Antenna; 3. Quartz window; 4. Plasma ball; 5. View port; 6. Gas source; 7. Metal baffle; 8. Pump system; 9. bias electrode

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

3 实验结果和讨论

在气压固定为 5 kPa、时间 5 min、甲烷浓度为 5%、偏压为－50～－200 V 时，形核密度随偏压大小的变化如图 2 所示，随偏压增加，核密度先增后降，在－150 V 附近出现最大值。这一变化趋势与其他作者类似[5]。关于其机理解释，比较流行的是因为荷能离子对基片的轰击对金刚石的形核起着重要作用[4,6]，随偏压的绝对值增加，到达基片表面的离子的能量和数量增加，一方面这些高能离子轰击表面，植入基片晶格，产生新的形核位置；另一方面，这些高能离子具有很高的活性，在表面扩散和聚集、反应从而形成金刚石核。当偏压绝对值太低时，离子从偏压电场获得的能量低，难以克服形核能垒，导致形核密度较低；偏压过高，离子从偏压电场获得的能量过高，产生过度轰击，一方面会损伤基片，将已形成的核刻蚀掉，扫描电子显微镜的观察结果表明，在－250 V 时试样表面已被离子轰击得凹凸不平。另一方面，这些离子到达基片表面后，仍然具有相当大的能量，能克服表面引力，重新回到气相，极大破坏了衬底上核的生长。然而我们的 SEM 观察结果表明，在偏压过高时除了上述因素影响金刚石形核外，还有其他的影响因素。图 3 所示是在－200 V 形核后，又生长 5 min 的 SEM 图，生长的目的是为了更清楚地显示边缘效应，从图中可清楚地看到偏压过高时，硅片边缘部分基本已无金刚石核。这种效应只有在硅片的尺寸比支撑的钼片小时才出现，当硅片完全覆盖钼片时没有这种现象。显然仅用离子轰击模型是不能解释这种效应的。产生这种效应的原因，一种可能是电子的作用，负偏压能有效增加电子的温度[7]，Stoner 等认为负偏压增核的一个可能原因是负偏压有效地减低了电子对金刚石形核的抑制作用[8]，钼片上产生的金刚石核在负偏压的作用下发射电子，这些电子扩散到硅片的边缘，抑制了硅片边缘金刚石的形核。但杨国伟等[9]提出正的偏压形核模型却指出，高能电子的轰击能促进金刚石形核，Chen[10]和王万录等[11]的实验结果也表明，电子发射能促进金刚石的形核。因此电子似乎不是产生这

种现象的直接原因;另一种可能是 H 和 H^+ 的作用,众所周知,H 和 H^+ 除了稳定 sp^3 结构、抑制石墨的生长外,还能对金刚石和非金刚石相碳产生刻蚀作用。电子能有效分解 H_2 成 H,使等离子体中原子 H 浓度大大超过其平衡浓度[7,12],当硅片的尺寸比支撑的钼片小时,钼片上产生的金刚石核在负偏压的作用下发射电子,这些电子分解 H_2 成 H 和 H^+,这些 H 和 H^+ 通过气相扩散到达硅片边缘,加速对金刚石的刻蚀,将已形成的核刻蚀掉。这一实验结果表明在形核过程中,原子 H 和 H^+ 浓度并非越高越好,过高的原子 H 和 H^+ 对形核有负作用。

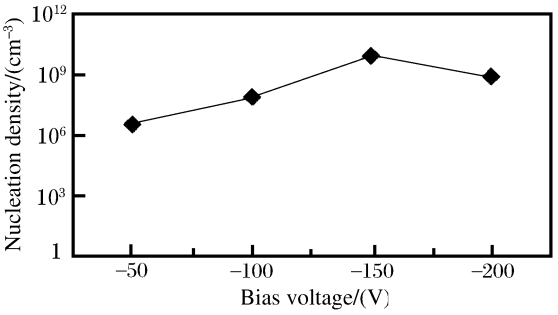


图 2　核密度随偏压变化

Fig. 2　Nucleation density as a function of the applied bias voltage

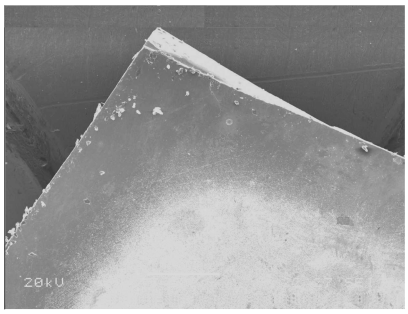


图 3　−200 V 形核时的边缘效应

Fig. 3　SEM image of diamond nucleating at −200 V

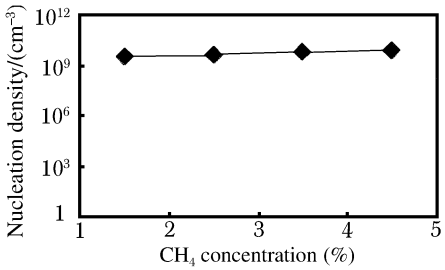
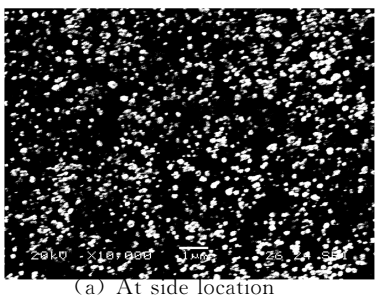


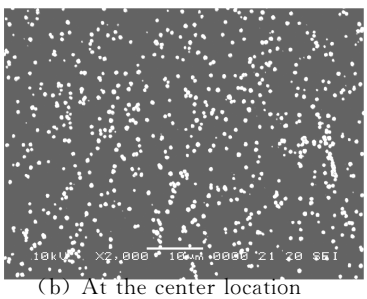
图 4　核密度随甲烷浓度变化

Fig. 4　Nucleation density as a function of CH_4 concentration

关于甲烷浓度对形核密度的影响,在偏压为 −150 V,气压为 5 kPa,甲烷浓度从 2% 至 5% 依次改变时,我们测量最高形核密度与甲烷浓度的关系。如图 4 所示,最高形核密度与甲烷浓度关系不大,但对达到最高形核密度的时间有很大影响,甲烷浓度高时,达到最高密度的时间短;甲烷浓度低时,达到最高密度的时间长,也存在边缘效应,并且只有在硅片的尺寸比支撑的钼片小时才出现这种边缘效应。如图 5 所示为在偏压为 −150 V,气压为 5 kPa,甲烷浓度 2% CH_4 时,形核 5 min 后,边缘和中心部位的 SEM 图,产生这种现象的原因也与钼片上的金刚石核发射电子有关,这些电子能有效离解 H_2 和



(a) At side location



(b) At the center location

图 5　CH_4 浓度为 2% 时样品边缘和中心部位的核密度

Fig. 5　Nucleation density of the sample at 2% CH_4

甲烷,增加表面含碳基团和原子 H 浓度,通过气相扩散到达硅表面,增加硅片边缘上方碳源浓度,导致硅上边缘形核密度比中心要高,当进一步延长形核时间,发现 Si 片边缘的核连成薄膜,中间的核密度也进一步增加了。而在高甲烷浓度时,因整个硅片表面含碳活性基团浓度很高,这种附加的增核现象不明显,即没有明显的边缘效应。

References:

[1] Zhou Z J, Li G, Yang Z F, et al. The Effect of c-BN Inclusion on the Densification and Microstructure of Fine-Grained Polycrystalline Diamond Compact [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 229－234. (in Chinese)
周振君,李 工,杨正方,等. 掺杂立方氮化硼对金刚石聚晶致密化和显微结构的影响 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):229－234.

[2] Deng F M. Graphitization Process of Diamond Surfaces during the Sintering of Diamond Cobalt System under High Pressure and Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 235－240. (in Chinese)
邓福铭. 超高压高温烧结中金刚石表面石墨化过程再研究 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):235－240.

[3] Wen C, Zhou G, Hao Z Y, et al. Study on the Property of Nanometric Diamond Particles under High Temperature and High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(2): 119－124. (in Chinese)
文 潮,周 刚,郝兆印,等. 高温高压下纳米金刚石粉的特性研究 [J]. 高压物理学报, 2000,14(2):119－124.

[4] Yugo S, Kanai T, Kimura T, et al. Generation of Diamond Nuclei by Electric Field in Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. Appl Phys lett, 1991, 58(10): 1036－1038.

[5] Feng B, Liao K J, Wang W L, et al. Effects of Negative Biasing on Diamond Growth on Mo Substrates [J]. Microfabrication Technology, 1998, 4: 65－68. (in Chinese)
冯 斌,廖克俊,王万录,等. 负偏压对 Mo 衬底上生长金刚石膜的影响 [J]. 微细加工技术,1998,4:65－68.

[6] Zhang W J, Sun X S, Peng H Y, et al. Diamond Nucleation Enhancement by Direct Low-Energy Ion-Beam Deposition [J]. Phys Rev B, 2000, 61(8): 5579－5586.

[7] Sheldon B W, Csencsits R, Rankin J, et al. Bias-Enhanced Nucleation of Diamond during Microwave-Assisted Chemical Vapor Deposition [J]. J Appl Phys, 1994, 75(10): 5001－5008.

[8] Stoner B R, Ma G H M, Wolter S D, et al. Characterization of Bias-Enhanced Nucleation of Diamond on Silicon by in Vacuo Surface Analysis and Transmission Electron Microscopy [J]. Phys Rev B, 1992, 45(19): 11067－11084.

[9] Yang G W. Study on Positive Bias Controlled Nucleation of CVD Diamond Thin Films [J]. Vacuum-Vacuum Technology and Material, 1997, 3: 19－22. (in Chinese)
杨国伟. 正偏压控制 CVD 金刚石薄膜成核的理论研究 [J]. 真空,1997,3:19－22.

[10] Chen Q, Lin Z D. Negative Bias Enhanced Nucleation of Diamond on Si via Hot Filament Chemical Vapor Deposition [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68: 2450－2452.

[11] Wang W L, Liao K J, Fang L, et al. Nucleation of Diamond by Biased Hot Filament Chemical Vapor Deposition [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1999, 28(1): 65－68. (in Chinese)
王万录,廖克俊,方 亮,等. 负衬底偏压热灯丝 CVD 金刚石膜成核的研究 [J]. 人工晶体学报,1999,28(1):65－68.

[12] Wang Y, Xia Y B, Wang H. Role of Electrons during Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Diamond Thin Film [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 1998, 4(3): 182－186. (in Chinese)
王 瑜,夏义本,王 鸿. MPCVD 沉积金刚石薄膜时等离子体中电子的作用 [J]. 功能材料与器件学报,1998,4(3):182－186.

Brim Effect of Negative Bias-Enhanced Nucleation of Diamond Film on Silicon Substrate

WANG Chuan-Xin[1,2], WANG Jian-Hua[1], MA Zhi-Bin[1],
MAN Wei-Dong[1,2], WANG Sheng-Gao[1,2], KANG Zhi-Cheng[1]

(1. *Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei* 230031, *China*;
2. *Department of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan* 430073, *China*)

Abstract: Diamond nucleation improved by negative bias-enhanced technology on Si(100) substrate has been investigated on a microwave plasma enhanced chemical vapor deposition(MPCVD) apparatus using a gas mixture of methane and hydrogen. The results show that the bias voltage has a significant effect on the uniformity of the nucleation density and the concentration of the methane mainly relevant to the nucleation time. There is an obvious brim effect of the nucleation when the size of the silicon substrate is less than that of the Mo substrate holder. The nucleation density of the side is higher than that of the center on the substrate when the bias voltage is lower than −150 V. The nucleation density of the side decrease significantly with the bias voltage when the bias voltage is lower than −150 V. There are nearly no nuclei on the side of silicon when the bias voltage is −200 V. This effect may be contributed to the electron emission of the diamond on Mo substrate holder. The concentration of the methane has little effect on the nucleation density at a fixed bias voltage. Increasing the methane concentration is useful for decreasing the nucleation time.

Key words: MPCVD; nucleation density; diamond film; brim effect

第三届全国纳米材料和技术应用会议会讯

为了促进我国纳米材料和技术快速发展,加强科技人员与企业界的合作,推进纳米技术实用化进程,中国材料研究学会每两年举办一次全国性的纳米材料和技术应用会议。并于 1999 及 2001 年分别在舟山及杭州召开了第一届和第二届全国纳米材料和技术应用会议,受到广泛好评。第三届纳米材料和技术应用会议定于 2003 年 10 月在南京举行。会议主办单位为中国材料研究学会、江苏省科学技术协会,承办单位为南京理工大学。

大会特邀报告有:1. 我国纳米材料科技的现状和发展趋势(白春礼,中科院院士); 2. 介孔及其组装复合材料(严东生,中科院院士); 3. 结构材料表面纳米化技术及应用(卢　柯,中科院金属研究所所长); 4. 碳纳米管的控制生长和潜在应用(范守善,清华大学教授); 5. 国内外纳米材料产业发展的新形势、挑战和机遇(张立德,中科院固体物理所教授)。

分会特邀报告有: 1. 电子信息产业中纳米技术应用的现状和展望(王占国,中科院半导体所院士); 2. 纳米粉体材料产业化的技术和市场挑战(古宏晨,上海交大教授); 3. 纳米技术在含能材料中的应用(汪　信,南京理工大学教授); 4. 纳米磁性材料的应用和产业化趋势(都有为,南京大学教授); 5. 自组装纳米生物材料(崔福斋;清华大学教授); 6. 从自然到仿生的超疏水界面材料(江　雷,中科院化学所教授); 7. 能源领域应用纳米技术的新进展(沈　辉,中科院广州能源所教授); 8. 纳米材料在动物营养和饲料领域中的应用及产业化(徐梓荣,浙江大学农学院教授); 9. 纳米材料在医疗领域的应用(闫玉生,广州第一军医大学教授)。

会议征文内容为:(1) 纳米粉体技术和粉体产业;(2) 纳米涂层材料和涂层技术;(3) 纳米技术与传统材料产业;(4) 纳米材料与传统产业;(5) 纳米材料和技术与能源、环境产业;(6) 纳米技术与医药产业;(7) 纳米材料技术与高科技产业。

有关会议的最新消息及稿件要求请访问会议网址。

联系人: 金序兰,周学铁

地　址: 南京理工大学化工学院;邮政编码: 210094

电　话: (025)4315076,(025)4315518 传　真: (025)4315518

E-mail: zhxuetie@mail.njust.edu.cn 网　址: http://www.c-mrs.org.cn/nano3/