

CVD 金刚石薄膜生长中的偏压增强成核效应*

杨 国 伟

(湘潭大学现代物理研究所,湘潭 411105)

摘 要 实现金刚石薄膜的异质外延是目前 CVD 金刚石薄膜制备研究的主要奋斗目标,而直流负偏压增强金刚石成核法被认为是达到这一目标的有效途径.文章简要评述了微波等离子体 CVD 制备金刚石薄膜中的直流负偏压增强成核法,以及由此而发展的直流正偏压增强成核法和叠加交流成分的直流负偏压增强成核法,介绍了它们在异质外延金刚石薄膜中的应用.

关键词 金刚石薄膜,偏压,成核

Abstract Bias-enhanced nucleation methods have been suggested as the most hopeful way to realize the goal of heteroepitaxial growth of single - crystal diamond films. A review is presented of the negative and positive dc bias-enhanced nucleation methods, and the negative dc bias-enhanced method with an ac signal component in the growth of diamond films by microwave plasma chemical vapour deposition.

Key words diamond film, bias, nucleation

1 引言

金刚石薄膜是近年来用化学气相沉积(CVD)方法制备的一种新型功能薄膜材料^[1],它有着与天然金刚石一样的优良性能:高硬度、高热导率、高电阻率、较低的介电常数、较高的载流子迁移率、宽禁带、良好的化学稳定性,以及全波段光学透明(紫外—可见—红外)等,使得它在光学和微电子学领域有着非常广泛的应用前景,尤其是作为红外器件和大功率激光器窗口材料^[2],以及高温、大功率半导体器件和短波长发光材料^[3].因此,CVD 金刚石薄膜技术近十几年得到了迅猛发展,形成了世界范围内持续的金​​刚石薄膜研究热潮.目前,用 CVD 法制备的金刚石薄膜基本上是多晶膜,而作为优质光学薄膜和半导体薄膜的要求是能够生长出单晶金刚石薄膜,所以,异质外延单晶金刚石就成为当前金刚石薄膜生长研究的主要奋斗目标^[4].然而,要实现这个目标,首先需要解决的问题就是如何提高金刚石在光滑非金刚石衬底

表面的成核密度,因为金刚石在未经任何处理的衬底表面上难以成核(成核密度 $<10^3\text{cm}^{-2}$).为此,国际上发展了一系列提高金刚石成核密度的预处理方法,即在生长金刚石前,对衬底表面进行旨在促进成核的预处理,这些方法大致可分为三类:(1)宏观缺陷成核法^[5].就是通过机械研磨、超声清洗、化学腐蚀等手段在衬底表面制造宏观缺陷以促进金刚石在缺陷处成核,此法的优点是简单、易行,缺点是需要破坏衬底表面,并且成核密度提高幅度不大;(2)过渡层成核法^[6].在衬底表面预制备一层有利于金刚石成核的过渡层,如喷涂金刚石或 C-BN 微粉、预沉积非晶碳层或 β -SiC 层、在衬底表面注入碳离子等等,此法避免了对衬底表面的破坏,但是过渡层的制备和金刚石的生长是分开进行的,不利于高质量膜的制备;(3)直流负偏压成核法^[7].即对衬底施行负偏压条件下的等离子体轰击处理以增强金刚石成核.同前两类方法相比,偏压成核法被认为是目前提高金刚石在

* 1995年7月14日收到.

光滑非金刚石衬底上成核密度最好的方法之一,因为它有三个显著的优点:(1)既不破坏衬底表面,又与金刚石生长同步进行;(2)首次在光滑 Si 衬底上实现金刚石成核密度大于 10^{10} cm^{-2} ; (3)首次用此法在 $\beta\text{-SiC}$ 和 Si 等非金刚石衬底上实现准异质外延金刚石薄膜生长(高度织构生长)^[8,9]. 因此,自 Yugo 首次提出微波等离子体 CVD(MWPCVD)金刚石薄膜中直流负偏压增强成核方法以来,人们对此进行了大量的研究^[10,11],现在已发展成三种偏压成核法,即本文将要详细介绍的直流负偏压法,直流正偏压法和叠加交流成分的直流负偏压法.

2 直流负偏压增强成核法

Yugo 等人在 MWPCVD 金刚石薄膜中首次观察到直流负偏压增强金刚石成核效应,并用此效应在光滑 Si(100)表面实现了金刚石成核密度突破 10^{10} cm^{-2} ^[7],这是以往任何增强成核法都未能达到的. 这种方法的基本思想就是把金刚石的生长分为两步,首先对衬底进行成核预处理,即对衬底施加一定大小的直流负偏压(0—150V),并且在较高碳源浓度和较低反应压强条件下,对衬底表面进行数分钟的微波等离子体轰击处理,然后,去掉衬底负偏压,将碳源浓度和反应压调整为金刚石生长的标准条件进行金刚石生长. 实验表明这种方法可以极大地提高金刚石的成核密度. Stoner 等人^[10]和 Katoh 等人^[11]系统地研究了直流负偏压法,揭示了金刚石成核密度增强幅度与预处理中施加的负偏压、碳源浓度、反应压强的相关性,如图1所示^[12].

从图1可以看出,成核密度随施加负偏压的增大而增大,但是 CH_4 浓度和反应压强对成核增强幅度影响很大,并且二者是协同作用的,因此,成核密度的增强是偏压、碳源浓度、反应压强三者共同作用的结果,其中偏压是第一位的. 一旦偏压确定以后,只有当碳源浓度和反应压强二者相互匹配,才有可能达到增强幅度最佳的效果. Stoner 和 Glass 用此法在 $\beta\text{-SiC}$ (100)

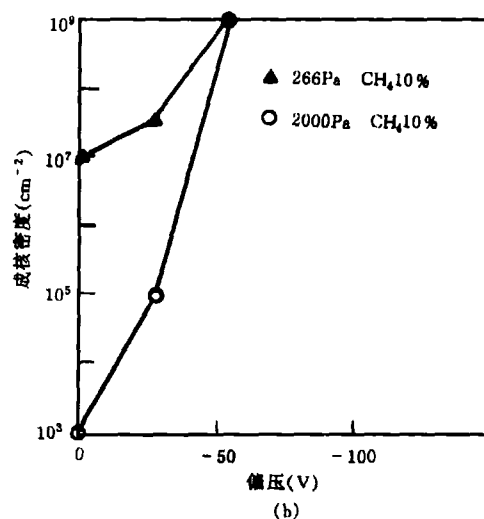
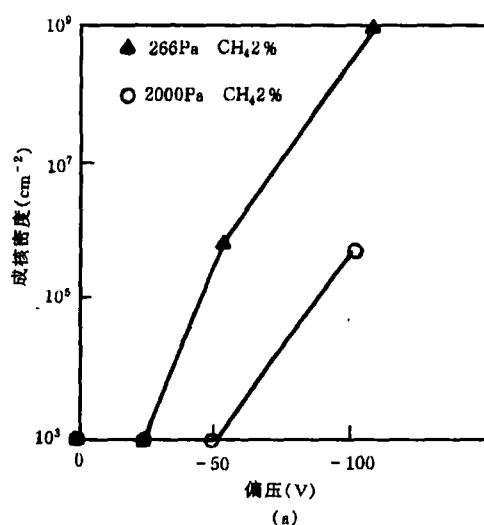


图1 直流负偏压法中成核密度与预处理条件的关系^[12]

表面生长出高织构金刚石薄膜^[8], Jing 和 Klages 用此法在 Si(100)表面实现准异质外延金刚石薄膜生长^[9],此工作在1992年第三届国际金刚石会议(德国海德堡)上引起极大轰动,被认为是自80年代以来金刚石薄膜技术领域的重大突破. Yang 和 Lin 也用此法在热丝 CVD(HFCVD)中实现了增强金刚石成核效应,并且初步在 Si(100)衬底上生长出规律取向生长的金刚石薄膜^[13]. 这些均表明直流负偏压成核法已受到了人们广泛的重视,并且极有希望成为异质外延单晶金刚石薄膜生长的一个突破口.

3 直流正偏压增强成核法

尽管直流负偏压增强成核法在异质外延金刚石薄膜中取得了不凡的成就,但是它有一点不足,就是预处理中衬底施加的较大的负偏压会加速等离子体中正离子碰撞衬底,造成衬底表面损伤,即产生许多微蚀坑^[14].显然,衬底表面的损伤不仅无益于金刚石的外延生长,而且对于生长膜作为一种半导体薄膜也是有害的.因此,Katoh 等人提出了 MWPCVD 系统中直流正偏压增强金刚石成核法^[12],避免了预处理中离子碰撞衬底产生的蚀坑,并且在增强成核密度幅度上达到了与负偏压相当的数量级.直流正偏压增强成核法实际上就是将负偏压法中预处理时施加在衬底上的负偏压变为正偏压,这样,预处理时入射衬底表面的粒子流由离子流变为电子流,而电子流对衬底表面的损伤比离子流要小得多.但是电子流对金刚石成核也有较强的增强作用^[12].图2为 MWPCVD 系统中对衬底施加正偏压预处理时,金刚石成核密度与预处理条件的关系.

可以发现图2与图1极为类似,即成核密度的提高是正偏压、 CH_4 浓度、反应压强三者协同作用的结果.与图1不同的是正偏压法中碳源浓度和反应压强对成核密度的提高影响更大,图2(a)充分说明了这一点:预处理条件为2000Pa和2% CH_4 时,成核密度在正偏压50V时达到最大,当偏压继续增大时,成核密度反而下降;但是在266Pa、2% CH_4 和2000Pa、2% CH_4 [图2(b)]两种预处理条件下则没有这种情况,而是随着偏压值增大,成核密度也不断增大.因此,正偏压法中碳源浓度与反应压强二者之间的匹配,以及正偏压值、碳源浓度、反应压强三者之间的协同显得尤为重要.从 Katoh 等人的实验结果来看,与负偏压法相比,正偏压法在生长高质量金刚石薄膜,尤其是生长应用于光学金刚石薄膜和异质外延膜生长方面应该具有更大的优越性.遗憾的是这种方法尚未引起人们足够的重视.

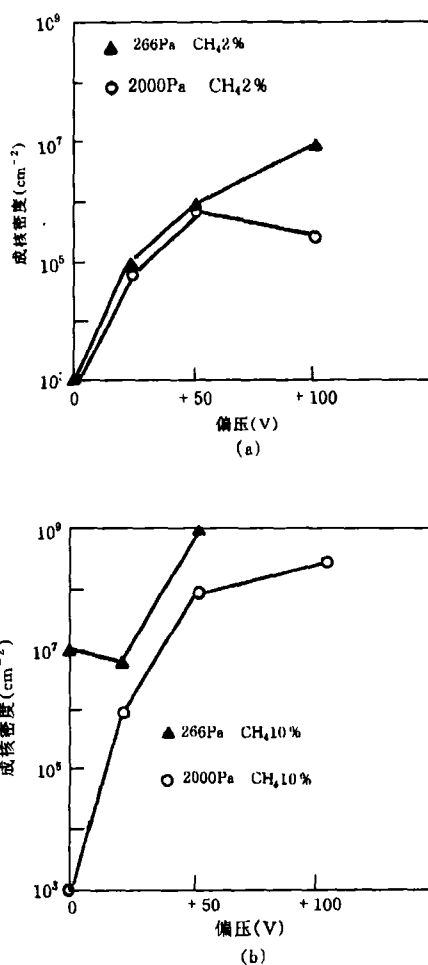


图2 直流正偏压法中成核密度与预处理条件的关系^[12]

4 叠加交流成分的直流负偏压增强成核法

CVD 金刚石薄膜生长中,采用直流(负、正)偏压成核法有一个基本要求,那就是衬底不能是电绝缘的,如 SiO_2 等氧化物衬底^[15].显然,这就大大限制了这种方法在绝缘衬底上外延金刚石薄膜的可能性,而作为光学和微电子学材料,在某些情况下却需要在绝缘基片上生长金刚石薄膜.最近,Mao 等人提出了一种适合于绝缘衬底上的偏压增强成核法即叠加交流成分的直流负偏压增强金刚石成核法^[16],并且在光滑表面 SiO_2 衬底上首次使金刚石成核密度达到 10^8cm^{-2} 数量级.这种方法就是在衬底成核预

处理时,在施加于衬底的直流负偏压上叠加
20Hz—50kHz的交流成分,进行等离子体轰击
处理,结果发现这种方法能够大幅度提高金刚
石在 SiO₂衬底表面的成核密度.图3、图4、图5
分别反映了成核密度的增强与交流频率、交流
偏压(有效值)、直流负偏压的关系.

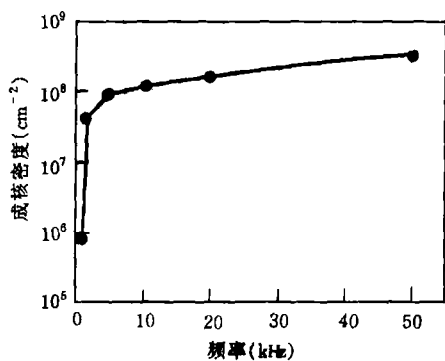


图3 叠加交流成分偏压法中成核密度
与交流频率的关系^[16]

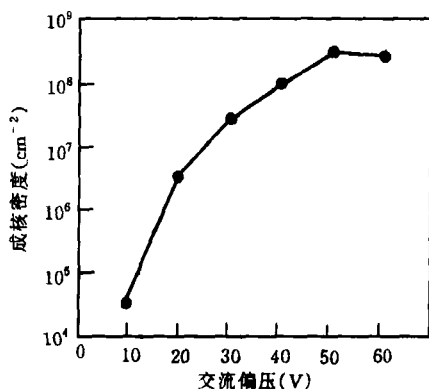


图4 叠加交流成分偏压法中交流偏压
与成核密度的关系^[16]

从图3可以看出,相比而言,交流频率对成
核密度影响较大,频率在2kHz附近存在阈值,
此值附近成核密度大幅度上升.图4中交流偏压
对成核密度的作用与图1、图2中直流偏压的作
用颇为相似.相反,图5中直流负偏压与成核
密度的关系则显得有些特别,当直流偏压为
-60V时,成核密度达到最大,当负偏压继续上
升时,成核密度则开始下降.因此,要使成核密
度达到最大,交流频率、交流偏压、直流负偏压

三者之间应相互协调,尤其是直流负偏压,在
不同的生长装置中可能有不同的值.同直流偏压
法一样,预处理中的碳源浓度和反应压强等条
件也将对成核增强幅度产生影响.与直流偏压
法相比,叠加交流成分的直流负偏压增强成核
法将在绝缘材料上异质外延金刚石薄膜技术研
究中,以及需要衬底绝缘的高温半导体金刚石
器件的应用中具有重要价值^[16].不过,这里有
一个问题:是否叠加交流成分的直流正偏压预
处理方法也能增强金刚石在绝缘衬底上的成核
密度?目前尚未见到这方面报道.我们认为有这
种可能性.

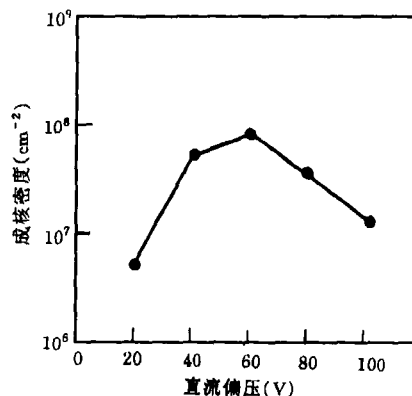


图5 叠加交流成分偏压法中直流负偏压
与成核密度的关系^[16]

5 结束语

CVD 金刚石薄膜作为光学和微电子材料
要达到真正的实用化,最终依赖于单晶金刚石
薄膜异质外延的成功.为了实现这个目标,国际
上进行了大量的研究,偏压增强成核法的出现
使人们对实现这一目标充满信心,并对此法寄
以厚望,认为这是通向异质外延金刚石薄膜的
有效途径.但是,我们认为这种方法是否能够实
现真正的异质外延金刚石薄膜生长,尚待实验
进一步研究,当前首先需要研究的是尚不清楚
的偏压成核法的物理机制,只有搞清楚其作用
机理,才有可能在实验上通过偏压来控制金刚
石成核,从而达到提高成核质量(下转第308页)