

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0480-03

CVD 掺硫金刚石薄膜的应力研究

赵庆勋¹, 王永杰¹, 南景宇², 杨景发¹, 闫正¹

(¹ 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002; ² 张家口师范专科学校物理系, 河北 张家口 075000)

摘要 以[CH₄/H₂/Ar/H₂S]为工作气体,采用辉光等离子体辅助化学气相沉积(CVD)技术,对掺硫金刚石薄膜的应力进行了研究,结果表明:在典型的掺硫金刚石薄膜制备工艺条件下,随着硫碳比的增加,总应力和本征应力呈减小趋势,在硫碳体积比 $R_{SC} = 4.2 \times 10^{-3}$ 时,总应力有最大值 23 GPa;在 $R_{SC} = 6.5 \times 10^{-3}$ 时,本征应力可以抵消热应力,而使总应力的绝对值最小,在此条件下所合成的金刚石薄膜与衬底的附着性较好,有利于金刚石薄膜的稳定生长。分析认为金刚石薄膜的晶粒边界密度,sp² 碳相等杂质分别是产生张力、压力的主要原因。

关键词 薄膜物理学; 化学气相沉积; 金刚石薄膜; 掺杂; 应力

中图分类号 O484

文献标识码 A

Stress Study of CVD Sulfur Doped Diamond Thin Films

ZHAO Qing-xun¹, WANG Yong-jie¹, NAN Jing-yu², YANG Jing-fa¹, YAN Zheng¹

(¹ College of Physics and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China;
² Department of Physics, Zhangjiakou Normal University, Zhangjiakou, Hebei 075000, China)

Abstract Sulfur doped diamond thin films have been synthesized via glow plasma assisted hot filament chemical vapor deposition(GP-CVD) using gas mixtures of methane, hydrogen, Argon and hydrogen sulfide. The stresses of the films have been studied as a function of the volume ratio of hydrogen sulfide (H₂S) to methane (CH₄) R_{SC} , the results show that with the increase of R_{SC} , the total stress and intrinsic stress decrease. The total stress has the maximum 23 GPa when R_{SC} is 4200 ppm; the intrinsic stress can balance the thermal stress and the total stress has the minimal absolute value when R_{SC} is 6500 ppm, so the diamond thin films have good adherence on the substrates, it is good for the stabilization of the diamond growth. It can be concluded that the tensile stress and the compressive stress are mainly caused by high density of grain boundaries and impurities of sp² carbon respectively.

Key words thin film physics; CVD; diamond thin films; doping; stress

1 引言

金刚石具有优异的力、热、光、电、声等物理特性和化学惰性而有广阔的应用前景。它具有宽禁带宽度(5.45 eV)、高击穿电场强度($3.5 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$)、高电子饱和速度 ($2.5 \times 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) 和低介电常量(5.66),可用于场发射平板显示器(FED)和薄膜冷阴极,其性能优于其他半导体材料。由于天然金刚石稀少且昂贵,采用高温高压法人工合成的金刚石呈颗粒状,从而使其应用受到了限制。20 世纪 80 年代初,化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜的研究取得了重大突破。自此,采用 CVD 技术合成金刚石薄膜的方法便成为人工合成金刚石功能材料的主要途径。在采用各种 CVD 技术制备金刚石薄膜过程中,由于金刚石薄膜与衬底材料的热膨胀系数不同以及制备

过程中形成的各种缺陷等,都会在薄膜中产生应力(又称残余应力),这些应力对薄膜的附着性有重要影响,甚至会引起膜层起层、剥离、衬底破裂^[1,2]。因此,金刚石薄膜应力的大小、产生的原因以及消除方法便成为金刚石薄膜应用研究的关键问题之一。

本工作采用辉光等离子体辅助热丝 CVD 技术,在 p 型硅(Si)衬底上成功地合成了应力较小的高品质 n 型金刚石薄膜,并采用 X 射线衍射 (XRD)方法,主要研究了 CVD 金刚石薄膜的晶体参量、总应力与硫碳体积比 R_{SC} 的关系,所得结果对掺硫 n 型金刚石薄膜的研究具有参考价值。

2 实验方法

实验利用典型的热丝 CVD 装置,采用辉光等离

基金项目: 河北省自然科学基金(503130)。

作者简介: 赵庆勋(1964-),男,河北大学物理科学与技术学院副教授,主要从事激光光谱、光学与材料物理方面的研究。

E-mail: zhaoqx@263.net

子体辅助热丝 CVD 技术。实验中高真空反应室的背景真空度为 6×10^{-3} Pa。反应气体 $[\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}]$ 经流量计、预混室混合后,通过高真空阀充入反应室。基片温度使用热电偶测量,衬底基片与灯丝的距离为 8 mm;灯丝与衬底载物台之间加 0~300 V 的直流偏压(衬底基片为正)。

3 实验结果和分析

3.1 XRD 结果分析

图 1(a),(b)分别为 $R_{\text{CH}}=0.7 \times 10^{-3}$, $R_{\text{SC}}=5 \times 10^{-3}$ 和 $R_{\text{SC}}=6.8 \times 10^{-3}$ 时的 X 射线衍射图,从图中可以看出,在 $2\theta=43.9^\circ, 75.3^\circ$ 时有金刚石的(111),(220)特征衍射峰,表明所合成的薄膜为晶态金刚石薄膜。因衬底所用材料为硅,同时所合成的金刚石膜很薄,所以在 $2\theta=69.1^\circ$ 时出现很强的硅衍射峰;测试还表明,如图 1(a)所示,在 $2\theta=32.9^\circ$ 处存在很强的 SiC 衍射峰,而图 1(b)的 SiC 衍射峰几乎消失;所以,在 $2\theta=32.9^\circ$ 处的 SiC 衍射峰依赖于实验条件,在一定实验条件下 SiC 衍射峰几乎消失,说明在衬底硅片与金刚石薄膜之间的 SiC 过渡层可以薄至 X 射线无法检测的厚度。

根据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$, 计算不同 R_{SC} 浓度

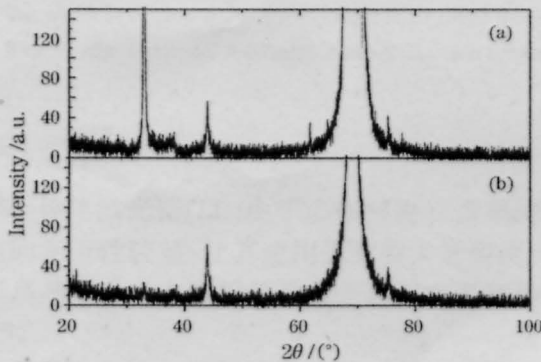


图 1 掺硫金刚石薄膜的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction spectra of sulfur doped diamond thin films

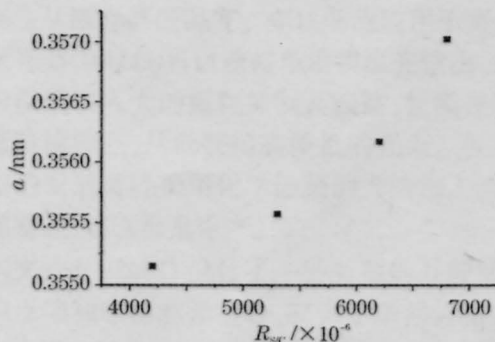


图 2 晶格常数 a 随 R_{sc} 的变化曲线

Fig.2 Lattice parameter a vs R_{sc}

下的晶格常数 a 和晶面间距 d 。图 2 为不同 R_{SC} 浓度下薄膜的晶格常数 a ,从图中可以看出,随着 R_{SC} 的升高,晶格常数 a 呈单调增加趋势。

3.2 薄膜中的应力分析

金刚石薄膜中的总应力是热应力 F_{th} 与本征应力 F_{in} 的和,即 $F_{\text{tot}}=F_{\text{th}}+F_{\text{in}}$ 。而

$$F_{\text{tot}} = \frac{E}{2\sigma} \cdot \frac{d_0 - d}{d}, \quad F_{\text{th}} = \frac{E}{1-\sigma} \int_{T_{\text{room}}}^{T_{\text{growth}}} [\alpha_{\text{dia}}(T) - \alpha_{\text{Si}}(T)] dT,$$

其中 E, σ 分别为材料的杨氏模量、泊松比(对金刚石薄膜, $E=1050$ GPa, $\sigma=0.22$, (111)面 $d_0=0.20592$ nm); $\alpha_{\text{dia}}(T), \alpha_{\text{Si}}(T)$ 分别为金刚石、硅的热膨胀系数^[8], $T_{\text{growth}}, T_{\text{room}}$ 分别为生长金刚石的温度和冷却到室温时的温度。 F 的正负分别对应张应力和压应力。在制备金刚石薄膜的温度变化范围内,热应力的值变化不大,可视为常量;经计算,在 500°C 所制备薄膜的热应力为 -0.134 GPa,是压应力。

图 3 为不同 R_{SC} 浓度下的总应力和本征应力,总应力和本征应力的大小都随 R_{SC} 的升高而下降;在 $R_{\text{SC}}=4.2 \times 10^{-3}$ 时,总应力有最大值 23 GPa;当 $R_{\text{SC}}=6.8 \times 10^{-3}$ 时,总应力的值为 -1.75 GPa,为压应力。从图中还可以看出,当 $R_{\text{SC}} < 6.5 \times 10^{-3}$ 时,总应力表现为张应力;在 $R_{\text{SC}}=6.5 \times 10^{-3}$ 时,本征应力可以抵消热应力,从而使总应力的绝对值最小;当 $R_{\text{SC}} > 6.5 \times 10^{-3}$ 时,总应力表现为压应力。

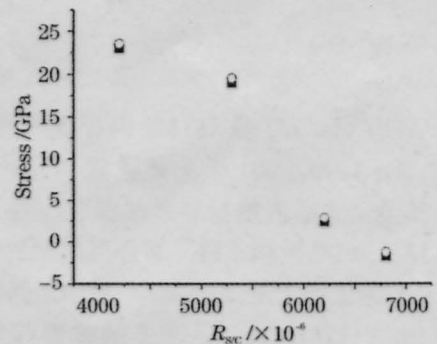


图 3 总应力(■)和本征应力(○)随 R_{sc} 的变化曲线

Fig.3 Total stress F_{tot} (■) and intrinsic stress F_{in} (○) vs R_{sc}

在 CVD 金刚石薄膜的沉积过程中,薄膜中会存在较高的晶粒边界密度,这可以引起边界弛豫,并导致在金刚石薄膜中产生张应力^[9];另一方面,随着 R_{SC} 的增加, sp^2 碳相的含量也增加,从而造成薄膜中的压应力发生变化。一般认为,高的晶粒边界密度是薄膜中张应力产生的主要原因;在晶粒边界的杂质和 sp^2 键是压应力的主要来源。所以, CVD 金刚石薄膜的应力随 R_{SC} 浓度的变化主要是缺陷密度变化的结果。

4 结 论

采用辉光等离子体辅助 CVD 技术, 在 p 型 Si 衬底上成功地生长了应力较小的高品质 n 型金刚石薄膜, 分析认为金刚石薄膜的晶粒边界密度, sp^2 碳相等杂质分别是产生张力、压力的主要原因。所得结果对金刚石薄膜的掺杂研究具有参考价值。

参 考 文 献

- 1 F. M. Heurle, J. M. E. Harper. Note on the origin of intrinsic stress in films deposition via evaporation and sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1989, **171**:81~85
- 2 W. L. Wang, M. C. Polo, G. Sanchez *et al.*. Internal stress and strain in heavily boron-doped diamond films grown by microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(3):1846~1850
- 3 D. Rats, L. Bimault, L. Vandenbulcke *et al.*. Crystalline quality and residual stress in diamond layers by Raman and X-ray diffraction analyses [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(8):4994~5001
- 4 H. Windischmann, Glenn F. Epps, Yue Cong *et al.*. Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(4):2231~2237