

基片温度对纳米金刚石薄膜掺硼的影响

熊礼威^{1,2}, 崔晓慧^{1,2}, 汪建华^{1,2}, 龚国华^{1,2}, 邹伟^{1,2}

[1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074]

摘要:采用微波等离子体化学气相沉积法,以氢气稀释的乙硼烷为硼源进行了纳米金刚石(NCD)薄膜的生长过程掺硼,研究了基片温度对掺硼 NCD 薄膜晶粒尺寸、表面粗糙度、表面电阻和硼原子浓度的影响.利用扫描电子显微镜和原子力显微镜观察 NCD 薄膜的表面形貌,并通过 Imager 软件对原子力显微镜数据进行分析获得薄膜的表面粗糙度及平均晶粒尺寸信息;采用四探针测量掺硼 NCD 薄膜的表面方块电阻,利用二次离子质谱仪对掺杂后 NCD 薄膜表面区域的硼原子浓度进行测量.实验结果表明,较高的基片温度有利于提高薄膜的导电能力,但随着基片温度的提高,NCD 薄膜的平均晶粒尺寸和表面粗糙度逐渐增大;此外,当反应气体中的乙硼烷浓度一定时,掺杂后 NCD 薄膜的表面硼原子浓度随基片温度升高存在一个饱和值.在所选乙硼烷浓度为 0.01% 的条件下,基片温度在 700 °C 左右可以在保证薄膜表面电性能的基础上保持较好的表面形貌.

关键词:纳米金刚石薄膜;掺硼;化学气相沉积

中图分类号:O484.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.03.007

0 引言

纳米金刚石(NCD)薄膜兼具金刚石和纳米材料的双重特性,随着 NCD 薄膜沉积技术的不断发展,利用 CVD 法制备的 NCD 薄膜性能得到了大幅度提升,在很多应用领域正在逐步取代普通微米晶金刚石薄膜^[1-4].其中,经过掺杂的 NCD 薄膜已在电化学电极领域实现应用^[5-6],此外,以掺杂的 NCD 薄膜为基础制作的电子器件具有较快的响应速度、优异的场发射特性和极佳的耐高温、抗辐射性能,在高功率二极管和高频场效应晶体管等领域具有极好的应用前景^[7-9].

目前 NCD 薄膜在半导体器件领域的研究进展缓慢,这一方面是由于金刚石的能级结构导致难以对其进行掺杂,另一方面则是对 NCD 薄膜掺杂过程中的微观机理缺乏系统研究.实现 NCD 薄膜掺杂的方法主要有扩散法、离子注入法和生长过程掺杂法(简称生长掺杂法)^[10-12].与前两种方法相比,生长掺杂法可以实现深层次、较高精度的掺杂,在 CVD 金刚石薄膜掺杂方面具有较好的优势,特别是在需要具有浓度梯度的多层掺杂场合具有不可替代的地位.

本文以 NCD 薄膜的生长掺硼作为主要研究

对象,研究了掺杂温度对 NCD 薄膜晶粒尺寸、表面粗糙度、表面电阻和硼原子浓度的影响,并从理论上对其影响机理进行了分析.

1 实验方法

纳米金刚石薄膜的生长掺硼实验在 5 kW 不锈钢水冷腔体型微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)装置中进行,该装置具有无极放电的优势,在生长掺硼过程中不会在薄膜中引入其他杂质^[13].实验的具体过程为:首先在直径 2 cm、厚度 400 μm、镜面抛光的单晶硅表面利用 MPCVD 法预先沉积厚度 3 μm 的 NCD 本征层,然后在其上利用生长过程掺杂法沉积一层厚度 0.2 μm 的掺硼 NCD 薄膜,其具体结构如图 1 所示.

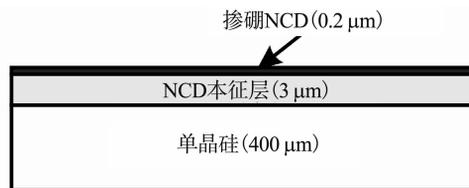


图1 硅片上制备掺硼纳米金刚石薄膜的具体结构

Fig.1 Schematic diagram of boron-doped NCD film on silicon substrate

NCD 本征层和掺硼 NCD 薄膜沉积的具体工

收稿日期:2014-01-24

基金项目:国家自然科学基金项目(11175137);湖北省教育厅科学技术研究项目(Q20121501);武汉工程大学科学研究基金(11111051)

作者简介:熊礼威(1983-),男,湖北仙桃人,博士,硕士研究生导师.研究方向:低温等离子体技术及新型功能材料制备.

艺参数如表 1 所示. NCD 本征层的制备以甲烷、氢气和氧气为反应气体, 为了提高 NCD 本征层的形核率, 沉积实验前使用粒度小于 10 nm 的纳米金金刚石粉在磨砂革抛光盘上研磨单晶硅表面

10 min, 然后在丙酮溶液中超声清洗 3 次, 每次 5 min, 烘干后放入反应腔进行 NCD 薄膜的沉积. 沉积出的 NCD 本征层表面粗糙度保持在 10~15 nm, 平均晶粒尺寸为 45~50 nm.

表 1 NCD 本征层和掺硼 NCD 薄膜沉积的具体工艺参数

Table 1 Deposition parameters of NCD intrinsic layer and boron-doped NCD films

样品编号	微波功率 /kW	反应气压 /kPa	气体比例 (体积比)	沉积时间 /h	基片温度 /°C	
NCD 本征 层沉积	形核	2.2	4.5	CH ₄ : H ₂ : O ₂ = 5 : 94 : 1	0.5	680
	生长	2.4	4.5	CH ₄ : H ₂ : O ₂ = 4 : 95 : 1	3	700
掺硼 NCD 薄膜沉积	1					600
	2					650
	3	2.2	4.5	CH ₄ : H ₂ : B ₂ H ₆ = 4 : 86 : 10	0.25	700
	4					750
	5					800
6	850					

掺硼实验所用硼源为氢气稀释的乙硼烷气体, 乙硼烷浓度为 0.1%. 高纯度甲烷、氢气和氢气稀释的乙硼烷气体经过三路质量流量计调节流量, 混合后通入到反应腔体, 掺硼过程中硼源浓度固定为 0.01%. 基片温度通过 SDH1-IR-HS 型双色红外测温仪进行测量, 掺硼过程中基片温度通过选择不同导热系数的垫片放置在基片底部来调节.

利用 AJ-III 型原子力显微镜 (AFM) 和 FEI Nova NanoSEM 450 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 NCD 薄膜的表面形貌进行检测, 薄膜的表面粗糙度及平均晶粒尺寸数据通过 Imager 软件对样品 5 个不同区域的 AFM 检测数据进行分析, 最终得到平均值. 掺硼 NCD 薄膜的表面电阻采用 SDY-4 型四探针进行测量, 测试过程中针间距为 1 mm, 针间绝缘电阻大于 1 000 MΩ, 机械游移率小于 0.3%, 针间压力为 5~8 N, 每个样品选取 5 个区域进行测量后取平均值. 使用 300R 型二次离子质谱仪 (SIMS) 对掺杂后 NCD 薄膜表面区域的硼原子浓度进行测量.

2 结果与讨论

2.1 基片温度对掺硼 NCD 薄膜表面形貌的影响

图 2 为掺硼前和 750 °C 掺硼后 NCD 薄膜表面的 SEM 图片. 从图中可以看出, 掺硼后 NCD 薄膜表面的晶粒有所增大, 表面缺陷也增多. 为了更清晰地表征该变化, 对上述两种样品进行了 AFM 检测, 图 3 为掺硼前和 750 °C 掺硼后 NCD 薄膜表面的 AFM 图片. 通过比较可以发现, 掺硼后 NCD

薄膜表面的纳米金金刚石晶粒明显变大, 晶粒均一性变差.

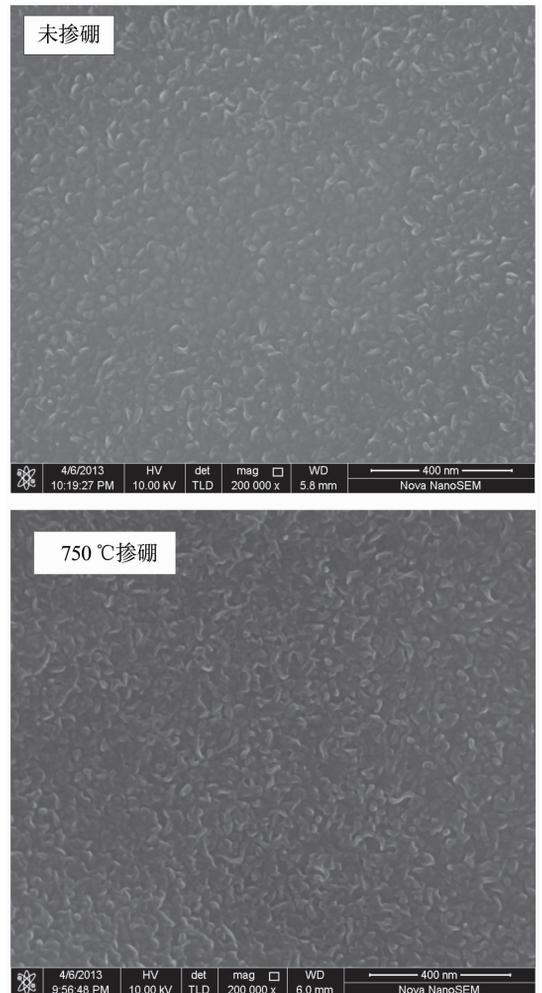


图 2 掺硼前和 750 °C 掺硼后 NCD 薄膜表面的 SEM 图片
Fig. 2 SEM spectra of NCD films before and after boron-doped at 750 °C

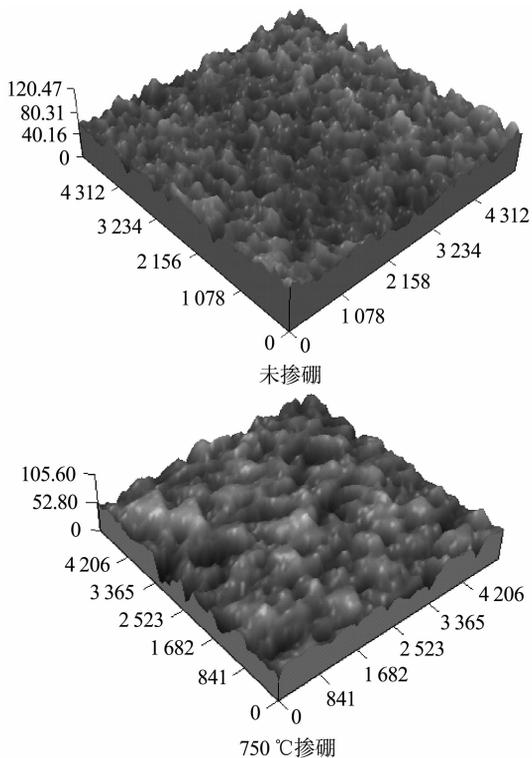


图 3 掺硼前和 750 °C 掺硼后 NCD 薄膜表面的 AFM 图片
Fig. 3 AFM spectra of NCD films before and after boron-doped at 750 °C

图 4 为利用 Imager 软件对 7 个样品的 AFM 检测数据进行分析得到的 NCD 薄膜表面粗糙度和平均晶粒尺寸变化规律. 从图中可以看出, 虽然掺硼时间比较短, 但随着掺硼温度的提高, NCD 薄膜的表面晶粒尺寸和表面粗糙度逐渐增大, 在 850 °C 下掺硼后, 薄膜的平均粒径由掺硼前的 48 nm 增大到 89 nm, 表面粗糙度也由 12.5 nm 变为 25.4 nm.

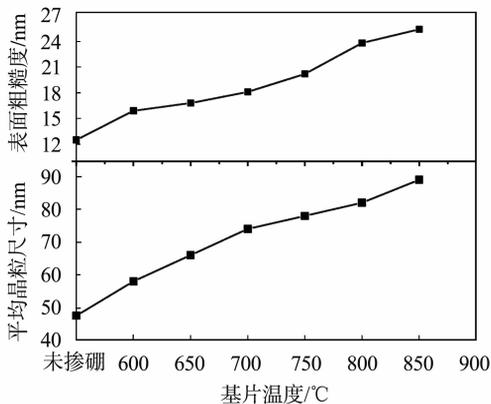


图 4 不同基片温度条件下掺硼后 NCD 薄膜的表面粗糙度和平均晶粒尺寸

Fig. 4 Surface roughness and average grain size of NCD films doped at different substrate temperatures

这一结果主要由纳米金刚石薄膜的掺硼机理决定: 纳米金刚石薄膜的掺硼存在两种情况, 一种

是 B 原子进入金刚石的晶格取代其中的 C 原子, 另一种是 B 原子进入到 NCD 薄膜的晶界, 在这两种情况中 B 原子都是以杂质的形式存在, 杂质的存在必然会引起 NCD 薄膜微观结构的变化. 当掺硼温度较低时, B 原子按照一定的浓度以及一定的规律缓慢掺入到 NCD 薄膜中, 因此对其形貌影响不大. 但当掺硼温度较高时, B 原子的掺入速率提高, 在掺入的过程中杂乱程度加剧, 出现混乱的“堆砌”现象, 导致薄膜表面形貌变化较大. 因此, 为了保证后续 NCD 薄膜基半导体器件的制作, 在本实验条件下, NCD 薄膜的掺硼温度不宜高于 750 °C.

2.2 基片温度对掺硼 NCD 薄膜表面电阻的影响

为了研究掺硼温度对掺硼后纳米金刚石薄膜表面电性能的影响, 采用四探针对掺硼后薄膜的表面导电性能进行了测试. 掺硼前纳米金刚石薄膜的表面电阻约为 25 000 Ω/□, 图 5 则是不同基片温度下掺硼后得到的 NCD 薄膜的表面电阻曲线. 从该曲线可以看出, 随着掺硼温度的提高, 掺硼后薄膜表面的方块电阻不断降低, 即薄膜的表面导电性能逐渐提高.

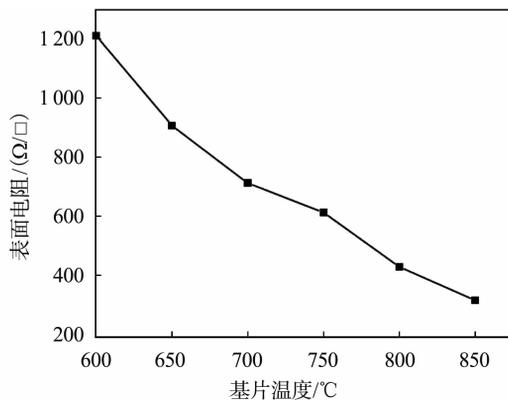


图 5 不同基片温度下掺硼后得到的 NCD 薄膜的表面电阻
Fig. 5 Surface resistance of NCD films doped at different substrate temperatures

由此可见, 较高的掺硼温度有利于获得导电性能更好的掺硼 NCD 薄膜. 这是因为基片温度较高时, 基片表面附近等离子体中的含硼基团具有更高的活性, 含硼活性基团与基片表面发生剧烈的反应, 使 B 原子进入到 NCD 薄膜表面. 基片温度越高, 进入到 NCD 薄膜中的 B 原子所处的能量状态越高, 在导电过程中能够提供空穴载流子 (主要来自晶粒) 的 B 原子也越多, 因此表面导电性能会增强.

2.3 基片温度对掺硼 NCD 薄膜硼原子浓度的影响

利用 SIMS 对掺硼后 NCD 薄膜表面区域的硼原子浓度进行了检测, 图 6 为不同基片温度下

掺杂后得到的 NCD 薄膜表面的硼原子浓度变化曲线. 从图中曲线可以看出, 在基片温度低于 700 °C 时, 薄膜表面的硼原子浓度随着基片温度的升高急剧增大, 但当基片温度高于 700 °C 后, 薄膜表面的硼原子浓度变化趋于稳定, 这说明 700 °C 为本实验所用条件下的饱和温度, 即当基片温度超过 700 °C 后, 薄膜表面的硼原子浓度将保持在 $1.07 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 附近.

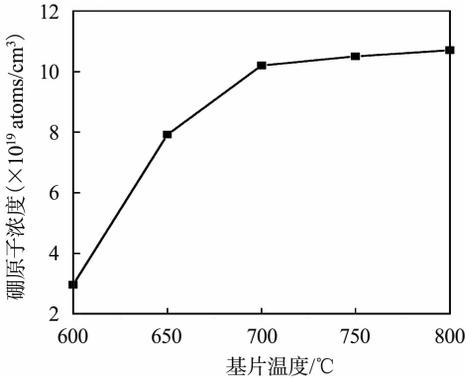


图 6 不同基片温度下掺杂后得到的 NCD 薄膜的表面硼原子浓度

Fig. 6 Surface boron concentration of

NCD films doped at different substrate temperatures

这一趋势可以解释如下: 当反应气体中的乙硼烷含量一定时, 等离子体中能够进入 NCD 薄膜表面的 B 原子数可以由基片温度决定. 基片温度越高, 表明基片表面附近等离子体的能量越高, 该区域的等离子体对乙硼烷气体的离解能力也会增强, 因此在基片温度较低时提高基片温度会极大地增加 NCD 薄膜表面的硼原子浓度. 但当基片温度足够高时, 基片附近的等离子体已足以完全离解反应气体中的乙硼烷, 此时该区域的含硼活性基团浓度达到饱和, 此时进一步提高基片温度则难以获得更高的硼原子浓度.

3 结 语

在 MPCVD 装置上研究了基片温度对 NCD 薄膜生长过程掺硼的影响. 结果表明, 基片温度较高时, 掺硼 NCD 薄膜的表面导电性能更好, 但随着基片温度的升高, 掺硼后 NCD 薄膜的平均晶粒尺寸和表面粗糙度会逐渐增大; 此外, 当反应气体中的乙硼烷浓度一定时, 掺杂后 NCD 薄膜的表面硼原子浓度在基片温度足够高后会出现一个最大值, 进一步升高基片温度则无法提高 NCD 薄膜的表面硼原子浓度. 为了同时保证掺硼后 NCD 薄膜的表面形貌和表面电性能, 当乙硼烷浓度固定在 0.01% 时, 基片温度应保持在 700 °C 左右.

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅、武汉工程大学对本研究的支持和资助, 同时也对林志东等老师在样品检测方面提供的帮助表示感谢.

参考文献:

- [1] WANG S G, ZHANG Q, YOON S F, et al. Preparation and electron field emission properties of nano-diamond films [J]. *Materials Letters*, 2002, 56: 948-951.
- [2] ZIMMERMANN T, KUBOVIC M, DENISENKO A, et al. Ultra-nano-crystalline/single crystal diamond heterostructure diode[J]. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14: 416-420.
- [3] ASKARI S J, CHEN G C, AKHTAR F, et al. Adherent and low friction nano-crystalline diamond film grown on titanium using microwave CVD plasma[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17: 294-299.
- [4] SUMIYA H, IRIFUNE T. Indentation hardness of nanopolycrystalline diamond prepared from graphite by direct conversion[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13: 1771-1776.
- [5] HAJJI H E, DENISENKO A, KAISER A. Diamond MISFET based on boron delta-doped channel[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17: 1259-1263.
- [6] POTOCKY S, KROMKA A, Potmesil J, et al. Investigation of nanocrystalline diamond films grown on silicon and glass at substrate temperature below 400 °C[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16: 744-747.
- [7] ASKARI S J, AKHTAR F, CHEN G C, et al. Synthesis and characterization of nano-crystalline CVD diamond film on pure titanium using Ar/CH₄/H₂ gas mixture [J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 2139-2142.
- [8] TANG C J, PEREIRA S M S, FERNANDES A J S, et al. Synthesis and structural characterization of highly <1 0 0>-oriented {1 0 0}-faceted nanocrystalline diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311: 2258-2264.
- [9] BRAGA N A, CAIRO C A A, ALMEIDA E C, et al. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17: 1891-1896.
- [10] JEEDIGUNTA S, XU Z Q, HIRAI M, et al. Effects of plasma treatments on the nitrogen incorporated

- nanocrystalline diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17: 1994-1997.
- [11] STACEY A, AHARONOVICH I, PRAWER S, et al. Controlled synthesis of high quality micro/nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18: 51-55.
- [12] TSUBOUCHI N, OGURA M, MIZUOCHI N, et al. Electrical properties of a B doped layer in diamond formed by hot B implantation and high-temperature annealing[J]. *Diamond and Related Materials*, 2009, 18: 128-131.
- [13] 熊礼威,汪建华,满卫东,等. 基片温度对金刚石薄膜生长的影响[J]. *武汉工程大学学报*, 2008, 30(1): 83-86.
- XIONG Li-wei, WANG Jian-hua, MAN Wei-dong, et al. Study on the influence of growth temperature on the deposition of diamond thick films by MPCVD [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2008, 30(1): 83-86. (in Chinese)

Influence of substrate temperature on boron-doping of nano-crystalline diamond films

XIONG Li-wei^{1,2}, CUI Xiao-hui^{1,2}, WANG Jian-hua^{1,2}, GONG Guo-hua^{1,2}, ZOU Wei^{1,2}

[1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry &

Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China]

Abstract: Nano-crystalline diamond (NCD) films were boron doped by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition method using hydrogen diluted di-borane as boron source. The influences of substrate temperature on grain size, surface roughness, surface resistance and boron atom concentration of boron-doped NCD films were researched. Scanning electron microscope and atomic force microscope (AFM) were used to observe the surface morphology of boron-doped NCD films, while the grain size and surface roughness information were obtained by disposing the AFM data using Imager software. Four point probe was used to detect the surface resistance and secondary ion mass spectrometer was utilized to test the boron atom concentration. Results show that higher substrate temperature is propitious to enhance the electrical conductivity, but it still leads to big grains and rough surface. In addition, there is a saturated boron atom concentration during the rising of substrate temperature when the di-borane concentration is confirmed. In this work, to obtain good electrical properties and smooth uniform surface, it's better to maintain substrate temperature at 700°C when the di-borane concentration is confirmed at 0.01%.

Key words: nano-crystalline diamond films; boron doping; microwave plasma enhanced chemical vapor deposition

本文编辑: 龚晓宁