

Получение алмазных пленок на кристаллическом кремнии методом термического газофазного осаждения

© М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Г. Голубев, С.А. Грудинкин[†], В.Г. Мелехин, Н.А. Феоктистов, А. Крюгер*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Тоёхашский технологический университет,
4418580 Тоёхаша, Япония

(Получена 25 декабря 2001 г. Принята к печати 28 декабря 2001 г.)

Представлены результаты исследования влияния параметров процесса термического газофазного осаждения на фазовый состав алмазных пленок, выращенных на кремниевой подложке. Найден режим роста, отвечающий наибольшему содержанию в пленках алмазной фазы при скорости роста ~ 1 мкм/ч.

1. Введение

Последние годы большое внимание уделяется исследованию газофазной гетероэпитаксии алмазных пленок на различных подложках. Это связано с тем, что такие пленки являются перспективным материалом для создания износостойких и антикоррозийных покрытий режущих механических инструментов, защитных и антиотражающих покрытий оптических элементов видимой и инфракрасной оптики, радиационно-стойких детекторов излучения, пакетирования электронных микросхем, холодных электронных эмиттеров, масок для рентгеновской литографии [1,2]. Возможность столь широкого применения алмазных пленок обусловлена высокой теплопроводностью, химической стойкостью и широкой запрещенной зоной алмаза.

В настоящее время для получения алмазных пленок в основном применяют две разновидности метода газофазного осаждения (ГФО): термическое газофазное осаждение (ТГФО) и плазмохимическое газофазное осаждение (ПХГФО) (hot filament chemical vapor deposition — HFCVD и plasma enhanced chemical vapor deposition — PECVD).

Поскольку при газофазном осаждении рост алмазных пленок происходит в условиях термодинамически метастабильных для образования алмаза, низкая скорость его роста и конкурирующий процесс образования sp^2 -связанного углерода (графитовой фазы) являются основными технологическими проблемами. Исследования в области технологии ГФО во многом направлены на решение задач максимального увеличения доли sp^3 -связанного углерода (доли алмазной фазы) и увеличения скорости роста пленок. Кроме того, ряд дополнительных требований к технологии диктуются требованиями, предъявляемыми к свойствам алмазных пленок в зависимости от области их применения. Так, например, для оптических покрытий требуются пленки с малой шероховатостью, а для абразивных инструментов существенным является высокая адгезия и прочность.

Цель данной работы заключалась в определении параметров процесса ТГФО, соответствующих росту алмаз-

ных пленок с наибольшим содержанием алмазной фазы и скоростью роста не менее 1 мкм/ч.

Выбор метода ТГФО был обусловлен тем, что скорость роста алмазных пленок в процессе ТГФО на порядок больше, чем в процессе ПХГФО [1]. Кроме того, метод ТГФО позволяет выращивать однородные по толщине алмазные пленки большой площади [3]. Такие алмазные пленки на кремнии, обладающие низкой поперечной проводимостью и высокой теплопроводностью, могут быть использованы, например, в качестве теплоотвода при создании интегральных микросхем [2].

2. Методика эксперимента

Алмазные пленки получены методом ТГФО из водород-метановой смеси. В методе ТГФО рабочая смесь подается в реактор, где вблизи нагретой спирали происходит разложение метана на радикалы и молекулярного водорода на атомарный (рис. 1). Метан также разлагается при взаимодействии с атомарным водородом. Пленка образуется из углеродсодержащих радикалов, достигших поверхности подложки. В процессе ТГФО на подложке растет пленка, содержащая углерод как в sp^3 - (алмаз), так и sp^2 - (графит, аморфный углерод) связанном состоянии. В работе [4] показано, что наибольший вклад в рост алмазной фазы дают CH_3 -радикалы. Из-за того что скорость травления атомарным водородом sp^2 -связанного углерода гораздо выше, чем sp^3 -углерода, удается подобрать параметры процесса осаждения, при которых скорость травления неалмазной фазы больше скорости ее роста [1]. Роль атомарного водорода заключается также в насыщении оборванных связей на поверхности пленки. Типичные параметры процесса ТГФО в нашем случае составляли: температура подложки 650–850°C, давление в камере 12–50 Торр, относительное содержание метана в смеси 0.5–2.5%, расход газа 100–500 см³/мин (sccm), температура спирали 2000–2200°C.

Спираль, используемая для диссоциации метана и водорода, изготавливалась из вольфрамовой проволоки диаметром 0.8 мм. Перед напуском смеси реактор откачивался до давления 10^{-2} Торр. Объем реактора

[†] E-mail: grudink@vgv.ioffe.rssi.ru

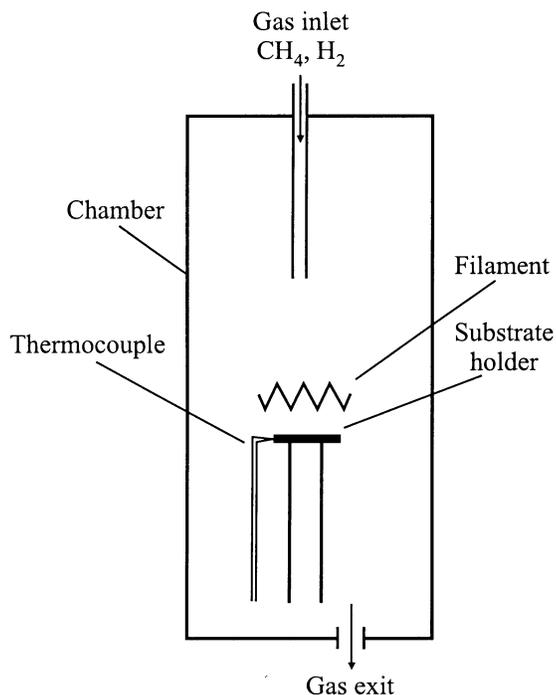


Рис. 1. Схема установки термического газозольного осаждения алмазных пленок.

составлял 24 литра. Температура спирали измерялась оптическим пирометром. Держателем подложки служил молибденовый диск толщиной 3 мм и диаметром 20 мм. Температура подложки измерялась платина–платинородиевой термопарой, вставленной в отверстие внутри держателя подложки. Расстояние между спиралью и подложкой варьировалось от 8 до 10 мм. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний ориентации (100).

Как известно, из-за большого различия поверхностных энергий алмаза (5.3 Дж/м^2) и кремния (1.46 Дж/м^2) [5] плотность центров зародышеобразования алмаза на кристаллическом кремнии составляет всего 10^4 см^{-2} [6]. Для роста сплошной пленки такой плотности не достаточно. Увеличение плотности центров зародышеобразования алмаза при гетероэпитаксии достигается различными способами, например шлифовкой подложки алмазным порошком. В работе [7] показано, что в результате такой шлифовки на подложке появляются микроскопические дефекты, стимулирующие образование центров зародышеобразования алмаза в процессе ТГФО. Нами был использован такой же метод увеличения плотности центров зародышеобразования, при этом шлифование подложки проводилось алмазным порошком (АСМ 1/2) со средним размером зерна $\sim 1 \text{ мкм}$. Для удаления естественного слоя оксида кремния подложка травилась в течение 30 мин в 2%-м растворе плавиковой кислоты. Далее проводилась ультразвуковая очистка (промывка) подложки последовательно в ацетоне и дистиллированной воде. Дополнительная очистка подложки осуще-

ствлялась путем ее травления атомарным водородом в реакторе в течение 20 мин при температуре 800°C .

Фазовый состав алмазных пленок исследован методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС измерялись с использованием монохроматора Ramanog U-1000. Источником возбуждения служил аргоновый лазер с длиной волны излучения 488 мкм . Спектральная ширина щели монохроматора составляла 5 см^{-1} . Размер пятна на образце был около 0.25 мм^2 , мощность лазерного излучения не превышала 90 мВт . Измерения проводились при комнатной температуре.

Степень структурного совершенства и фазовый состав алмазных пленок характеризовались методом рентгеновской дифрактометрии. Измерения проводились в однокристалльной схеме в $(\theta, 2\theta)$ -геометрии. Использовалось излучение $\text{Cu } K_\alpha$ (длины волны $\lambda = 0.154183 \text{ нм}$). Размер области когерентного рассеяния вычислялся по формуле Селякова–Шеррера [8].

Плотность центров зародышеобразования алмаза, толщина и морфология алмазной пленки исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6300.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электронная микрофотография поверхности шлифованной алмазной пастой кремниевой подложки на начальных стадиях роста алмазной пленки показана на рис. 2. Параметры процесса ТГФО (табл. 1) были выбраны таким образом, чтобы, как будет пояснено в дальнейшем, обеспечить максимальное содержание алмазной фазы в пленке при скорости роста не менее 1 мкм/ч . После 15 и 30 мин роста на подложке наблюдаются отдельно стоящие алмазные частицы (светлые „пятна“ на фотографии), число которых определяется концентрацией центров зародышеобразования алмаза [9,10]. Плотность центров зародышеобразования на обработанной кремниевой подложке (рис. 2, а) составляет 10^8 см^{-2} , что соответствует данным, приведенным в работах [9,11,12]. Отдельные алмазные частицы, представленные на рис. 2, б, практически монодисперсны. До образования сплошной пленки средняя скорость роста алмазных частиц составляла 0.5 мкм/ч . Примерно

Таблица 1. Параметры процесса ТГФО, обеспечивающие максимальное содержание алмазной фазы в пленке, выращенной на кремниевой подложке

Температура подложки	750°C
Давление	48 Торр
Концентрация метана	1%
Расход газа	$500 \text{ см}^3/\text{мин}$ (sccm)
Температура спирали	2200°C
Время роста	5 ч

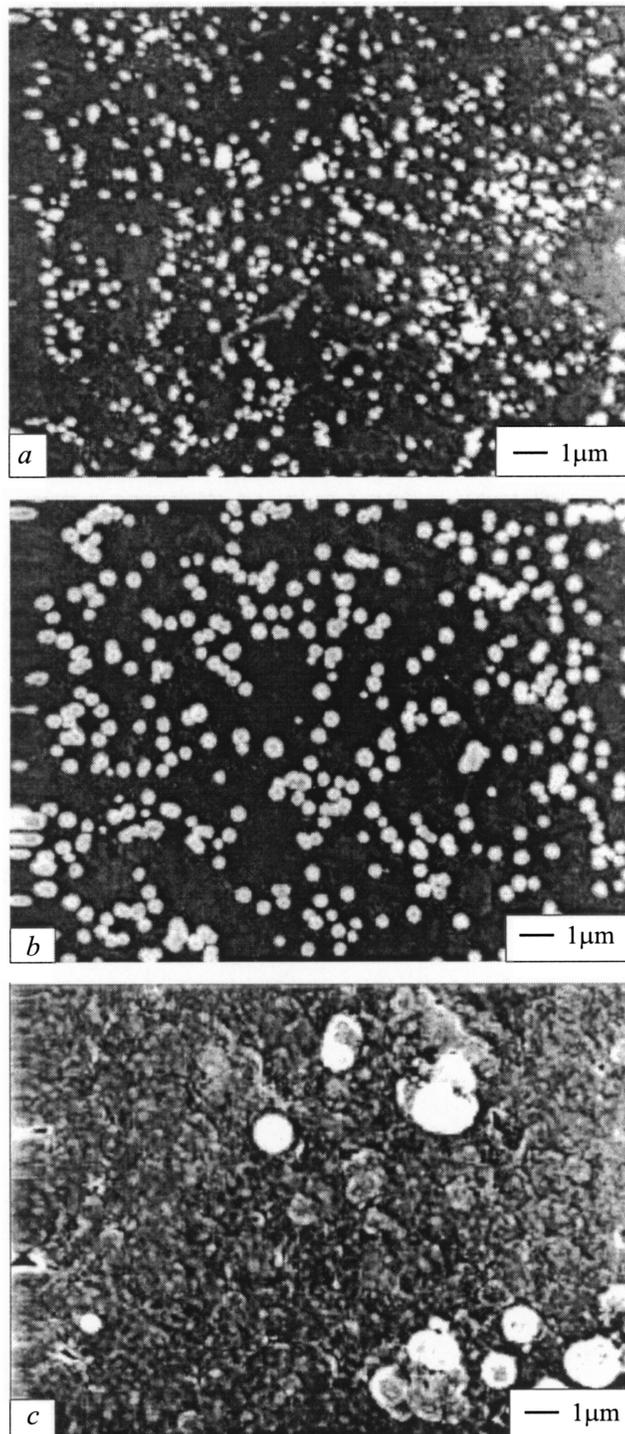


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности кремниевой подложки после выращивания на ней алмазной пленки методом ТГФО в течение времени, мин: *a* — 15, *b* — 30, *c* — 60. Параметры процесса ТГФО указаны в табл. 1.

через 60 мин после начала роста отдельные алмазные частицы срастаются, образуя сплошную пленку (черно-белый фон на рис. 2, *c*). Отдельно стоящие белые образования на рис. 2, *c* являются алмазными частицами, выросшими на сплошной пленке в тех местах, где ло-

кально плотность центров зародышеобразования алмаза была наибольшей.

Наиболее существенное влияние на фазовый состав алмазной пленки оказывают относительное содержание метана в смеси, температура подложки и давление в камере.

Так, увеличение содержания метана в смеси приводит к увеличению скорости роста как алмазной, так и графитовой фазы в растущей пленке, однако скорость роста графитовой фазы увеличивается быстрее. Поскольку скорость травления водородом графитовой фазы при этом практически не меняется, то уже при содержании метана, превосходящем 2%, доля графитовой фазы в пленке возрастает [1]. При очень низком (обычно менее 0.5%) содержании метана в смеси дальнейшее изменение состава смеси в сторону уменьшения содержания метана практически не влияет на фазовый состав алмазной пленки, а лишь приводит к резкому уменьшению скорости ее роста [13]. Важным параметром, также существенно влияющим на процесс ГФО алмазной пленки, является характерное время пребывания газовой смеси в реакторе, которое зависит от его объема. Анализ литературных данных показывает, что для используемого нами реактора концентрация метана в смеси, при которой можно достичь достаточно высокой скорости роста пленки, ~ 1 мкм/ч, и одновременно получить пленку с высоким содержанием алмазной фазы, составляет $\sim 1\%$ [13]. Именно такая концентрация метана была выбрана для всех исследованных технологических процессов.

Попробуем кратко объяснить влияние температуры подложки на содержание алмазной фазы в пленке. Согласно модели роста углеродной пленки в процессе ГФО [14], наибольшее содержание алмазной фазы достигается при оптимальной температуре подложки, когда, во-первых, скорость роста кристаллического sp^3 -связанного углерода, определяемая концентрацией оборванных sp^3 -связей на поверхности пленки и зависящая от десорбции водорода с поверхности, максимальна, и, во-вторых, скорость травления sp^2 -связанного углерода больше скорости его роста. При температуре подложки больше оптимальной скорость травления sp^2 -связанного углерода (графита) становится меньше скорости его роста, что приводит к графитизации растущей пленки [1]. При понижении температуры подложки ниже оптимальной усиливается конденсация ароматических молекул на поверхность пленки с последующим их разложением и образованием аморфного sp^2 - и sp^3 -связанного углерода [14]. В большинстве работ по технологии ТГФО алмазных пленок на кремнии максимальное содержание алмазной фазы достигается в диапазоне температур 500–900°C [1,3,13,15].

Рассмотрим влияние на фазовый состав алмазной пленки давления в реакторе. Как уже говорилось, фазовый состав пленки зависит от скорости травления sp^2 -связанного углерода. В свою очередь скорость травления тем выше, чем больше концентрация атомарного

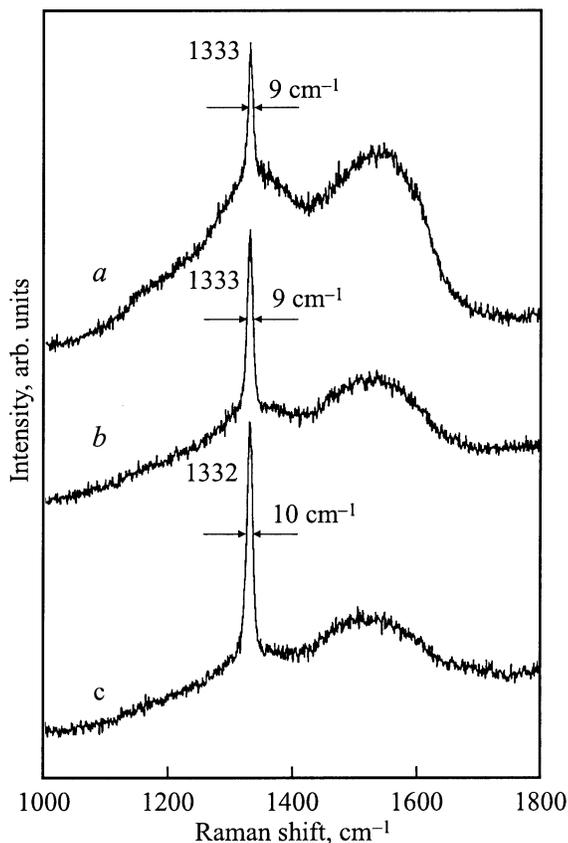


Рис. 3. Спектры КРС алмазных пленок, полученных при различных давлениях, Торр: *a* — 12, *b* — 24, *c* — 48. Параметры процесса ТГФО: температура подложки 850°C, концентрация метана 1%, расход газа 500 см³/мин (sccm), температура спирали 2200°C, время роста 5 ч.

водорода у поверхности пленки. Концентрация атомарного водорода зависит от давления в реакторе. При низких давлениях концентрация атомарного водорода мала из-за недостатка молекулярного водорода. При больших давлениях происходит уменьшение длины свободного пробега атомарного водорода, приводя к уменьшению потока атомарного водорода от спирали к подложке [15]. Поэтому в процессе ТГФО есть только ограниченный диапазон давлений, в котором происходит рост пленки с высоким содержанием алмазной фазы.

Для нахождения температуры подложки и давления газовой смеси в реакторе, соответствующих росту алмазной пленки с наибольшим содержанием алмазной фазы, были сделаны две серии экспериментов. Для каждой серии неизменными оставались следующие технологические параметры: расход газа 500 см³/мин (sccm), концентрация метана 1%, температура спирали 2100°C, время роста 5 ч. В первой серии варьировалась величина давления в реакторе при неизменной температуре подложки (850°C) и находилось то давление, при котором содержание алмазной фазы в пленке максимально. Во второй серии, при выбранном в первой серии давлении,

изменялась температура подложки и определялось ее значение, соответствующее росту пленки с наибольшим содержанием алмазной фазы. Критерием выбора пленки с наибольшим содержанием алмазной фазы являлось максимальное отношение интегральной интенсивности алмазного пика к интегральной интенсивности всех неалмазных линий в спектре КРС данной пленки.

На рис. 3 и 4 представлены спектры КРС алмазных пленок, полученных соответственно при различных давлениях в реакторе и различных температурах подложки. Основными особенностями в этих спектрах являются узкий пик на частоте 1333 см⁻¹, связанный с монокристаллическим алмазом, и широкий пик около 1580 см⁻¹, соответствующий *sp*²-связанному углероду [5]. Наблюдающийся в некоторых спектрах слабый пик на частоте 1150 см⁻¹ обусловлен присутствием в пленке нанокристаллического алмаза [16]. Заметный фоновый сигнал в области 1350 см⁻¹ связан с нанокристаллическим и аморфным графитом [5].

На рис. 3 представлены спектры КРС алмазных пленок, выращенных при различных значениях давления в реакторе. Наибольшее содержание алмазной фазы

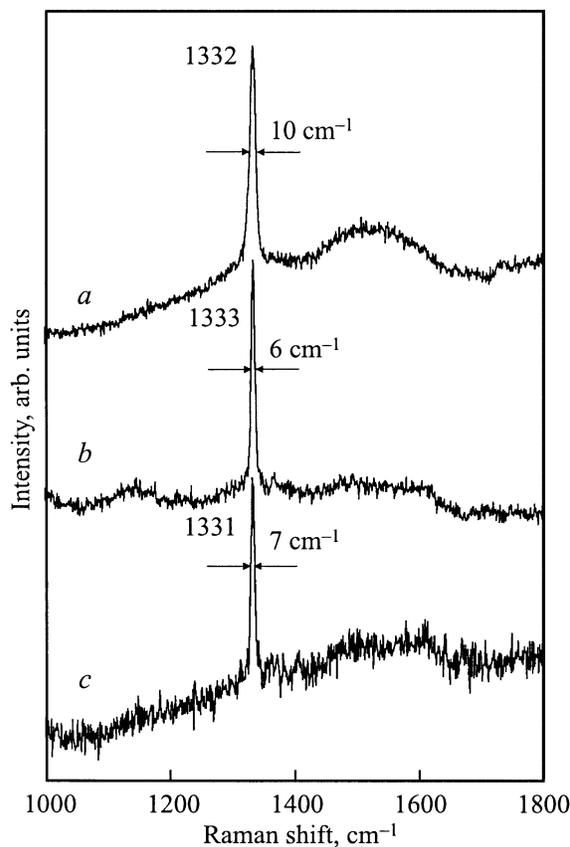


Рис. 4. Спектры КРС алмазных пленок, полученных при различных температурах подложки, °C: *a* — 850, *b* — 750, *c* — 650. Параметры процесса ТГФО: давление в камере 48 Торр, концентрация метана 1%, расход газа 500 см³/мин (sccm), температура спирали 2200°C, время роста 5 ч.

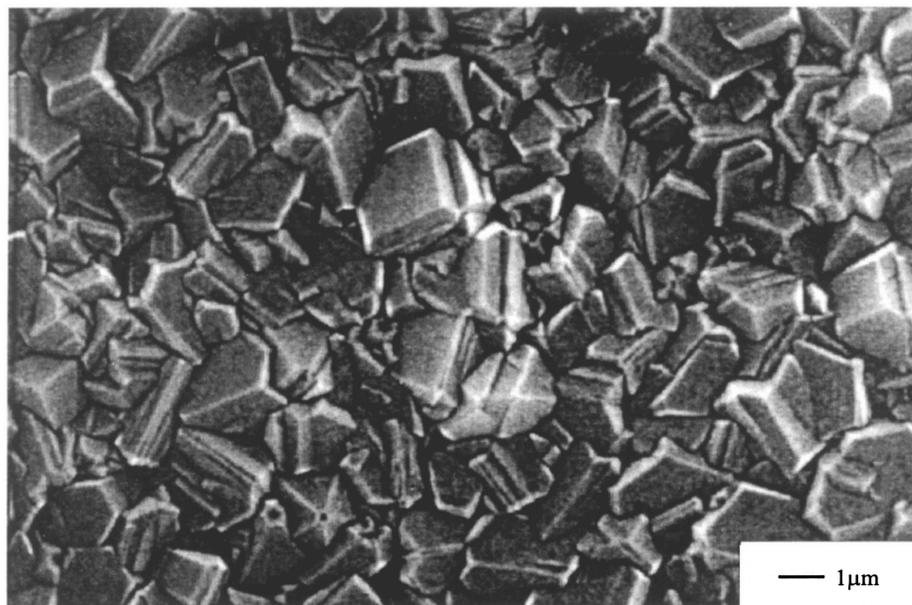


Рис. 5. Электронная микрофотография алмазной пленки. Параметры процесса ТГФО указаны в табл. 1.

обнаружено в пленке, полученной при 48 Торр (рис. 3, спектр *c*). Отметим, что в большинстве исследований ТГФО давление в диапазоне 20–50 Торр считается оптимальным (см., например, [13,15]).

Спектры КРС, показанные на рис. 4, относятся к пленкам, выращенным при различных температурах подложки и давлении 48 Торр. Наибольшее содержание алмазной фазы обнаружено в пленке, изготовленной при температуре подложки 750°C (рис. 4, спектр *b*).

Полная ширина на полувысоте наблюдаемых алмазных пиков в области 1333 см^{-1} больше ширины алмазного пика монокристаллического алмаза (3.3 см^{-1}) [17]. Уширение алмазного пика может быть качественно объяснено в рамках модели фононного конфинмента [18]. В основе этой модели лежит принцип неопределенности, согласно которому чем меньше размер кристаллита, тем шире интервал значений волновых векторов фононов, участвующих в процессе КРС. Как следует из анализа спектров, приведенных на рис. 3 и 4, в алмазной пленке с наибольшим содержанием алмазной фазы размер кристаллитов максимальный. Другой возможный механизм уширения алмазного пика, описанный в работе [18], связан с рассеянием фононов на примесях и дефектах в алмазных кристаллитах. Отметим, что из-за аппаратного уширения истинная ширина алмазного пика в наших измерениях меньше, чем в приведенных спектрах.

На рис. 5 представлена микрофотография поверхности алмазной пленки, выращенной на кристаллическом кремнии при технологических параметрах, соответствующих максимальному содержанию в ней алмазной фазы (табл. 1). Пленка состоит из огранных кристаллитов, что подтверждает высокое содержание в ней алмазной

фазы. Измерив толщину пленки по микрофотографии ее скола и определив время роста сплошной пленки, которое равно разности между полным временем процесса осаждения и временем срастания отдельных алмазных

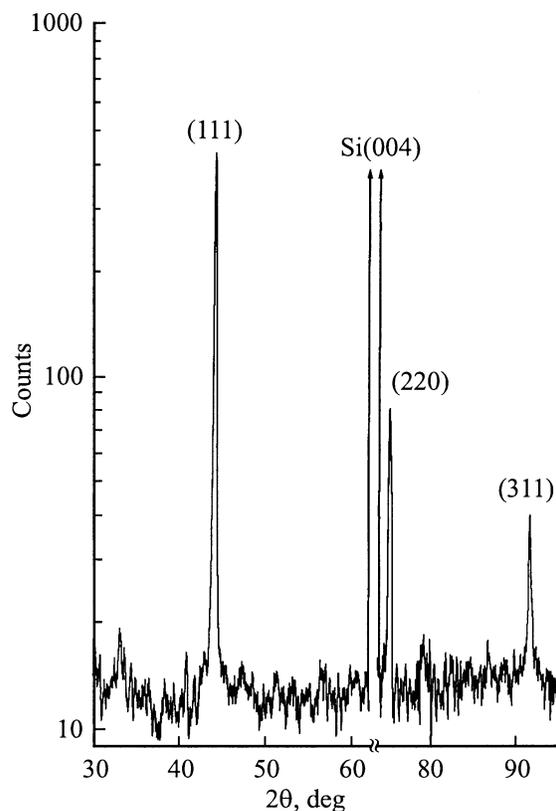


Рис. 6. Дифракционная картина алмазной пленки (излучение $\text{Cu K}\alpha$, $(\theta, 2\theta)$ -геометрия, фон редуцирован). Параметры процесса ТГФО указаны в табл. 1.

Таблица 2. Размер области когерентного рассеяния в зависимости от параметров процесса ТГФО

Давление газовой смеси в реакторе, Торр / температура подложки, °С	Размер области когерентного рассеяния, нм
12/850	70
24/850	75
48/850	80
48/650	130
48/750	180

Примечание. Общие параметры для всех процессов ТГФО: концентрация метана 1%, расход газа 500 см³/мин (sccm), время роста 5 ч.

частиц, мы определили скорость роста сплошной пленки. Для всех процессов она составляла не менее 1 мкм/ч.

Рентгеновская дифракционная картина алмазной пленки, полученной при технологических параметрах процесса ТГФО, отвечающих росту алмазных пленок с наибольшим содержанием алмазной фазы, представлена на рис. 6. На дифрактограмме хорошо виден набор максимумов, по своему угловому положению соответствующих набору отражений от плоскостей (111), (220), (311) кубической решетки с параметром $a_0 = (0.3567 \pm 0.0001)$ нм, что характеризует алмаз [19]. Отношение интенсивностей линий (111), (220), (311) составляет 100 : 20 : 4. У эталонного алмазного порошка соотношение интенсивностей вышеуказанных рефлексов 100 : 25 : 16. Следовательно, кристаллиты в данной алмазной пленке преимущественно ориентированы вдоль оси [111].

В табл. 2 представлены значения размеров области когерентного рассеяния исследуемых образцов. Сопоставление представленных ранее данных, полученных методом КРС, с данными рентгеновской дифрактометрии показывает, что с ростом алмазной фазы в пленке увеличивается размер области когерентного рассеяния. При этом средний размер области когерентного рассеяния в пленке с наибольшим содержанием алмазной фазы, определенный по трем максимумам, оказался равен 85 нм, что почти в 10 раз меньше среднего размера кристаллита (1 мкм), измеренного методом электронной микроскопии. Совпадение размеров области когерентного рассеяния для максимумов (111), (220), (311) указывает на то, что уширение дифракционных максимумов не связано с внутренними напряжениями в кристаллитах. Согласно данным, приведенным в работе [20] для алмазных пленок с кристаллитами, ориентированными преимущественно вдоль направления [111], уширение алмазных максимумов можно объяснить присутствием в кристаллитах дефектов упаковки и границ двойникования.

Сечение рассеяния света на sp^2 -связанном углероде примерно в 50 раз больше, чем на sp^3 -связанном углероде [13]. Поэтому слабая линия в районе 1580 см⁻¹ на фоне алмазного пика 1333 см⁻¹ (рис. 4, спектр *c*)

свидетельствует лишь о незначительном содержании графитовой фазы в пленке. В то же время исследование дифракции рентгеновских лучей в алмазной пленке не выявило следов графита (ни микрокристаллического, ни нанокристаллического). Это означает, что в пленке присутствует только аморфная графитовая фаза. Образование аморфной фазы графита может происходить из-за отсутствия в реакторе атомарного водорода при охлаждении подложки до комнатной температуры после завершения процесса ТГФО. Как было показано в [21], такая графитизация поверхности алмазной пленки может иметь место на глубину до 50 нм [21]. Аморфный графит находится также на границах алмазных кристаллитов, поскольку образование sp^2 -связанного углерода на границах кристаллитов оказывается энергетически более выгодным, чем структурно разупорядоченного sp^3 -связанного углерода [22]. Именно аморфный углерод, находящийся на границах кристаллитов, определяет поперечную электропроводность алмазной пленки [22].

4. Заключение

Найдены технологические параметры процесса ТГФО, обеспечивающие получение алмазных пленок с наибольшим содержанием в них алмазной фазы при скорости роста ~ 1 мкм/ч. Выращенная алмазная пленка состоит из ориентированных вдоль направления [111] алмазных кристаллитов со средним размером ~ 1 мкм, sp^2 -связанный углерод присутствует в ней только в виде аморфной фазы.

Работа выполнена при поддержке Российской программы „Фуллерены и атомные кластеры“ (проект „Пленка 2“ № 98059).

Список литературы

- [1] J.C. Angus, C.C. Hayman. Science, **241**, 913 (1988).
- [2] S. Shikata. MRS Bulletin, **23** (9), 61 (1998).
- [3] V. Malcher, A. Kromka, J. Janik, V. Dubravcova, P. Vogrincic. Acta Physica Slovaca, **50**, 673 (2000).
- [4] A. Sawabe, T. Inuzuka. Appl. Phys. Lett., **46**, 146 (1985).
- [5] X.C. He, H.S. Shen, Z.M. Zhang, X.J. Hu, Y.Z. Wan, T. Shen. Diamond Relat. Mater., **9**, 1626 (2000).
- [6] A.M. Stoneham, I.J. Ford, P.R. Chalker. MRS Bulletin, **23** (9), 28 (1998).
- [7] C. Arnault, L. Demuynck, C. Speisser, F.L. Normand. Eur. Phys. J. B, **11**, 327 (1999).
- [8] N.S. Xu, J. Chen, S.Z. Deng, K.H. Wu, E.G. Wang. J. Phys. D: Appl. Phys., **33**, 1572 (2000).
- [9] Y. Chakk, R. Brener, A. Hoffman. Appl. Phys. Lett., **66**, 2819 (1995).
- [10] H. Makita, K. Nishimura, N. Jiang, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki. Thin Sol. Films, **281**, 279 (1996).
- [11] P. Ascarelli, S. Fontana. Appl. Surf. Sci., **64** (4), 307 (1993).
- [12] B.R. Stoner, G.-H.M. Ma, S.D. Wolter, J.T. Glass. Phys. Rev. B, **45**, 11 067 (1992).

- [13] D.-W. Kweon, J.-Y. Lee, D. Kim. *J. Appl. Phys.*, **69**, 8329 (1991).
- [14] K.E. Spear, M. Frenklach. *Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology*, ed. by K.E. Spear, J.P. Dismukes (N. Y., John Wiley and Sons, Inc., 1994) p. 243.
- [15] A.K. Skider, A.P. Jacob, T. Sharda, D.S. Misra, M. Pandey, D. Kabiraj, D.K. Avasthi. *Thin Sol. Films*, **32**, 98 (1998).
- [16] S. Logothetidis. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 158 (1996).
- [17] R.G. Buckley, T.D. Moustakas, L. Ye, J. Varon. *J. Appl. Phys.*, **66**, 3595 (1989).
- [18] L. Bergman, R.J. Nemanich. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6709 (1995).
- [19] Powder Diffraction File 6-675 (USA, International Center for Diffraction Data, 1991) [Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA].
- [20] H. Windischmann, K.J. Gray, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 837 (1995).
- [21] V.I. Konov, A.A. Smolin, V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, E.D. Obraztsova, E.N. Loubnin, S.M. Metev, G. Sepold. *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 1073 (1995).
- [22] P. Keblinski, D. Wolf, F. Cleri, S.R. Phillpot, H. Gleiter. *MRS Bulletin*, **23** (9), 36 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Fabrication of diamond films on crystalline silicon by hot filament chemical vapor deposition method

*M.V. Baidakova, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, S.A. Grudinkin, V.G. Melehin, A.Ya. Vul', A. Krüger**

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Toyohashi University of Technology,
4418580 Toyohashi, Japan

Abstract Results are presented on investigation of the effect of hot filament chemical vapor deposition conditions on the phase composition of diamond films grown on a silicon substrate. A growth regime that provides maximum diamond phase content in diamond films at growth rate of about 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ has been established.