

硼源浓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, 武汉 430074;

2. 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 目的 研究纳米金刚石薄膜生长掺硼的内在机理, 实现对该过程的精确控制。方法 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, 进行纳米金刚石薄膜的生长过程掺硼实验, 研究硼源浓度对掺硼纳米金刚石薄膜晶粒尺寸、表面粗糙度、表面电阻和表面硼原子浓度的影响。结果 随着硼源浓度的增加, 纳米金刚石薄膜的表面粗糙度和晶粒尺寸增大, 表面电阻则先下降, 而后趋于平衡。结论 纳米金刚石薄膜掺硼后, 表面电导性能可获得改善, 表面粗糙度和晶粒尺寸则会增大。在 700 °C 条件下掺硼 15 min, 最佳的硼源浓度(以硼烷占总气体流量的百分比计)为 0.02%。

关键词: 纳米金刚石薄膜; 掺硼; 硼源浓度; 化学气相沉积

中图分类号: TG174.444; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)03-0006-04

Influence of Borane Concentration on the 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 Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to study the intrinsic mechanism of doping borane during the growth of nano-crystalline diamond films to achieve precise control of the process. **Methods** Nano-crystalline diamond (NCD) films were boron doped by the micro-wave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPCVD) method using hydrogen diluted di-borane as boron source. The influences of borane concentration on grain size, surface roughness, surface resistance and boron atom concentration of boron-doped NCD films were investigated. **Results** The surface roughness and grain size of nanocrystalline diamond films increased with increasing concentrations of boron source. The surface resistance first showed a downward trend with increasing boron concentrations, and then gradually reached equilibrium. **Conclusion** The results showed that doping of boron could improve the surface conductivity performance of nano-crystalline diamond films and increase its surface roughness and grain size. By comprehensive comparison, the optimal borane concentration was 0.02% under the doping condition of 700 °C and 15 min.

KEY WORDS: nano-crystalline diamond film; doping boron; boron concentration; chemical vapor deposition

收稿日期: 2014-02-16; 修订日期: 2014-03-27

Received: 2014-02-16; Revised: 2014-03-27

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)

Fund: National Natural Science Foundation of China(11175137); Science and Technology Research Projects of Hubei Provincial Department of Education (Q20121501); Scientific Research Fund of Wuhan Institute of Technology(11111051)

作者简介: 熊礼威(1983—), 男, 湖北仙桃人, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子体技术及新型功能材料制备。

Biography: XIONG Li-wei(1983—), Male, from Xiantao, Hubei, Ph. D., Lecturer, Research focus: low temperature plasma technology and preparation of new type of function material.

纳米金刚石(NCD)薄膜兼具金刚石和纳米材料的双重特性,随着制备技术的不断发展,化学气相沉积(CVD)法使得其在性能方面提升较大,在许多领域正逐步取代普通微米晶金刚石薄膜^[1-4]。

目前,经过掺杂的 NCD 薄膜已在包括电化学电极在内的众多领域中实现了应用^[5-9]。在掺杂 NCD 薄膜的基础上制作出的电子器件具有响应速度快、场发射特性优异、耐高温和抗辐射性能出色等优点,在高功率二极管和高频场效应晶体管等领域的应用前景极好^[10-12]。然而,金刚石的能级结构导致其掺杂的困难较大,并且人们对 NCD 薄膜掺杂过程中的微观机理也缺乏系统研究,因此 NCD 薄膜在半导体器件领域的研究进展十分缓慢。迄今为止,能够对金刚石进行成功掺杂的方法主要有扩散法、离子注入法和生长过程掺杂法等^[13-15]。相对于其他方法而言,生长掺杂法的掺杂效果具有深层次、高精度的优点,在 CVD 金刚石薄膜掺杂方面的优势比较明显,特别是在需要具有浓度梯度的多层掺杂应用中无可替代。

文中采用生长过程掺杂法对 NCD 金刚石薄膜进行掺硼,主要研究硼源浓度对 NCD 薄膜晶粒尺寸、表面粗糙度、表面电阻和表面硼原子浓度等方面的影响,并从理论上分析其影响机制。

1 实验

进行纳米金刚石薄膜生长掺硼实验的装置为自制的 5 kW 不锈钢水冷腔体型微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)设备。因为是无极放电的等离子体激发方式,所以在掺硼过程中不会引入其他杂质^[16]。实验中采用厚度 400 μm、直径 2 cm 的镜面抛光单晶硅片为基片,经过预处理后,先利用 MPCVD 法在基片上沉积约 3 μm 厚的纳米金刚石本征层,再通入乙硼烷进行掺杂,掺硼薄膜的结构如图 1 所示。为了提高 NCD 本征层的形核率,分三步进行预处理:先将单晶硅片置于磨砂革抛光盘上研磨 10 min,研磨材料为粒

度 10 nm 以下的纳米金刚石粉;再使用丙酮溶液超声清洗 3 次,每次超声清洗时间为 5 min;最后用冷风吹干。

制备 NCD 薄膜本征层的反应气体是甲烷、氢气和氧气,沉积工艺参数见表 1,所得样品编为 0[#]。

表 1 NCD 本征层沉积工艺参数
Tab.1 Deposition parameters of NCD intrinsic layer

沉积阶段	微波功率/kW	反应气压/kPa	V(CH ₄): V(H ₂):V(O ₂)	沉积时间/h	基片温度/℃
形核	2.2	4.5	5:94:1	0.5	680
生长	2.4	4.5	4:95:1	3	700

掺杂时以乙硼烷、甲烷和氢气为气源,用氢气稀释硼烷,将乙硼烷的体积分数控制在 0.1%。保证气体的总流量为 200 cm³/min,通过三路质量流量计调控混合气体中三种反应气体的比例,其中甲烷的流量占 4%,硼烷的流量分别占 0.005%、0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05% (为便于描述,后文称为硼源浓度)。依照硼源浓度由小到大,将所得样品依次编号为 1[#]—6[#]。其他工艺参数如下:掺杂温度为 700 ℃,掺杂时间为 15 min,微波功率为 2.2 kW,反应气压为 4.5 kPa。

实验中的基片温度通过 SDH1-IR-HS 型双色红外测温仪进行测量。对于沉积的薄膜,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)表征表面形貌,并通过 Imager 软件对 5 个不同区域的 AFM 检测数据进行分析,以获得表面粗糙度及平均晶粒尺寸;利用 SDY-4 型四探针测量表面电阻;采用 300R 型二次离子质谱仪(SIMS)检测表面区域的硼原子浓度。

2 结果与讨论

2.1 硼源浓度对掺硼 NCD 薄膜表面形貌的影响

检测表明,硼杂质的掺入会影响纳米金刚石薄膜的表面粗糙度和晶粒尺寸。图 2 与图 3 分别是 NCD 薄膜掺硼前和 700 ℃掺硼后表面的 SEM 图片和 AFM 图片。由图 2 可见,纳米金刚石薄膜掺硼后,晶粒尺寸和表面缺陷都有所变化,图 3 则更清晰地说明了纳米金刚石薄膜掺硼后,晶粒尺寸明显变大,晶粒的一

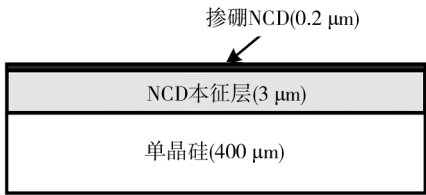


图 1 硅片上制备掺硼纳米金刚石薄膜的结构
Fig.1 Structure of boron-doped NCD film on silicon substrate

致性也大不如前。这主要取决于纳米金刚石薄膜的掺杂机理。掺硼纳米金刚石薄膜中的硼元素有两种掺入方式:一种是 B 原子进入金刚石的晶格,取代其中的 C 原子;另一种则是 B 原子进入到 NCD 薄膜中的晶界。两种方式引入的硼原子均以杂质的形式存在,而杂质的存在必然会使 NCD 的晶格结构产生扭曲、畸变等,进而导致 NCD 薄膜微观结构的变化。

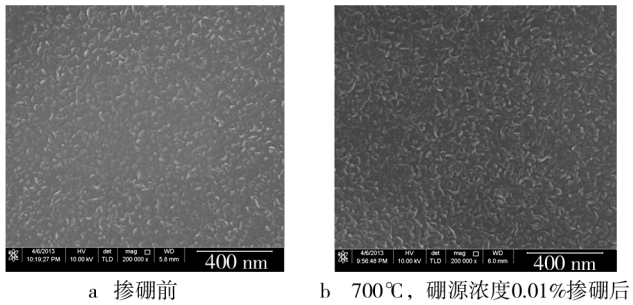


图 2 NCD 薄膜表面的 SEM 形貌
Fig.2 SEM morphology of NCD films

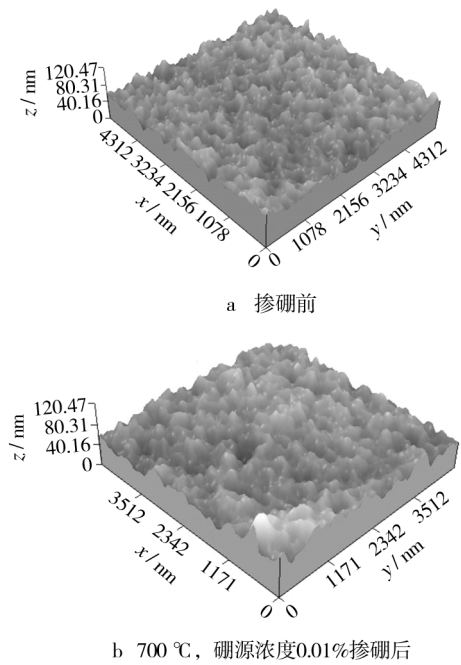


图 3 NCD 薄膜表面的 AFM 照片
Fig. 3 AFM images of NCD films

作为影响纳米金刚石薄膜掺杂结果的重要因素之一,反应气体中硼烷浓度的变化决定了等离子体中 B 原子浓度的变化,进而对纳米金刚石薄膜表面形貌造成影响。为了进一步了解硼源浓度对 NCD 薄膜表面粗糙度和粒径的影响规律,对 7 个样品的 AFM 检测数据进行了分析,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着硼源浓度的增加,纳米金刚石薄膜的表面粗糙度

和晶粒尺寸增大。

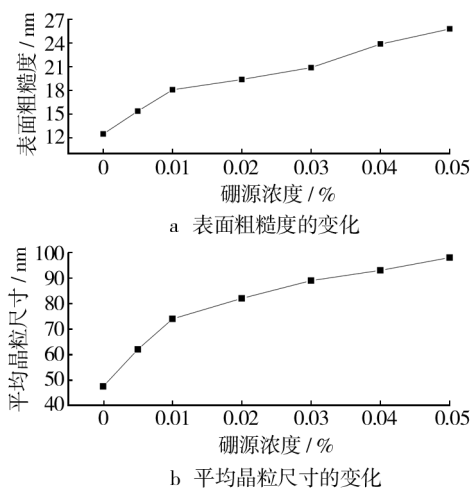


图 4 掺杂 NCD 薄膜的表面粗糙度和平均晶粒尺寸随硼源浓度的变化
Fig. 4 Changes in surface roughness and average grain size of NCD films doped under different borane concentration

B 原子的掺入会导致金刚石晶格失配,宏观上则表现为改变薄膜表面平整度和粒径大小,随着反应气体中硼烷浓度的增加,这种影响效果将更为显著。从图 4 中可以看到,当硼源浓度达到 0.05% 时,薄膜的平均粒径由掺杂前的 48 nm 增长到 98 nm,其表面粗糙度也由最初的 12.5 nm 变为 26 nm。这种变化趋势显然不利于高平整度掺硼纳米金刚石薄膜的制备,因此在纳米金刚石薄膜的掺杂过程中,硼源浓度不宜选择过大。

2.2 硼源浓度对掺硼 NCD 薄膜表面硼原子浓度和电阻的影响

图 5 是掺硼 NCD 薄膜表面区域的硼原子浓度随硼源浓度的变化曲线。可以看出,薄膜表面的硼原子浓度随着反应气体中硼烷浓度的增加而迅速增大。这可以解释为:反应气体中硼烷浓度的变化将导致等离子体中 B 原子浓度的变化,从而影响薄膜中 B 原子的掺入浓度。混合气体中的硼烷浓度越高,等离子体中被离解出的 B 原子就越多,纳米金刚石薄膜表面进入 B 原子的几率也就越大,从而使得膜层表面区域中掺入的 B 原子浓度越大。

图 6 是掺硼 NCD 薄膜的表面电导检测结果。曲线表明,纳米金刚石薄膜的表面电阻随着硼源浓度的增加而下降,即薄膜的表面电导增大,但当硼源浓度大于 0.02% 时,表面电导基本不再发生改变。这种变

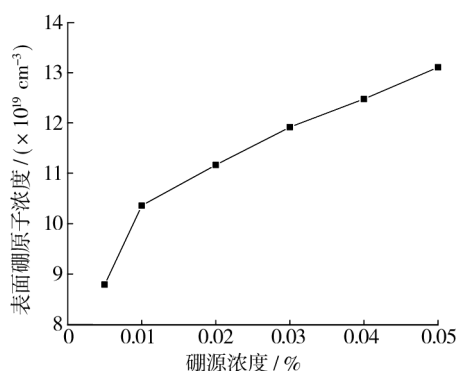


图 5 掺杂 NCD 薄膜的表面硼原子浓度随硼源浓度的变化
Fig. 5 Variation in surface boron concentration of NCD films doped under different borane concentration

化趋势的主要原因在于:硼杂质的掺入可以在一定程度上改善纳米金刚石薄膜的表面电导性能,但薄膜中 B 原子的掺入浓度受硼源浓度的影响,当硼源浓度达到一定值时,沉积到薄膜中的有效 B 原子浓度会达到饱和,薄膜的表面电阻率也将趋于一种平衡的状态。这也说明,过高的 B 原子浓度会导致 B 原子随机“堆积”到纳米金刚石薄膜中,使得有效掺杂的 B 原子浓度反而相对降低。

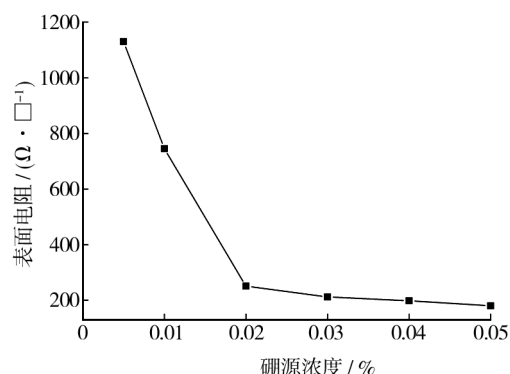


图 6 掺杂 NCD 薄膜的表面电阻随硼源浓度的变化
Fig. 6 Change in surface resistance of NCD films doped under different borane concentration

3 结论

- 1) 纳米金刚石薄膜掺硼后,表面粗糙度和晶粒尺寸均有所变化,随着硼源浓度的增加而增大。
- 2) 纳米金刚石薄膜掺硼后,表面区域的 B 原子浓度随着硼源浓度的增加而增大,而表面电导性能则随着硼源浓度的增加呈现出先提高、后逐渐趋于平衡的趋势。
- 3) 欲在纳米金刚石薄膜获得良好电性能的同

时,保证其平整度变化不大,需选择合适的硼源浓度。本实验条件下,比较合适的硼源浓度为 0.02%。

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 Nano-poly-crystalline 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,POTSEMI 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] 熊礼威,崔晓慧,龚国华,等. 纳米金刚石薄膜的应用及其研究进展[J]. 表面技术,2013,42(5):98—102.
XIONG Li-wei,CUI Xiao-hui,GONG Guo-hua,et al. Application of Nano-crystalline Diamond Thin Film and Its Development[J]. Surface Technology,2013,42(5):98—102.
- [8] OLIVER A,WILLIAMS,MILOŠ Nesládek. Growth and Properties of Nanocrystalline Diamond Films [J]. Phys Stat Sol (A),2006,203(13):3375—3386.
- [9] WILLIAMS O A,NESLADEK M,DAENEN M,et al. Growth, Electronic Properties and Applications of Nanodiamond[J]. Diamond & Related Materials,2008,17:1080—1088.
- [10] 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.
- [11] TANG C J,PEREIRA S M S,FERNANDES A J S,et al. Synthesis and Structural Characterization of Highly <100>-oriented {100}-faceted Nanocrystalline Diamond Films by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. Journal of Crystal Growth,2009,311:2258—2264.

- [5] HAN Y, HONG S H, XU K W. Structure and in Vitro Bioactivity of Titania-based Films by Micro-arc Oxidation [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 168: 249—258.
- [6] 刘亮, 郭峰, 李鹏飞, 等. 钛生物种植体表面微弧氧化膜制备的电解液研究[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 37—40.
- LIU Liang, GUO Feng, LI Peng-fei, et al. Study on Electrolyte for Micro-arc Oxidation of Bio-modification of Titanium [J]. Surface Technology, 2009, 38(3): 37—40.
- [7] 魏大庆, 周玉, 王亚明. 微弧氧化钛合金表面形成含钙磷生物梯度镀层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S1): 569—572.
- WEI Da-qing, ZHOU Yu, WANG Ya-ming. Microarc Oxidation of Titanium Alloy to Ca- and P-containing Gradient Biocoatings [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S1): 569—572.
- [8] 黄平, 徐可为, 憨勇. 钙、磷在钛表面微弧氧化层中的存在形式及进入机制[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1184—1188.
- HUANG Ping, XU Ke-wei, HAN Yong. Status and Entrance Mechanism of Calcium and Phosphate in Microarc Oxidation Layer on Titanium [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1184—1188.
- [9] YILDIRIM O S, AKSAKAL B, CELIK H, et al. An Investigation of the Effects of Hydroxyapatite Coatings on the Fixation Strength of Cortical Screws [J]. Med Eng Phys, 2005, 27: 221—228.
- [10] SONG H J, KIM J W, KOOK M S, et al. Fabrication of Hydroxyapatite and TiO_2 Nanorods on Microarc Oxidized Titanium Surface Using Hydrothermal Treatment [J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 7056—7061.
- [11] LIU F, WANG F P, SHIMIZU T, et al. Formation of Hydroxyapatite on Ti-6Al-4V Alloy by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 199(2/3): 220—224.
- [12] 张勇, 黄平, 徐可为, 等. 溶液钙浓度和水热合成条件对微弧氧化 TiO_2 /羟基磷灰石复合膜层形貌和组成的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(12): 1007—1010.
- ZHANG Yong, HUANG Ping, XU Ke-wei, et al. Influence of Ca Concentration in Electrolyte and Hydrothermal Conditions on the Morphology and Composition of the TiO_2 /Hydroxyapatite Composite Layer by Microarc Oxidation [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(12): 1007—1010.
- [13] 陈柳珠, 李卫. 水热处理对钛表面羟基磷灰石合成的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 542—546.
- CHEN Liu-zhu, LI Wei. Effect of Hydrothermal Synthesis Parameters on Hydroxyapatite Forming of Titanium Surface [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(3): 542—546.
- [14] 史兴岭, 王庆良, 葛世荣. 钛合金微弧氧化/水热处理复合陶瓷层的性能研究[J]. 表面技术, 2007, 36(6): 15—17.
- SHI Xing-ling, WANG Qing-liang, GE Shi-rong. Properties of Composite Ceramic Layer by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment on Titanium Alloy [J]. Surface Technology, 2007, 36(6): 15—17.
- [15] VANGOLU Y, ALSARAN A, YILDIRIM O S. Wear Properties of Micro Arc Oxidized and Hydrothermally Treated Ti6Al4V Alloy in Simulated Body Fluid [J]. Wear, 2011, 271: 2322—2327.
- [16] 吴刚强, 郎中敏. 沉淀法制备纳米羟基磷灰石结晶动力学研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(4): 50—54.
- WU Gang-qiang, LANG Zhong-min. Study on Crystallization Process Kinetics of Nano-hydroxyapatite by Precipitation Method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(4): 50—54.

(上接第 9 页)

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 熊礼威, 汪建华, 满卫东, 等. 基片温度对金刚石厚膜生长的影响[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.