

# 在硅微尖上生长金刚石膜的研究\*

元光 金亿鑫 金长春 宋航 张宝林  
宁永强 蒋红 周天明 李树伟

(中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

**摘要** 利用微波等离子体方法在硅微尖阵列上生长了金刚石膜，并利用 SEM 和 X 射线衍射对金刚石膜进行了研究。

PACC: 6855

## 1 引言

近年来真空微电子学有了很大的发展，真空微电子器件就是将微小的冷阴极、真空微结构、控制电极集成到一体的器件。这种器件将在超高速器件、平板显示、探测器等方面获得广泛的应用。随着半导体硅器件的发展，自然希望在硅材料上实现场发射，其中的关键是制备冷阴极。目前有许多种方法制备冷阴极<sup>[1~3]</sup>，生长金刚石膜的硅微尖阵列就是其中之一，它除具有金刚石的电子逸出功小、化学稳定性好、可发射大电流，可以在低真空下获得高的发射效率等优点外，还能与硅集成工艺相兼容，因此更有现实意义，近年来已成为一个研究热点<sup>[4]</sup>。

我们利用微波等离子体技术在硅微尖生长了金刚石膜，利用 SEM、X 射线衍射对金刚石膜进行了初步表征研究，并对结果进行了讨论。

## 2 样品的制备

硅微尖的制备是通过氧化、光刻、腐蚀等标准硅集成工艺获得的。硅片为 N 型(100)晶向，电阻率为  $5\sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。光刻窗口为  $\Phi 15 \mu\text{m}$ ，腐蚀液为非定向性腐蚀液：硝酸、氢氟酸混合液。没有利用氧化、氢氟酸腐蚀工艺进行尖锐化处理。具有环尖结构的微尖也是利用这种工艺得到的。

在生长金刚石膜之前，对硅微尖阵列样品利用  $50 \mu\text{m}$  的金刚砂进行超声磨砂处理 10 分钟，利用微波等离子体方法生长金刚石膜 3 小时，生长条件为功率 450 瓦，氢气、甲烷比为 100 : 1。利用 KYKY1000B 型 SEM 观察微尖和金刚石膜表面的形貌，利用 X 射线衍射研究

\* 吉林大学超硬材料国家重点实验室资助项目

元光 男，1967 年生，博士生，目前从事硅基场发射的研究

金亿鑫 男，1940 年生，研究员、博士生导师，从事薄膜材料生长特性及器件的研究

1995 年 11 月 7 日收到初稿，1996 年 3 月 11 日收到修改稿

沉积膜的取向.

### 3 结果与讨论

图 1 为微尖的侧面 SEM 象,可以看到两微尖的曲率半径、高度都很接近,均约为  $7\mu\text{m}$  左右;低倍 SEM 象表明阵列均匀清晰.由图还可以看到微尖并不是很尖锐,但因为要作磨砂处理,所以没有进行进一步的尖锐化处理.(图 1~3 见图版 I).图 2(a)为生长金刚石膜之后的侧视 SEM 象,与图 1 比较可以看到微尖有模糊的颗粒网络,其尖端的曲率半径明显大于生长前的状态;高度约为  $5\mu\text{m}$ ,比生长前低,这是磨砂处理的结果.图 2(b)为顶视 SEM 图象,由图可以看到均匀致密的金刚石颗粒完全覆盖了整个硅微尖,颗粒尺寸约为  $1\mu\text{m}$  左右,尖端顶部的阴影部分可能是由于磨砂处理导致尖端出现微坑造成(磨砂时间长,颗粒大).

图 3(a)为具有环尖形状、没有进行磨砂处理的微尖,在同样的生长条件下生长 8 小时的侧面 SEM 象,可以看到金刚石颗粒粗大,尺寸约为  $3\mu\text{m}$ ,分布疏散,在微尖周围分布密集,如箭头所指.可以清楚看到一些金刚石颗粒生长在环尖里或环尖的尖端,表明与光滑的硅面相比,金刚石更容易在具有一定曲率的区域成核生长,这一现象将在下面讨论.图 3(b)为高倍 SEM 象,从图 3(b)中可见金刚石颗粒的(111)晶向如箭头所指.生长在环尖里或环尖尖端的金刚石颗粒对制备场发射器件是极有利的,因为如果微尖完全被金刚石膜覆盖,将增大微尖的曲率半径,甚至成为面发射器,不易利用栅极进行控制和调节.

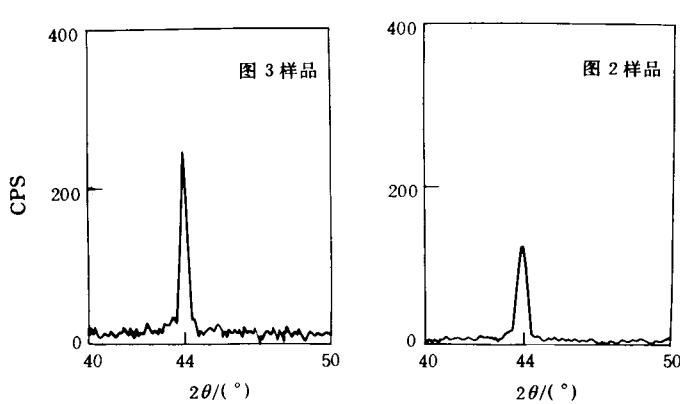


图 4 图 2、3 样品的 X 射线衍射曲线

图 4 是图 2、3 样品的 X 射线衍射曲线,该曲线已移去硅(100)峰.在  $30^\circ \sim 140^\circ$  角范围内只有在  $44^\circ$  左右的金刚石(111)峰,而没有其他晶向的衍射峰,表明在硅上生长的金刚石膜择优取向.图 3 样品的衍射峰高于图 2 样品,半高宽也小于图 2 样品,说明图 3 样品的金刚石颗粒较大,这与 SEM 结果一致.一般来说金刚石膜的取向主要由沉积条件决定,

但常常夹杂有其他晶向,在 X 衍射曲线中常有(400)、(220)等峰.需要指出的是图 4 曲线的计数率很小,而我们获得的金刚石膜只有(111)峰,表明了非常明显的沿(111)的择优取向.对场发射来说,金刚石的(111)晶向更有实际意义,因为(111)晶向的金刚石具有负电子亲和势(negative electron affinity, NEA),即更容易发射电子<sup>[5]</sup>.

对金刚石膜的沉积来说温度是很重要的一因素,在一定的温度范围内(如  $1000^\circ\text{C}$  以下),其成核生长速度与温度成正比,即适当高温可以促进金刚石的成核生长.但我们认为微尖的形貌也是影响金刚石成核生长的一个重要因素.从 ESM 象中不难发现磨砂处理的样品生长的金刚石膜均匀致密;而未磨砂的样品,金刚石颗粒集中在微尖上或其周围,甚至造

成金刚石颗粒直接生长在凹陷的环尖里如图3,表明在微尖处更易形成核长大,这可能来源两个因素;一是尖端的吸附效应比平面更有效。对于气-固沉积生长来说,吸附效应是很重要的<sup>[6]</sup>。因为生长过程中首先需要衬底吸附活性反应分子,然后才进行表面反应,形成沉积膜。对硅微尖或环尖来说,其侧面相当于由许多原子级的小台阶构成,缺陷、悬挂键等活性位置比光滑的硅面更多,能够更有效地吸附CH<sub>3</sub>等活性分子基团,通过表面反应形成生长核,这种效应从宏观上看,就是成核的自由能低。这也是磨砂处理能生长致密均匀的金刚石膜的重要原因。而且形成金刚石的反应是放热反应,硅的导热系数又不大,造成局部温度较高,进一步促进金刚石的生长,使得已成核的地方颗粒较大,而未成核的地方几乎没有金刚石。另一因素可能是由于金刚石与硅的晶格失配大(达34%),热导率也有很大差异,导致在光滑面上生长,产生较多位错和很大应力,成核的自由能较高。一些研究者也发现可以在微尖顶端均匀地形成一个金刚石颗粒<sup>[7]</sup>。

总之我们利用微波等离子体方法在硅微尖上生长了金刚石膜,表明磨砂处理可以生长均匀致密的金刚石膜,而且微尖的形貌影响金刚石膜的成核生长。金刚石膜的择优生长方向为(111)方向。

**致谢** 感谢吉林大学超硬材料国家重点实验室的金曾孙、孟强、顾长志同志在金刚石生长方面给与的帮助。感谢荆海、王唯彪同志在制备硅微尖过程中给与的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] C. A. Spindt, C. E. Hol'land, A. Rosengreen *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices, 1991, **38**:2355.
- [2] H. F. Gray and G. J. Campisi, Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 1987, **76**:25.
- [3] S. Kanemaru and J. Itoh, IEEE Trans. Electron Devices, 1991, **38**:2334.
- [4] E. I. Givargizov, J. Vac. Technol., 1995, **B13**:2.
- [5] F. J. Himpel, J. A. Vechten and D. A. Eastman, Phys. Rev., 1979, **B20**:624.
- [6] R. A. 劳迪斯,单晶生长,科学出版社,1979,94。
- [7] E. I. Givargizov, V. V. Kuznetsov and P. S. Plekhanov, Mat. Lett., 1993, **18**:61.

## Study of Diamond Film on Silicon Tip Array

Yuan Guang, Jin Yixin, Jin Changchun, Song Hang, Zhang Baolin,  
Ning Yongqiang, Jiang Hong, Zhou Tianming and Li Shuwei

(Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021)

Received 7 November 1995, revised manuscript received 11 March 1996

**Abstract** The diamond film on the silicon tips array was deposited by MW-PCVD technique. The samples obtained were investigated by SEM and X-ray diffraction technique. It is shown that the diamond film is (111) oriented. The results are discussed.



图 1 生长金刚石膜前的 SEM 图像



图 2(a) 磨砂后生长金刚石膜的侧面 SEM 图像



图 2(b) 磨砂后生长金刚石膜的顶视 SEM 图像

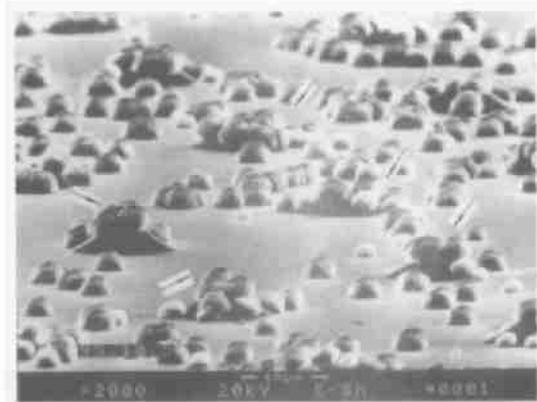


图 3(a) 未磨砂的生长金刚石膜的  
低倍侧面 SEM 图像

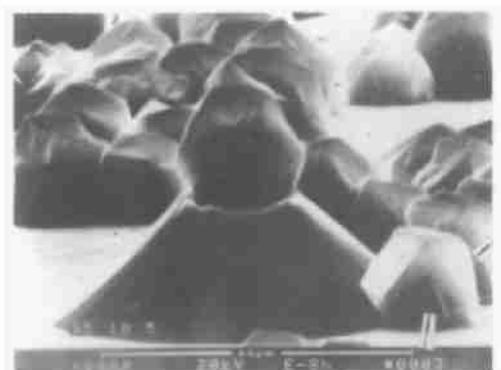


图 3(b) 未磨砂的生长金刚石膜的  
高倍侧面 SEM 图像