

文章编号:16742869(2011)10006805

应用于半导体器件的掺杂纳米金刚石膜

苏 含¹, 汪建华^{1,2}, 熊礼威¹, 刘鹏飞¹, 江 川¹

(1. 武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430074;
2. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘 要: 金刚石膜有着高的热导率、宽禁带、高的介质击穿场强、高的载流子迁移率等优点, 是非常理想的半导体材料. 本文介绍了掺杂纳米金刚石薄膜作为半导体器件工作层的优点, 综述了金刚石 p 型掺杂和 n 型掺杂的研究现状, 并对影响纳米金刚石薄膜生长的因素进行了探讨. 指出了金刚石膜在半导体器件的应用趋势, 并对其应用前景进行展望.

关键词: 纳米金刚石膜; 半导体器件; 掺杂

中图分类号: TQ177.5

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.10.016

0 引 言

金刚石有着宽的禁带宽度和高的热导率, 有着最高的介质击穿场强和载流子迁移率, 这些优异的特性使得金刚石在半导体器件领域具有极大的应用前景^[1-4]. 目前国内外对金刚石的研究一直局限于金刚石电极领域, 对金刚石膜的半导体性能应用研究较少, 一方面是因为单晶金刚石膜的制备技术不够成熟, 难以制备出高质量、大面积的异质外延金刚石膜, 另一方面是由于多晶金刚石厚膜表面金刚石晶粒与晶界的性能存在差异, 很大程度上影响了金刚石半导体器件的性能. 由于纳米金刚石薄膜在各个区域的高度一致性, 且不存在微米级金刚石中常见的较大缺陷和应力的问题, 从而更易消除普通多晶金刚石膜中较大的晶界的影响. 因此, 纳米金刚石薄膜在许多方面, 如高功率、高频、高热导率电子元器件等领域, 具备更优异的性能和更好的应用前景, 随着人们对高功率半导体、高频半导体器件等要求越来越高, 对纳米金刚石薄膜进行掺杂研究也成为金刚石薄膜材料研究领域的一个新的热点方向.

1 金刚石掺杂类型的研究

采用微波等离子体化学气相沉积 (Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD) 法合成的金刚石薄膜纯度很高, 在常温下有很高的电

阻率, 为了实现金刚石的半导体应用, 必须对其进行掺杂形成杂质半导体, 即合成 p 型和 n 型导电材料, 实现 p-n 结. 主要方法是向金刚石薄膜中掺入可能的受主元素使之产生空穴导电实现金刚石 p 型导电, 向金刚石薄膜中掺入可能的施主杂质使之产生电子导电实现金刚石 n 型导电, 目前国内外在金刚石的 p 型掺杂和 n 型掺杂方面都进行了大量的研究.

1.1 金刚石薄膜的 p 型掺杂

在金刚石薄膜的 p 型掺杂中, 硼原子是研究的最多的掺杂原子, 在金刚石薄膜的生长过程中在反应室里加入硼源 (通常是 B_2O_3 , B_2H_6 等) 就可以实现金刚石薄膜的硼掺杂. 掺硼金刚石薄膜的研究也已经非常成熟, 采用同质外延生长法得到的掺硼金刚石薄膜的研究中, Yamanaka 等^[5] 测量其霍尔迁移率达到 $1\ 840\text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$. J. Isberg 等^[6] 测量单晶金刚石 p-i 结的低场漂移迁移率, 分别得到了室温电子迁移率 $4\ 500\text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 空穴迁移率 $3\ 800\text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$.

1.2 金刚石薄膜的 n 型掺杂

金刚石薄膜的 n 型掺杂是世界各国研究开发的最热门的课题之一, 也是被公认的尚未解决的难题. 各种理论和实践研究都没能很好的证明哪种施主原子能够产生足够浅的能级, 在室温下能产生电子使之导电. 现将可能使金刚石薄膜产生 n 型导电的几种掺杂剂总结如下.

收稿日期: 20110707

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11175137).

作者简介: 苏 含 (1987), 女, 湖北仙桃人, 硕士研究生, 研究方向: 纳米金刚石薄膜的制备及应用研究.

指导老师: 汪建华, 男, 教授, 博士研究生导师, 从事金刚石薄膜的制备及其应用研究.

1.2.1 掺杂 I 族元素(Li, Na) Kajihara 等^[7]认为 I 族元素特别是 Li、Na 位于金刚石的间隙位置、非键合位置时,会在导带底 0.1 eV 和 0.3 eV 处形成浅施主能级,但是金刚石材料的坚硬致密制约了填隙式掺杂. 目前还没有文献能证明在 CVD 生长过程中掺入锂(Li)元素能在金刚石中形成合适的激活能级. 但是,试验表明^[8] Li 在电场力的扩散作用下可以进入金刚石晶体并可以离化成正 Li⁺,然而通过这种方法得到的含锂金刚石样品在 600 °C 的高温下也不能表现出任何可测量的导电性,因此, Li 的 n 型金刚石掺杂还需要进一步的研究与探讨.

1.2.2 掺杂 V 族元素(N, P) 氮(N)在金刚石中是深能级施主元素,其激活为 1.7 eV^[9] 含氮金刚石作为冷阴极材料最引起注意的就是它的化学稳定性和低的电子场发射特性^[10]. 在生长金刚石薄膜的气氛里添加氮而合成的纳米金刚石及微晶金刚石都能显著地改变电子场发射性能^[11]. 磷(P)掺杂金刚石可以得到较高电阻率的薄膜, Prins 等^[12]在天然金刚石中掺入 P⁺,测得热力学下的激活能为 0.43 eV. Park 等^[13]认为含氮气氛生长的金刚石在晶界上出现了 sp₂ 结构,改善了电子场发射性. T. D. Corrigan 等^[14]在生长金刚石薄膜的碳源气氛(CH₄ + Ar)中加入 N₂,得到掺氮浓度为 8 × 1 020 cm⁻³、晶粒尺寸为 5~15 nm 的纳米金刚石薄膜,其电子场发射特性有显著的改善. Okano 等^[15]采用 HFCVD 法以 P₂O₅(溶于甲醇和丙酮溶液)为掺杂剂,以甲烷和氢气为碳源合成金刚石薄膜,其电子迁移率为 50 cm² · (V · s)⁻¹、载流子浓度为 10¹⁵ cm⁻³. Saito 等^[16]采用 MPCVD 法在碳源气氛中制得金刚石薄膜,霍尔效应证明了 P 掺杂的(111)面金刚石薄膜为 n 型导电,在温度为 500 K 时,其电阻率为 240 Ωcm、载流子浓度 6.77 × 10¹⁶ cm⁻³、霍尔迁移率 38.5 cm² · (V · s)⁻¹.

1.2.3 掺杂 VI 族元素(O, S) 氧和硫是典型的 VI 族施主杂质元素. 理论上氧可以作为桥位式杂质掺入金刚石晶格, Prins 采用 PACVD 法,实现了金刚石的一价氧离子的 n 型掺杂,掺杂后样品的激活能为 0.32 eV^[17]. Nishitani-Gamo 等^[18]用硫化氢(H₂S)作为掺杂剂制备得到了金刚石薄膜,并指出添加少量的 H₂S 可以减少非金刚石的形成并有助于硅进入金刚石晶体,当温度在 250~550 K 范围内时,采用同质外延生长的掺硫金刚石薄膜有负的霍尔系数,室温下的电子迁移率为 597 cm² · (V · s)⁻¹、载流子浓度为 1.4 × 10¹³ cm⁻³. Nakazawa 等^[19]的研究表明,硫掺杂的金刚石薄膜

其导电类型大多为 n 型,载流子浓度随温度的变化较大,偶尔也会呈现 p 型导电. 当温度高于 600 K 时激活能为 0.5~0.75 eV,其霍尔迁移率在 700 K 时为 22 cm² · (V · s)⁻¹ 达到最大,温度低于 500 K 时,霍尔迁移率急剧下降,室温时只有 0.15 cm² · (V · s)⁻¹. 可知,目前对硫掺杂金刚石薄膜的研究主要存在的问题是薄膜质量不高,很难确定薄膜的导电类型.

2 掺杂纳米金刚石膜的研究

纳米金刚石薄膜的制备始于 20 世纪 90 年代中期,普遍认为是美国阿贡实验室的 Gruen 博士等提出的^[20]. 与微米金刚石膜的制备方法一样,纳米金刚石膜的制备方法也很多,其中最主要的是 MPCVD 法和热丝 CVD 法及物理气相沉积法. 与微米金刚石膜的制备不同的是纳米金刚石在制备的过程中要有较高的形核密度和二次形核率,这样可以抑制金刚石核的生长,能得到晶粒尺寸较小的纳米级金刚石膜. 纳米金刚石膜掺杂的方法主要有三种,即扩散法、离子注入法、生长过程中掺杂法,生长过程中掺杂是纳米金刚石膜掺杂中研究的最多的一种方法^[21]. 鉴于影响纳米金刚石薄膜生长的因素,影响纳米金刚石薄膜掺杂的因素主要有:微波功率、反应气压、基片温度、掺杂种类及掺杂浓度. 由于微波功率和反应气压对掺杂的影响主要表现在对基片温度的影响,因此在研究中我们选择对基片温度、掺杂浓度等进行探讨.

2.1 基片温度对纳米金刚石薄膜生长的影响

基片温度对纳米金刚石薄膜的生长有着非常重要的影响. 在微米金刚石薄膜的生长过程中,较高的基片温度有利于金刚石薄膜的生长,较低的基片温度容易在沉积过程中出现二次形核,易得到较细的金刚石颗粒. 所以在纳米金刚石的生长过程中,一般都会将温度控制在一定的范围内,在提高纳米金刚石的二次形核率时也增加其沉积速率,以便获得高质量的纳米金刚石膜.

Potocky 等^[22]采用 MPCVD 法,在基片温度为 410 °C 的低温下以 CH₄/H₂ 为气源沉积得到了纳米金刚石膜. Askari 等^[23]采用 MPCVD 法以 CH₄/H₂ 为气源在 Ti 板上用两步法在中等温度(形核温度 600~650 °C;生长温度 550~600 °C)条件下制备出了晶粒尺寸小于 30 nm 的纳米金刚石薄膜. Tang 等^[24]采用 MPCVD 法,以 CH₄/H₂/N₂ 为气源,在基片温度为 750 °C 时沉积得到了纳米金刚石膜. Hao 等^[25]采用 HFCVD 法以 CH₄/H₂ 为气源,在低气压(0.66 kPa),高甲烷浓度(12%)和低基片温度

(650 °C)下制备出了表面粗糙度为 12~13 nm 的高透光性纳米金刚石膜。

2.2 气源浓度对纳米金刚石薄膜生长的影响

在纳米金刚石薄膜的制备过程中,随着反应体系中碳源浓度的增加,薄膜中非金刚石相的含量逐渐增多,晶粒尺寸逐渐减小。当碳源浓度高到一定程度时,沉积的产物会以细小颗粒状的金刚石聚集或以石墨为主。在制备纳米金刚石膜的过程中为了保证 CH_4/H_2 体系中有较高的碳源浓度却又不影响薄膜的质量,研究人员进行了大量的工作,通常是在反应体系中添加一定的稀释气体。

Braga 等^[26]采用 HFCVD 法在 CH_4/H_2 体系中加入氩气作为气源制备出纳米金刚石膜,同时通过实验分析得到:混合气体中增加氩气的浓度,将有利于纳米金刚石薄膜的沉积。Tang 等^[24]采用 MPCVD 法,在 CH_4/H_2 体系中加入 N_2 和 O_2 ,成功制备出纳米金刚石膜,生长速率达到 2.5~3.5 $\mu\text{m}/\text{h}$,并通过实验证明得到:增加 O_2 浓度的同时降低 N_2 的浓度,可以明显提高纳米金刚石膜的沉积质量,但纳米金刚石的晶粒尺寸的增加量却不明显。除了在 CH_4/H_2 体系中添加其它气体进行研究外,研究人员在无氢或者无甲烷气氛下也进行了纳米金刚石薄膜的沉积研究。如 Sathyaharish 等^[27]采用 MPCVD 法以 $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$ 为气源,在 n-Si(100)上沉积出纳米金刚石膜。Stacey 等^[28]在氢气和甲醇环境下制备了纳米金刚石薄膜。

3 金刚石膜在半导体器件的应用

在金刚石薄膜半导体的应用方面,很多国家的科研工作者都对其进行了大量的研究工作。目前国外已研制出单晶金刚石薄膜场效应晶体管 and 逻辑电路,这些器件可以在温度为 600 °C 的高温下工作,是有着极大的应用前景的高温半导体器件。Ulm 大学与日本的 NTT 实验室共同合作进行了场效应晶体管(FET)的研制与开发,研制的 FET 器件可以在工作频率 1 GHz 时达到峰值功率 2.1 W/mm^[29]。由 Element Six, Dynex 半导体公司以及剑桥大学工程系组成的 CAPE 团队已经将金刚石基高功率器件试用于卫星通讯、信号中转站和高分辨率相阵雷达等领域^[30]。Hajj 等^[31]在高温高压法合成的(100)取向单晶金刚石基底上获得了 δ 通道,并在此基础上制作了金属-绝缘体-半导体 FET(MISFET),该器件的 f_T 和 f_{max} 分别达到 1 GHz 和 3 GHz。图 1 给出了在单晶金刚石上制作的 δ 通道型 MISFET 的载流子迁移率特性。

Calvani 等^[32]在多晶金刚石基底上进行了表

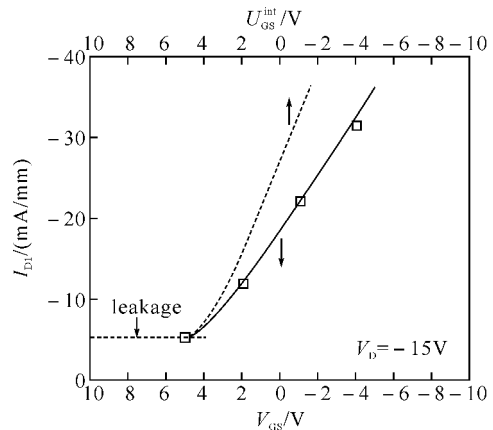


图 1 在单晶金刚石上制作的 δ 通道型 MISFET 的载流子迁移率特性

Fig. 1 Transfer characteristics of a single MISFET device structure

面通道型 FET 的研究工作,图 2 和图 3 为他们所设计的金属-半导体 FET(MESFET)器件的射频特性,实验结果表明,该器件的 f_T 值可达 10 GHz, f_{max} 可达 35 GHz。

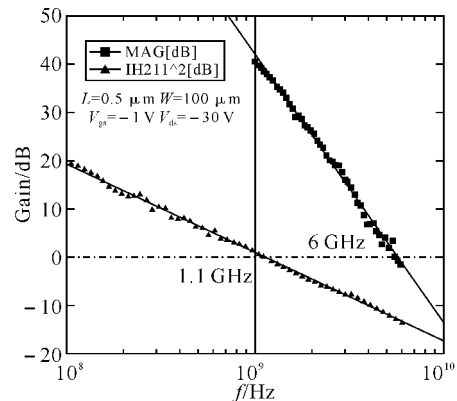


图 2 在低质量的多晶金刚石膜上制作的 MESFET 的射频特性

Fig. 2 RF performance of MESFETs on low quality polycrystalline diamond film realized with standard process

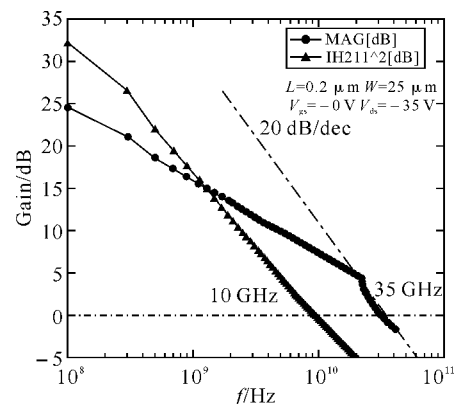


图 3 在高质量的多晶金刚石膜上制作的 MESFET 的射频特性

Fig. 3 RF performance of MESFETs fabricated with standard process on high quality polycrystalline diamond film

4 结 语

金刚石作为最理想的半导体材料有着很好的应用前景. 目前金刚石单晶以及高质量多晶金刚石膜的制备技术不断成熟,但由于其制备成本较高,金刚石基半导体器件工业化发展也受到了极大地限制. 随着金刚石 n 型掺杂技术的发展,如果能找到一种理想的金刚石 n 型掺杂的方法,以 CVD 纳米金刚石膜作为器件工作层,这将在很大程度上推动金刚石半导体器件的发展,也是金刚石基半导体器件的产业化成为可能.

参考文献:

- [1] Vescan A, Daumiller I, Gluche P. Very high temperature operation of diamond schottkydiode[J]. IEEE Electr Device Lett,1997,18:556-561.
- [2] 满卫东,汪建华,马志斌,等. 微波等离子体化学气相沉积——一种制备金刚石膜的理想方法[J]. 真空与低温,2003,9(1):52-58.
- [3] Geis M W. Device quality diamond substrates [J]. Diam Relat Mater,1992(1):684-687.
- [4] Borst T H, Weis O. Boron-doped homoepitaxial diamond layers: fabrication, characterization, and electronic applications [J]. Phys Stat solid A: Appl Res,1996,154:423-444.
- [5] Yamanaka S, Takegushi D, Wanatabe H. Diamond field effect transistor-concepts and challenges [J]. Physica Status Solidi (a),1999,174:59-64.
- [6] J Isberg J Hammersberg, E Johansson, T Wikstrom, et al. Coe, and GA Scarsbrook[J]. Science,2002,297:1670.
- [7] Kajihara, Antonelli, Bernholc, et al. Nano-crystalline diamond films synthesized at low temperature and low pressure by hot filament chemical vapor deposition[J]. Phys Hey Lett,1991,66:2010.
- [8] 张明龙. Optical and electronic performances of CVD diamond film and its applications in radiation detectors[J]. 上海大学学报:英文版,2006,10:561-562.
- [9] Hamers R J, Butler J E, Lasseter T, et al. Molecular and biomolecular monolayers on diamond as an interface to biology[J]. Diam Relat Mater,2005(14):661-668.
- [10] Popovici G, Prelas M A. Prospective n-type impurities and methods of diamond doping [J]. Diamond and Related Materials,1995,4:1305-1310.
- [11] Vander Weide J, Nemanich R J. Argon and hydrogen plasma interaction on diamond (111) surfaces: Electronic states and structure [J]. Appl Phys Lett,1993,62(16):1878-1880.
- [12] Wu K, Wang E G, Chen J, et al. Nitrogen-incorporated distorted Nano-crystalline diamond films: structure and field emission properties [J]. J Vac Sci Technol B,1999,17:1059-1063.
- [13] Netto A, Frenklach M. Kinetic Monte Carlo simulations of CVD diamond growth-Interlay among growth, etching, and migration [J]. Diam Relat Mater,2005,14:1630-1646.
- [14] Park M, Sowers A T, Lizzul Rinne C, et al. Effect of nitrogen incurrtion on electron emission from chemical vapor deposition diamond [J]. Vac Sci Technolo B,1999,17:734-739.
- [15] Corrigan T D, Gruen D M, Krauss A R, et al. the Effect of Nitrogen Addition to Ar/CH₄ Plasmas on the Growth, Morpholoy and Field Emission of Ultrano-crystalline Diamond [J]. Diamond and Related Materials,2002,11:43-48.
- [16] Okano K, Kiyota H, Iwasaki T, et al. Synthesis of n-Type Semiconducting Diamond Film Using Diphosphorous Pentaoxide As the Doping Source [J]. Apply Physics A,1990,51:344-347.
- [17] Prins J F. Conduction mechanisms in boron Tmplanted diamond films [J]. Diamond and Related materials,1998,181:4-8.
- [18] Nishitani gamo M, Yasu E, Xiao C, et al. Sulfur-doped Homo-epitaxial(001) Diamond with n-Type Semi-conductive Properties [J]. Diamond and Related Materials,2000,9:941-947.
- [19] Nakazawa K, Tachiki M, Kawarada H, et al. Cathodo luminescence and Hall-effect measurements In sulfur-doped chemical-vapor-deposited diamond [J]. Appl Phys Lett,2003,82:2074-2077.
- [20] Gruen D M, Liu S Z, Krauss A R, et al. Buckyball microwave plas-mas: Fragmentation and diamond-film growth [J]. J Appl Phys,1994,75:1758-1763.
- [21] Kajihara S A, Antonelli A, Bernholc J. Impurity incorporation and doping of diamond [J]. Phys B: Condens Matt,1993,185:144-149.
- [22] Potocky S, Kromka A, Potmesil J, et al. Investigation of Nano-crystalline diamond films grown on silicon and glass at substrate temperature below 400 C [J]. Diam Relat Mater,2007,16:744-747.
- [23] 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]. Mater Lett,2007,61:2139-2142.
- [24] Tang C J, Pereira S M S, Fernandes A J S, et al. Synthesis and structural characterization of highly<

- 100 γ -oriented {100}-faceted Nano-crystalline diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 2258-2264.
- [25] Hao T L, Zhang H, Shi C R, et al. Nano-crystalline diamond films synthesized at low temperature and low pressure by hot filament chemical vapor deposition [J]. *Surf Coat Tech*, 2006, 201: 801-806.
- [26] Braga N A, Cairo C A A, Almeida E C, et al. From micro to Nano-crystalline transition in the diamond formation on porous Pure titanium [J]. *Diam Relat Mater*, 2008, 17: 1891-1896.
- [27] Jeedigunta S, Xu Z Q, Hirai M, et al. Effects of plasma treatments on the nitrogen incorporated Nano-crystalline diamond films [J]. *Diam Relat Mater*, 2008(17): 1994-1997.
- [28] Stacey A, Aharonovich I, Praver S, et al. Controlled synthesis of high quality Micro/Nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition [J]. *Diam Relat Mater*, 2009, 18: 51-55.
- [29] Saito T, Kameta M, Kusakabe K, et al. Morphology and Semiconducting Properties of Homoepitaxially Grown Phosphorus-doped (100) and (111) Diamond Films by Microwave Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition Using Triethylphosphine As a Dopant Source [J]. *Journal of crystal Growth*, 1998, 191: 723-733.
- [30] Doneddu D, Guy O J. X-ray photoelectron spectroscopy studied on the formation of chromium contacts to single-crystal CVD diamond [J]. *Surf Sci*, 2007, 602(6): 1135.
- [31] Hajji H E, Denisenko A, Kaiser A. Diamond MISFET based on boron delta-doped channel [J]. *Diamond Related Mater*, 2008, 17(7-10): 1259.
- [32] Caivani P. DC and RF performance of surface channel MESFTs on H-terminated Polycrystalline diamond [J]. *Diamond Related Mater*, 2009, 18(5-8): 786.

Semiconductor application of doped nano-crystalline diamond film

SU Han¹, WANG Jian-hua^{1,2}, XIONG Li-wei¹, LIU Peng-fei¹, JIANG Chuan¹

(1. Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Diamond film is an ideal semiconductor material due to its excellent properties, such as high thermal conductivity, wide band gap, high dielectric breakdown field and good carrier mobility. This paper describes the advantages of the doped diamond films as the working layer in semiconductor devices, and presents a comprehensive review of research status in diamond about p and n doping. The factors that influence the growth of Nano-crystalline diamond films are also discussed. The trends of the diamond film applications in semiconductor devices are investigated and the application potential is prospected.

Key words: nano-crystalline diamond film; semiconductors; doping

本文编辑: 龚晓宁