沉积气压对 MW—PCVD 制备金刚石薄膜的影响

俞世吉 邬钦崇
(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)
(收稿日期 1997—10—21)

INFLUENCES OF DEPOSITION PRESSURE ON MW—PCVD DIAMOND FILM

Yu Shiji Wu Qinchong
(**Iistitute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei 230031**)

Abstract: The diamond films were deposited in a quartz bell jar type microwave plasma chemical vapour deposition (MW—PCVD) research device. The influence of different deposition pressures on diamond film were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. From the results it was found that increasment of deposition pressure was benefical to improving the quality of diamond films.

Keywords: Microwave plasma chemical vapour deposition, Diamond film, Deposition pressure.

摘 要:利用石英钟罩式微波等离子体化学气相沉积(MW—PCVD)实验装置研究了不同沉积气压对金刚石薄膜沉积结果的影响。扫描电子显微镜(SEM)显微形貌观察及喇曼光谱(RAMAN)分析表明沉积气压的提高有利于改善 MW—PCVD 制备金刚石薄膜的质量。

关键词:微波等离子体化学气相沉积、金刚石薄膜、沉积气压。
分类号:TB79、TB43、TM924.75、O643.131。

现代工业的飞跃发展对材料性能的要求越来越苛刻。作为碳的同素异形体之一的金刚石,由于其独特的优越性能,它硬度高、耐磨性强、光学和电学性能优异、热膨胀系数小、热导率大,是综合性能极佳的侯选材料之一[1]。但是由于天然金刚石价格昂贵,高温高压合成的人造金刚石成形性差,加工难度大,因此,如何拓展其应用领域,充分发挥其优异性有,是科研和生产系统工作者一直来探索的难题。本世纪 70 年代末见报道的低压气相合成技术用于制备金刚石薄膜[2],使金刚石材料的应用前景突现光明。这些年来各种制备金刚石薄膜的技术相继发展起来。大体上有热丝法[3]、电子辅助增强法[4]、等离子炬法[5]、微波法[6]等。其中微波等离子体化学气相沉积由于微波激发等离子体具有无极放电、污染少、等离子体密度高、成本低、衬底外形适应性强等优点,受到国内外研究者的普遍关注。由于国内普遍使用的石英管式 MW—PCVD 实验装置存在不可避免的自身结构缺陷,对更深入地研究制备金刚石薄膜的规律和获得高质量金刚石薄膜以及进一步向产业化深入发展存在困难。因此,我所在国家 863 高科技计划的资助下,针对目前国际研究动态,研制了一种石英钟罩式 MW—PCVD 实验装置,并着重探索在该装置中制备高质量金刚石薄膜的规律。

1 实验过程

制备金刚石薄膜在石英钟罩式微波等离子体化学气相沉积装置中进行。实验装置如图 1 所

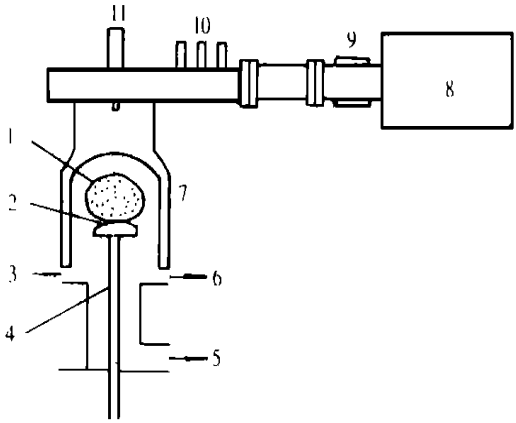

图 1　石英钟罩式 MW—PCVD 装置示意图
1—等离子体球;2—基片;3—反应气体;4—基片架;5—机械泵;6—真空泵;7—石英钟罩;8—微波发生器;9—环形器;10—三螺钉调配器;11—耦合天线

示。沉积衬底材料为硅片。在置入沉积腔体中前,衬底需要进行表面预处理。具体过程是将硅片先用去离子水清洗,而后用金刚石研磨膏机械研磨,使硅片表面出现因金刚石微粒划擦及嵌入表面的微细划痕。再次清洗后将硅片放入金刚石研磨膏水溶液中作超声处理 15～30 min,最后再以去离子水清洗表面及晾干。表面预处理有活化表面和籽晶植入的作用[7]。有利于提高金刚石薄膜沉积初期的形核密度。采用甲烷—氢沉积气体系统。其中气体比例为甲烷:氢=3.0:150 (cm^3/s)。微波有效输出功率为 600 W 左右。选择在三种沉积气压下进行沉积金刚石薄膜,分别为 3.0 kPa、5.0 kPa、6.5 kPa。沉积时衬底位于等离子体球下方,受到等离子体球的热辐射而实现自加热。用红外测温仪测得衬底温度为 700 ℃左右。沉积时间 12 h。对沉积获得的金刚石薄膜进行喇曼谱及扫描电子显微镜显微形貌分析。

2　结果与讨论

沉积得到的金刚石薄膜表面呈灰色,平整较均匀。图 2 所示为 3 种不同沉积气压下的金刚石薄膜的扫描电镜显微形貌。从图中可以观察到随沉积气压的增大,金刚石薄膜中晶粒形状逐渐由低沉积气压时的不规则转变为高沉积气压下规则的(100)晶形,晶粒生长方向性增强,也逐渐显示出明显的排列方向。这与在沉积过程中原子氢在不同沉积气压下的浓度变化有很大关系。在甲烷—氢沉积气体系统中,存在大量的不同含碳基团(如 CH_3、C_2H_2 等)和原子氢的共同作用才沉积得到金刚石薄膜。其中原子氢的浓度大约在 10^{-14}～10^{-16} cm^2 的数量级范围内,并且原子氢浓度随着沉积气压的提高而显著增大。见图 3 所示的两者之间关系[8]。由于原子氢浓

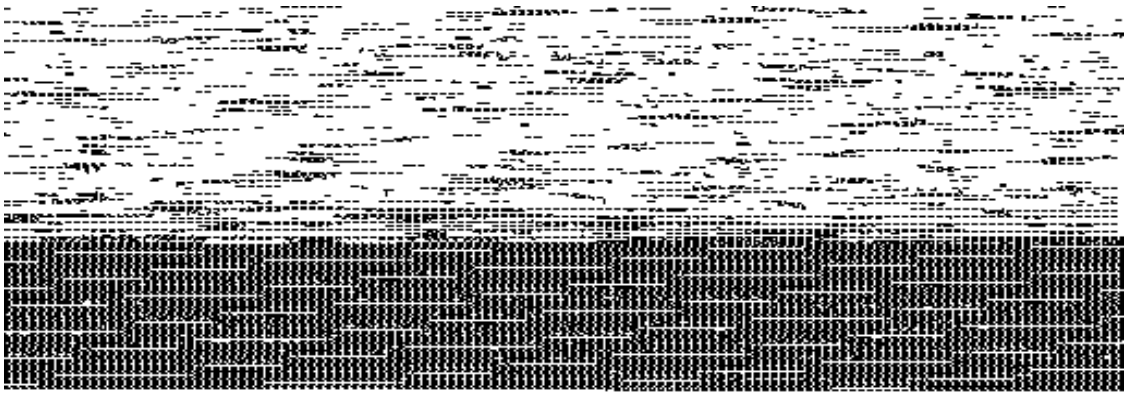

图 2　不同沉积气压下的金刚石薄膜的 SEM 形貌
(从左到右三个照片的沉积气压条件分别是 3 kPa、5 kPa、6.5 kPa)

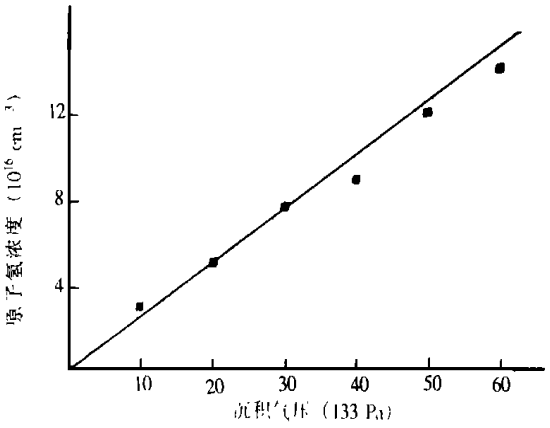

图 3 原子氢浓度与沉积气压的关系

度的变化使得沉积气压对金刚石薄膜沉积质量的影响较为明显。在沉积金刚石薄膜的过程中，原子氢对含碳基团存在刻蚀作用。但是更能够对形核方向性差的 sp^2 键起到强烈地选择性刻蚀效果。而原子氢浓度的提高显然要使这种作用得以加强，晶形不规则及生长方向性差的石墨及非晶碳晶粒被进一步得到抑制形核与生长。从而促进以方向性好的 sp^3 键结合的金刚石晶粒为主的金刚石薄膜得以沉积下来。从图 4 的沉积气压为 6.5 kPa 时金刚石薄膜的喇曼光谱测试结果发现在 1 332 cm^{-1} 处有明显的金刚石峰存在。这表明相对较高气压下沉积得到的金刚石薄膜中的形核及生长方向性差的非金刚石相(石墨相及非晶碳相等)的成分相对很少，薄膜沉积质量高。同时，也从另一方面反映了在沉积气压较高的情况下，由于原子氢浓度的大幅提高后将十分有利于 MW—PCVD 制备得到晶形规则、晶粒排列取向较一致、方向性强的金刚石薄膜。

因沉积气压改变而使得沉积金刚石薄膜过程中原子氢浓度发生变化与单纯改变气源系统的氢气含量比例所起的作用还有所区别。沉积气氛中原子氢浓度将会随氢气含量比例提高而相应得到提高。但与此同时也使得系统中甲烷含量比例的降低。这样导致沉积金刚石薄膜时由甲烷离解得到的含碳基团的浓度下降。主要受含碳基团的浓度控制的金刚石晶粒形核密度也随着降低，金刚石晶粒会出现形核及生长困难。最终沉积得到的金刚石薄膜臻密性差、空隙多，宏观表现为薄膜厚度极不均匀，金刚石薄膜的质量不高。相反，沉积气压的提高在改变了原子氢浓度的基础上并不降低含碳基团浓度，这样就同时充分发挥了原子氢和含碳基团在沉积金刚石薄膜过程中的作用。Yoon—Kee Kim 等[9]也从其它研究工作方面获得类似结果。他们认为取向性强的高质量金刚石薄膜的获得是高密度含碳基团和提高原子氢刻蚀作用这两方面良好匹配的结果。

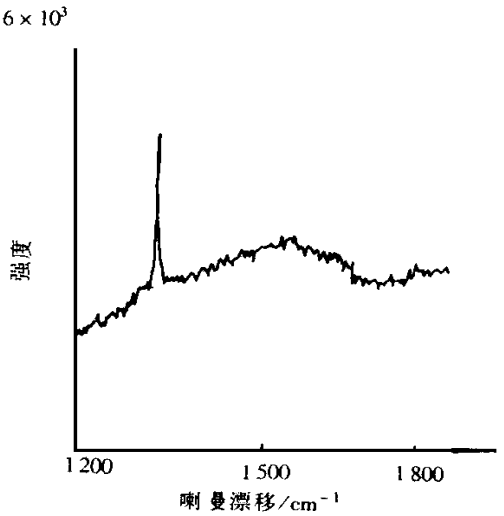

图 4 金刚石薄膜的喇曼光谱
(沉积气压为 6.5 kPa)

本课题为国家 863 高科技计划资助项目。

参 考 文 献

1 Field J. The properties of diamond. London: Academic Press, 1979

2 Spitsyn B V, Bouilov L L, Deryaguin B V. Vapour growth of diamond on diamond and other surface. J. Cryst. Growth, 1981, 52: 219

3 Kamo M, Sato Y, Matsumoto S et al. Vapour deposition of diamond particles from methane. Jpn. J. Appl. Phys., 1982,21:L183

4 Sawabe A, Inuzuka T. Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapour deposition and their characterization. Thin Solid Films, 1986,137:89

5 Kurihara K, Sasaki K, Kawarda M et al. High rate synthesis of diamond by dc plasma. J. Cryst. Growth, 1983,62:642

7 Maeda H, Ikari S, Okubo T et a1. Effect of surface pre treatment on diamond deposition in a microwave plasma. J. Mater. Sci., 1993,28:129

8 Barshilia H C, Vankar V D. Concentation of atomic hydrogen in the ground state in a CH_4—H_2 microwave plasma. J. Appl. Phys., 1996,80 (7):3694

9 Yoon—Kee Kim, Jai—Young Lee. Formation of highly oriented diamond film on (100)silicon. J. Appl. Phys., 1997,81(8):3660

作者简介:俞世吉,男,1970 年 10 月生于浙江金华。1992 年毕业于合肥工业大学材料科学与工程系焊接工艺与设备专业,并于 1995 年获得合肥工业大学热处理专业硕士学位。现在中国科学院等离子体物理研究所攻读博士学位,主要从事制备金刚石薄膜的研究。

(**上接第** 19 **页**)

是一件容易的事。

最后,是超流氦的补给技术。采用返回地面加补或用航天飞机携带新液氦源补给均不理想。较为合适的是采用在轨补给。美国的超流氦在轨输送技术的实验研究已取得满意的成果。不仅测得了如热分层、喷泉效应、液面晃动、捕集器、气液分离、热机械效应、文丘里流量计、热脉冲式质量流量计、锗电阻温度计、压力传感器、低温阀等 20 余项相关数据,而且已掌握了太空中 HeⅡ再补给技术。

参 考 文 献

1 徐烈,熊炜,张涛等.氦制冷在空间制冷技术中的应用.空间制冷技术,国防科工委卫星有效载荷及应用技术专业组编辑,中国科学院上海技术物理研究所出版,1997:87～92

2 梁惊涛.第九届国际制冷机会议(ICC9)情况简介.第 8 届全国低温制冷学术交流会论文集,北京:1996:35～37

3 Nast T C. Orhital replenishment of HeⅡ for SIRTF. Cryogenics, 1986,26(2)

作者简介:徐烈,男,1965 年毕业于浙江大学。现为上海交通大学动力与能源工程学院教授,博士生导师。主要从事低温技术方面的研究与教学工作。负责与参与国家、省、市、部委科研项目 50 余项,多次获重大科技成果奖,发表论文 80 余篇。