

MPCVD 金刚石膜装置的研究进展

刘 繁^{1,2}, 翁 俊², 汪建华², 王秋良¹, 孙 祁²

(1. 中国科学院电工研究所, 北京 100080;
2. 武汉工程大学材料科学与工程学院 等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

摘要:微波等离子体(MPCVD)法因其独特的优势,成为高速、大面积、高质量制备金刚石膜的首选方法,MPCVD 金刚石膜装置的研究受到科研人员和工业界的广泛关注。文章对金刚石膜的性质和各种制备方法进行了简要概述,论述了CVD金刚石膜的生长机理,着重阐述了各种MPCVD装置的结构特点及工作原理,并对各种装置的优、缺点进行了分析。研究表明:研制具有高品质因数谐振腔能激发均匀微波等离子体的MPCVD装置,是进一步开发金刚石膜工业化应用所需解决的主要问题。

关键词:金刚石膜;MPCVD;谐振腔

中图分类号:O484

文献标志码:A

文章编号:1006-7086(2016)03-0132-06

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2016.03.002

THE DEVELOPMENT OF MICROWAVE PLASMA CHEMICAL VOPOR DEPOSITION FACILITIES FOR DIAMOND FILMS

LIU Fan^{1,2}, WENG Jun², WANG Jian-hua², WANG Qiu-liang¹, SUN Qi²

(1. Institute of Electrical Engineering Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Province Key Lab of Plasma Chemistry and Advanced Materials, School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Microwave Plasma CVD (MPCVD) is one of the promising method for high growth rate, high quality, and large area diamond films deposition, and the research of the MPCVD device have received extensive attention of the researchers and industry. The properties and different preparation methods of diamond films were briefly summarized, the growth mechanism of CVD diamond films was discussed at the same time in the paper. The structure characteristics and working principle of various kinds of MPCVD device were emphatically elaborated, meanwhile, the advantages and disadvantages of all this kinds of devices were analyzed. The results show that: development of MPCVD device which has the high quality factor of resonance cavity and the uniform microwave plasma is the main problem of diamond films in industrial application.

Key words: diamond films; MPCVD; resonance cavity

0 引言

金刚石是天然物质中最硬的材料,在热学、声学、光学、电学等方面具有优异的物理化学性能^[1-2]。金刚石膜可以明显改善器件的工作效率,使器件在技术指标、使用寿命、运行可靠性和经济性等多方面获得更优异的效果,因此对金刚石的研究与应用已成为各个领域的科研工作者深入探究的重要课

题之一^[3-4]。

目前制备金刚石膜的方法主要有燃烧火焰法、热丝等离子体CVD法、直流电弧等离子体炬法、激光辅助电子增强CVD法、射频等离子体CVD法和微波等离子体CVD法等。由于MPCVD具有产生的等离子体密度高,运行气压范围宽,制备金刚石膜质量高、速度快,等离子产生过程中不需要电极,不会

收稿日期:2016-03-03

基金项目:湖北省教育厅项目(Q20151517)

作者简介:刘繁(1983-),女,湖北仙桃人,讲师,从事微波电磁场的计算模拟及等离子体应用领域研究。

E-mail: liufan9441@163.com。

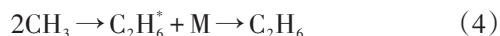
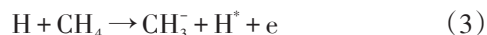
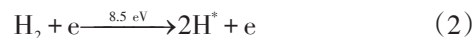
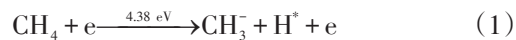
引入电极杂质等优点,成为制备高质量金刚石膜的不二选择。

1 MPCVD 金刚石膜的生长机理

在CVD金刚石的沉积机理方面,研究者已提出了众多模型。由于氢原子具有较强的活性,极易与石墨表面的碳原子发生反应而形成甲烷、乙烯、甲基等碳氢化合物,从而在金刚石表面脱氢后形成有利于金刚石生长的原子团簇。另外,金刚石表面主要存在饱和的 sp^3 键,由于存在超平衡的氢原子,形成不饱和的 sp^2 键的可能性不大,因此上述的耦合过程可认为是单向进行的。

MPCVD法是利用高强度的微波电场激发基片上方区域的稀薄反应气体产生等离子体来制备金刚石膜的过程,微波能是激发各种活性基团的主要

能量来源,以 CH_4/H_2 体系为例,所产生的等离子体中,主要的化学反应可归纳为四种^[5]:



由化学反应过程可知, CH_3^- 基团具有 sp^3 杂化轨道,有利于金刚石相的形成,同时处于激发态的氢原子也对石墨相具有较强的刻蚀作用,从而实现金刚石的生长。

图1为CVD金刚石膜生长过程中的主要反应路径图。由图可知, CH_3 基团是CVD金刚石膜的主要生长基团,处于激发态的原子氢在气相和表面化学反应过程中有着至关重要的作用。

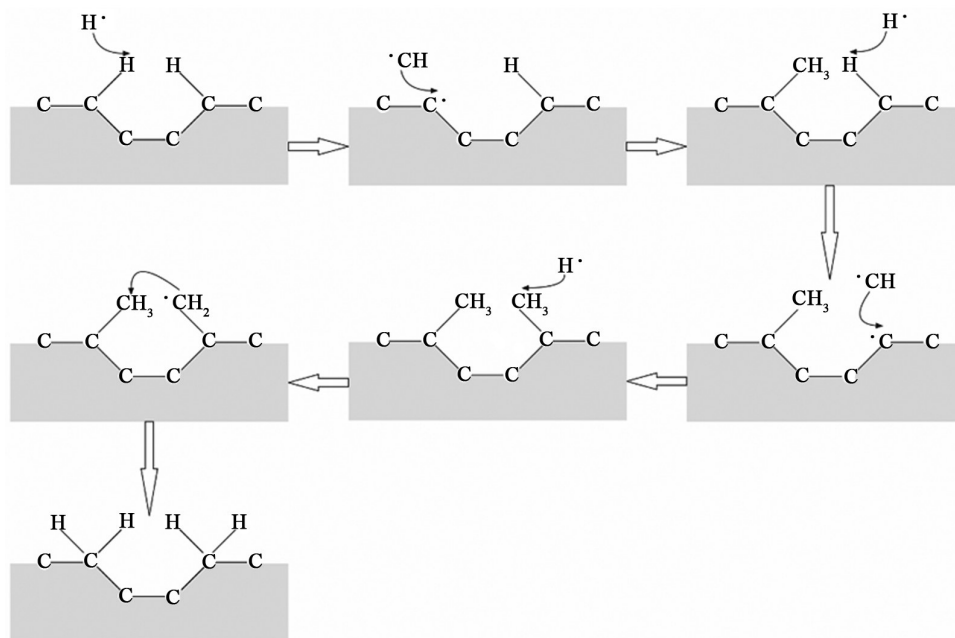


图1 CVD金刚石膜的反应路径图

2 MPCVD 沉积金刚石膜装置

目前,MPCVD装置种类繁多,从微波等离子体谐振腔电场产生的模式来看,大体上可以分为两类,单模谐振腔MPCVD装置和多模谐振腔MPCVD装置。按腔体的形状来区分,则大体可分为矩形、椭圆形和圆柱形谐振腔MPCVD装置三类。

2.1 矩形单模MPCVD装置

矩形石英管式谐振腔是出现最早的MPCVD装置,图2为矩形波导MPCVD装置示意图。由微波源发出的频率为2.45 GHz的微波经由矩形波导以主模 TE_{10} 传播,在矩形谐振腔中产生需要的 TE_{103} 模式的

驻波场,整个微波系统由三螺钉调配器和短路活塞来调节,可实现阻抗匹配的要求,使系统反射最小。微波传输过程中较易获得稳定的驻波场,因此微波等离子体很容易在谐振腔内激发,但由于此类MPCVD装置的谐振腔尺寸限制了微波等离子体球的体积,同时输入的微波功率较低,激发的等离子体直径为25 mm,沉积的金刚石膜直径只能达到20 mm^[6]。

为了获得能量密度更高、均匀稳定的等离子体,可采用压缩矩形波导的方式,来达到增强谐振腔内微波电场的目的。微波频率为2.45 GHz,波导型号为BJ22,波导的窄边由54.6 mm压缩到原来的

一半左右,如图3所示。在该谐振腔中,正常波导在其窄边被压缩,以此来增加波导中微波场的强度,有利于石英管中等离子体的激发和维持。武汉大学等离子体化学与新材料重点实验室对此类装置进行了系统研究^[7],通过波导压缩,在微波功率仅为400 W时,可以在10~40 kPa的气压下激发稳态运行的等离子体球,在气压为30 kPa时,稳态运行该离子体源,以氢气和甲烷为气源制备金刚石石膜,沉积速率可达到20 $\mu\text{m/h}$ 。

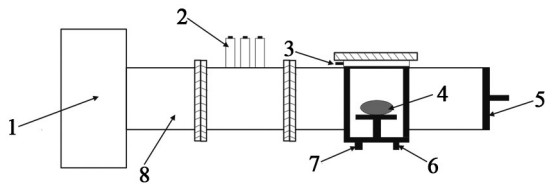


图2 矩形波导MPCVD装置示意图

1. 微波源;2. 三螺钉;3. 进气;4. 等离子体;5. 短路活塞;6. 抽真空;7. 检测系统;8. 波导管

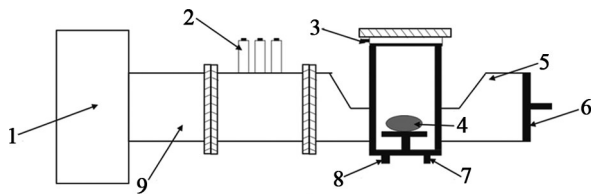


图3 矩形压缩波导MPCVD装置示意图

1. 微波源;2. 三螺钉;3. 进气;4. 等离子体;5. 压缩波导;6. 短路活塞;7. 抽真空;8. 检测系统;9. 波导管

2.2 椭球形MPCVD装置

椭球形谐振腔MPCVD装置可看作是一种准光学谐振腔装置,腔体的设计主要利用了椭球焦点的原理。图4为椭球形MPCVD装置的结构图。整个微波系统包括微波源,传输微波的矩形波导,调节系统阻抗的三螺钉阻抗调配器和短路活塞以及耦合微波的模式转换天线。从磁控管激发的微波沿着矩形波导以 TE_{10} 模式传播,经三螺钉阻抗调配器和短路活塞调节,使整个系统的阻抗达到匹配状态。将模式转换天线放置在矩形波导中电场最强处,更利于微波耦合到椭球形谐振腔中。在椭球形谐振腔中,微波由天线从一个焦点馈入,在另一个焦点处产生稳定的较强电场,在下方焦点处放置一个石英钟罩,钟罩内放置水冷基片台,等离子体将在石英钟罩内的焦点处激发。

椭球形谐振腔MPCVD装置具有诸多优异的性能,如激发的等离子体强度和位置十分稳定,不管气压和工作的微波功率如何变化,始终保持在基片

台上方,与基片台具有良好的接触;微波与等离子体的耦合效率非常高,不需要采用多余的器件来进行整个系统的阻抗调配。正是由于椭球形谐振腔的这些优势,国内外科研工作者对此类型谐振腔进行深入的研究,Yamada等^[8],Füner等^[9],Gorbachev等^[10]曾对椭球形谐振腔内部的电磁场分布进行计算和模拟,同时在实验中采取功率6 kW,频率为2.45 GHz的微波源,产生了直径约为90 mm的稳定等离子体球。在2.45 GHz频率的微波源下,制备出直径为5~8 cm的金刚石膜,将微波频率降到915 MHz的情况下,已能获得直径达15 cm的金刚石膜。

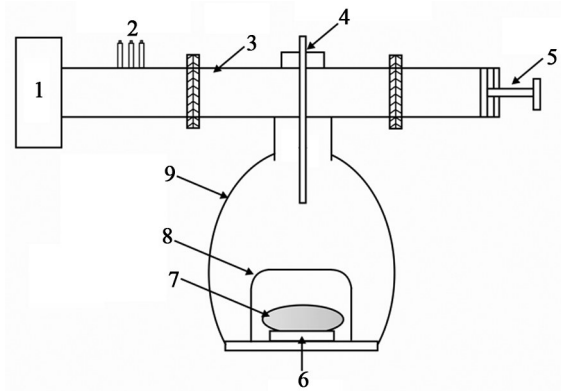


图4 椭球形MPCVD装置结构图

1. 微波源;2. 阻抗螺钉;3. 波导;4. 模式转换天线;5. 短路活塞;6. 基片;7. 等离子体球;8. 石英钟罩;9. 椭球腔体

虽然椭球形谐振腔MPCVD装置相较圆柱形谐振腔MPCVD装置更适合高功率、高气压的金刚石膜沉积环境。但椭球形谐振腔尺寸较大,导致整个系统的尺寸较大,并且采用石英钟罩包围基片台的方式,不利于系统的冷却等缺点,因此在一定程度上限制了其应用。

2.3 圆柱形MPCVD装置

圆柱形MPCVD装置是目前金刚石膜沉积中使用的最多的装置,相较椭球形谐振腔和矩形谐振腔MPCVD装置而言,此类装置具有更易于激发大面积均匀微波等离子体球的优点。常见的圆柱形MPCVD装置按其谐振腔内模式的不同可分为单模MPCVD和多模MPCVD两类。

2.3.1 圆柱形单模MPCVD装置

圆柱形单模MPCVD装置采用的谐振腔是微波腔体设计中用得最多的结构之一,是一种典型的 TM_{013} 单模谐振腔。此类型的谐振腔具有相同的工作原理,从磁控管发出的具有一定频段的微波沿着矩形波导以 TE_{10} 模式传播,经模式转换天线耦合到谐振腔内,微波能量在谐振腔内以 TM_{013} 的模式工

作。在这一系列圆柱形谐振腔的研制过程中,虽然各类微波装置同样以 TM_{013} 的模式在谐振腔内产生等离子体,但根据腔体密封方式的不同,装置主要也可分为两类,一类为石英钟罩式的微波等离子体谐振腔^[11-12];另一类则是石英板式的微波等离子体谐振腔^[13]。

图5为常见的石英钟罩式 MPCVD 装置的结构示意图。由图可以看出,微波等离子体谐振腔内微波电场的分布以及整个腔体内的阻抗调节可以通过模式转换天线伸入的长度,模式转换天线的粗细来调节,腔体内激发的 TM_{013} 模式不仅可充分利用等离子体的激发,而且可减少整个装置的反射功率。腔体底部置有一个用于密封的石英钟罩,内置有用于金刚石沉积的基片和水冷基片台,其中气体的流动同时能起到冷却石英钟罩壁以及腔体内壁的作用。对于此类微波谐振腔,国内外研究者进行了多项研究^[14-15],以美国密西根州立大学做的研究工作尤为突出。

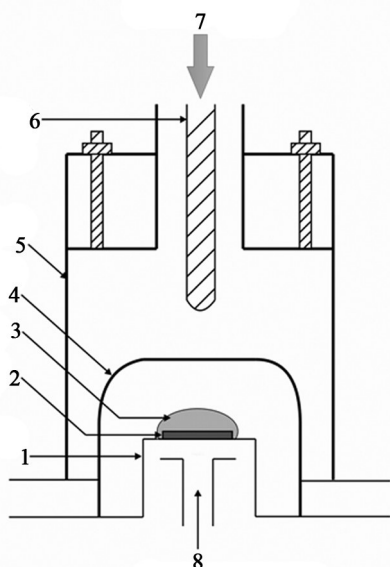


图5 石英钟罩式 MPCVD 装置结构示意图

1. 基片台;2. 基片;3. 等离子体;4. 石英钟罩;5. 腔体;6. 天线;
7. 微波输入;8. 气体输入

Tan 等^[16]对此类型的谐振腔内的原理,以及内部电磁场分布进行详细的介绍,并在设计的装置上获得直径 120 mm 的微波等离子体。并在此基础上,提出将微波频率从 2.45 GHz 过渡到 915 MHz 增大谐振腔尺寸用于扩大等离子体球半径的想法,成功设计出能获得直径 200 mm 等离子体球的石英钟罩式微波等离子体谐振腔。同时,进行金刚石膜的制备方面的研究,沉积出表面粗糙度低于 10 nm 的直

径可达 5 cm,厚度为 58 nm 至 50 μm 的 UNCD 膜。

石英板式微波等离子体谐振腔是国内用微波法制备金刚石膜的常见装置类型之一。图6为石英板式 MPCVD 装置的结构示意图。由微波源发出的频率为 2.45 GHz 的微波经由矩形波导管以主模 TE_{10} 传播,通过模式转换天线的调节,在矩形波导中电场最强处,由模式转换天线激发,在圆柱形谐振腔中产生需要的 TM_{013} 的电场模式。谐振腔的内部直径为 140 mm 左右,等离子体的放电区域即真空部分用一放置在腔体中部的石英玻璃板进行密封,腔体底部中心处放置有一可以自行升降调节的水冷基片台和基片,石英玻璃板和腔体内基片台顶部的距离应固定在 120 mm 左右进行调节。日本金刚石研究中心对此种类型的 MPCVD 装置进行了详细的研究^[17],国内对石英板式圆柱形谐振腔的研究,以武汉工程大学等离子体化学与新材料重点实验室居于领先地位^[18-19],目前已能在此装置上制备直径为 50 mm 的金刚石膜。

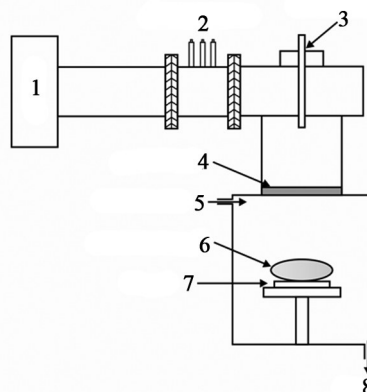


图6 石英板式 MPCVD 装置结构示意图

1. 微波源;2. 阻抗螺钉;3. 模式转换天线;4. 石英窗口;5. 气体进口;6. 等离子体球;7. 基片;8. 抽真空

2.3.2 圆柱形多模 MPCVD 装置

随着 CVD 金刚石新应用的进展,迫切需要设计出能激发更大面积等离子体的谐振腔,不管是椭球形微波等离子体谐振腔还是石英钟罩和石英板式微波等离子体谐振腔都是单模谐振腔,谐振腔内的微波模式分布极大程度的限制了微波等离子体的体积,同时,2.45 GHz 的频率下微波能够耦合进谐振腔内的功率水平已经接近于极限值,因此进一步提高金刚石膜的面积和沉积速率已经受到限制。一种新型微波等离子体谐振腔设计思路应用而生,这种谐振腔径向尺寸的设计必须满足主模 TM_{01} 和次模 TM_{02} 多种模式同时存在,是一种多模的微波等离子体谐振腔。

图7为圆柱形多模 MPCVD 装置的结构示意图。频率为 2.45 GHz 的微波经基模波导传播,通过一个 TEM 结构耦合到沉积室的底部,TEM 传输部分的内导体与样品台相连接,既可作为同轴天线部分向谐振腔内传输微波,又可作为基片台用以金刚石膜的沉积。微波场由中心进入并径向向外发射,介质窗口置于接近于样品台的下方边缘处,此处场强相对较弱以防止等离子体击穿,同时介质窗也起着真空密封作用,防止在 TEM 区产生等离子体。

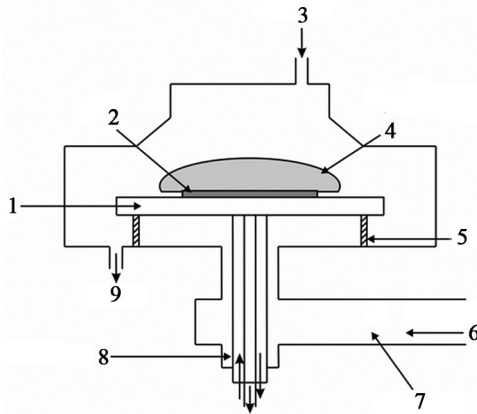


图7 圆柱形多模 MPCVD 装置结构示意图

1. 基片台;2. 基片;3. 进气;4. 等离子体球;5. 石英窗口;6. 微波输入;7. 波导管;8. 模式转换天线;9. 抽气

在 2.45 GHz 的微波频率下,圆柱形多模谐振腔的微波功率可达到 10 kW,所形成的等离子体比单模时大得多。目前关于此类微波等离子体谐振腔的文献较少,日本大阪大学 Tachibana 等^[20]曾对 915 MHz 下微波功率为 60 kW 的此类装置做过一些实验研究,Yamada 也对此类装置的设计做过简单的介绍。国内对此类装置的研制处于起步阶段。

2.3.3 环形狭缝圆柱形 MPCVD 装置

微波等离子体谐振腔在结构设计上虽千变万化,但整个 MPCVD 装置却总是由微波功率和总控制系统、微波传输和激励系统、微波反应器及附属系统和多参数测控系统几部分组成。其中微波传输及激励系统在整个微波装置中占据着重要的地位,不同的微波激励方式,对微波等离子体谐振腔内模式的分布,对设计的微波谐振腔内电场分布实现的可能性有着很大的影响。

圆柱形单模谐振腔及圆柱形多模谐振腔 MPCVD 装置具有相同的电磁波激励方式,微波均是采用模式转换天线耦合到谐振腔中。而环形狭缝圆柱形谐振腔中采用的是微波耦合的另一种方式狭缝天线阵来完成微波能量的耦合。图8为环形狭缝

圆柱形 MPCVD 装置的结构示意图,频率为 2.45 GHz 的电磁波在矩形波导中以 TE_{10} 的主模传输,经 E-H 调配器传输到环形波导中,在环形波导的内壁开狭缝天线阵,使得波导内的微波能量有效的耦合到圆柱形谐振腔中,并在腔内产生需要的微波模式,达到激发等离子体的目的。

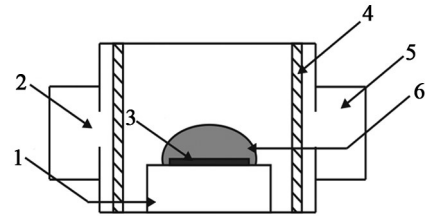


图8 环形狭缝圆柱形 MPCVD 装置结构示意图

1. 基片台;2. 狭缝天线;3. 基片;4. 石英;5. 环形波导;6. 等离子体

与常用的微波等离子体谐振腔相比较,此类型的谐振腔具有三个方面显著的优势:第一,谐振腔内激发的等离子体具有较高的能量密度,因此微波能在真空至大气压范围内有效的激发气体;其次,在此气压范围内激发的等离子体具有非常好的稳定性和均匀性,这是高质量金刚石膜的沉积工艺中必不可少的条件;第三,为满足不同应用需求,能在一定范围内合理的增大微波等离子体谐振腔的直径。因此,此类微波装置能在大气压范围内有效激发等离子体的状态下持续稳定的运行。

正是由于此类微波等离子体装置的这些优异性能,吸引了众多国内外科科研工作者的兴趣。其中以德国伍珀塔尔大学研制的 SLAN 系列和 IBM 公司的 CYRANNUS 系列在国际上享有较高的声誉^[21-22]。目前,该公司已成功研制出能激发直径 400 mm 左右等离子体的环形狭缝圆柱形谐振腔,同时能获得的金金刚石膜的直径可高达 15 cm。国内对此类型谐振腔早在 1997 年就展开了研究,最具代表的是中科院等离子体物理研究所做出的工作^[23],但得到的等离子体存在一定的缺陷,所激发的等离子体面积和均匀性都达不到设想的要求,尚未有相关金刚石膜沉积工艺方面的报道,对此类装置还需要进一步进行研究。

3 结论与展望

MPCVD 法制备金刚石膜的历史发展到今天,金刚石膜的性质与合成工艺研究已取得了长足的进步,然而离工业化生产还有很大的距离。金刚石异质外延的实现,低温沉积金刚石薄膜,光学级金刚石厚膜的制备,金刚石厚膜的择优取向等都是进一

步开发金刚石膜工业化应用所需解决的问题。但要实现金刚石膜的大面积、快速沉积,必须获得大体积、均匀、能量密度高的等离子体,最终则体现在MPCVD装置的设计和开发方面。因此,研制具有高品质因数谐振腔且能激发均匀微波等离子体的MP-CVD装置,是进一步开发金刚石膜工业化应用所需解决的主要问题。同时也成为衡量一个国家工业化发展水平的重要标志。

参考文献:

- [1] Ali M, Ürgen M. Surface morphology, growth rate and quality of diamond films synthesized in hot filament CVD system under various methane concentrations[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8420–8426.
- [2] Wako H, Abe T, Takagi T, et al. Comparison of diamond film adhesion on molybdenum substrates with different surface morphologies[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(5): 1466–1471.
- [3] Zhang Q, Li H D, Cheng S H, et al. The effect of CO₂ on the high-rate homoepitaxial growth of CVD single crystal diamonds [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(4): 496–500.
- [4] Zha C S, Krasnicki S, Meng Y F, et al. Composite chemical vapor deposition diamond anvils for high-pressure/high-temperature experiments[J]. *High Pressure Research*, 2009, 29(2): 317–324.
- [5] 戴达煌,周克崧. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2001.
- [6] Zhibin M, Jianhua W, Jun W. Synthesis of carbon films with diamond phase from methanol solution by pulsed arc discharge[J]. *Diamond and related materials*, 2004, 13(10): 1889–1891.
- [7] 马志斌,张磊,翁国峰,等. 高压下微波等离子体化学气相沉积金刚石[C]//第十届全国新型炭材料学术研讨会,2011.
- [8] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Simulation of microwave plasmas concentrated on the top surface of a diamond substrate with finite thickness[J]. *Diamond and related materials*, 2006, 15(9): 1383–1388.
- [9] Fünér M, Wild C, Koidl P. Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 116: 853–862.
- [10] Gorbachev A M, Koldanov V A, Vikharev A L. Numerical modeling of a microwave plasma CVD reactor[J]. *Diamond and related materials*, 2001, 10(3): 342–346.
- [11] Hassouni K, Silva F, Gicquel A. Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(15): 153001.
- [12] Grotjohn T, Liske R, Hassouni K, et al. Scaling behavior of microwave reactors and discharge size for diamond deposition [J]. *Diamond and related materials*, 2005, 14(3): 288–291.
- [13] Zou W D. Modelling and simulation of microwave plasma reactor[J]. *Plasma Devices and Operations*, 2004, 12(3): 187–192.
- [14] Zuo S S, Yaran M K, Grotjohn T A, et al. Investigation of diamond deposition uniformity and quality for freestanding film and substrate applications[J]. *Diamond and related materials*, 2008, 17(3): 300–305.
- [15] King D, Yaran M K, Schuelke T, et al. Scaling the microwave plasma-assisted chemical vapor diamond deposition process to 150 ~ 200 mm substrates[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(4): 520–524.
- [16] Tan W, Grotjohn T A. Modelling the electromagnetic field and plasma discharge in a microwave plasma diamond deposition reactor[J]. *Diamond and related materials*, 1995, 4(9): 1145–1154.
- [17] Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y, et al. Modeling and numerical analyses of microwave plasmas for optimizations of a reactor design and its operating conditions[J]. *Diamond and related materials*, 2005, 14(11): 1776–1779.
- [18] Man W D, Wang J H, Wang C X, et al. Planarizing CVD diamond films by using hydrogen plasma etching enhanced carbon diffusion process[J]. *Diamond and related materials*, 2007, 16(8): 1455–1458.
- [19] Ma Z B, Wang J H, Wang C X, et al. Microwave plasma chemical vapor deposition of diamond films on silicon from ethanol and hydrogen[J]. *Plasma Science and Technology*, 2003, 5(2): 1735.
- [20] Tachibana T, Ando Y, Watanabe A, et al. Diamond films grown by a 60 kW microwave plasma chemical vapor deposition system[J]. *Diamond and related materials*, 2001, 10(9): 1569–1572.
- [21] Oberreuther T, Wolff C, Behr A. Volumetric plasma chemistry with carbon dioxide in an atmospheric pressure plasma using a technical scale reactor[J]. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 2003, 31(1): 74–78.
- [22] Korzec D, Werner F, Winter R, et al. Scaling of microwave slot antenna(SLAN): a concept for efficient plasma generation[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1996, 5(2): 216.
- [23] 苏小保, 郭钦崇, 万元熙, 等. 环形波导等离子体源阻抗特性的研究[J]. *真空与低温*, 1997(3): 192–194.