

热丝 CVD 沉积金刚石薄膜过程中的发射光谱研究

易成 王传新 熊江 范咏志 汪建华 马志斌 满卫东 王升高

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430073

摘要 发射光谱(OES)是对等离子体过程进行检测和诊断最常用的方法,利用等离子体发射光谱,在甲烷/H₂/Ar 和丙酮/H₂/Ar 两种碳源体系下,对热丝化学气相沉积(HFCVD)金刚石薄膜过程进行了等离子体原位在线测量,研究了两种碳源下等离子体内部各基团种类、强度的差异,以及气压对丙酮体系中各种基团的强度影响。结果表明,两种碳源下主要的基团种类基本相同,但基团谱线差异非常明显。丙酮体系中 CH 谱线最尖锐,并且无 H₂ 谱线, H_α 随气压的增加而减小,其他基团均在 3.5 kPa 附近出现最大值; CH₄ 体系中 H₂ 谱线强度最大,出现 H₂ 谱线; Ar 基团在两个体系中出现谱峰所对应波长不一样,其中在丙酮系统中为 433.36 nm,在 CH₄ 体系中为 794.8 nm。

关键词 薄膜; 热丝化学气相沉积; 金刚石薄膜; 丙酮/氢气/氩气等离子体; 发射光谱

中图分类号 O536 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.103003

Analysis of Optical Emission Spectroscopy in Diamond of Hot Filament Chemical Vapor Deposition

Yi Cheng Wang Chuanxin Xiong Jiang Fan Yongzhi Wang Jianhua Ma Zhibin
Man Weidong Wang Shenggao

Province Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, School of Materials Science and Technology,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei 430073, China

Abstract Optical emission spectroscopy (OES) is an effective method for plasma measuring and diagnosing. OES is used to *in-situ* measure the hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) plasma of acetone/H₂/Ar system and methane/H₂/Ar, respectively. The type, intensity and the influence of carbon source classes, especially the pressure for acetone/H₂/Ar on the spatial distribution in HFCVD plasma are investigated. The results show that main groups are basically the same under different carbon sources, but the differences of spectral distribution are obvious. In acetone system, the intensity of CH is the largest, and there is no H₂ spectral lines. H_α line decreases with increasing the pressure, and other groups have a maximum value at nearly of 3.5 kPa. However, in methane system, H₂ spectral line is obvious and the intensity of CH is the largest. Ar groups in two systems appear differently in spectral peak corresponding to the wavelength, which is 433.36 nm in acetone system and 794.8 nm in methane system.

Key words thin films; hot filament chemical vapor deposition; diamond thin film; plasma of acetone/H₂/Ar; optical emission spectroscopy

OCIS codes 030.5260; 020.1335; 030.5290

1 引言

化学气相沉积(CVD)金刚石薄膜具有优异的机械、热、光、电、半导体、声、生物及化学性能,有着非常重要和广阔的应用前景。目前已经实现的应用有切削工具的超硬涂层 CVD 金刚石颗粒,深亚微米(0.1~0.3 μm)光刻软 X 射线掩模衬底,半导体激光器和高功率集成电路的绝缘散热衬底,利用紫外线吸收和高热导系数制造的传感器等等,另外,其还有很多的潜在应用。但是,迄今为止还没有完全弄清楚金刚石薄膜生长的微观

收稿日期: 1215-04-15; 收到修改稿日期: 2015-05-07; 网络出版日期: 2015-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(11175137)、武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2014066)

作者简介: 易成(1989—),男,硕士研究生,主要从事热丝 CVD 技术和功能薄膜方面的研究。

E-mail: hbyicheng@qq.com

导师简介: 王传新(1965—),男,教授,硕士生导师,主要从事低温等离子体应用和薄膜材料方面的研究工作。

E-mail: wcx@sohu.com(通讯联系人)

机理,而各种诊断对于微观机理的研究是一种有效的手段。当前低温低压等离子体基团诊断的方法很多,比如探针诊断^[1-2]、波干涉诊断^[3]、发射光谱诊断(OES)^[4]及质谱诊断^[5]等。相比较之下,发射光谱法采用非入侵方式,不干扰等离子体,对空间和瞬态进行分辨,信息量大,设备相对便宜在等离子体诊断领域被广泛应用。微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法和热丝化学气相沉积(HFCVD)法是沉积金刚石膜常用的方法。MPCVD因主要依靠电子碰撞裂解气体,使用大分子的丙酮等作为碳源沉积金刚石膜的效果不如小分子的甲烷,故常常选择甲烷为碳源,许多诊断工作都是以甲烷为碳源来进行的,如李国伟等^[6]采用OES研究了MPCVD等离子体中甲烷体积分数对基团分布的影响,发现发射光谱的强度随甲烷体积分数的升高而迅速增强,CH、H_β、H_γ与C₂相对强度的比值随甲烷体积分数的增加而降低,并逐渐趋于饱和。热丝CVD热裂解能力强,选丙酮为碳源时,与采用甲烷相比可以获得更高的生长速度,但在热丝CVD诊断方面,文献报道得很少,但实际应用中丙酮在成本上有着很大的优势。因此,通过光谱诊断弄清热丝CVD沉积金刚石过程中等离子体的基团分布,金刚石薄膜在工业中的应用具有很重要的意义。

2 实验

实验在自行设计的电子增强HFCVD装置中进行,钟罩腔室直径为300 mm,热丝功率0~1000 W可调,热丝选择直径0.35 mm的钨丝。实验中所用到的气源为H₂、Ar,其纯度为99.999%。碳源为丙酮,甲烷。其中丙酮通过鼓泡法由一路H₂载入腔室,为了保证实验过程中参数的稳定,丙酮置于冰水混合物中以维持恒温,通过浮标流量计控制的流量中丙酮的含量可视为恒定,为了方便说明,以下碳源丙酮的含量都由载气(H₂)来表示。Ar/H₂/(H₂+丙酮)混合后通入反应腔室被热丝高温等离子化。

实验室采用的是美国海洋公司生产的Maya 2000型光谱仪,其测量系统主要由聚焦透镜、光纤、电荷耦合器件(CCD)以及计算机组成。光学分辨率调到最佳可达0.035 nm,波长范围200~1000 nm,可包含整个可见光区,和部分的红外区及部分的紫外区。在腔壁上有一个观察窗口,窗口外有固定支架,聚焦透镜固定其上,可以上下左右移动,便于采集等离子体发射光谱,实现对等离子体的空间测量。通过光纤来连接聚焦透镜和光谱仪,达到减少光损失的目的。捕获的等离子体光辐射被传输到光谱仪后由光信号转变成电信号,最终在计算机上显示出来,测量的整体如图1所示。

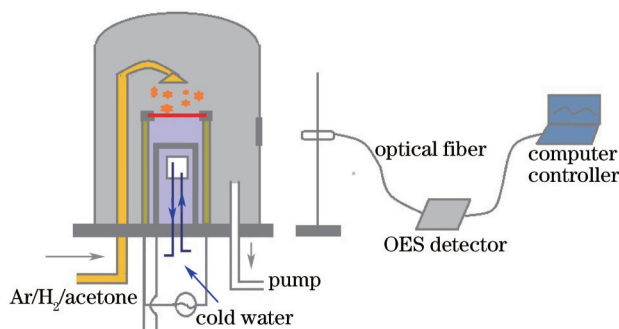


图1 实验光谱测量系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus

本实验分别研究了两种碳源(丙酮和甲烷)在添加少量Ar气时,在不同气压生长金刚石时进行了发射光谱诊断。实验衬底选择镜面抛光的n型硅(100),用丙酮清洗干洗后放入腔室中,丝与衬底之间的距离调至5.5 mm,衬底温度通过红外测温仪来测定,温度为800 ℃,各个光谱图是在积分时间500 ms条件下获得的。具体的工艺参数如表1所示。

表1 HFCVD沉积金刚石薄膜的典型工艺参数

Table 1 Typical parameters of the diamond film deposition by HFCVD

Substrate	n-Si
Filament temperature /℃	2200±50
Substrate temperature /℃	800
Distance between filament and substrate /mm	5.5
Acetone : H ₂ : Ar	50 : 160 : 30
CH ₄ : H ₂ : Ar	4 : 206 : 30
Pressure /kPa	1~5.5

3 实验结果与分析

根据在 0 °C 时丙酮的饱和蒸汽压,利用安托万方程^[7]算出其碳含量,表 1 中两种碳源对应相同碳的质量分数约 1.74%,对丙酮和甲烷体系生长金刚石时进行光谱诊断,其结果如图 2、图 3 所示。

图 2、图 3 分别是丙酮/H₂/Ar 等离子体的发射光谱图和甲烷/H₂/Ar 等离子体在相同含碳量下的发射光谱图,该图是在气压 3 kPa。比较两图可以看出,热丝等离子体中主要基团包含有 H_α,CH,C₂,Ar 等。在以丙酮为碳源时,各种基团的峰比较尖锐,CH(387.0 nm)峰强度为最大,另外还有一些含氧基团出现,如 CO(561.0 nm)、O(777.5 nm),其谱线强度相比较非常小。CH 峰强度大的原因是因为丙酮中 C—C 键能(3.4 eV)比甲烷中 C—H 键能(4.3 eV)小,因此,在相同输出功率下丙酮中甲基比甲烷中更容易裂解出来;在 CH₄ 体系中,CH 峰出现重叠现象,主要的原因在于电子与分子的碰撞,导致分子分解激发,在受激的中性碎片中会有几个电子伏特的能量,辐射将产生多普勒展宽。H_α 谱线强度最大,并且有 H₂ 峰出现;Ar 峰在两个碳源系统中出现的波长不一样,其中丙酮为碳源时出现 Ar(433.36 nm),CH₄ 为碳源时为 Ar(794.8 nm),可能的原因是丙酮中 C—C 键能(3.4 eV)比 CH₄ 中 C—H 键能(4.3 eV)要小,在输出功率相同的情况下,丙酮体系有足够的能量使得 Ar 激发到更高的能级,释放出的光波长更短。而 H₂ 峰只出现在了 CH₄ 系统中的原因如下:H₂ 中原子不处于激发态时是不能观察到发射光谱的,也就是说与 MPCVD 不同(MPCVD 中 H₂ 能够被微波场激发),热丝 CVD 中绝大多数 H₂ 是不发射光谱的。当采用 CH₄ 作为碳源时,甲烷裂解释放原子 H 和甲基;当采用丙酮作为碳源时,丙酮裂解释放甲基和碳氧基团而没有原子 H,碳氧基团代替原子 H 在金刚石生长中起到刻蚀与萃取作用。因此,当采用 CH₄ 作为碳源时,原子 H 浓度要高于采用丙酮作为碳源时,原子 H 之间发生碰撞重新结合成 H₂ 的几率要大的多,这部分 H₂ 因复合而发光,是能够在甲烷系统中被诊断到的。表 2 列出了等离子体发射光谱中主要谱线及电子跃迁。其中红外波段(700~1100 nm)的背底主要是由于热丝强光辐射以及基片台的热辐射。

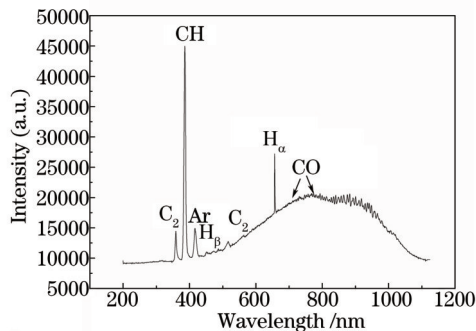


图 2 丙酮/氢气/氩气系统等离子体的发射光谱图
Fig.2 Typical optical emission spectrum of Acetone/H₂/Ar plasma

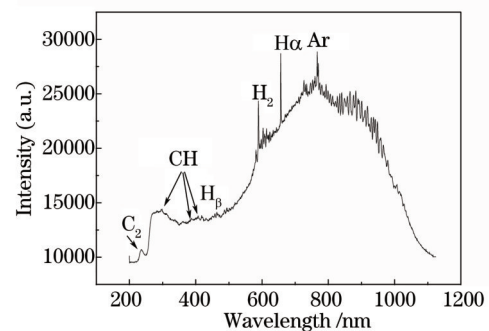


图 3 CH₄/H₂/Ar 系统等离子体的发射光谱图
Fig.3 Typical optical emission spectrum of CH₄/H₂/Ar plasma

表 2 等离子体发射光谱线及电子跃迁

Table 2 Optical emission lines and electronic transitions observed in experiments

Species	Transition	Peak position /nm
H _α	Balmer ($n=3-n=2$)	656.30
H _β	Balmer ($n=4-n=2$)	486.25
CH	$C^2\Delta\Sigma + - X^2\Pi$	314.52
CH	$B^2\Sigma - X^2\Pi$	387.30
CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	430.85
H ₂	$3P^3\Pi_u \rightarrow 2S^3\Sigma_g$	603.19
C ₂	Deslandres-D'Azambuja ($c^1\Pi_g - b^1\Pi_u^+$)	360.06
C ₂	Swan band ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$)	470.14, 516.08, 563.10
Ar	$a^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$	433.36, 794.8
CO	$3s^3S^0 \rightarrow 3p^3P$	575~800
O	$3p^3\Pi_u \rightarrow 2s^3\Sigma_g$	777.50

同样根据安托万方程算出在丙酮系统中碳的质量分数为1.74%时的谱线强度的大小与气压高低之间的关系。图4为 H_{α} 、Ar、CO、 C_2 及CH谱线强度随气压变化图。由图4看出,在以丙酮为碳源时,CH谱线强度随气压的升高而先升后降,并在3.5 kPa附近出现最大值; H_{α} 谱线的强度随气压单调递减, H_{β} 及Ar谱线强度变化趋势相似,随气压的增加先增后减,在3.5 kPa附近有最大强度。 C_2 谱线的强度随气压的增加略有所降低。基团强度出现随气压先增后减的主要原因在于较低气压环境下(3.5 kPa及以下),CH等基团的自由程大,基团之间碰撞的几率降低,能量损失小,热丝有足够的能量使得到达其附近的气体均发生电离(提供的反应气体越多,离解产生的等离子密度越大),出现最大值。随着气压的升高(3.5 kPa以上),粒子自由程迅速减小,频繁的碰撞使得能量降低,热丝附近活性基团的范围变小,逐渐退出聚焦透镜收集到的范围,测出谱线的强度下降。所以在薄膜的生长过程中选择生长气压为3.5 kPa为最佳。

光谱诊断对聚焦透镜的位置要求很严格,实验中很难做到前后两次数据完全一致,为了方便说明规律,取同组实验中的数据作相对强度比值,并取3次实验平均值。图5为 H_{α} 、Ar、CO、 C_2 与CH相对强度比值随气压变化图。从图5可以看出在气压开始升高的初始阶段, H_{α} 、Ar、CO、 C_2 与CH相对强度比值均有下降的趋势,其中 H_{α} /CH值下降最为明显,随气压的继续升高, H_{α} 、Ar、CO、 C_2 与CH的相对比值都稍微有些回升并趋于饱和,在3~3.5 kPa出现最小值。

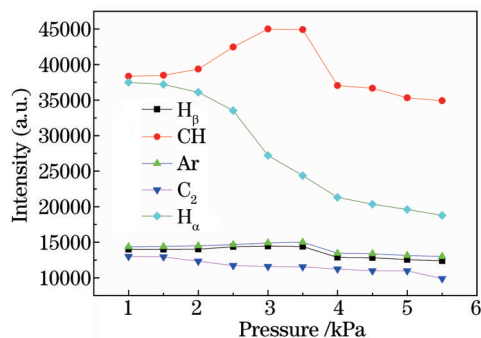


图4 在丙酮系统中 H_{α} 、Ar、CO、 C_2 及CH谱线强度随气压变化图

Fig.4 Optical emission intensity of H_{α} 、Ar、CO、 C_2 and CH as a function of the pressure in acetone system

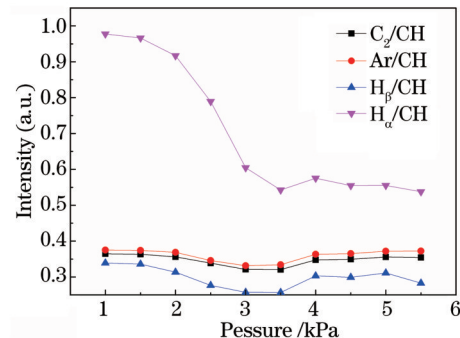


图5 在丙酮系统中 H_{α} 、Ar、CO、 C_2 与CH相对强度比值随气压变化图

Fig.5 Ratio of optical emission intensity of H_{α} 、Ar、CO、 C_2 to CH as a function of the pressure in acetone system

4 结 论

采用等离子体发射光谱诊断技术,对热丝CVD,在添加Ar气条件下生长金刚石薄膜的过程进行了诊断,通过对比研究了丙酮和甲烷气体作为碳源,气压对丙酮系统影响,得出了如下结论:

1) 当碳含量相同时,在丙酮系统中,各基团谱线尖锐,CH基团谱线强度远高于其他基团,另外有CO、O等基团出现。而在 CH_4 体系中, H_{α} 谱线强度最大,谱线展宽分布比较严重,并且出现了 H_2 峰,所以,一般选择甲烷作为碳源时,氢气量需多些;换言之,以丙酮为碳源时,丙酮适宜多些,使得碳氢比需略高于正常水平;

2) 当碳含量相同时,Ar在不同碳源中激发的波长不一样,丙酮为碳源时Ar谱线对应的波长比以 CH_4 为碳源时短,在丙酮系统中为433.36 nm,在 CH_4 体系中为794.8 nm;

3) 当以丙酮为碳源时,CH谱线强度随气压的升高先增后减,在3.5 kPa附近出现最值; H_{α} 谱线的强度随气压单调递减, H_{α} 及Ar谱线强度变化趋势相似,随气压的增加先增后减,在3.5 kPa附近有最大强度。 C_2 谱线的强度随气压的增加略有所降低。同样, H_{α} 、Ar、CO、 C_2 与CH的相对比值都随气压的升高,在3~3.5 kPa出现最小值,其中, H_{α} /CH值变化最为显著。实验生长过程中选择气压为3.5 kPa。

参 考 文 献

- 1 Chen F F. Lecture notes on langmuir probe diagnostics[C]. Moni-Course on Plasma IEEE-ICOPS meeting, Jeju, korea, 2003.
- 2 Lunney J G, Doggett B, Kaufmuir Y. Langmuir probe diagnosis of laser ablation plasma[J]. J Phys Conference Series, 2007, 59(1): 470.

- 3 Cao Jinxiang, Yu Changxuan, Zhan Rujuan, *et al.*. Measurement of plasma electron density in EACVD by microwave interference Method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 1993, 8(22): 306-307.
曹金祥, 俞昌旋, 詹如娟, 等. 微波干涉法测量 EACVD 中等离子体电子密度[J]. 人工晶体学报, 1993, 8(22): 306-307.
- 4 Vandavelde T, Nesladek M, Quaeys C, *et al.*. Optical emission spectroscopy of the plasma during microwave CVD of diamond thin films nitrogen addition and relation to the thin film morphology[J]. Thin solid films, 1997, 308: 154-158.
- 5 Zhou H Y, Matanabe J, Miyake M, *et al.*. Optical and mass spectroscopy measurements of Ar/CH₄/H₂ microwave plasma for nano-crystalline diamond film deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(1): 675-678.
- 6 Li Guowei, Cao Wei, Wu Jianpeng, *et al.*. Influence of methane volume fraction on the radical distribution in MPCVD Plasma[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430005.
李国伟, 曹 为, 吴建鹏, 等. MPCVD 等离子体中甲烷体积分数对基团分布的影响[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430005.
- 7 Yu Biyong, Duan Changgui, Zhu Jingfang, *et al.*. Determination of Antoine equation constants for LPG[J]. Gas and Heat, 2006, 26(4): 18-21.
于碧涌, 段常贵, 竺景芳, 等. LPG 的 Antoine 方程常数的确定[J]. 煤气与热力, 2006, 26(4): 18-21.

栏目编辑: 张浩佳