

文章编号 : 0253-2239(2002)07-0798-05

辉光等离子体辅助化学气相沉积低温 合成金刚石薄膜的研究*

赵庆勋 董丽芳 傅广生 尚 勇 杨景发

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

摘要: 采用辉光放电等离子体增强化学气相沉积(GP-CVD)技术在低温条件下合成了高品质的亚微米金刚石薄膜,并通过对合成过程的实时发射光谱诊断确定了[CH₄-H₂]系统参与金刚石合成反应的主要荷能粒子。对合成过程的研究表明:采用这种技术能使电子增强热丝化学气相沉积(EACVD)合成高品质金刚石薄膜的温度从 850 °C 降至(340±5)°C,薄膜低温合成中的主要荷能粒子为 CH₃、CH、CH⁺、H⁺ 等,其中过饱和原子氢保证了高品质金刚石薄膜的合成,根据光诊断和探针测量的结果推断近表面辉光放电可在基片表面形成电偶极层,该偶极层是进行超常态反应的必要环境,并在低温合成中起重要作用。

关键词: 金刚石薄膜;辉光等离子体;光学发射谱

中图分类号:O484.1 文献标识码:A

1 引 言

金刚石薄膜作为功能材料以其优异的物理特性和化学惰性而具有广阔的应用前景。在光学方面,它除大约在 8 μm 附近存在微小的吸收峰(由声子振动所引起)外,从紫外直到远红外、毫米波段都具有很好的透明性,这在所有已知光学材料中是少有的,与它极好的热导特性、机械性质和化学惰性结合起来,使其成为某些光学应用的理想材料,如:光学窗口、光学涂层及光波导材料等。自 1976 年 Derjaguin 等^[1,2]通过化学输运法在非金刚石衬底上首次合成金刚石薄膜以来,金刚石膜的研究一直是材料研究领域的热点课题,并经过 20 多年的研究已发展了多种低压气相制备金刚石薄膜的方法^[1~4]。在众多的合成技术中,电子增强热丝化学气相沉积(EACVD)以其设备简单、成本低、易操作、并能大面积沉积均匀的高质量金刚石膜等特点将成为工业型反应器的最佳选择,但其缺点是衬底基片的温度较高(800 °C~900 °C),该合成温度限制了金刚石膜在光学和光电子学器件等领域的应用范围。随着金刚石膜在光学、半导体和光电子学等领域的广泛应

用,需要合成表面光滑的由超细晶粒构成的薄膜,特别是要求实现薄膜的低温合成^[5~10]。理论研究方面^[1,5~22],有关金刚石膜低温合成的动力学过程研究,目前还没有一个完善的合适理论,其原因在于气相合成金刚石的过程是一个复杂的、非平衡热力学过程。因此,采用辅助技术低温合成金刚石薄膜,以及其合成的动力学过程的研究具有重要的意义,并且已成为目前重要的研究方向之一。

本工作采用辉光等离子体辅助热丝化学气相沉积技术,成功地在温度为(340±5)°C 的硅基片上低温合成了高品质的金刚石薄膜,并采用等离子体单探针(所用材料为钨丝)和光学发射谱技术对薄膜合成的动力学过程进行了实时诊断,根据对合成过程的实验研究探讨了金刚石薄膜低温合成的机理,所得结果对金刚石薄膜低温合成的实验及理论研究具有参考价值。

2 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,主要由四大部分组成:高真空系统、配气系统、配电及测量系统和光谱诊断系统。实验中高真空反应室的背景真空度为 5×10^{-3} Pa。两侧石英窗口直径均为 50 mm,作为光谱诊断窗口,顶部石英窗口是直径为 70 mm 的观察窗。配气系统采用双路进气装置,氢气和甲烷作为反应气体先经过流量计,再经过预混室混合,然后通

* 河北省自然科学基金(599091)及省教委博士基金资助课题。

E-mail: zhao-qx@263.net; aplab@mail.hbu.edu.cn

收稿日期 2001-06-04; 收到修改稿日期 2001-07-23

过高真空阀门充入反应室。衬底基片的尺寸为 $1.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 用镍铬镍铝热电偶测量基片表面温度(距基片表面中心 $5\text{ mm} \sim 6\text{ mm}$ 处),用光学高温测温仪(Optical Pyrometer 公司)测量热钨丝温度。热钨丝与基片的不锈钢载物台之间加 $0 \sim 620\text{ V}$ 直流偏压(载物台为正),灯丝与衬底的距离为 9.5 mm ;实时光谱采集系统包括 OMA III 光学多道分析仪、多色仪和成像透镜等,光谱采集系统的定标谱采用的是钠双线。

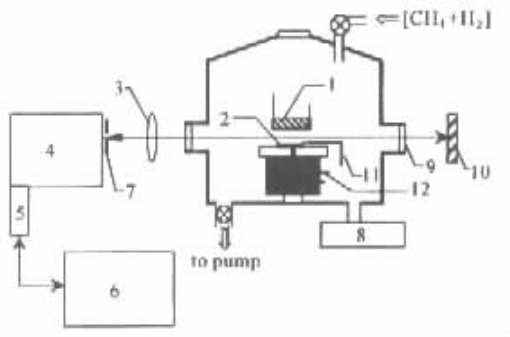


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus. 1: hot filament; 2: silicon (Si) substrate; 3: lens; 4: monochromator; 5: Reticon detector; 6: optical multichannel analyzer (OMA III); 7: slit diaphragm; 8: measurement system of vacuum and pressure; 9: quartz window; 10: mirror; 11: Langmuir probe; 12: thermocouples

实验中所用衬底材料为 P 型(100)硅片。反应前基片先用约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石微粉研磨以除去表面的天然氧化层和提高成核密度,然后用丙酮、酒精清洗干净后置于高真空反应室中。实验中,在第一小时的成核阶段碳源浓度为:甲烷与氢气的体积分数为 0.015 ,然后降为实验要求的体积分数配比: $0.003 \sim 0.010$,薄膜的生长时间为 7 h 。实验合成的薄膜样品通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy S-4200 型)观察其形貌,显微拉曼光谱(Renishaw Ramascope 公司,其激光波长为 632.8 nm ,光斑直径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$)分析成分,X 射线衍射仪(D/Max-2400 型,Cu 阳极)确定其晶面间距和结晶状态。

为了在低温条件下合成高品质的金刚石薄膜,首先要解决的是改变基片的表面成核环境。通过改变热灯丝与基片间的偏压直至出现反常辉光放电状态,并控制放电电流在 $70\text{ mA} \sim 150\text{ mA}$ 范围,参与合成的反应气体分子处于辉光放电的阴极位降区。用扫描电子显微镜(SEM)测得沉积 40 min 后的基片表面的成核密度的数量级为 10^{11} 个/ cm^2 。

3 实验结果与讨论

3.1 金刚石薄膜的低温合成

本工作采用化学气相沉积技术合成的薄膜样品的表面光滑,有晶体光泽和镜面效应,实验对热丝化学气相沉积在 $300\text{ }^\circ\text{C} \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内进行了系统研究。对于衬底温度在 $300\text{ }^\circ\text{C} \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围,薄膜合成的典型实验条件为:反应气体气压 $P = 5\text{ kPa} \sim 13\text{ kPa}$,甲烷的体积分数为 0.0046 ,气体流量 $Q = 1300\text{ ml/min}$,偏压为 350 V ,沉积时间为 7 h 。

典型实验条件下合成的薄膜样品其对应的拉曼光谱如图 2 所示,可以看出拉曼光谱中出现了金刚石的 1332.3 cm^{-1} 特征声子峰,在 1460 cm^{-1} 附近出现与纳米金刚石相关联的小宽峰^[9,10],拉曼光谱中 1355 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处的石墨碳相关峰基本消失。测试结果表明所合成的薄膜为高品质的金刚石薄膜。

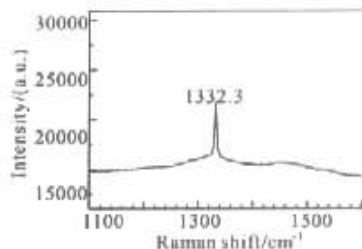


Fig. 2 The micro-Raman spectrum of film sample

图 3 是典型条件下合成的金刚石薄膜的扫描电子显微镜照片,从图中可看出金刚石的结晶形貌非常清晰,晶粒的晶面主要是(111)面,薄膜的致密性非常高,粒度为 $100\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ (平均约为 150 nm),晶粒主要沿(111)方向定向生长。通过断面的扫描电子显微镜测量可知薄膜在 9 mm 直径范围内是均匀的,膜的厚度约为 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 。

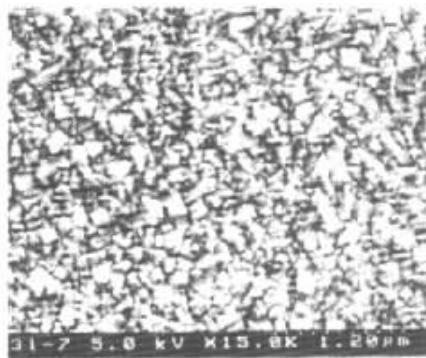


Fig. 3 SEM micrograph of diamond films

图 4 为样品的 X 射线衍射(XRD)图,在 $2\theta = 43.9^\circ, 75.3^\circ$ 处出现了金刚石的(111)(220)特征衍射峰。由 X 射线衍射可知所合成的薄膜为晶态的金

金刚石薄膜。测试还表明,在一定条件下, SiC 过渡层可以很薄,以致 X 射线衍射中基本不出现。

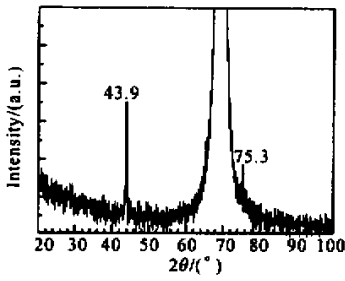


Fig. 4 X-ray diffraction spectra of diamond films

实验利用椭偏仪(激光波长 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$)测得薄膜折射率为 $n = 2.46$,其与天然金刚石折射率 $n = 2.41$ ($\lambda = 590 \text{ nm}$)相符合^[21]。

3.2 薄膜合成过程的实时诊断与讨论

为了研究辉光放电等离子体增强热丝化学气相沉积技术在低温条件下沉积金刚石薄膜的机理,实验采用图 1 所示的光谱采集系统,对化学气相沉积低温合成金刚石薄膜的过程进行了实时原位诊断,光学发射谱的测量结果表明:在热丝与基片之间的等离子体中,存在 CH(389.1 nm)、CH⁺(420.0 nm 、 421.2 nm 、 422.2 nm)、H_β(434.1 nm)、H_γ(486.2 nm)、H_δ(656.3 nm)、C₂(675.9 nm)等碎片粒子的光辐射,所测得的光谱曲线如图 5 所示。图 5 中 387.7 nm 的

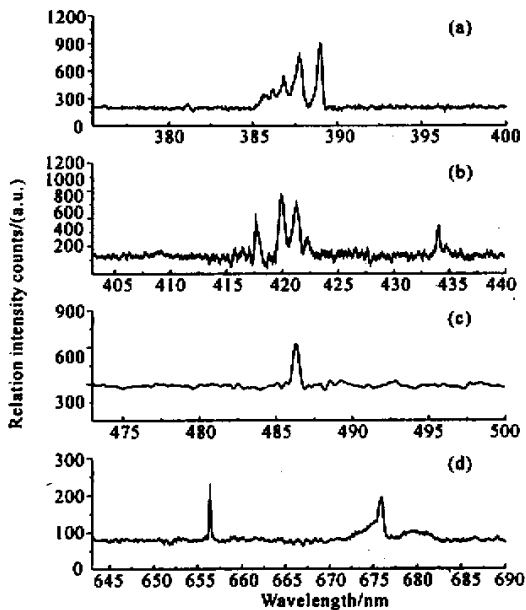
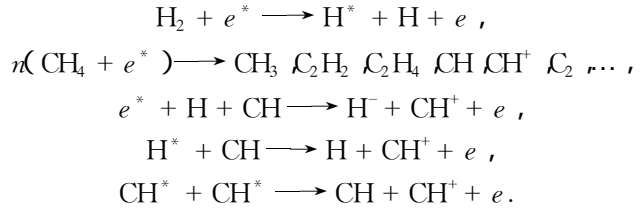


Fig. 5 *In situ* optical emission spectra measured in the vicinity of the substrate in the visible range (from 300 nm to 800 nm)

谱带对应因背景气体形成的 CN 分子的光辐射,谱线 417.5 nm 有待进一步判定。

根据本实验光诊断的结果以及参考文献 [15~20],我们认为碎片可能产生的通道如下:



实验对本系统空间分辨的测量结果表明, CH⁺ 碎片粒子主要分布于基片上方约 4 mm 的区域内,对应各谱线的中心光强度 I_0 和电子密度 n_e 的测量值如表 1 所示(其中 CH⁺ 对应的波长为 421.2 nm ,中心光谱强度的单位是相对强度计数),其中 h 表示离开硅基片的距离。对于接近基片的位置时中性粒子谱线强度的增强可归结为高能电子定向碰撞的结果,而 CH⁺ 谱线的增强表明, $h = 0.6 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ 的区域处于仍有发光粒子存在的辉光放电的第二阴极暗区(Crookes 暗区),在此区域正电荷随 h 的变小而增加,在此区的终端附近出现正电荷分布的最大值,因同一种发光离子的强度分布可反映其密度分布,所以 CH⁺ 谱线的增强与辉光放电理论的结果相一致,实验中在 $h \approx 0.1 \text{ mm}$ 处可直接观测到邻近基片表面的辉光,称之为近表面辉光,其对应辉光放电的负辉区。按辉光放电理论,此区域的净电荷积累出现负值,并可能出现负的电位梯度。考虑到 $h \approx 3 \text{ mm}$ (硅基片位置在 0 处)附近电子密度有一个极大值,为保证在处于负辉区的 $0.6 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ 区间范围出现稳定的正离子分布,故推断基片表面或附近应有净负电荷的积累。其原因是不锈钢载物台上的硅基片的半导体导电特性以及合成过程中形成的表面碳化硅过渡层使其表面的电子向正电极(金属载物台)的复合速率小于单位时间基片接受的来自阴极灯丝的电子数量,这种阻挡放电的效应可使其表面出现一种动态的电子积累。

Table 1. Central intensity of spectrum and electron density in plasma at different distance h from substrate

h / mm	0.6	1.5	3.0	4.0
$I_0(\text{H}_\beta) / (\text{a.u.})$	351	237	129	132
$I_0(\text{CH}) / (\text{a.u.})$	690	661	618	626
$I_0(\text{CH}^+) / (\text{a.u.})$	564	262	203	213
n_e / cm^{-3}	4.5×10^{10}	7.3×10^{10}	10.1×10^{10}	5.2×10^{10}

基于以上分析,可认为,在基片上方附近存在一个与外加电场相反的区域,称之为电偶极层,其中偶

极层的正离子区边界是不清晰的。此电偶极层的推断还有待于实验和理论的进一步验证。在本合成实验中, CH^+ 粒子的出现及其光谱强度与放电电流和反应室气压有关, 而且不同基片的拉曼光谱的测量结果还指出, 在足够的过饱和氢原子或超平衡活性氢原子存在时, 维持反应气氛中 CH^+ 离子和 CH 碎片粒子的浓度均有助于金刚石薄膜的生长, 但要在拉曼光谱中出现明显的 1332.3 cm^{-1} 特征声子峰, 维持反应气氛中 CH^+ 离子的浓度是必要的。

由以上光谱诊断的结果可知, 在 $(\text{CH}_4 + \text{H}_2)$ 系统合成金刚石薄膜的过程中, 合成金刚石的反应区中主要粒子有 CH 、 CH^+ 、活性 H 原子和 C_2 粒子, 在此把 C_2 粒子也作为生长金刚石的荷能粒子之一是依据 Gruen 和 Joe^[5,18] 的研究结果, 另一方面, 有关合成金刚石薄膜的大量研究还表明, 无法用光学发射谱诊断的 CH_3 自由基分子也是参与生长金刚石的主要粒子^[5~19]。

金刚石薄膜的生长是亚稳相金刚石的稳定生长与稳相石墨的消蚀同时进行, 在足够的过饱和氢原子或超平衡活性氢原子 (H^*) 存在时, 通过非平衡热力学耦合或化学抽运效应可以使金刚石成为稳相^[20~22]。在薄膜的低温合成中, 金刚石薄膜生长过程中的主要荷能粒子有 CH_3 、 CH 、 CH^+ 、 H^* 等, 含碳的荷能粒子在生长表面的游历、重构形成薄膜中的金刚石相, 同时也形成 SP^2 构形的非金刚石相的石墨碳。过饱和氢原子在薄膜合成中对非金刚石 SP^2 碳相起刻蚀作用, 近表面辉光放电可在基片表面形成电偶极层, 电偶极层中电场的方向与原加速电场的方向相反, 此区域中电子与荷能粒子的多次碰撞损失的能量可提供与高温衬底相当的热激发能量, 使 CH^+ 等自由基分子在基片附近电偶极层中获得的能量可以补偿由于基片温度的降低所需的表面结合能差额; 在金刚石薄膜低温合成中, 过饱和氢原子、高能电子及基片表面的偶极层是进行超常态反应的必要环境, 超平衡原子氢和基片表面的偶极层具有低温合成化学抽运的作用, 该化学抽运把碳原子从能量低的稳态石墨相输运到能量较高的亚稳态金刚石相, 同时把外界能量加入到碳原子有关的体系中去。

结论 采用辉光等离子体增强技术, 通过研究高品质金刚石薄膜低温合成的动力学过程, 探索了一条低温合成金刚石薄膜的有效途径。根据对合成过程

的研究得到了结论如下:

1) 采用直流放电辉光等离子体辅助技术首次实现了金刚石薄膜的低温合成, 在 $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下合成了高品质的金刚石薄膜, 探索了一条采用热丝化学气相沉积技术低温合成金刚石薄膜的新途径。

2) 通过对 $[\text{CH}_4 + \text{H}_2]$ 微弱信号系统动力学过程的实时光谱诊断, 确定了参与金刚石合成反应的主要荷能粒子不是单一的, 对辉光放电等离子体增强化学气相沉积系统为 CH^+ 、 H^* 、 CH_3 和 CH , 而 CH^+ 离子在薄膜的低温合成中对金刚石相的生长起重要作用。

3) 在金刚石薄膜低温合成中, 过饱和氢原子、高能电子及基片表面的偶极层是进行超常态反应的必要环境, 该等离子体环境保证了金刚石薄膜的低温合成。

作者衷心感谢张开锡教授对本工作的指导, 感谢河北大学物理科学与技术学院激光研究室全体教师对工作的协助, 感谢中国科学院物理研究所等单位在样品测试方面给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Jiang Liuxiang. *Progress in Research of Diamond Films* (金刚石薄膜研究进展), Beijing: Chemistry Industry Publishing House, 1991. 1~67 (in Chinese)
- [2] Spear K E, Dismukes J P. *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. New York: Wiley Interscience Publication, 1994
- [3] Rebello J H D, Subramaniam V V, Sudarshan T S. Diamond growth by laser-driven reactions in a CO/H_2 mixture. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(8): 899~901
- [4] Molian P A, Waschek A. CO_2 laser deposition of diamond thin films on electronic materials. *J. Material Science*, 1993, **28**: 1733~1737
- [5] Gruen D M, Zuiker C D, Krauss A R *et al.*. Carbon dimer, C_2 , as a growth species for diamond films from methane/hydrogen/argon microwave plasmas. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, **13**(3): 1628~1632
- [6] Nayak A, Banerjee H D. Electron beam activated plasma chemical vapour deposition of polycrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (A)*, 1995, **151**(1): 107~112
- [7] Yara T, Makita H, Hatta A *et al.*. Low temperature fabrication of diamond films with nanocrystal seeding. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**(3A): L312~L315
- [8] Lee Donggu, Singh R K. Synthesis of (111) oriented diamond thin films by electrophoretic deposition process. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(12): 1542~1544
- [9] Griesser M, Grasserbauer M, Kellner R *et al.*. NIR and VIS-Raman spectroscopy of CVD diamond films. *Fresenius*

- J. Analytical Chem.*, 1995, **35**(7-8):763~770
- [10] Mikka Nishitani-Gamo, Ando T, Yamamoto K *et al.*. A nondiamond phase at the interface between oriented diamond and Si(100) observed by confocal Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(12):1530~1532
- [11] Wu J J, Hong F C N. Direct identification of diamond growth precursor using almost pure CH₄ or C₂H₂ near growth surface. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(2):185~187
- [12] Harris S J, Weiner A M. Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(10):6520~6526
- [13] Hsu W L. Mole fractions of H, CH₃, and other species during filament-assisted diamond growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(12):1427~1429
- [14] Martin L R. Diamond film growth in a flowtube: A temperature dependence study. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(10):5667~5674
- [15] Grouzman I, Lior I, Hoffmen A. Formation of the precursor for diamond growth by *in situ* direct current glow discharge pretreatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(2):296~298
- [16] Mankelevich Y A, Rakhimov A T, Suetin N V. Three-dimensional simulation of a HFCVD reactor. *Diamond and Related Materials*, 1998, **7**:1133~1137
- [17] Joe R, Badgwell T A, Hauge R H. Atomic carbon insertion as a low-substrate-temperature growth mechanism in diamond CVD. *Diamond and Related Materials*, 1998, **7**:1364~1374
- [18] Stiegler J, Michler J, Blank E. An investigation of structural defects in diamond films growth at low substrate temperature. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8**:651~656
- [19] Stiegler J, Bergmaier A, Michler J *et al.*. The effect of nitrogen on low temperature growth of diamond films. *Thin Solid Films*, 1999, **352**:29~40
- [20] Wang J T, Huang Z Q, Wan Y Z *et al.*. A projective ternary phase diagram of stationary non-equilibrium states for low-pressure diamond growth. *Chinese Science Bulletin*, 1997, **42**(11):967~968
- [21] Wang J T, Wan Y Z, Liu Z J *et al.*. Phase diagrams for activated CVD growth. *Mater. Lett.*, 1998, **33**(4):311~314
- [22] Wan Y Z, Zhang D W, Liu Z J *et al.*. Effect of temperature and pressure on the CVD diamond growth from C-H-O system. *Appl. Phys. (A)*, 1998, **67**(2):225~231

Synthesis of Diamond Films at Low Temperature Via Glow Plasma Assisted Hot Filament Chemical Vapor Deposition

Zhao Qingxun Dong Lifang Fu Guangsheng Shang Yong Yang Jingfa
(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002)

(Received 4 June 2001; revised 23 July 2001)

Abstract: High quality sub-microcrystalline diamond films have been synthesized in low temperature via glow plasma assisted hot filament chemical vapor deposition (GP-CVD). *In situ* optical emission spectroscopy is applied to diagnose weak signal of GP-CVD system when CH₄ and H₂ are used as the input gases, and reacting particles are identified for diamond growth process. The result shows that the substrate temperature for synthesizing high quality diamond films by EACVD has been reduced from 850 °C to (340 ± 5) °C by adopting GP-CVD. From experimental results, it was found that the existence of a great deal of super-saturation atomic hydrogen is the key factor for producing diamond films of high quality, and the main energetic particles are CH₃, CH, CH⁺, H* *etc.* in the process of diamond films growth. Glowing of near surface may form a dipole layer, which plays a leading role in low temperature synthesis.

Key words: diamond films; glow plasma; optical emission spectroscopy