

MPCVD 等离子体中甲烷体积分数对基团分布的影响

李国伟 曹 为 吴建鹏 陶利平 马志斌

(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 等离子体发射光谱学是探究等离子体参数、等离子体基团分布的有效工具。利用发射光谱技术对 CH_4/H_2 微波等离子体进行原位在线测量, 研究了微波等离子体气相沉积过程中等离子体内部的基团种类以及甲烷体积分数对等离子体中各基团谱线强度的影响, 测量分析了等离子体中各基团的空间分布以及甲烷体积分数对空间分布的影响。结果表明, C_2 基团的发射光谱强度随甲烷体积分数的升高而迅速增强, CH 、 H_β 、 H_γ 与 C_2 相对强度的比值随甲烷体积分数的增加而降低, 并逐步趋于饱和; 各基团空间分布的均匀性随甲烷体积分数的增加而变差。

关键词 光谱学; 发射光谱学; 化学气相沉积法; CH_4/H_2 微波等离子体

中图分类号 O536 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0430005

Influence of Methane Volume Fraction on the Radical Distribution in MPCVD Plasma

Li Guowei Cao Wei Wu Jianpeng Tao Liping Ma Zhibin

(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 is an effective tool to measure plasma parameters and species distribution in plasma. Optical emission spectroscopy is used to measure the microwave plasma of CH_4/H_2 in situ. The internal radicals, the influence of methane volume fraction on radical emission intensity, and spatial distribution of the radicals and the influence of methane volume fraction on the spatial distribution in MPCVD plasma are investigated. The results show that the optical emission intensity of C_2 in plasma increases with the methane volume fraction increasing obviously. Intensity ratios of CH , H_β , H_γ to C_2 reduce with increasing methane volume fraction. The spatial distributions of the radicals especially of C_2 become inhomogeneous with the methane volume fraction increasing.

Key words spectroscopy; optical emission spectroscopy; chemical vapor deposition; microwave plasma of CH_4/H_2

OCIS codes 020.1335; 030.5260; 030.5290

1 引 言

金刚石在热学、力学和光学等领域的优良性能吸引了很多国内外专家的研究兴趣。目前在众多的金刚石薄膜生长方法中, 微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)有许多优点: 无内部电极、可避免放电污染、运行气压范围宽、能量转换效率高和可产生高密度等离子体等。在 MPCVD 沉积金刚石过程中, 等离子体的基团分布是决定薄膜沉积速率、薄膜

结构和品质的关键因素。对于相同的原料气体而言, 不同的基团分布所得到的薄膜是完全不同的。

目前研究等离子体基团的诊断方法主要有质谱法^[1]、发射光谱(OES)^[2]、红外吸收光谱^[3]、紫外吸收光谱^[4]和激光荧光光谱^[5]等。其中发射光谱法是一种无接触监测技术, 且其设备结构简单, 现在广泛应用于等离子体的诊断领域。Liao 等^[6]用 OES 研究了热丝化学气相沉积(CVD)金刚石过程中的化

收稿日期: 2012-11-21; 收到修改稿日期: 2013-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(10875093)资助项目。

作者简介: 李国伟(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事等离子体技术和功能薄膜材料等方面的研究。

E-mail: meishanliguowei@163.com

导师简介: 马志斌(1968—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事低温等离子体及其应用等方面的研究。

E-mail: mazb@mail.wit.edu.cn(通信联系人)

学气相成分,结果表明 CH 基团在沉积过程中严重影响了薄膜的生长与品质。Zhou 等^[7]用 OES 研究了 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 和 CH_4/Ar 等离子体,发现其中都含有丰富的 H 原子、 C_2 、CH 等基团。Hung 等^[8]用 OES 研究了 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 等离子体 MPCVD 方法沉积纳米金刚石过程,发现 C_2 基团是沉积过程中的主要基团。本文主要采用发射光谱法研究了 CH_4/H_2 等离子体中甲烷体积分数对各基团分布的影响。

2 实 验

实验在自行研制的石英管式微波等离子体化学气相沉积装置中进行,微波频率为 2.45 GHz,微波功率在 0~800 W 可调。所用气源为 CH_4 和 H_2 ,气体的纯度为 99.999%。实验时气体流量通过质量流量控制器控制,经混合后流入放电室。

实验的光谱测量系统主要由高分辨率电荷耦合器件(CCD)光谱仪、聚焦透镜、光纤和计算机组成,如图 1 所示。光谱仪采用美国海洋公司生产的 Maya 2000 高灵敏度背照式 2DFFT-CCD 光谱仪,最佳光学分辨率可达 0.035 nm,光谱测量范围为 200~1100 nm,涵盖了整个可见光区和一部分紫外光区及红外光区。

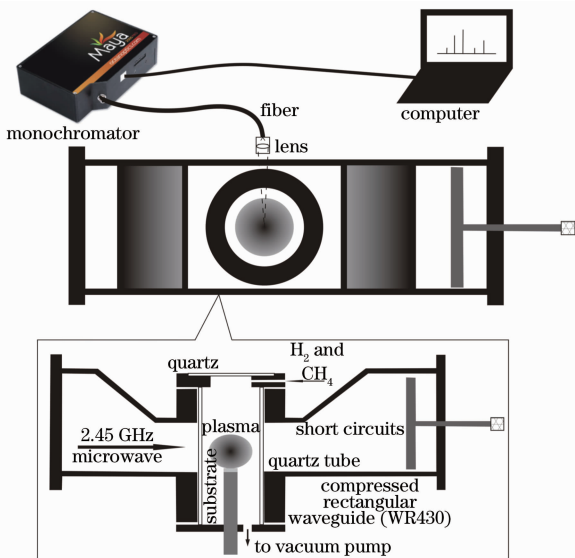


图 1 光谱测量系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of spectroscopic measurement system

在波导的窄边,平行固定一移动载物台,在移动载物台的中心固定有聚焦透镜,压缩波导窄边开有均匀的观察小孔。载物台可在平行于基片台方向和垂直于基片台方向移动,从而实现了等离子体球的空间测量。聚焦透镜与光谱仪之间采用光纤连接

以减少光路传输过程中光的损失。光纤捕获的等离子体光辐射传输到光谱仪,光谱仪通过光栅的分光作用将不同波长的光信号转换成电信号,再由数据线连接到电脑在光谱仪自带的软件中显示出来。

3 实验结果与分析

由于较高的 CH_4 体积分数将会增加非金刚石相碳的沉积,并且会对石英腔体造成污染,通常 CH_4 体积分数不大于 5%。图 2 为实验中测得的 CH_4 (2%)/ H_2 MPCVD 金刚石薄膜等离子体的发射光谱图。该图在气压和微波功率分别为 10.5 kPa 和 780 W,积分时间为 1 s 的条件下得到。

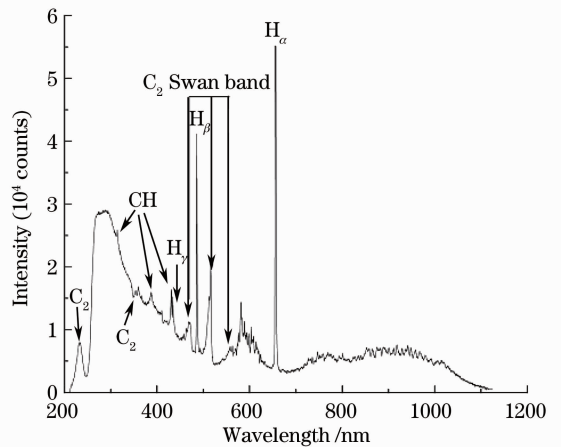


图 2 CH_4 (2%)/ H_2 等离子体的发射光谱图

Fig. 2 Typical optical emission spectrum of CH_4 (2%)/ H_2 plasma

由图 2 可以看出,等离子体中主要包含的基团有 H_α 、 H_β 、 H_γ 、CH、 C_2 基团,表 1 为 CH_4/H_2 等离子体发射光谱图中主要谱线及其电子跃迁^[9~11]。其中紫外波段(200~400 nm)范围内,受到氢分子连续谱的影响,谱线的背底有所上升^[12]。红外波段(700~1100 nm)的背底是由基片台的热辐射引起。发射光谱图中还出现了氢分子的 Fulcher- α 谱带^[13],该谱带来自氢分子激发态电子从 $d^3\Pi_u$ 向 $a^3\Pi_g$ 的不同振转能级的跃迁,主要分布在 580~640 nm 的波长范围内,是计算氢分子振动温度的重要依据。

在实验中测量了甲烷体积分数在 0.5%~5% 区间内的等离子体发射光谱,且观察到随着甲烷体积分数的升高,等离子体的亮度逐步增强且等离子体的颜色由淡蓝色逐渐过渡为淡绿色,对应于 C_2 的 516.08 nm 谱线增强。

图 3 为 CH (430.85 nm)、 C_2 (516.08 nm)、 H_β (486.25 nm) 和 H_γ (434.56 nm) 谱线的相对强度随着甲

烷体积分数变化的关系图。该图是在气压 10.5 kPa、微波功率 780 W、积分时间 1 s 的条件下得到。从图中

可以看出 C_2 基团谱线强度随甲烷体积分数的增加快速增强,而 H_β 、 H_γ 、CH 基团谱线强度只有轻微的增强。

表 1 $CH_4(2\%)/H_2$ 等离子体发射光谱线及其电子跃迁

Table 1 $CH_4(2\%)/H_2$ plasma optical emission lines and electronic transitions observed in our experiments

Species	Transition	Peak position /nm
H_α	Balmer ($n=3-n=2$)	656.30
H_β	Balmer ($n=4-n=2$)	486.25
H_γ	Balmer ($n=5-n=2$)	434.56
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
C_2	Mulliken band ($d^1 \Sigma_u^+ - x^1 \Sigma_g^+$)	233.56
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

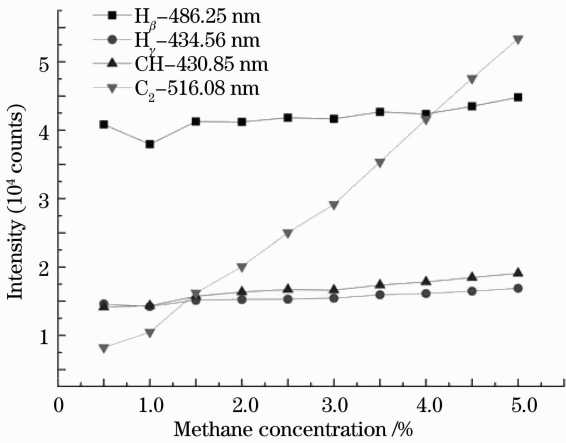


图 3 CH、 C_2 、 H_β 和 H_γ 谱线强度随着甲烷体积分数变化关系图

Fig. 3 Optical emission intensity of CH, C_2 , H_β and H_γ as a function of the methane volume fraction

图 4 为 CH、 H_β 、 H_γ 与 C_2 相对强度的比值以及 H_γ 和 H_β 相对强度的比值随着甲烷体积分数变化关系图。该图在气压 18 kPa、微波功率 800 W、积分时间 2 s 的条件下得到。从图中可以看出,在甲烷体积分数升高的初始阶段,CH、 H_β 、 H_γ 与 C_2 相对强度的比值出现了非常明显的下降,随着甲烷体积分数继续升高,CH/ C_2 、 H_γ/C_2 及 H_β/C_2 值逐步降低,并趋于饱和。 H_γ/H_β 值不随甲烷体积分数的变化而变化。

由于在等离子体化学气相沉积金刚石薄膜过程中,等离子体球内活性粒子的空间分布不同,所以实验测量了等离子体中各基团的空间分布。图 5 所示是在 18 kPa 条件下 $CH_4(1.5\%)/H_2$ 等离子体球在与基片台平行的方向上的光谱分布,以基片中心位置为测量 0 点,在测量 0 点的左右方向上每隔 2 mm 为一个测量点,总共测量了五个点的发射光谱图。

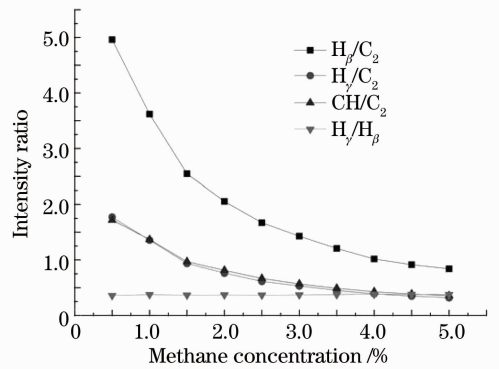


图 4 CH、 H_β 、 H_γ 与 C_2 相对强度的比值以及 H_γ 与 H_β 相对强度的比值随着甲烷体积分数变化关系图
Fig. 4 Ratio of optical emission intensity of CH, H_γ , H_β to C_2 and H_γ to H_β as a function of the methane volume fraction

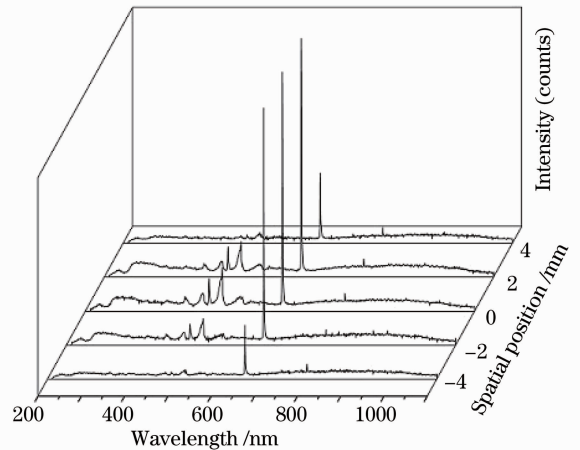


图 5 $CH_4(1.5\%)/H_2$ 等离子体球在平行于基片台方向上的光谱分布
Fig. 5 Optical emission spectra of $CH_4(1.5\%)/H_2$ plasma at different position along the substrate direction

从图 5 中可以看出,在较高气压条件下,等离子体的均匀区域较小,等离子体中心和边缘的强度差别较大。各个基团谱线强度都呈现出中心位置比边缘位置高的分布情况,这是由于在等离子体边缘处电子和各基团很容易与周围的气体分子发生碰撞,导致等离子体温度的降低和活性基团的损失。

图 6 为 C_2 Swan 带系的 516.08 nm 特征谱峰强度随着甲烷体积分数升高在平行于基片台方向的变化,图中 31.5 mm 位置处为基片台中心位置。该图在气压为 18 kPa、微波功率 800 W、积分时间 4 s 条件下得到。由图可以看出,随着甲烷体积分数的升高, C_2 (516.08 nm)特征谱峰的强度在中心处的上升速度远高于两边,实际上 C_2 分布的不均匀性可能没有测量那么明显,因为在测量过程中等离子体球的厚度和不同区域温度差异还有荧光会对测量结果造成误差,但是其影响较小,主要还是由于基团体积分数的差异导致了不同位置发射光强度的不同。均匀性变差的原因在于增加甲烷体积分数会导致等离子体中质量较大的含碳基团体积分数增加,而含碳基团的迁移率较低,导致基团在等离子体中的质量交换变差,等离子体的均匀性变差。

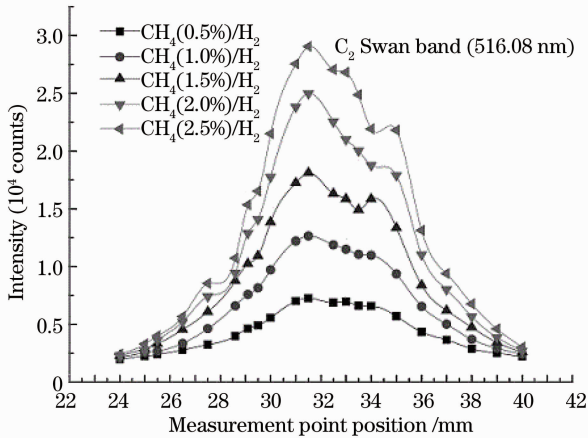


图 6 不同甲烷体积分数下 C_2 (516.08 nm)特征谱峰强度在平行于基片台方向的分布

Fig. 6 Intensity distribution of C_2 (characteristic line 516.08 nm) parallel to substrate as a function of the methane volume fraction

4 结 论

采用甲烷和氢气作为气源沉积金刚石,利用发射光谱法诊断了 CH_4/H_2 等离子体,结果表明等离子体中包含了多种活性粒子和基团,其中 C_2 基团谱线的强度随甲烷体积分数的增加有大幅度的增强。从对微波等离子体活性基团的空间分布的研究

中得出,等离子体强度从基片中心向边缘方向递减,同时随着甲烷体积分数的增加,等离子体中的 C_2 基团的空间分布均匀性将会变差。

参 考 文 献

- 1 S. M. Leeds, P. W. May, M. N. R. Ashfold *et al.*. Molecular beam mass spectrometry studies of nitrogen additions to the gas phase during microwave-plasma-assisted chemical vapour deposition of diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8**(2-5): 226~230
- 2 T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, *et al.*. Optical emission spectroscopy of the plasma during microwave CVD of diamond thin films with nitrogen addition and relation to the thin film morphology [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **308-309**: 154~158
- 3 Zhang Xianhui, Feng Kecheng, Sun Yue *et al.*. The study of infrared absorption spectrum of diamond during growth by FTIR [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(5): 1049~1051
张先徽, 冯克成, 孙岳等. FTIR 监测金刚石薄膜生长的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(5): 1049~1051
- 4 M. A. Childs, K. L. Menningen, L. W. Anderson *et al.*. Oscillator strengths of CH_3 in the vacuum ultraviolet [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **246**(8): 567~570
- 5 J. Kiefer, Z. Li, J. Zetterberg. Simultaneous laser-induced fluorescence and sub-Doppler polarization spectroscopy of the CH radical [J]. *Opt. Commun.*, 2007, **270**(2): 347~352
- 6 Y. Liao, C. H. Li *et al.*. Analysis of optical emission spectroscopy in diamond chemical vapor deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**(9-10): 1716~1721
- 7 H. Zhou, J. Watanabe, M. Miyake *et al.*. Optical and mass spectroscopy measurements of Ar/ CH_4/H_2 microwave plasma for nano-crystalline diamond film deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16**(4-7): 675~678
- 8 J.-M. Hung, L.-H. Lin, Y.-H. Shih *et al.*. Research of microstructural characteristics on nanocrystalline diamond by microwave plasma CVD [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(13): 5508-5512
- 9 T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, *et al.*. Optical emission spectroscopy of the plasma during CVD diamond growth with nitrogen addition [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **290-291**: 143~147
- 10 K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga *et al.*. Characterization of a-C:H:N deposition from CH_4/N_2 RF plasmas using optical emission spectroscopy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(9): 7227~7233
- 11 Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato *et al.*. The role of hydrogen in diamond synthesis using a microwave plasma in a CO/ H_2 system [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **67**(10): 6247~6254
- 12 Guan Zhiyuan, Zhao Zhenwu, Zhang Baoguang. Vacuum ultraviolet inert gas discharge light source [J]. *Optics and Precision Engineering*, 1983, (1): 50~54
关志远, 赵振武, 张宝光. 真空紫外惰性气体放电光源 [J]. *光学精密工程*, 1983, (1): 50~54
- 13 Wang Jiakou, Wu Weidong, Sun Weiguo *et al.*. Spectroscopy diagnosis of hydrogen plasma excited by helicon-wave [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(10): 1513~1517
王加扣, 吴卫东, 孙卫国等. 螺旋波激发氢等离子体光谱诊断 [J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(10): 1513~1517

栏目编辑: 李文洁