

文章编号:1674-2869(2014)05-0029-05

# 甲烷浓度对金刚石膜沉积质量的影响

汪建华<sup>1,2</sup>, 苏帆<sup>1</sup>, 翁俊<sup>1</sup>, 罗福平<sup>1</sup>, 胡晖<sup>1</sup>

1. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;

2. 中国科学院等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031

**摘要:**在10 kW微波等离子化学气相沉积装置中,采用甲烷和氢气作为气源,在直径为50 mm的P型(100)单晶硅片上进行了不同甲烷浓度条件下金刚石薄膜的制备研究.利用扫描电子显微镜和激光Raman光谱仪对所制备的金刚石膜进行表征.结果表明:较高的甲烷浓度(2%,体积分数)虽然可以加快金刚石膜生长速率,但离解反应气体的能量相对减弱,晶粒尺寸较小;此时原子氢刻蚀作用也会较弱,非金刚石相含量增加,残留的杂质越来越多,金刚石纯度不高,薄膜的质量较差.随着甲烷浓度的降低,金刚石膜(100)晶面充分显现,薄膜质量逐渐变好.然而过低的甲烷浓度(0.5%,体积分数)会导致有利于金刚石生长的含碳活性基团含量降低,使金刚石膜生长缓慢,晶粒尺寸难以长大.

**关键词:**微波等离子;金刚石膜;甲烷浓度;质量

**中图分类号:**O539;O484.1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.05.007

## 0 引言

CVD金刚石优异的物理化学性能使其在众多领域有着极其广阔的应用前景<sup>[1]</sup>.特别是在军事、航天等高新技术领域,对高质量CVD金刚石膜的需求更为迫切.在众多CVD制备方法中,微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法被普遍认为是制备高质量CVD金刚石的首选方法<sup>[2-3]</sup>.为了获得能够满足各种应用要求的高质量CVD金刚石膜,目前国内外研究人员都集中于改进沉积装置和探索金刚石膜生长工艺参数内在规律两方面的研究.金刚石的生长工艺参数与金刚石的质量有着更为紧密的联系,其中甲烷浓度的影响较为显著<sup>[4-6]</sup>.此外甲烷浓度对金刚石膜(100)织构生长也有很大的影响<sup>[7]</sup>.金刚石膜的生长过程是过饱和的碳在基体表面沉积的过程,甲烷是提供过饱和碳的主要来源,反应气体被微波能激发离解为众多含碳活性基团,其中CH<sub>3</sub>基团具有金刚石结构,它的sp<sup>3</sup>杂化轨道有利于金刚石相的生长,同时气体离解后的系统中伴随有CH<sub>2</sub>基团存在,它的sp<sup>2</sup>杂化轨道可以促进石墨相的形成,在相同条件下,基片表面石墨相的产生速率比金刚石相的产生速率快,这将直接影响金刚石膜的沉积质

量,而激发态的原子H对非金刚石相具有较强的刻蚀作用,能较好的抑制非金刚石相的形成,并保留其中的金刚石相,从而使金刚石可以稳定的生长.综上所述,甲烷浓度的高低直接关系到CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>基团和原子H三者的含量能否达到平衡,因此为了实现高质量CVD金刚石膜的制备,对其进行深入的研究十分必要.

实验使用10 kW的MPCVD装置,在保持基片温度、微波功率和沉积气压不变的条件下,采用0.5%、1%、1.5%、2% 4种甲烷浓度(体积分数,下同)生长金刚石膜,并利用扫描电子显微镜(SEM)和激光Raman光谱仪对制备的金刚石膜进行表征.分析了不同甲烷浓度条件下生长的金刚石膜的表面形貌和质量的差异,探索了甲烷浓度对金刚石膜沉积质量影响的规律.

## 1 实验

### 1.1 实验装置

实验使用的是10 kW圆柱形多模谐振腔式MPCVD装置,此系统的微波工作频率是2.45 GHz,腔体内直径约为420 mm,水冷基片台直径在230 mm左右,在此系统内可产生直径120 mm左右的等离子体球.该装置多模反应腔的垂直高度

收稿日期:2014-04-15

基金项目:国家自然科学基金项目(11175137);武汉工程大学科学教育基金(11111051)

作者简介:汪建华(1955-),男,湖北武汉人,教授,博士.研究方向:等离子体技术与应用.

大约为 95 mm, 腔盖顶部直径为 106 mm, 高度 62 mm. 该装置由微波系统、真空及检测系统、气路系统及水电保护系统四部分组成. 图 1 为该装置的结构原理图. 水冷基片台下有一个方环形石英窗, 这个石英环起到的作用是透射微波和密封腔体, 但它并不与等离子体放电区域直接接触, 这是为了有效的避免等离子体对石英环过度加热与刻蚀的损伤. 喇叭口型模式转换天线与水冷基片台集成为一体, 使微波源发出的高能微波通过石英环馈入至水冷反应腔内, 在基片台上方激发形成盘状等离子体球. 该装置主要利用相互叠加  $TM_{01}$  和  $TM_{02}$  两种模式的微波来激发产生等离子体球, 因此该等离子体球具有面积大、能量高等特点. 值得一提的是, 该装置设有两个抽气口, 可使充分混合的工作气体尽可能多的从基片周围的等离子体放电区域流过, 使工作气体可以得到充分利用. 这些设计都有利于大面积高质量金刚石膜的快速沉积. 该 MPCVD 系统未设置基片加热装置, 因此基片温度主要通过调节冷却水流速来控制.

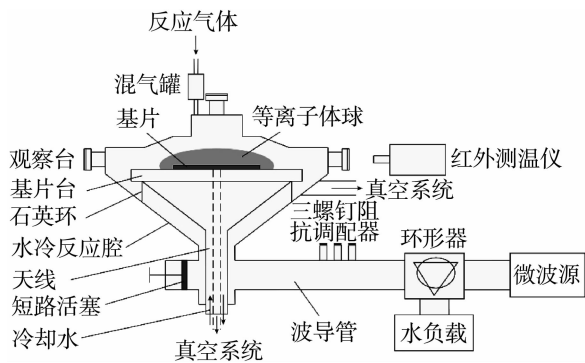


图 1 MPCVD 装置结构原理图

Fig. 1 Structure schematic of the MPCVD reactor

## 1.2 实验方法

实验中使用的反应气体为甲烷（纯度 99.99%）和氢气（纯度 99.99%），采用的基片为直径 50 mm 的 P 型（100）单晶硅片，在实验前对基片进行两个步骤的预处理：首先将硅片放在磨砂革抛光垫上用纳米金刚石粉丙酮悬浊液研磨 15~20 min，以形成有利于形核的表面划痕；其次为了降低基片表面杂质对金刚石膜质量的影响，将研磨后的基片置入装有丙酮的烧杯中，用超声波振荡仪超声清洗约 20 min. 预处理完成之后，采用  $V(H_2) : V(CH_4) = 200 : 4$  的气体流量比，800 °C 形核温度，4 500 W 微波功率，和 4.0 kPa 沉积气压进行 1 h 的形核过程. 将形核后的基片放入腔体

内的基片台上，关闭腔盖后对腔体进行抽真空，待腔体内气压下降至 1.0 Pa 以下后，以 100 mL/min 的气体流量通入氢气，2~3 min 后关闭氢气，再对腔体抽真空，直至气压达到约  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa. 完成以上步骤之后对四组样品进行不同甲烷浓度条件下的金刚石膜生长过程. 具体实验参数如表 1 所示. 实验中使用红外测温仪测量基片表面温度，利用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜对金刚石薄膜表面的形貌进行表征，用 RM-1000 型激光拉曼光谱仪对其成分及晶体质量进行检测.

表 1 沉积金刚石膜的实验参数

Table. 1 Experimental parameters of diamond film deposition

| 样品<br>编号 | 基片温<br>度/°C | 微波功<br>率/W | $V(H_2)/$<br>$V(CH_4)$ | 沉积气<br>压/kPa | 沉积时<br>间/h |
|----------|-------------|------------|------------------------|--------------|------------|
| 1        | 870         | 4 800      | 200/1.0                | 4.6          | 6          |
| 2        |             |            | 200/2.0                |              |            |
| 3        |             |            | 200/3.0                |              |            |
| 4        |             |            | 200/4.0                |              |            |

## 2 结果讨论与分析

### 2.1 甲烷浓度对金刚石膜表面形貌的影响

图 2 为金刚石膜表面形貌的 SEM 图. 从图 2 中可以观察到，当甲烷浓度为 0.5% 时，图 2(a) 中金刚石膜表面可以看见（100）晶面的金刚石晶粒显现，但是金刚石晶粒尺寸很小，有明显的晶界，薄膜孔洞较多，孔洞中夹杂着很多未长大的晶粒，这是由于在较低甲烷浓度下，周围的晶粒在竞争生长的过程中占优势，削弱了其生长的条件；当甲烷浓度为 1% 时，图 2(b) 中金刚石膜的晶粒尺寸较图 a 中明显增大，（100）晶面明显且完整，晶粒呈立方体结构，形状规则；图 2(c) 中甲烷浓度增加到 1.5%，尽管晶粒依然显现为（100）晶面，但形状不完整，此时二次形核显著增加，表面出现团聚现象，晶粒尺寸较图 2(b) 中明显变小，结晶度和致密度降低，晶粒分布较为分散，未能形成连续的金刚石膜；当甲烷进一步增大到 2% 时，图 2(d) 中金刚石膜由（100）晶面转向多晶形态，二次形核和晶粒团聚越来越多，几乎看不到完整的晶粒显现，孪晶和晶界十分明显. 图 2(a)、(c)、(d) 中出现一些空洞，这可能是形核时形核密度不高造成的，基片上有的地方没有成功完成形核，沉积过程中空洞处并未生长出金刚石晶粒.

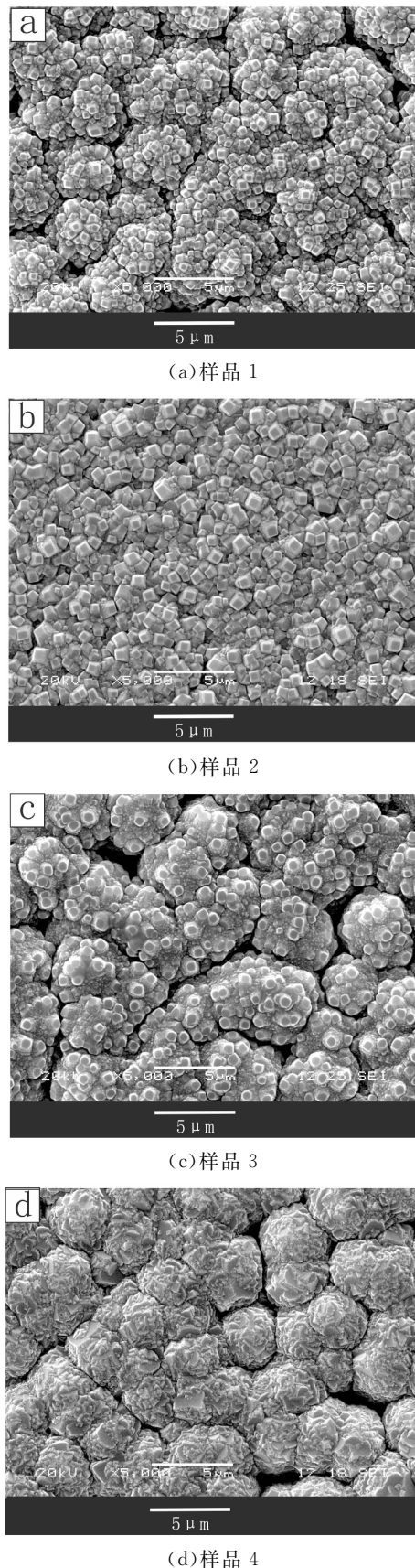


图2 金刚石膜的SEM图

Fig. 2 SEM images of diamond film

对以上SEM图所表现出的表面形貌差异可以作以下解释:甲烷浓度低时,虽然晶粒的某些特定晶面充分显现,但反应中被离化的有利于金刚

石相生长的含碳活性基团数量较少,导致金刚石沉积速率十分缓慢,甚至可能停止沉积<sup>[8]</sup>.同时原子H的浓度相对较高,增强了其对金刚石晶粒的刻蚀作用,使金刚石晶粒较难长大,导致晶界明显;甲烷浓度适当提升,增加了被离化的含碳活性基团数量,使其与原子H含量倾向平衡,此时反应中需要的离化能量相对充足,二次形核较少,沉积速率变快,促进晶粒长大并表现出特定的晶面;但是甲烷浓度过高时,为了充分离化反应气体,系统需要提供的能量相对增加,在馈入的微波能量和其他反应气体浓度不变的情况下,提供的能量难以将混合气体充分离化,部分离化了的碳氢基团在基片上重复形核过程,导致其难以形成较大尺寸的金刚石晶粒,金刚石膜的质量下降.

## 2.2 甲烷浓度对金刚石膜沉积质量的影响

为进一步比较4组样品沉积的金刚石膜质量,对其进行拉曼光谱表征,表征结果如图3所示.

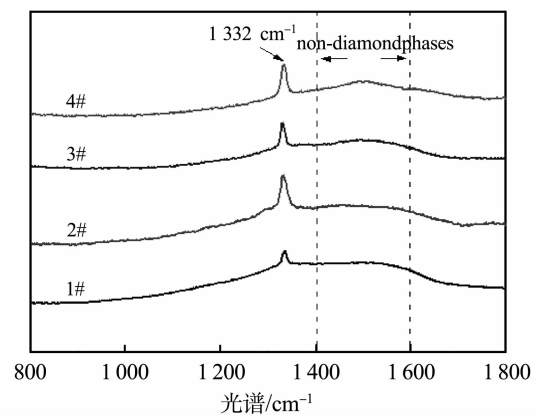


图3 金刚石膜的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of diamond film

由图3中拉曼表征结果可见,4组样品均在 $1332\text{ cm}^{-1}$ 处出现金刚石的特征峰,在样品1和2中 $1400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600\text{ cm}^{-1}$ 之间的非金刚石相特征峰较为平坦,其他非金刚石相的特征峰并不明显,仅在 $1332\text{ cm}^{-1}$ 处出现金刚石的特征峰,可见在低甲烷浓度的情况下有利于制备纯度较高和质量相对较好的金刚石膜.其原因是当甲烷浓度较低时,反应气体中被激发的含碳活性基团数量少,原子H的比例相对较大,增强了原子H对非金刚石相的刻蚀作用,非金刚石相杂质存在很少,从而提升了金刚石膜的纯度.但是样品1中金刚石特征峰的尖锐度并没有样品2中强,而此现象可以解释为,甲烷浓度越低反应气体中含碳活性基团含量相对越少,有利于金刚石相生长的 $\text{CH}_3$ 基团数量降低,这导致在甲烷浓度较低条件下的金刚石膜晶粒生长速率较低,金刚石晶粒尺寸也较难长大,不能形成连续的金刚石膜,金刚石膜的强度

也较差.而在样品 3 和 4 中,在  $1\,332\text{ cm}^{-1}$  处的金刚石特征峰显现出较高的强度,同时在  $1\,400\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  之间的拉曼位移区间出现了明显的非金刚石相特征峰,由此表明有非金刚石相杂质存在于沉积的金刚石膜中,这些杂质的存在直接降低了生长出的金刚石膜纯度.而样品 4 在  $1\,400\text{ cm}^{-1}$  至  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  的拉曼位移区间内有更为突出的非金刚石相特征峰显现,这一现象充分说明金刚石膜中的非金刚石相含量会随着甲烷浓度的升高而增加,高甲烷浓度不利于保证较好的薄膜品质.而以下内容可以作为对以上现象的合理解释:提高甲烷浓度将使反应中得到更多数量的含碳活性基团,有利于金刚石相和石墨等非金刚石相生长的  $\text{CH}_3$  基团和  $\text{CH}_2$  基团数量同时增加,这在一定程度上加快了金刚石膜沉积中金刚石和石墨等非金刚石杂质的生长速率,由于石墨的生成自由能大于金刚石的生成自由能,石墨的生长速率将比金刚石的生长速率更高.反之,原子 H 浓度会降低,这也将直接减弱其对石墨等非金刚石相的刻蚀效果,因此基于石墨等非金刚石相的高速生长和原子 H 刻蚀效果减弱的共同作用,金刚石膜中非金刚石相含量将随着沉积时间的增长而变得越来越多,最终降低了金刚石膜的纯度,使成膜质量变差.而这种现象在其它 CVD 沉积方法中同样有所显现<sup>[9]</sup>.

在拉曼光谱中金刚石的一阶特征峰的半峰宽 (FWHM) 能够反映出金刚石膜的结晶质量情况<sup>[10]</sup>.通常 FWHM 值较小的金刚石膜的结晶质量更好,而 FWHM 值越大的金刚石膜的结晶质量会相对较差.因此为了更深入的研究 4 组样品的成膜质量,我们可以对其各自的拉曼光谱中金刚石的一阶特征峰进行高斯拟合,得到它们的 FWHM 值分别为 9.405、9.056、10.229 和 10.674,FWHM 值随着甲烷浓度的升高先降低而后增大,表明金刚石膜结晶度变差,薄膜质量呈先提高后降低的趋势.

### 3 结 语

本实验利用 10kW 的 MPCVD 装置,在其他实验参数恒定的条件下,对沉积金刚石膜过程中甲烷浓度对金刚石膜表面形貌和质量影响的规律进行了系统研究,得到以下结论:

a. 较高的甲烷浓度 (2%) 条件下,虽然金刚石膜生长速率较快,但是二次形核明显,金刚石晶粒尺寸偏小,且非金刚石相含量增加,薄膜的质量较差.

b. 随着甲烷浓度的降低,晶粒尺寸明显变大,金刚石膜 (100) 晶面充分显现,非金刚石相杂质含量减少,薄膜质量逐渐变好.

c. 过低的甲烷浓度 (0.5%) 参与反应时,虽然非金刚石相杂质含量少,且有特定晶面显现,但是金刚石膜生长缓慢,晶粒尺寸难以长大,成膜不连续.

d. 金刚石一阶特征峰的半峰宽 FWHM 值表明,随着甲烷浓度的升高,金刚石膜结晶度变差,薄膜质量呈先提高后降低的趋势.在中等甲烷浓度 (1%) 条件下有利于沉积较好质量的金刚石膜,沉积出来的金刚石膜,表面晶形较完整,晶粒尺寸较大,缺陷和杂质最少.

### 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、武汉工程大学对本研究的支持和资助,同时也对测试中心各位老师对样品检测方面提供的帮助表示感谢.

### 参考文献:

- [1] 顾长志,金曾孙. 金刚石膜的性质、应用及国内外研究现状[J]. 功能材料,1997,28(3):232-236.  
GU Chang-zi, JIN Zeng-sun. The characteristics and applications of diamond film and the researching status[J]. Journal of Functional Materials, 1997, 28(3): 232-236.
- [2] GUISE A, BARRAT S, BAUER G E. Quantitative study of epitaxial CVD diamond deposits: Correlations between nucleation parameters and experimental conditions[J]. Diam Rel Mater, 2007, 16(4): 695-700.
- [3] JUBBER M G, WILSON J I, DRUMMOND I C, et al. Microwave plasma CVD of high purity diamond films[J]. Diamond Relat Mater, 1993(2): 402-406.
- [4] 毕冬梅,赵利军,王丽丽,等. 甲烷浓度对大面积金刚石膜生长的影响[J]. 长春大学学报, 2006, 16(6): 31-33.  
BI Dong-mei, ZHAO Li-jun, WANG Li-li, et al. Influence of methane concentration on the growth of large area diamond film[J]. Journal of Changchun University, 2006, 16(6): 31-33.
- [5] 毕冬梅,付志雄. 甲烷浓度对光学级金刚石膜生长的影响[J]. 长春大学学报, 2011, 21(6): 58-60.  
BI Dong-mei, FU Zhi-xiong. Influence of methane concentration on the growth of optical grade diamond film[J]. Journal of Changchun University, 2011, 21(6): 58-60.
- [6] 史新伟,安子凤,张水,等. 甲烷浓度对金刚石薄膜质

- 量的影响[J]. 真空, 2011, 48(6): 64-67.
- SHI Xin-wei, AN Zi-feng, ZHANG Shui, et al. Effect of methane concentration on the performance of diamond films prepared by MPCVD[J]. Vacuum, 2011, 48(6): 64-67.
- [7] 曹菊琴, 汪建华, 满卫东, 等. 甲烷浓度对金刚石薄膜(100)织构生长的影响[J]. 应用化学, 2006, 35(10): 745-751.
- CAO Ju-qin, WANG Jian-hua, MAN Wei-dong, et al. Effect of methane concentration on the growth of (100) texture diamond thin films[J]. Applied Chemical Industry, 2006, 35(10): 745-751.
- [8] TSAN H C, YONHUA T. CVD diamond grown by microwave plasma in mixtures of acetone/oxygen and acetone/carbon dioxide [J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1393-1401.
- [9] HASSOUNI K, LEROY O, FARHAT S, et al. Modeling of  $H_2$  and  $H_2/CH_4$  moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1998, 18(3): 325.
- [10] SLOLINE S A, RAMDS A K. Raman spectrum of diamond[J]. Phys Rev, 1970, B1: 1687.

## Effect of methane concentration on quality of diamond film deposition

WANG Jian-hua<sup>1,2</sup>, SU Fan<sup>1</sup>, WENG Jun<sup>1</sup>, LUO Fu-ping<sup>1</sup>, HU Hui<sup>1</sup>

1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China;

2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

**Abstract:** In the microwave plasma chemical vapor deposition of 10 kW, the diamond films were synthesized from  $CH_4$  and  $H_2$  gas mixture on P-type (100) monocrystalline silicon of  $\phi 50$  mm. The diamond films prepared under different concentration of methane were characterized by scanning electron microscopy and laser spectroscopy Raman. Results show that the higher methane concentration is propitious to accelerate growth rate, but it leads to insufficient dissociation energy and small grain size; meanwhile, the weaker corrosion effect of the hydrogen atoms results in low purity of diamond and poor quality of films; the quality of films is getting better as diamond film (100) plane appears fully with reducing methane concentration; however, the content of activated carbon group which is benefit to grow diamond films decreases if the methane concentration is too low (0.5%), which makes the diamond film grow slowly and the grain size grow up difficultly.

**Key words:** microwave plasma; diamond film; methane concentration; quality

本文编辑: 龚晓宁