

密级: (涉密论文填写密级, 公开论文不填写)



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

大尺寸单晶金刚石的 CVD 制备技术的研究

作者姓名: 左勇刚

指导教师: 陈广超 教授

中国科学院大学 材料科学与光电技术学院

学位类别: 材料科学与工程 博士

学科专业: 材料学

研究所: 中国科学院大学材料科学与光电技术学院

2017 年 5 月

**Research on the deposition of large-areaed single crystalline
CVD diamond**

By

Yonggang Zuo

A Dissertation/Thesis Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Materials Sciences

College of Materials Science and Opto-electronic Technology

May 2017

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：左勇刚

日期：2017.5.20

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密的学位论文在解密后适用本声明。

作者签名：左勇刚

日期：2017.5.20

导师签名：

日期：

陈洪超
2017.5.20

摘要

金刚石是少有的兼具一系列优异物理和化学性能于一体的功能材料,在许多领域具有巨大应用潜力。本文在研究射频电感耦合等离子体的特点基础上提出了射频电感耦合等离子体喷射化学气相沉积(CVD)法,并自行设计研发出双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统,采用该系统在同质衬底上成功制备出单晶金刚石。具体研究如下:

一、在解决常规单射频等离子体 CVD 中存在的问题基础上,设计研发出双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统,并对其等离子体进行诊断研究。

1.采用光发射谱(OES)对等离子体进行原位检测,实验结果显示,双频电感耦合等离子体具有稳定的成分和空间分布,计算最大电子温度为 3.28eV,电子密度为 $8.12 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$;提高甲烷浓度和氩氢比例有利于促进 C_2 ,抑制 CH,而增加压强则相反。电子温度随甲烷浓度增加增大,但是与氩氢比例和压强呈现出相反变化趋势的关系。

2.采用质谱仪(MS)对等离子体进行诊断,研究各粒子相对浓度的变化趋势。结果表明:等离子体中的碳氢基团包括 $\text{C}_x(x=1-3)$ 、 $\text{CH}_y(y=1-4)$ 和 $\text{C}_2\text{H}_y(y=1-6)$ 等多种活性基元。提高甲烷浓度后, C_2 、 C_2H 、CH 和 C_2H_2 这四种粒子含量明显增多。而氩气增加,所有粒子含量均呈现出下降的趋势。

二、采用双频电感耦合喷射等离子体 CVD 系统在异质衬底上生长金刚石,研究不同工艺参数,包括甲烷浓度,氩氢比例和腔体压强对金刚石膜的形貌、质量、以及生长速度的影响,结果表明:

1.采用金刚石粉研磨+悬浊液超声+高甲烷浓度形核预处理,有利于提高金刚石形核率,缩短成膜时间。

2.增加甲烷浓度和氩氢比具有促进二次形核作用,导致样品由微晶金刚石逐渐转变为典型的“菜花状”纳米晶金刚石,质量变差。甲烷浓度和氩氢比对生长速度的影响关系均呈现出先增加后降低的趋势。

3.增加腔体压强抑制二次形核,减少非金刚石相的成分。腔体压强与生长速度存在极值关系,在 8000Pa 时出现最大值约 $1 \mu\text{m/h}$ 。

三、基于异质衬底生长金刚石参数的影响规律,分别在 $3 \times 3 \text{mm}^2$ 和 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 两种

规格的高温高压(HTHP) Ib 型单晶衬底进行同质生长单晶。

1.采用开放式的衬底基座,在 $3\times 3\text{ mm}^2$ 籽晶上制备单晶,出现了明显的分区生长现象,即一部分为台阶型生长的金刚石单晶,另一部分为无序生长的石墨相。这与衬底基座的几何形状导致籽晶周围等离子体流场不稳定和衬底温度不均有关。

2.采用封闭式衬底基座,在 $5\times 5\text{ mm}^2$ 籽晶上生长出均匀的金剛石单晶层,且经表征后发现样品质量接近 HTHP Ib 型单晶。

本论文的工作表明双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统可以进行单晶金刚石的制备,这是继微波 CVD 法和直流电弧等离子体 CVD 法之后又一种可以进行大面积单晶金刚石制备的方法。

关键词: 双频电感耦合等离子体, CVD, 单晶金刚石, 质谱, 光发射谱

Abstract

The unique physical and chemical properties of diamond make it an ideal material for a variety of application. In view of the situation, dual radio frequency inductively coupled plasma jet CVD (dual RF ICP Jet) is designed to grow single crystal diamond according to the characteristics of conventional RF CVD. The main content and innovation of thesis are listed as following:

1 In this study, a dual RF-ICP plasma jet source consisting of a RF (13.56MHz) assisted by RF (4MHz) is proposed to try to overcome the problems of the conventional one stage RF-ICP, and perform the expected advances of ICP in diamond CVD. The properties of plasma are studied using plasma diagnosis.

a Optical emission spectra(OES) is applied to diagnose the plasma in order to recognize the radicals in plasma and research their change with different conditions. It is found that the intensity of optical emission from C_2 radicals become strong obviously with the increase of the concentration methane and argon flow. But the opposite is true for the pressure. The spatially resolved OES results imply that there is slightly change for plasma composition, density and electron temperature in plasma channel. According to the calculation, the highest electron temperature is 3.28eV while highest electron density is $8.12 \times 10^{21} m^{-3}$.

b Quadrupole mass spectra (QMS) is applied to diagnose the plasma in order to know more about the species and study the variation trend of different radicals when experiment conditions are changed. Besides CH and C_2 found in OES, more hydrocarbon species are identified according to the peaks. Results of QMS show that the abundance of C_2 , C_2H , CH and C_2H_2 seriously increase as more methane concentration is introduced into the plasma. However, no clear changes of all radicals intensity are observed with change pressure.

2 Systematic work has been carry out on the effect of the process parameters, including the ratio of Ar to H_2 , methane concentration and pressure on the epitaxial

growth of diamond on Si.

a The pretreatment of substrate is key to nucleation, which shortens the time of forming diamond coating.

b It is found that with increase of methane concentration, the surface morphology of samples changed from the microcrystalline to nanocrystalline while quality becomes worse. The growth rate first increases and then reduces in the parameter range. The effect of ratio of Ar to H₂ on the diamond growth is similar to the methane concentration.

c Increasing of pressure restrains the second nucleation and promotes growth rate, which is opposites to methane concentration and ratio of Ar to H₂. This is relates to H concentration in plasma.

3 Base on the optimized process parameters, homoepitaxial single crystal diamond is obtained with the largest area of 5×5 mm² and its quality is close to HPHT type Ib diamond. But, the phenomenon of diamond regional growth is found when single crystal diamond is deposited on the seed crystal substrate with area of 3×3 mm². It mainly relates with uneven substrate temperature and flow field caused by substrate holder geometry.

To our knowledge, single crystal diamond is firstly deposited by this novel method, which provides an alternative technology for preparation of large size, high quality CVD single crystal diamond.

Key Words: Dual radio frequency inductively coupled plasma jet, CVD, single crystal diamond, OES, MS

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
第一章 绪论.....	1
1.1 金刚石的结构和性质.....	1
1.1.1 金刚石的结构.....	1
1.1.2 金刚石的性质.....	2
1.2 金刚石的应用及制备方法.....	3
1.2.1 金刚石的应用.....	3
1.2.2 金刚石的制备方法.....	5
1.3 大尺寸单晶金刚石的制备.....	9
1.3.1 单晶金刚石分类.....	9
1.3.2 单晶金刚石的制备.....	10
1.4 CVD 金刚石的生长机理.....	13
1.4.1 金刚石生长热力学探讨.....	13
1.4.2 CVD 金刚石生长特征.....	14
1.4.3 CVD 气相中活性基元和反应过程.....	14
1.5 射频 CVD 法制备金刚石的国内外现状.....	16
1.5.1 射频 (CCP) CVD 制备金刚石的国内外现状.....	16
1.5.2 射频 (ICP) CVD 制备金刚石的国内外现状.....	20
1.6 论文的选题及主要研究内容.....	23
第二章 金刚石沉积设备的研发和样品表征技术.....	25
2.1 30kW 级双射频电感耦合喷射等离子体 CVD 金刚石沉积系统研制.....	25
2.1.1 Dual RF ICP jet CVD 金刚石沉积系统设计.....	25
2.1.2 双射频电感耦合喷射等离子体发生器设计和设备研发.....	26

2.2 样品表征技术.....	33
第三章 双射频等离子体喷射 CVD 等离子体特性研究.....	35
3.1 光谱诊断(OES).....	36
3.1.1 理论依据.....	36
3.1.2 实验.....	38
3.1.3 结果与讨论.....	39
3.2 质谱诊断(MS).....	48
3.2.1 实验.....	48
3.2.2 结果与分析.....	50
3.3 本章小结.....	53
第四章 双射频等离子体喷射 CVD 异质衬底生长金刚石研究.....	55
4.1 实验方法.....	55
4.2 形核密度对金刚石生长特性的影响.....	56
4.3 甲烷浓度对金刚石生长特性的影响.....	57
4.4 氩氢比例对金刚石生长特性的影响.....	64
4.5 腔体压强对金刚石生长特性的影响.....	70
4.6 本章小结.....	75
第五章 双射频等离子体喷射 CVD 同质衬底生长单晶金刚石研究..	77
5.1 实验方法.....	77
5.2 单晶金刚石同质外延生长.....	77
5.2.1 3×3mm ² 衬底单晶金刚石生长.....	78
5.2.2 5×5mm ² 衬底单晶金刚石生长.....	82
5.3 单晶金刚石分区生长及(100)取向生长研究.....	90
5.3.1 单晶金刚石分区生长研究.....	90
5.3.2 单晶金刚石(100)取向生长研究.....	91
5.4 本章小结.....	94
第六章 总结及展望.....	97
参考文献.....	99

学术成果.....	112
致 谢.....	113

第一章 绪论

金刚石，即钻石，作为财富和地位的象征，自古以来一直对人类历史和文化传承的影响非常显著。1797 年，英国化学家 Tennant 证实了金刚石由碳组成，确认了金刚石是继石墨之后的人类发现的第二种碳的同素异构体。之后 1866 年，南非发现了巨大的金刚石矿，正式开启了金刚石纪元。由于金刚石兼具有一系列优异的物理化学性能于一体，因此被广泛应用于各个领域。1955 年，美国通用电气首次真正的人工合成金刚石^[1]，点燃了人造金刚石的研发激情，经历了四十多年的发展，日臻完善。目前人造金刚石在世界工业用金刚石消费量中占据 90% 以上，正逐渐的取代天然金刚石，至此金刚石在不神秘，从此进入了一个崭新的时期^[2]。

1.1 金刚石的结构和性质

1.1.1 金刚石的结构

作为碳的同素异构体，金刚石具有一系列的独特优异的性能，这与其特殊的晶体结构是密不可分的。金刚石是由纯碳组成的非极性共价键原子晶体，面心立方晶系。每个碳原子以 sp^3 杂化轨道形式通过 σ 键与另外四个碳原子配位形成正四面体结构，四个 $\langle 111 \rangle$ 方向为键的方向。室温下，晶格常数 a 为 $3.567\text{\AA}$ ，碳碳键长为 $1.54\text{\AA}$ ，键角为 $109^\circ 28'$ ，空间群为 $Fd3m$ ^[3]。金刚石的晶体点阵也可以看成由一层层具有六个碳原子组成的椅子状以 ABC, ABC, ABC... 的顺序沿着 $[111]$ 方向堆垛而成，并且所有碳碳键都是交错排列^[4]。因而能量最低，结构最稳定。其结构如图 1.1 所示：

自然界存在的金刚石多数以单晶产出，其晶体形态多种多样，主要呈八面体、菱形十二面体以及他们的聚晶和或双晶。此外还存在有一种六方晶格的金刚石，它首先在陨石中发现，由于地球比较稀少，因此不做赘述。

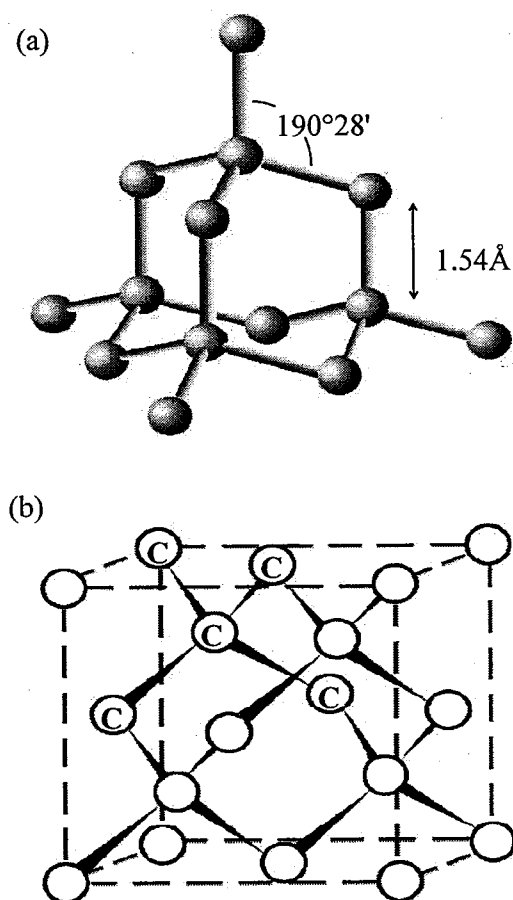


图 1.1 金刚石原子结构和晶胞空间结构示意图：(a) 金刚石原子结构；(b) 金刚石晶胞结构

1.1.2 金刚石的性质

结构决定性能，作为自然界中少有的兼具一系列优异的物理及化学性能于一体的特殊碳材料，金刚石并被誉为“21 世纪的工程材料”^[5]。如表 1 所示，它具有：1 超高的硬度和弹性模量以及断裂强度；2 良好的绝缘性、低的介电常数、高的击穿电压；3 具有负电子亲和势及压阻效应，经掺杂可成为宽禁带半导体，载流子迁移率较大；4 低压缩率和热膨胀系数；4 高室温热导率；5 优良的光透性及高折射率；6 高抗辐射性；7 高声速；8 生物亲和性，是一种典型的多功能材料。在诸多的高新技术领域具有巨大的应用潜力和前景。

表 1.1 金刚石主要物理化学性质^[6-8]

项目	性能类别	参数
力学性能	硬度/GPa	100
	弹性模量/Pa	1.04×10^{12}
	杨氏模量/GPa	1200
	抗拉强度/GPa	3
	膨胀系数(温室)/K ⁻¹	1.1×10^{-6}
电学性能	禁带宽度/ev	5.47
	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	10^{16}
	击穿电场强度/ $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$	3.5×10^6
	电子迁移率/ $\text{cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	4500
	空穴迁移率/ $\text{cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	3800
	介电常数/	5.7
光学性能	从 227nm 直到微波完全透明, 除 3-5 μm 的本征吸收峰(12.6cm^{-1})外, 无任何其他吸收峰	
热学性能	热导率/ $\text{W}(\text{m} \cdot \text{K})$	2000
	熔点(真空)/ $^{\circ}\text{C}$	1800-1900
	德拜温度/K	2000
化学性能	室温下不与任何酸碱介质(包括王水)发生反应	
声学性能	纵波声速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	18000
	特征声阻抗/ $\text{Kg} \cdot (\text{s}^2 \cdot \text{m})^{-1}$	6.48×10^{11}
	弹性系数/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	9.2×10^{11}

1.2 金刚石的应用及制备方法

1.2.1 金刚石的应用

性能决定应用, 正是由于金刚石具有以上诸多的突出性能, 所以它能被广泛应用到各个领域。但是自然界中大尺寸的天然金刚石极其稀少且昂贵, 而高温高

压合成金刚石通常以颗粒状形式出现，且质量较低（含氮量较高），无法满足高新技术应用需要，因此选择采用人造金刚石。目前人造金刚石主要为化学气相沉积法(CVD)制备的薄膜或者块体。以下主要列举 CVD 金刚石薄膜在各个领域中的应用。

(1) 力学和声学领域应用

金刚石维氏硬度可达 10000kg/mm^2 ，是石英的 1000 倍，刚玉的 150 倍，属于自然界中最硬的材料。摩擦系数(0.05-0.1)接近聚四氟乙烯，耐热冲击性能强。经金刚石涂层的各种切削工具，钻头，模具等已经被广泛应用于材料加工，汽车工业，电器等行业，不仅提高了使用寿命和加工速度，而且加工效果远胜常规工具^[9]。弹性模量是钢的 5-7 倍，并且还具较高的杨氏模量，可用于高频声学波的高保真传输，是制备高灵敏度表面声学波滤波器，高保真扬声器，超声传感器，高效转换器的新型材料^[10,11]。

(2) 热学领域应用

作为一种无机非金属材料，金刚石热导率($20\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$)是铜的 4-5 倍，是目前已知材料中的热导率最高的。当温度在 80K 附近时，热导率甚至可达 $100\text{-}150\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ ，膨胀系数低，电绝缘性好，是制备大功率半导体激光器，微波器件，集成电路等的理想热沉材料^[12]。

(3) 电学领域应用

除了热学和力学性能外，金刚石的电学性能也远胜于其他电子材料。 5.5eV 的禁带宽度，是常规半导体 Si 材料的 5 倍，仅次于氮化硼(6.6eV)。高电子($4500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$)和空穴迁移率($3800\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$)，电阻率达 $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ ，击穿电压为 10^6V/cm 。经掺杂得到的 n 型和 p 型金刚石可由电绝缘变为半导体材料。可用于制备高功率高频率设备中晶体管，二极管，传感器和热敏电阻等电子元件^[13-15]。在金刚石中因为辐射所引起的载流子不易积累，所以能用于高可靠性，抗辐射宇宙高能辐射粒子探测器，将替代 Si，成为制备下一代粒子加速器的主要材料^[16]。金刚石的负电子亲和势，可以在较低的电压下就可以发射电子，是冷阴极场发射制备的理想材料^[17]。

(4) 光学领域应用

金刚石还是一种极佳的光学材料，除了在 $1.8\text{-}2.5\mu\text{m}$ 这一小段红外区域外，

由紫外到红外甚至于微波段,金刚石光透过性都较好,表现出较宽的透射光谱带。同时,化学耐腐蚀性强,室温下基本不与任何试剂反应,但在高温条件下不耐含氧酸及强碱。结合其优秀的力学,热学性能及抗腐蚀耐磨等性能,制备出的金刚石薄膜可用于 X 射线,紫外射线窗口作为保护膜^[18]。经光刻处理得出耐磨耐腐蚀的金刚石纳米齿轮,轴,转子等也在微机电领域崭露头角,表现出巨大的应用潜力^[19]。

此外,金刚石还具有极佳的生物相容性,表面可以对生物分子(蛋白质, DNA)进行选择,可作为生物芯片支撑和生物传感器衬底;对 x 射线 γ 射线具有与人体组织相似反应,在医学领域可当辐射剂量计。

1.2.2 金刚石的制备方法

金刚石如此优越的性能及其广泛的应用潜力,早已在科学界掀起一片热潮。人工合成金刚石自然成为未来发展的大趋势,作为各国竞相竞争的学界研究热点。目前,人造金刚石分为多晶和单晶金刚石,与多晶金刚石相比,单晶金刚石中缺陷,杂质,晶界都减少,因此各方面的性能更为优异。而合成的方法主要分为高温高压(HTHP)催化合成法和化学气相沉积(CVD)法。传统 HTHP 催化法制备的金刚石由于尺寸、缺陷和成本等因素已经不适合应用某些领域。而 CVD 法则解决了以上问题,成为了当今世界研究人造金刚石的主流方法。

近年来由于各方面探索与研究, CVD 制备金刚石的设备及工艺日臻成熟,出现了多种方法,其中最常用的方法包括:热丝 CVD 法,微波等离子体 CVD 法,直流电弧等离子体喷射 CVD 和燃烧火焰法。前驱体一般主要采用 CH_4 , H_2 , 也有采用甲醇, 丙酮, CO , CO_2 等做碳源。通常是甲烷稀释于氢气中,在一定的气压,衬底温度,时间等条件下在衬底生长金刚石。

(1) 热丝 CVD 法(HFCVD)

它是最早用于低压化学沉积金刚石的方法,也是目前比较成熟流行的方法,最先由日本的 Matsumoto^[20] 提出。如图 1.2 所示,在高真空低压条件下,首先将热丝(一般为钨,钼等耐高温金属)碳化,随后将甲烷和氢气通过 2000°C 以上的热丝分解离化为含碳基团和氢原子等,相互作用形成 sp^3 杂化的 C-C 键,从而在衬底表面形成金刚石薄膜。V.I.Polyakov^[21] 等人选择衬底温度 $870\text{--}920^\circ\text{C}$, CH_4/H_2 为 $0.5\text{--}1.5\%$, 沉积时间为 18h , 在钨衬底上长出 $1\mu\text{m}$ 厚度多晶金刚石薄

膜；K. Fabisiak^[22] 采用 Si 衬底，甲醇和氢气为前驱体，也成功制备出金刚石薄膜。与其他方法相比，HFCVD 制备金刚石方法和设备简单、易操作、沉积面积大、制备成本较低，因此在工业生产中应用最广。但是沉积出的金刚石膜易受灯丝氧化分解而被污染且沉积不均匀，给提高金刚石的质量带来巨大的压力。经与直流和射频技术结合转变为电子辅助 EA-HF CVD^[23] 和射频热丝 RF-HFCVD^[24]，增强电子对气体分子的轰击，加速沉积气体的解离、活化和电离，在衬底和热丝间形成辉光放电等离子体，显著的提高了形核率，生长速率和膜的质量。目前，该方法主要应用集中在工具（包括薄膜涂层工具和厚膜工具）和涂层领域。

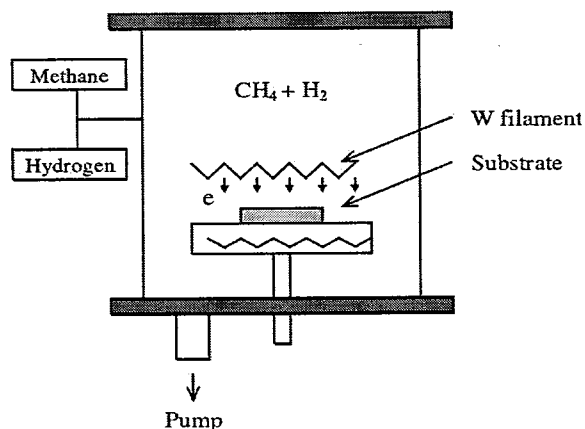


图 1.2 热丝 CVD 装置原理图

(2) 燃烧火焰法辅助 CVD(Combination flame-assisted CVD)

燃烧火焰法辅助 CVD(Combination flame-assisted CVD)与热丝 CVD 法一样属于热激发诱导等离子体 CVD，该方法首先被 Hirose^[25] 提出，后来被 Hanssen^[26] 和 Yarbrongh^[27] 等人证实。如图 1.3 所示，主要是通过氧-乙炔燃烧，利用其内焰 3000℃ 的高温将气体热分解、离化，产生高浓度的含碳基团和原子氧，并在衬底上形成金刚石薄膜。Sadao Takeuchi^[28] 等人分别在钼和 HPHT 单晶衬底上得到了多晶和高质量的单晶金刚石；J.B. Donnet^[29] 等人采用燃烧火焰法在常压下碳化钨衬底上以异质外延的方式生长出金刚石单晶。与其他方法相比，优点是：室温常压环境中生长，沉积速度快，最高可达 140μm/h、设备成本低、有利于大面积和复杂器件上金刚石膜的涂层；但是缺点在于沉积不均匀、过程不稳定，温度控制较难、基材受温度梯度的影响容易变形和断裂，气体消耗也很大，制约成

本。因此难以制备出具有实际应用价值的高质量金刚石膜，目前相关研究和应用较少。

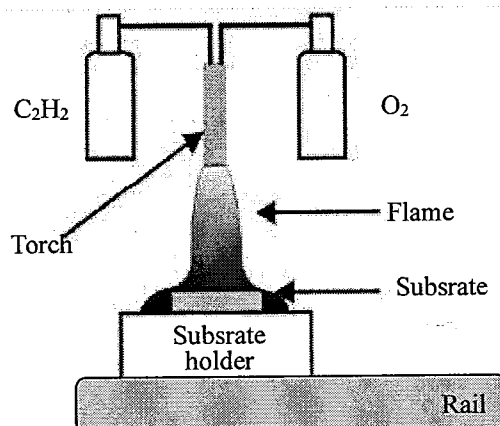


图 1.3 燃烧火焰法 CVD 装置原理图

(3) 直流电弧等离子体喷射 CVD 法(DC arc plasma jet CVD)

直流电弧等离子体喷射 CVD 法，是在上世纪 80 年提出。如图 1.4 所示，利用直流放电激发沉积气体形成等离子体，结果气体体积急剧膨胀从而高速喷射撞击衬底表面形成金刚石。该等离子体温度可达 1000-30000K，气体离解充分且基团活性大，氢原子和含碳基团浓度高，因此沉积速度非常快，最高可达 1mm/h^[30]。早在 1993 年就制备出世界上第一块直径达到 100mm、厚度为 1mm 的无色金刚石盘板，被认为是 CVD 金刚石最可能实用化的技术^[31]。Atsushi Hirata^[32] 等人还采用一阴三阳的电极分布方式研究了金刚石生长速率，沉积面积以及膜厚度与放电位置垂直于等离子体距离的关系。我国北京科技大学在该领域的研究一直保持国际前列，采用直流喷射电弧等离子体成功制备出单晶金刚石，并且实现了产业化生产。该方法的特点是：生长速度快，沉积面积大；但是工艺参数控制困难、电力和气体消耗大、电极污染等离子体，因而止步于光学级金刚石的制备。

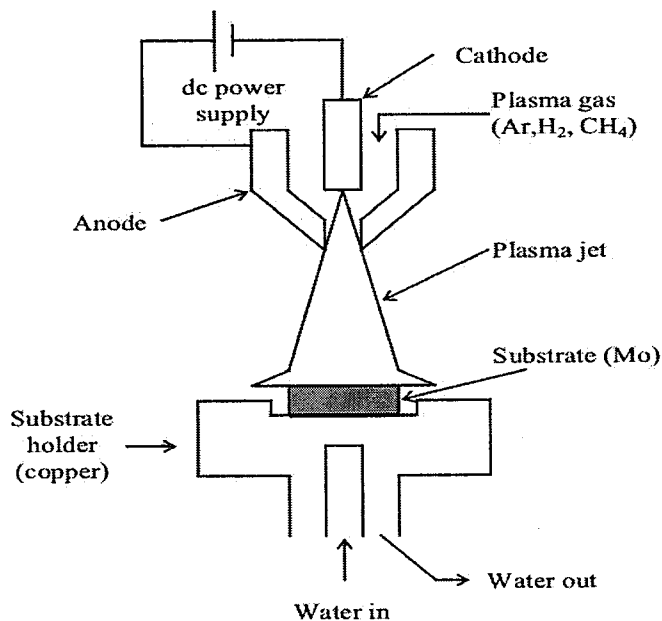


图 1.4 燃烧火焰法 CVD 装置原理图

(4) 微波等离子体 CVD 法(MPCVD)

微波等离子体 CVD 法是目前最普遍常用的金刚石生长方法，不管是在国内还是国际都倍受青睐，被公认为稳定生长均匀高质量单晶的最有前途方法。如图 1.5 所示，该方法是通过微波场致诱导激发沉积气体，形成稳定的等离子体用于金刚石生长的。目前，已经生长出金刚石单晶，多晶。生长速度也较快，质量高。若附加上磁场，直流偏压就成为了电子回旋辅助微波 CVD 法(ECR-MWCVD)，不仅提高了形核率而且生长速率大大提高。Bert Willems^[33] 等人采用微波等离子体 CVD 法经优化工艺成功制备出 0.76mm 和 3.3mm 厚的金刚石单晶，且质量达宝石级。Nobuteru Tsubouchi^[34] 等人将衬底进行离子注入处理，采用微波等离子体 CVD 法制备出来具有高电子性能的用于粒子探测的金刚石，同时衬底可以重复利用节省了成本。微波等离子体 CVD 法优点明显，无极放电，运行气压宽，等离子体密度高、均匀，适合于沉积金刚石。然而，沉积面积有限，对设备要求高，费用昂贵。

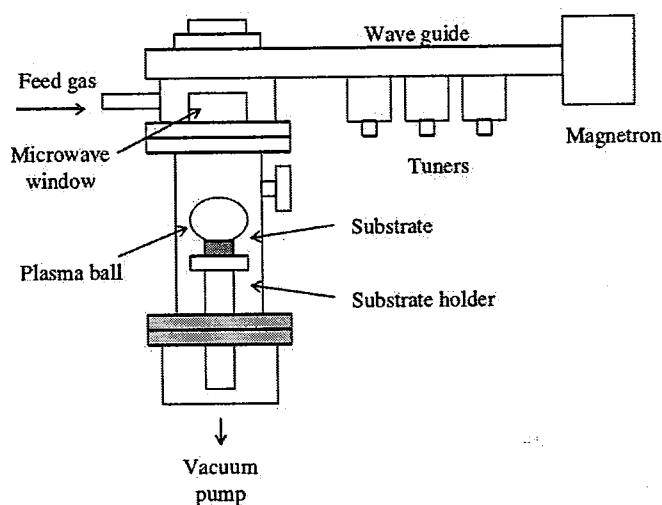


图 1.5 微波等离子体 CVD 装置原理图

1.3 大尺寸单晶金刚石的制备

1.3.1 单晶金刚石分类

单晶金刚石主要区分为天然单晶金刚石和人造单晶金刚石。根据合成方法不同，人造单晶金刚石，还可以分为高温高压单晶金刚石和化学气相沉积单晶金刚石。在制造过程中，或是触媒，或者是气体不纯等原因，导致人造单晶金刚石存在一定的缺陷和杂质，比如硼，氮等。根据含氮，硼量的不同，大致分为 I 型金刚石和 II 型金刚石。其中，I 型金刚石含氮量相对较多，II 型金刚石则基本不含氮或者非常少(<1-2ppm)。如表 1.2 所示。天然产出的金刚石 98% 为 Ia 型，而人造合成的金刚石多数为 Ib 型^[35]。

表 1.2 金刚石分类

类型及描述			颜色特性
I 型（含氮）	Ia 型(含氮量在 0.1%-1.3%)	IaA 型：含双原子氮形式存在	无色，淡黄色或者褐色
		IaAB 型：含三原子氮形式存在	
		IaB 型：4-9 个氮原子有规律聚集，含氮更多时形成片晶氮	
	Ib 型：N 含量非常少，以单原子形式置换金刚石中 C。		深黄色，橙色，棕色或者墨绿色
II 型（不含氮或者极微量）	IIa 型：氮的存在形式是自由态，非常罕见		无色，褐色，粉红色
	IIb 型：含少量 B，具有半导体特性		蓝色

1.3.2 单晶金刚石的制备

单晶金刚石的生长一直以来主要是依据 Bundy 教授绘制的金刚石/石墨的 T-P 平衡相图来解释的^[36]。如图 1.6 所示，平衡线上方是金刚石稳定区（白色区域），HTHP 金刚石和自然界中的金刚石就是在这个区域（绿色和深黄色）形成的。下方为石墨相的稳定区域（红色区域），该区域中，石墨是热力学稳定的，而金刚石处于热力学压稳态。其中，有一个区域是亚稳态金刚石形成区（黄色），金刚石在该这里不是稳定相，被称为金刚石亚稳态生长区。CVD 金刚石就是在这个区域形成的。

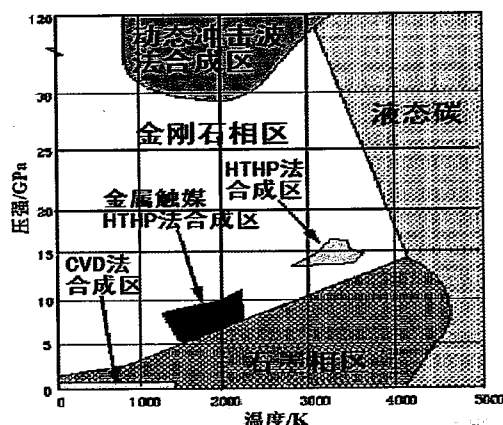


图 1.6 碳的 T-P 相图

(1) 高温高压(HPHT)法制备单晶金刚石

高温高压(HPHT)法也称为温度梯度法, 其机理主要是采用籽晶外延的方法进行金刚石单晶的选择性生长。生长过程碳源放于腔体高温端, 籽晶放于低温端, 在温度梯度的作用下, 从高温端上扩散下的碳源在低温端籽晶上析出生长^[37]。1955 年美国通用电子(GE, General Electric)公司采用 HTHP 方法首次合成出人造金刚石。16 年后, 该公司采用该方法合成 5mm (1ct) Ib 型黄色单晶金刚石。之后的十几年高温高压合成的金刚石进入商业化生产, 并在工业广泛应用。因为生产成本低, 一直沿用至今, 并且产量很大。主要是应用于切割, 钻孔, 热沉等领域。但是该方法合成的单晶金刚石由于制备过程中金属触媒的使用, 造成晶体中含有较多缺陷和杂质, 通常氮含量较高, 因此显示为黄色。

(2) CVD 法制备单晶金刚石

正如上图所示, CVD 法是制备单晶金刚石的第二种选择。化学气相沉积大尺寸单晶金刚石自 2002 年被报导以后, 在世界范围内得到了广泛的关注和跟进研发, 其中以微波等离子体增强化学气相沉积技术和直流等离子体增强化学气相沉积技术最有实际应用价值。微波等离子体技术沉积的单晶金刚石可达到 50-150 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的沉积速度, 最大的单晶尺寸可以超过 2 英寸直径^[38]。见图 1.7 所示。我国此方面处于起步阶段, 吉林大学李红东课题组^[39] 采用微波 CVD 制备出了单晶金刚石, 生长速度到达 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。北京科技大学吕反修课题组^[40] 利用直流电弧喷射等离子体沉积单晶金刚石技术实现了单晶金刚石的连续生长, 分别制备出了 7.5mm $\times$ 7.5mm $\times$ 1.02mm 和 3.0mm $\times$ 3.0mm $\times$ 1.0mm 的单晶金刚石, 生长速度

可以达到 $30\mu\text{m/h}$ 。见图 1.8

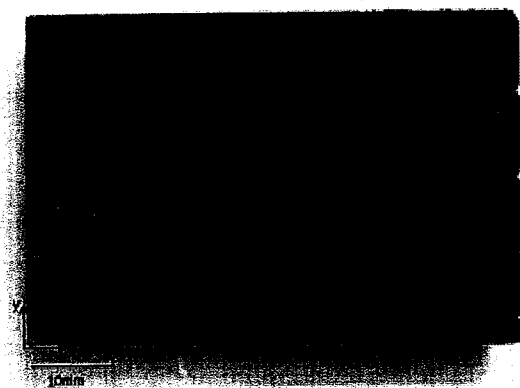


图 1.7 2 英寸大马赛克单晶

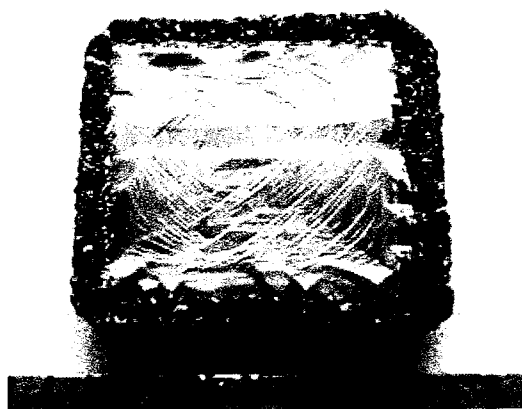


图 1.8 $7.5\text{mm} \times 7.5\text{mm} \times 1.02\text{mm}$ 大单晶

这儿有必要提下，多次生长法和马赛克法。主要是采用微波 CVD 进行三维多次扩大生长或者将多片单晶“拼接”外延制备大尺寸单晶。2012 年，Meng^[41] 等人经过多个“生长-取出处理-生长”周期，在大尺寸衬底上（大约 $9\text{mm} \times 9\text{mm}$ ）制备出约 13.5ct 的高质量单晶金刚石。Kobashi^[42] 将 16 块 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 大小的 Ib 型单晶排布在一起，外延制备出总面积为 1.44cm^2 ，厚度为 1mm 的“马赛克”金刚石单晶片。但是表面孪晶和孔洞等缺陷较多。

此外，热丝 CVD 法^[43] 和燃烧火焰辅助 CVD 法^[44] 制备单晶金刚石虽然在文献中也有报道，但是其尺寸多在微米级，且质量根本无法与微波 CVD 法相比较，不是真正意义上的大单晶，不足以相提并论。

微波等离子体 CVD 和直流电弧等离子 CVD 之所以可以成功制备大尺寸单

晶金刚石, 主要在于两者均可以激发产生过饱和, 高密度的原子氢, 激发原子和其余活性基团。由于金刚石相和石墨相的化学势接近, 在 CVD 过程中非常容易形成石墨相。因此在 PE-CVD 制备过程中, 为保证质量必须要及时清除石墨相。氢原子对金刚石表面的动力学稳定以及刻蚀石墨等非金刚石相具有重要作用。高密度氢原子是制备金刚石单晶的关键。

1.4 CVD 金刚石的生长机理

1.4.1 金刚石生长热力学探讨

金刚石化学气相沉积是一个包含复杂的热力学驱动和动力学选择的晶体形核和生长过程。从图 1.6 的碳的 T-P 相图分析, CVD 金刚石生长属于亚稳态生长, 要满足亚稳态生长必须要满足^[45]: (1) 亚稳态形核和生长的活化势要低于或接近稳态的形成垒势; (2) 亚稳态和稳态的能量差不大; (3) 亚稳态的生长速度大于稳态。氢气对 CVD 金刚石的亚稳态生长起到至关重要的影响。

一般认为在 CVD 制备金刚石过程中, 氢的主要作用如下:

1. 稳定金刚石生长表面的 sp^3 键, 刻蚀 sp^2 键, 从而优先刻蚀石墨等非金刚石相, 促进金刚石相的形成。

2. 氢气与固体表面形成吸附层, 降低碳源的界面能, 氢原子的复合可以活化生长面, 产生表面活性空位。

3. 参与固相生长与气相之间的化学反应, 产生各种碳氢活性基元。

各国研究人员通过大量系统的研究试图归纳出一种可能的金刚石膜生长机理。其中, Bachmann^[46] 等绘制的 C-H-O 相图广受关注, 并在很大程度上解释了金刚石生长。从相图中, 人们发现, 金刚石的生长窗口极为狭窄, 只能在某个特定的区域内生长。之后, 根据最新的实验结果, 对其还进行了不断的修正和补充。如图 1.9 所示,

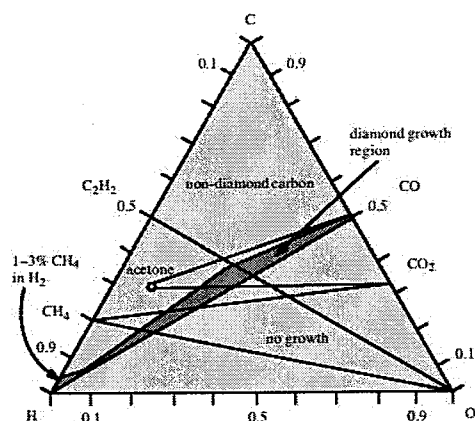


图 1.9 C-H-O 金刚石生长相图

1.4.2 CVD 金刚石生长特征

目前为止，前面介绍的多种方法均已经可以制备出金刚石，究其原因分析，发现他们的共同特征如下：

1. 气相必须是激发态或者离化态的，比如高温热解激发或者等离子体激发态等。
2. 在气相中必须要有含碳物质，比如甲烷，乙醇，一氧化碳等碳氢，碳氧化物。
3. 必须含有足够刻蚀石墨和阻止气态石墨形成的基团，比如 OH^- ， O_2 ， F_2 以及氧原子等。
4. 基体表面不能有促进石墨生长的催化基团，且基体表面的碳不易扩散或者溶解到衬底中，以便使金刚石形核和生长。
5. 需要一种输运含碳基团的驱动力，使其从气相到达衬底表面。通常情况下是温度梯度提供这一驱动力，这是因为激发态气相的温度比衬底的温度要高很多。此外活性表面的吸附，对流和简单的气体流动也可以起到驱动作用。还有电场作用也可以加强输送^[47]。

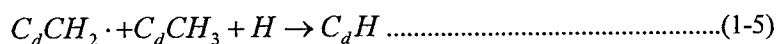
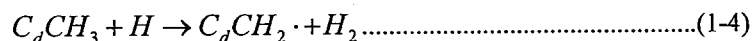
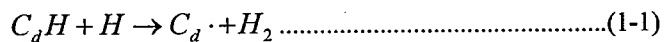
以上五个特征是 CVD 制备金刚石不可缺少的，否则导致金刚石质量下降，含有较多的 sp^2 碳。

1.4.3 CVD 气相中活性基元和反应过程

化学气相沉积金刚石过程中，采用各种原位检测手段，如质谱^[48]、发射光谱^[49]、吸收光谱^[50]和激光光致荧光谱^[51]等手段对气相中的碳氢活性基元进行监测。

发现主要包括 H、H₂、C、CH、CH₂、CH₃、CH₄、C₂H、C₂H₂、C₂H₃、C₂H₄、C₂H₅、C₂H₆ 等，其中，CH₃ 和 C₂H₂ 被普遍认为可能是金刚石的主要生长基团^[52, 53]。

对于以 CH₃ 为反应基团的反应，其化学反应路径可表达为：



对于以 C₂H₂ 为反应基团的反应，其化学反应路径可表达为：

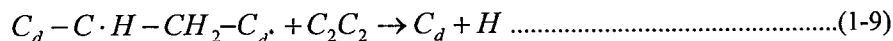
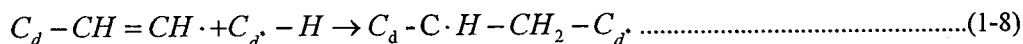
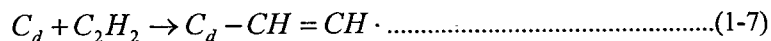
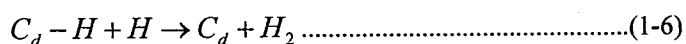


图 1.10 展示了 CVD 制备金刚石的基本流程，如图 1.10 所示，反应气体经过激发或者离化分解后，形成各种活性基元，在驱动力作用下运输至基体表面，与其发生界面反应，包括在表面附着、迁移、分解形成活化的衬底表面，随后气相中的各种活性基团更多的吸附到衬底上，在氢原子的作用下，或者形成金刚石结构外延，或者被刻蚀，或脱吸附回到气相中继续参与反应。因为氢气对石墨的刻蚀是金刚石的 50 倍。所以如此往复的循环，最终留下的是金刚石。

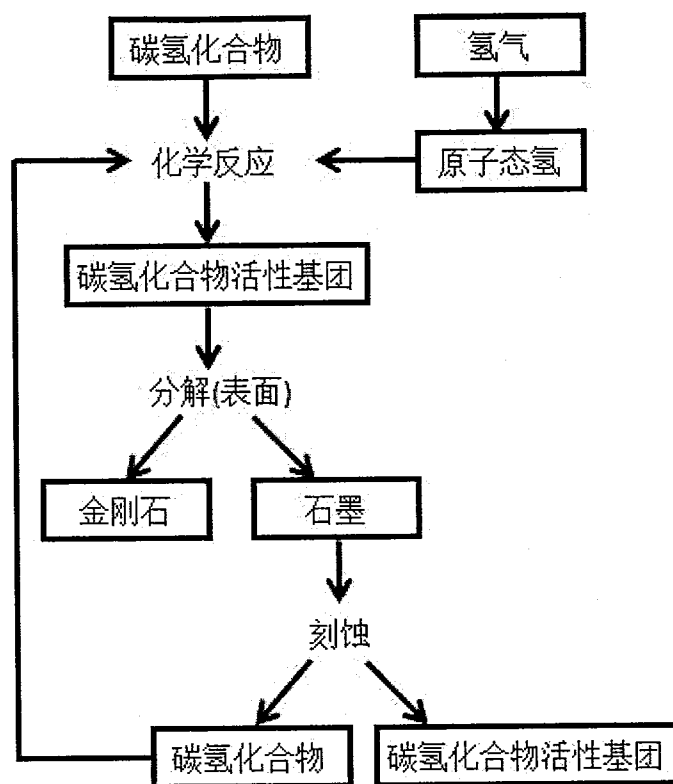


图 1.10 CVD 制备金刚石过程简图

1.5 射频 CVD 法制备金刚石的国内外现状

射频等离子体 CVD 法通常在制备氮化硼膜,类金刚石膜等研究中较为常见,关于金刚石制备方面的研究鲜有报道。射频等离子体 CVD 分为电容耦合(CCP)和电感耦合(ICP)两种。射频等离子体 CVD 法制备金刚石原理是在高频(13.56MHz)功率激励下气体放电产生等离子体,经活化的含碳基团和氢原子等在衬底上反应形成金刚石。而 CCP 和 ICP 的区别在于 ICP 是通过交变电流产生交变磁场,再由交变磁场感应出二次感应电场并激发等离子体。本课题采用的就是射频电感耦合等离子体。

1.5.1 射频(CCP)CVD 制备金刚石的国内外现状

国内外关于射频等离子制备金刚石的本来就比较少,即便有,多数都是射频电容耦合等离子体 CVD 制备多晶金刚石,电感耦合的基本寥寥无几,更谈不上制备单晶了。

CCP 中,等离子体位于两极板之间,也就是说当极板距离一定时,等离子体的面积可以随着极板面积的增大呈正比增大,并且在平行于极板方向上等离子体的

密度变化不大，为大面积沉积金刚石薄膜提供了保障。然而 CCP 中高频电极自偏压导致“离子轰击”，通常生长出的金刚石薄膜质量不高^[54]。为此发展出多种双功率源的等离子体增强 CVD，比如电子自旋共振射频增强 CVD (ECR-RF-PECVD)^[55]，射频微波增强 CVD (RF-MW-PECVD)^[56]，直流射频增强 CVD (DC-RF-PECVD) 等，分别控制等离子体的密度和能量。

孙心瑗^[57] 等人采用射频放电辅助热丝法研究了不同辅助模式下的金刚石生长速率，结果表明：射频等离子体增强明显可以提高金刚石生长速率。郑伟涛^[58] 课题组采用电容耦合等离子 CVD 法研究了不同衬底处理条件下的金刚石在衬底上的形核密度以及场发射性质。浙江大学 Xingbo Liang^[59] 在 500℃ 下，采用 CO，H₂ 为前驱体，应用射频增强等离子体 CVD 制备了纳米金刚石膜。并研究了不同 CO/H₂ 下纳米金刚石的形貌的变化。2013 年，吉林大学杨光民^[60] 教授在 NaCl (100) 衬底上利用 RF-CVD 也长出来纳米金刚石，衬底温度为 800℃。

在国外，1995 年，Richard^[61] 等人重新设计了环形电极代替板形电极，如图 1.11 所示所示，在“极板”间产生交流电场的同时产生了的磁场，其方向平行于电场方向，这样避免了电子对电极表面碰撞而损失。而且衬底放置是在平行于电场和磁场方向，如此也减少了离子的碰撞能，改善等离子体的性质，更有利于金刚石的生长。

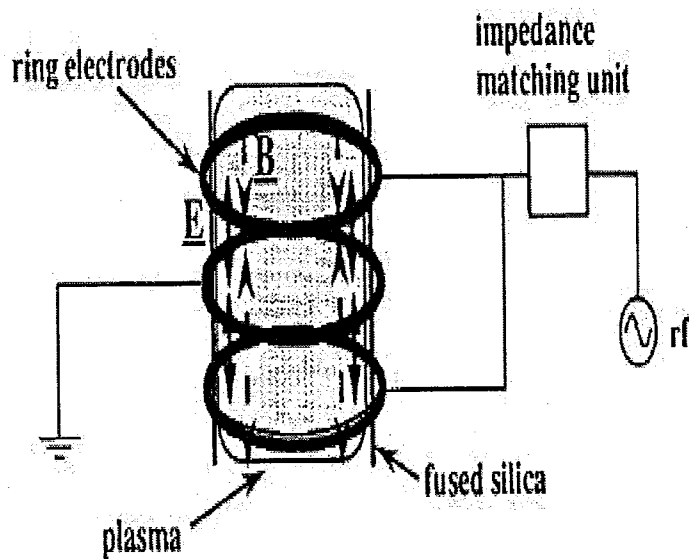


图 1.11 环形电极代替电极示意图

1996 年, Mineo Hiramatsu^[62] 将微波氢等离子体作为 H 源, 用于辅助射频等离子体沉积金刚石, 衬底采用 CO₂ 激光加热成功制备出金刚石。该设备如下图 1.12, 主要特点是采用甲醇和甲烷为碳源, 微波等离子体作为 H 源, 同时 ECR 增强了等离子体离化率, 提高等离子体密度。将微波, 射频, CO₂ 激光束以及 ECR 多项技术用在一个设备中。虽然沉积的金刚石膜质量仍然不高, 可能是由于 H 的浓度依然较低, 但是再次说明 H 原子浓度对提高金刚石的质量至关重要。

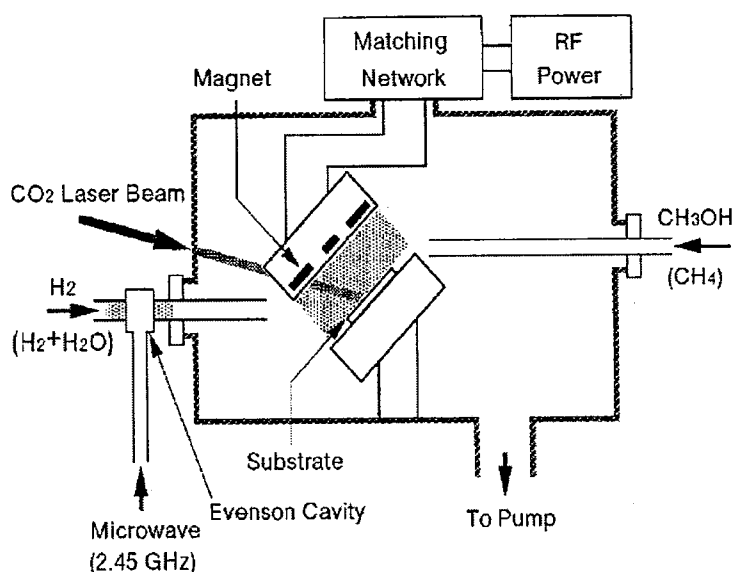


图 1.12 微波-ECR 辅助射频等离子体装置图

1997 年, Seiichiro Matsumoto^[63] 在低压下采用高频率为 100MHz(常规的 13.56MHz)的射频电容耦合出等离子体, 该等离子体稳定但密度较小。该设备为典型的 CCP 等离子体装置, 加偏压主要是为提高形核率。生长出的金刚石膜依然不理想, 质量不高, 如图 1.13 所示。

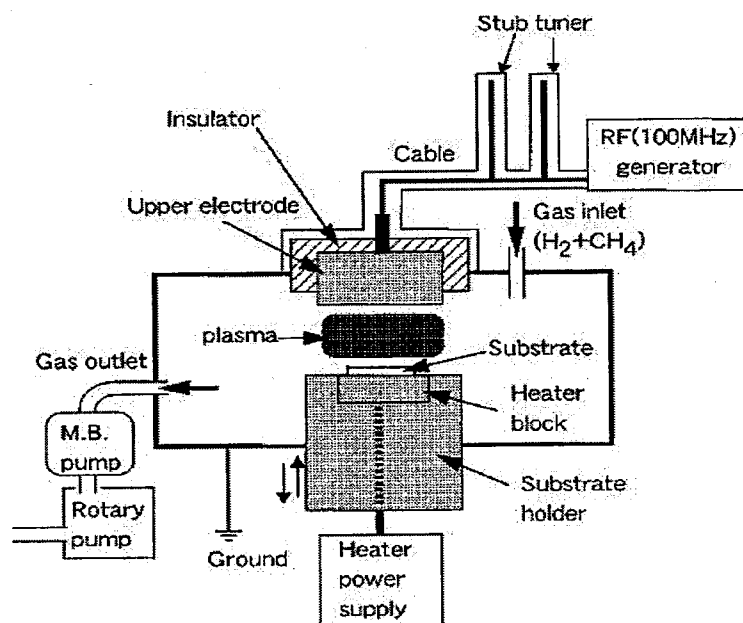


图 1.13 射频(CCP)等离子体装置图

1998 年, 印度人 M.P.Pai^[64] 采用射频与热丝相结合的方法, 如图 1.14 所示, 该方法在国内有人^[57]已经试过, 该论文只是其中一种电极连接方式, 即热丝在电极板中间, 属于射频辅助热丝沉积金刚石。在低压 2torr 条件下生长制备金刚石膜。通过调换高频电极连接, 得出: 低功率下, 有助于提高金刚石的生长速率和质量; 高功率下, 生长速率降低且得到了针状微晶多孔膜, 这可能是自偏压引起的离子轰击结果。

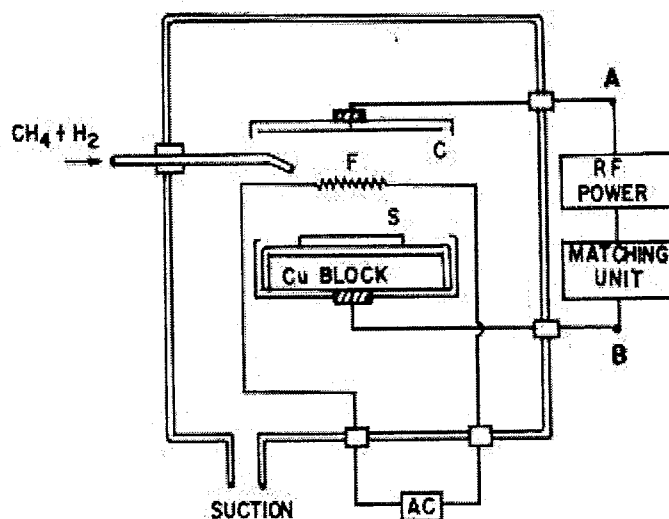


图 1.14 射频(CCP)辅助热丝法装置图

1.5.2 射频 (ICP) CVD 制备金刚石的国内外现状

ICP 电感耦合等离子体由电流产生的交变磁场引起感应电场, 由此激发和产生等离子体。因为其特殊的激发等离子体机理所以通常 ICP 等离子体密度大于 CCP^[65]。当混合气体中氢气浓度较大时, 等离子体中电子密度很高, 有助于金刚石的生长。

国内关于 ICP 制备金刚石的研究非常少, 目前只查到厦门大学姬荣斌^[66]在 1995 年曾采用 ICP 在石英玻璃上沉积出均匀透明度微晶金刚石, 之后再无跟踪报道。

在国外, 1985 年日本采用 ICP 等离子体分别在石英玻璃, 硅片和钼衬底上生长出微晶金刚石^[67]。设备如图 1.15 所示, 该设备为典型的 ICP 石英管静态等离子体沉积金刚石。

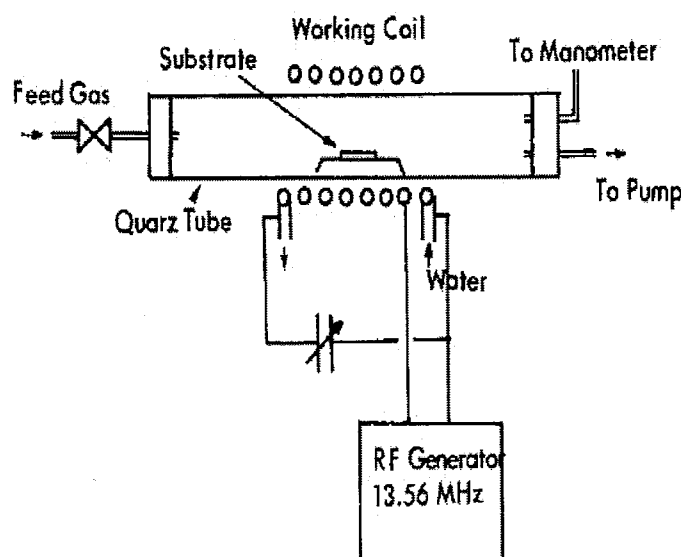


图 1.15 射频(ICP)等离子体管式装置图

1988 年, Duane E. Meyer^[68] 等人采用与日本相似的装置在低温低压条件下分别在硅, 石英, 玻璃, 镍以及氮化硼衬底上生长金刚石, 并且对各样品的组成和结构进行研究。如图 1.16 所示, 基本与上图一致, 只是增加了空气冷却。

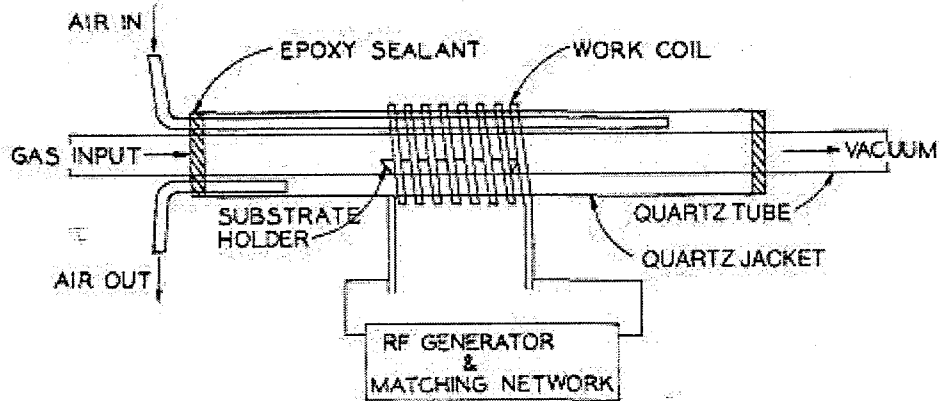


图 1.16 射频(ICP)等离子体管式装置图

以上两种方法,采用的是衬底直接放于线圈中心。虽然电磁感应有利于衬底温度的提高,但是,ICP 等离子体趋肤效应导致的环形等离子体特征,使其中心温度和密度较低,不利于高质量金刚石制备。而且气冷方式决定了更不可能采用大功率电源。

1990 年 M.A.Cappelli^[69] 在 ICP 等离子体中采用两种基台布置方式,一种基台与等离子体流垂直(图 1.17a),在衬底处形成了滞止流,一种是与等离子体平行,形成了层流(图 1.17b)。两种方式都生产了金刚石,但是不均匀,并且印证了衬底不同区域生长速率的变化主要取决于氢原子流和碳氢化合物基团流的大小。

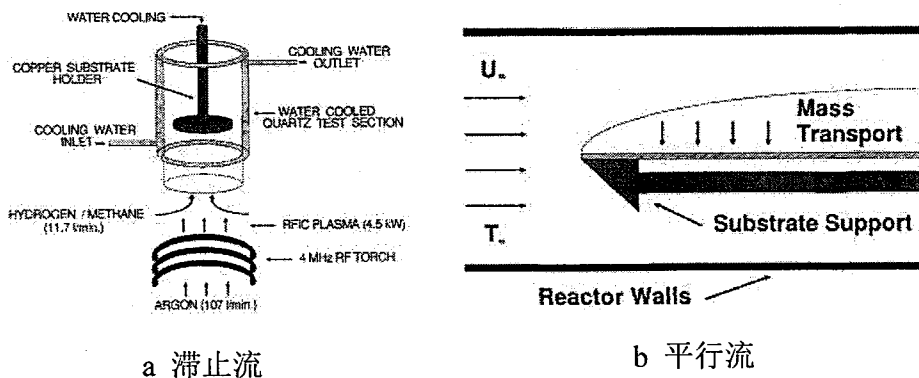


图 1.17 不同基台放置方式的射频(ICP)等离子体示意图

Masao Kohzaki^[70] 将沉积气体分为鞘流气(Sheath gas)和等离子气(plasma gas),通过降低气压为 150torr,将鞘流气通入到等离子体鞘边界区以此稳定并扩

大 ICP 等离子体面积，最终在钼衬底上合成了直径 100mm 的大面积金刚石膜，生长速率为 $30\mu\text{m/h}$ 。如图所示 1.18，该装置为射频 ICP 喷射等离子体与前面介绍的日本所用装置不同，并且该装置将沉积气体分别从不同的入口通入，同时加入了鞘气和水冷却来稳定等离子体并扩大等离子体面积，比之前要进步了很多。

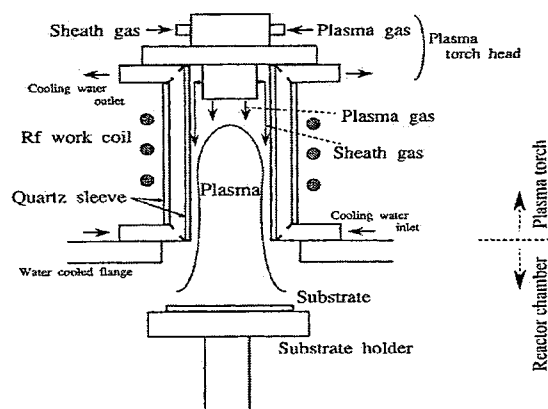


图 1.18 射频(ICP)喷射等离子体装置图

J.B.Posthill^[71-73] 小组采用射频等离子体以酒精和水蒸气做前驱体先后制备出多晶金刚石、同质外延生长金刚石单晶和自支撑金刚石膜，是射频等离子体制备金刚石中做的比较出色的。其余有关 ICP 制备金刚石的基本都是细枝末节上的修改前驱体比如加入 CO ^[74]，采用甲醇和水蒸气^[75]，或者采用盘式的而非线圈式的负载产生等离子体以提高金刚石沉积速率^[76]，质量和面积。如下图 1.19 所示，并且装置上还加有原位检测等离子体的质谱仪和 Langmuir 探针。

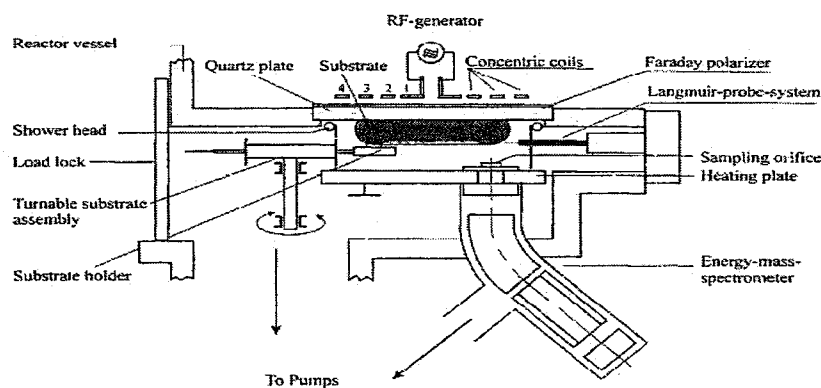


图 1.19 盘式分布射频等离子体装置图

Oberste Berghaus^[77] 等人在射频喷射(ICP)Ar/H₂/CH₄ 等离子体气氛下研究了直流偏压对金刚石生长的影响。设备如 1.20 图所示，并配有 OES 测量衬底表面

等离子体的光谱。发现负偏压情况下，促进金刚石形核；正偏压情况下，提高金刚石质量和生长速度。在+500V 下，生长速度比不加偏压的时候提高三倍，约为 $70\mu\text{m/h}$ 。

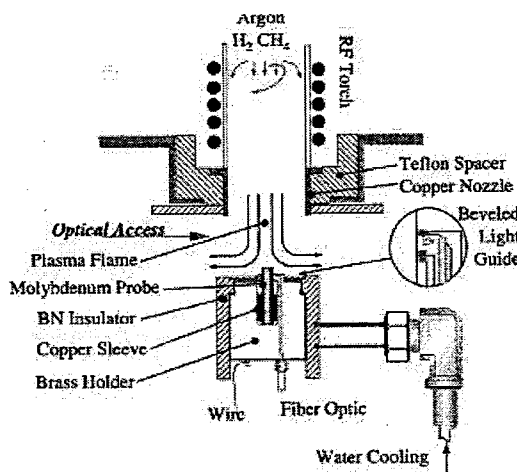


图 1.20 加直流偏压射频(ICP)喷射等离子体装置图

总而言之，国外有关射频等离子体沉积金刚石的研究还是有的，只是处于边缘化，并非主流。但是这足以说明射频等离子体制备金刚石的可行性，同时，也表明射频等离子体 CVD 制备金刚石发展空间巨大，给了我们研究射频等离子体喷射制备大单晶无限的鼓舞。

1.6 论文的选题及主要研究内容

金刚石具有如此巨大的商业应用潜力，一些国家甚至于将其列入国家材料的安全保障。我国目前正在经济快速发展攀爬期，市场对金刚石的需求巨大。天然金刚石的储量有限且昂贵，完全不满足于市场需要。因此采用 CVD 人造金刚石势在必行。然而国内对金刚石的研究起步晚，基本是从上世纪 80 年代末开始，经近 30 年的探索和研究，虽然也取得了不菲的成绩，但是跟国际相比，国内 CVD 技术还处于试验阶段。现在，金刚石制备研究领域，可以说一方面是采用常规传统成熟的 CVD 方法（微波等离子体 CVD 法）进行金刚石单晶制备，不断提高其质量，降低成本，并且为扩大应用向着大尺寸生长方向发展，比如采用多次重复生长技术和“拼接”马赛克法生长大尺寸单晶；另一方面则是探索新型的 CVD 方法，比如，激光辅助 CVD，激光脉冲沉积，水热法^[78]，射频等离子体 CVD 沉

积等,以期找出更为稳定可靠适宜金刚石生长的方法。本课题基于金刚石制备的现状,同时希望发挥国内具有射频技术基础的优势,紧跟国际研究前沿,提出了采用射频等离子体喷射 CVD 制备大尺寸金刚石技术的研究。不仅为生长金刚石提出一个新的方法,填充了双射频等离子体(ICP)制备金刚石的空白,同时采用射频等离子体制备大尺寸单晶将开创金刚石单晶生长新局面。目前国内外还未有任何人采用 RF-jet CVD 生长出大尺寸单晶金刚石。

论文的研究内容主要包括以下几个方面:

第一章主要介绍了金刚石的结构、性质、应用以及制备方法,并对射频 CVD 制备金刚石的国内外的的发展状况进行了文献综述。

第二章主要介绍新型双射频 ICP 喷射 CVD 系统的设计与研发,阐述了其特点和优势,并概述了论文中用到的金刚石样品表征技术。

第三章主要是对双射频电感耦合喷射等离子体的特性进行诊断研究,包括光谱诊断和质谱诊断。

第四章主要采用双射频 ICP 喷射 CVD 系统进行异质衬底生长金刚石。系统研究了甲烷浓度,腔体压强和氩氢比例等工艺参数对金刚石形貌,质量和生长速度的影响规律,以期对单晶生长提供参数优化。

第五章在上一章工艺优化的基础上,采用双射频 ICP 喷射 CVD 系统进行同质衬底制备大尺寸单晶金刚石薄膜研究,集中研究了生长过程中出现的分区生长以及(100)取向生长问题,并对单晶样品的几种特征形貌进行分析说明。

第六章为总结和展望。

采用的技术路线为单晶金刚石的层流等离子制备技术^[79]。等离子体的运动轴线平行于水平方向,等离子体以运动轴线与籽晶法线成 90°的角度掠射籽晶表面。通过调控射频等离子体的流体特性,构建出稳定的层流等离子体边界层,使单晶金刚石能够在在大尺寸衬底上进行稳定生长。本研究中预采用的射频等离子体喷射制备金刚石单晶希望可以将微波 CVD 和 DC arc plasma Jet-CVD 的优势相结合,既腔外放电减少电极蒸发对样品污染,又可提高沉积速率和扩大生长面积,技术优势明显。

第二章 金刚石沉积设备的研发和样品表征技术

2.1 30kW 级双射频电感耦合等离子体喷射 CVD 金刚石沉积系统研制

本研究中采用的 CVD 金刚石沉积系统是自行设计研发的 30kW 级双射频电感耦合等离子体喷射 CVD 设备(Dual RF ICP jet CVD)。因为采用的技术路线是等离子体喷射层流单晶金刚石制备技术,所以新型 PE-CVD 系统的设计研发对以后单晶生长至关重要。

2.1.1 Dual RF ICP jet CVD 金刚石沉积系统设计

图 2.1 为 30kW 级双射频电感耦合等离子体喷射 CVD 金刚石沉积系统,它主要包括:等离子体发生系统、水冷却循环系统、供气系统、供电系统、电气控制系统。对沉积腔体主要的质量要求、技术标准如下:极限真空度优于 5×10^{-4} Pa;短时间破坏真空后从大气抽至 5×10^{-4} Pa 用时小于 40min。样品基座采用水冷可升降基座,通过调速电机实现基台在 120mm 高度缓慢升降。

1. 等离子体发生系统

等离子体发生系统是金刚石沉积所需等离子环境的主要控制设备,它包括低频射频电源(4MHz, 20kW),高频射频电源(13.56MHz, 6kW),2 个等直径水冷铜制螺线圈,双层水冷石英壁等离子体约束器,石英+钼块+氮化硅组合可移动水冷基座,引弧体,高真空不锈钢沉积腔。

2. 水冷却循环系统

整套系统中的水冷却主要由 5.6kW 的冷水机提供,通过水排分流,满足不同的冷却需求。该冷水机名义制冷量:14500W,额定流量:66.7L/min,水压高压:13.2bar,低压:5.8bar,设定的冷却温度:20℃,温差:0.1℃。

3. 供气系统

供气系统为等离子体发生器提供工作气体,并通过气体质量流量计调控气体比例,同时还与真空阀配合调控腔压。它包括高压液氩罐,气瓶,配气柜(不锈钢管气路,减压阀,控制阀等)等。

4. 供电系统

整套系统的配电源于实验室外端输入的 380V 三相交流电源,并配有 80KVA

的稳压器确保电压稳定以满足两个大功率射频电源的需求。稳压器三相稳压电压设定为 380V，电压波动小于 $\pm 1\%$ 。

5. 电气控制系统

整套设备的所有电，气，水冷系统均与电气控制系统相连，它控制整套设备的正常开启和关闭，同时具有断水，断电等报警提示和自动保护功能。

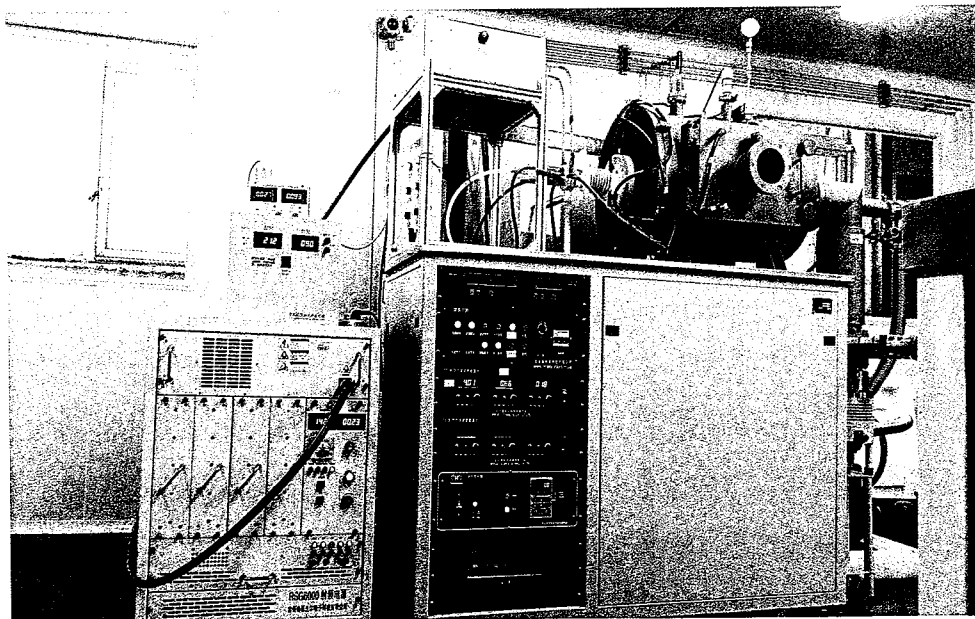


图 2.1 双射频等离子喷射 CVD 金刚石沉积系统

2.1.2 双射频电感耦合喷射等离子体发生器设计和设备研发

2.1.2.1 射频电感耦合等离子体(RF-ICP)

将高频功率供给线圈，由电流产生的交变磁场引起感应电场，将此激发和产生的等离子体称为射频电感耦合等离子体。感应耦合通常采用绕在放电管上的线圈代替电极。为了产生射频电流，天线两端不可避免出现射频电压，由此就会产生射频容性耦合。当 ICP 源处于低功率放电时，耦合窗口附近源于电压的无旋电场强度大于源于天线射频电流的涡流电场强度，击穿放电及低密度等离子体运行主要由射频容性耦合能量维持，即所谓的静电模式(E mode)。随着放电功率的增大，放电开始由涡流电场能量维持，即为感性模式(H mode)。

电感耦合等离子体通常具有低气压，高密度，无极放电的特点。相比于其他低压，高密度等离子体源，在新技术方面更具吸引力^[80, 81]。RF-ICP 源无需磁场，装置简单，不仅在微电子芯片刻蚀工艺，而且大尺寸平面显示器刻蚀工艺，半导

体、功能薄膜沉积和全方位离子注入等重要领域均得到广泛应用^[82-84]。

射频电感耦合等离子体工作的基本现象类似于金属感应加热现象^[85, 86]。只不过此处的金属被气体替代。Freeman^[87] 和 Chase^[88] 在 1968 年发展的通道模型完美揭示了电感耦合机制, 按照这个模型, 在线圈段载流等离子体可等价地表示为半径为 r_n 且具有均匀温度和电导率的圆柱负载。如图 2.2 所示。线圈的内径为 r_c , 线圈长度为 L_c , 它的匝数为 n_c 。

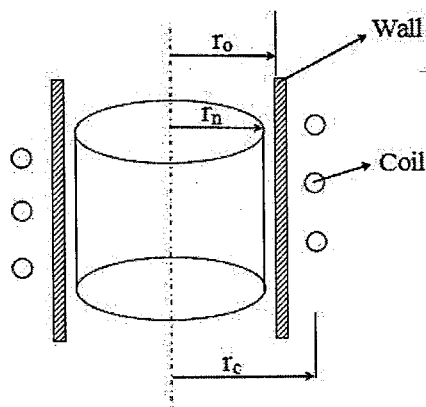


图 2.2 通道模型示意图

(1) 趋肤深度

根据前面介绍的感应加热原理, 振荡磁场导致在圆柱负载的外层产生涡流。层的厚度一般称为趋肤深度 δ 。它是振荡频率 f , 负载的平均电导率 σ 和介质磁导率 ξ_0 的函数。表达式 1-1 如下:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \xi_0 \sigma f}} \quad \text{.....(1-1)}$$

其中, 负载等离子体在自由空间中的磁导率 $\xi_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Hy/m}$ 。

在大气压下, 以 Ar 为工作气体, 平均温度为 8000K 的感应等离子体, $\sigma = 10^3 \text{ s/m}$ 。若振荡频率为 4MHz, 则趋肤深度约为 8mm, 振荡频率越小, 趋肤深度越大, 等离子体能量耗散分布越均匀。

在放电与不放电的情况下, 感应线圈中间断面上典型的径向磁场分布如图 2.3 所示。这是 Eckert^[89] 在大气压下以 Ar 为介质对内径为 155mm 的感应等离子体炬测量得到的。振荡频率为 2.6MHz, 耗散功率估计为 25kW。正如图 2.3 中描述, 放电回路线圈中心的磁场强度大大降低, 这是放电过程中外加磁场同感应电流产生的磁场相互作用的结果。之后, Eckert^[90] 又继续采用双磁探针系统测量

放电中心区域磁场的大小和相角。获得了关于诱导电场，电流密度以及电导率在径向上的分布。如图 2.4 所示。其中虚线之间区域被认为是有效功率分布区，即趋肤深度，约为 10mm。由此推测在射频等离子体断面上的等离子体分布如图 2.5 所示，等离子体趋肤层为一个环形的区域，分布于约束壁附近，中心为冷中心区域。

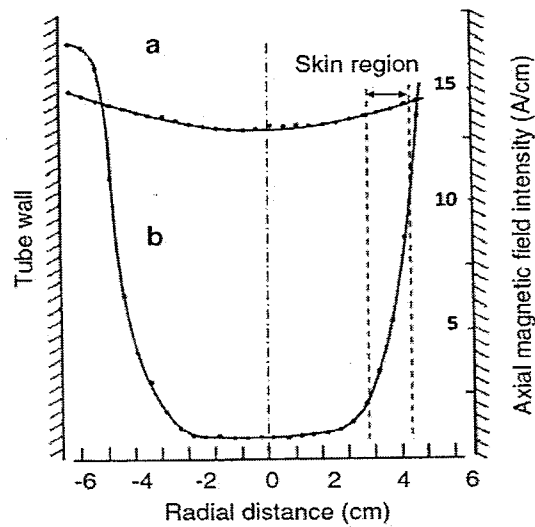


图 2.3 感应线圈中间断面上磁场分布(a)没有放电(b)有放电

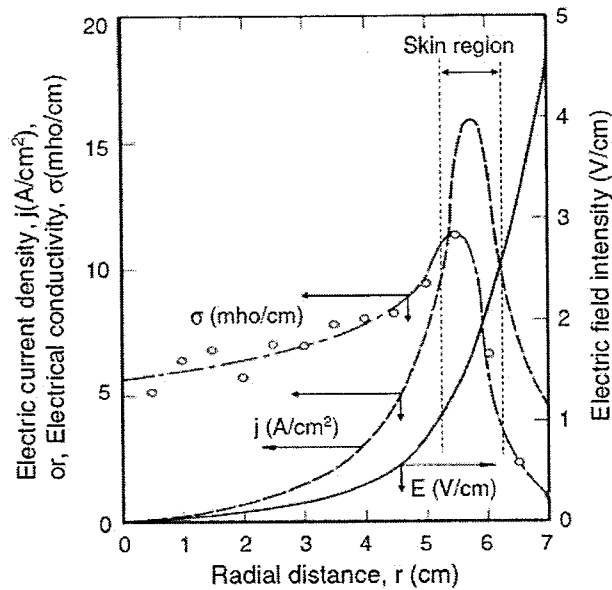


图 2.4 感应电场，电流密度和电导率在径向分布

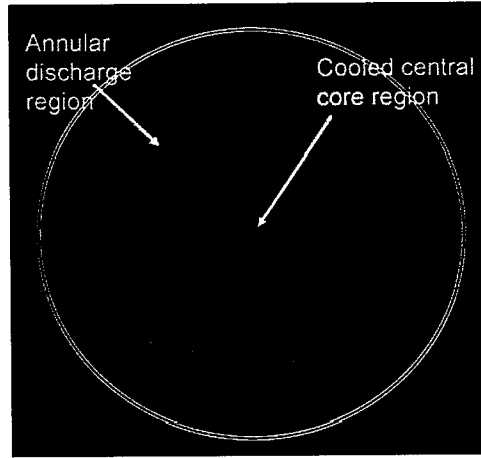
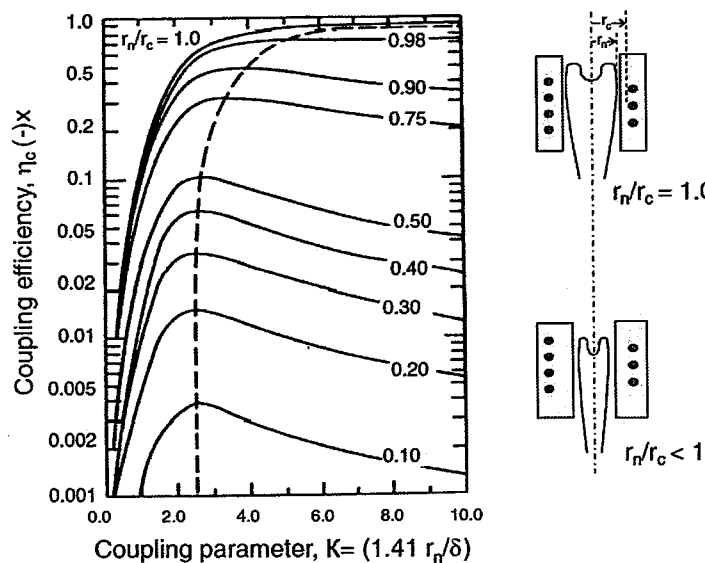


图 2.5 射频电感耦合等离子体截面

(2) 耦合效率

耦合效率^[91] (定义为放电功率与反射功率的比)是耦合参数 $\kappa=\sqrt{2}(r_0/\delta)$ 的函数, 视 r_n/r_c 的不同而定。正如图 2.6 虚线所示, 在 r_n/δ 在 1-4 之间时, 为最佳耦合。 r_n/δ 越大或者越小, 效率都降低。但是, 这也与 r_n/r_c 有关, 当等离子体半径与线圈半径越接近时, 耦合效率越高。不过由于受到几何尺寸的影响, 一般在 0.7-0.8 已经完全可以接受了。

图 2.6 耦合效率作为耦合参数 κ 的函数

(3) 最小维持功率

维持等离子体放电主要是依据能量守恒。射频源必须提供补偿热辐射, 传导,

对流损失的足够多能量才能维持等离子体存在。通常双原子分子比单原子分子需要更多的能量。而且压强越大需要的能量密度也越大。不同的情况下,维持等离子体所需最小功率不同。Thorpe^[92] 基于一个简单的数学模型,给出了在大气压下氩气和氢气的等离子体的最小维持功率。如图 2.7 所示,氩气所需的维持功率比氢气低。当固定频率时,压强越大,所需最小维持功率越大。因为 Ar 所需最小维持功率较低,所以通常采用氩气起辉,然后转为其他气体,并提高输入功率以避免等离子体熄灭。

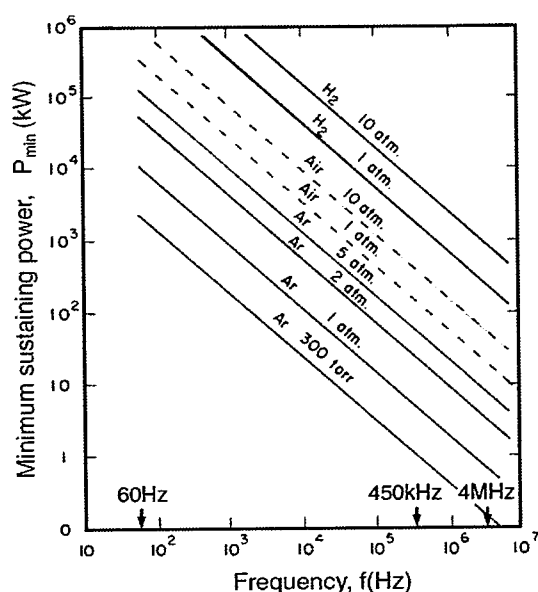


图 2.7 电感耦合等离子体最小维持功率

2.1.2.2 双射频电感耦合等离子体喷射发生器的设计

在查阅文献资料和参考相关设计的基础上,我们提出了双射频电感耦合等离子体喷射发生器的设计。该等离子体源采用两个不同频率的射频源以推挽式激发等离子体。两个铜制水冷螺线管分别置于变径水冷石英管上,并与射频电源相连。其中,高频电源(HF)相连的螺线管为 3 匝,低频电源(LF)相连的螺线管为 9 匝。图 2.8 为双射频电感耦合等离子体喷射发生器的示意图。

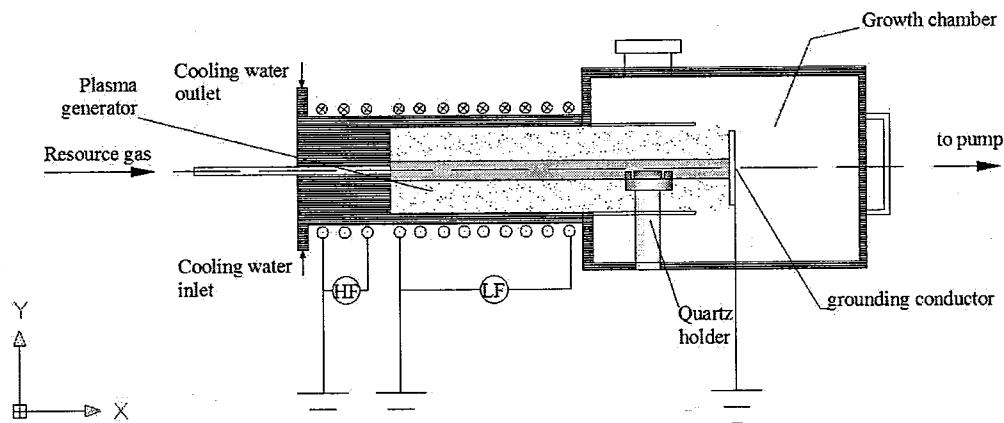


图 2.8 双射频电感耦合等离子体喷射发生器示意图

一.等离子体发生器的技术特点如下：

- 1.工作模式：射频电感耦合激发等离子体直喷式；
- 2.喷口直径：35mm
- 3.射频电源：射频高频电源，13.56MHz，0-6kW，连续可调；低频电源，4MHz，20kW，共三个不同电压，分高中低三个功率档位，实验中主要采用高压下的中档，功率输出约为 6000W。高频电源用于前期起辉，低频电源主要负责后期高压下维持等离子体及加热等离子体；
- 4.等离子体约束器：双层水冷变径圆柱形石英管。外径为 60mm，内径为 35mm；变径比例为 1/6-1/4。采用水冷替代鞘气冷却，保护等离子约束壁，防止热冲击。同时，水冷还起到对等离子体径向压缩作用，提高等离子体密度。变径设计主要是考虑提高等离子体出口流速，希望延长等离子喷射距离；
- 5.进气模式：氩气，氢气和甲烷经质量流量计调控，混合后由进气端输入。氩气主要是起载气的作用。在前期低压起辉后，再加入氢气和甲烷，确保等离子不易熄灭。

二.沉积腔体的技术特点如下：

- 1.结构：双层水冷不锈钢圆柱形卧式结构，直径为 450mm；
- 2.观察窗口：2 个石英观察窗，1 个 CF35，1 个 CF63 用于全方位观察等离子体炬的状态以及衬底生长情况；
- 2.引弧体：水冷铜制引弧体，经导线引出腔体外接地。此设计类似于在等离子体中引入一个零电位与等离子体之间形成一定的电势差，具有引导等离子体喷

射的作用；

3.沉积基座：采用石英+钼块+氮化硅组合并且具有水冷控温上下可移动功能。由于石英和氮化硅的高绝缘和良好导热性，确保了基座浸没于等离子体束中，并与等离子体等电势，防止“粒子轰击”；同时采用水冷控温，防止局部温度过热；

4.真空系统：超高真空腔体的维持主要依靠机械泵+复合分子泵+高真空插板阀组合实现，最低可实现 10^{-5} Pa；

5.温度检测：采用红外测温仪实时监控温度变化。

2.1.2.3 双射频电感耦合等离子体喷射发生器的特点及优势

正如第一章中所介绍。常规射频电感耦合 CVD 制备金刚石设备采用单一射频源激发等离子体进行化学气相沉积。该射频等离子体源一般具有等离子密度较低、自偏压引起对衬底“离子轰击”、鞘气冷却消耗气体量大、“回旋涡流”引起的等离子不稳定以及 ICP 等离子趋肤效应导致的“冷中心”容易导致非金刚石相产生等一系列问题^[93-96]，不利于高质量金刚石的生长。尽管部分研究中提到将 RF 与 DC 结合的等离子体源（hybrid plasma）不仅扩大等离子高温区域，提高功率密度，同时还可以抑制“回旋涡流”，稳定等离子体，而且提高 RF 的效率^[97]。但是 DC 的加入势必会引入电极污染等离子体。因此本文中提出采用推挽式双射频电源(RF-RF)感应耦合产生等离子体。希望既可以利用这种“混合等离子体”的优势，同时消除等离子体污染。其实这种设计在上世纪 60 年代，Floys 和 Lewis^[98] 已经尝试过，只是他们只是为了降低射频操作频率。之后，Allen 和 Coleman^[99] 在光谱研究中对其进行了发展，目的是提高等离子体激发效率。而我们则是希望其作为一种高效的等离子体激发源用于化学气相沉积。如图 2.9 所示，为我实验室自行设计研发的双射频电感耦合等离子体发生器产生的高速高焓值高密度 Ar/H₂/CH₄ 等离子体。

该等离子体源发生器的特性及优势如下：

1.水冷完全取代了鞘气，极大的降低了气体消耗，有利于减少沉积成本；

2.双射频电源推挽式激发等离子体，延长了等离子体炬喷射距离，并提高了等离子体能量；

3.引弧体的加入，确保了等离子体束水平稳定喷射，为单晶掠射层流生长提

供了必要条件；

5.石英+钼+氮化硅组合水冷基座，使样品浸没于等离子束中，与等离子体浮置等电势，避免了对衬底“离子轰击”效应；

6.双层水冷石英管约束，不仅提高了约束壁抗大功率热冲击的能力，同时具有对等离子体径向压缩作用，提高等离子体密度和功率密度；

7.双射频等离子体激发模式，扩大了 CVD 金刚石参数操作窗口，该方法制备金刚石（大尺寸单晶生长）为国内外首次研究；

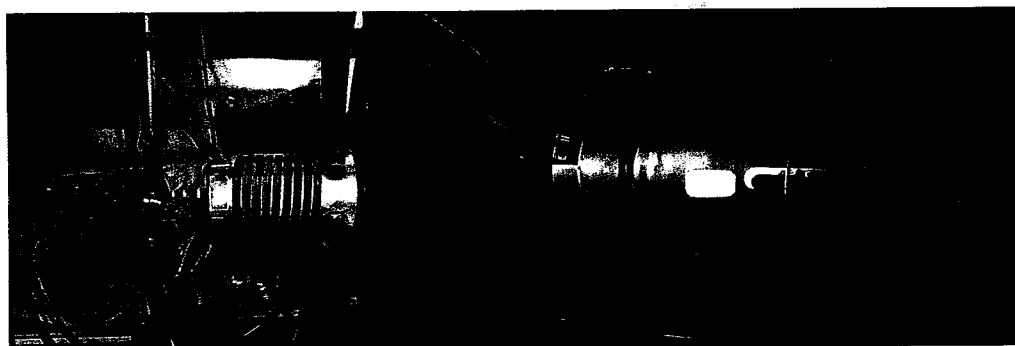


图 2.9 双射频电感耦合等离子体发生器及 Ar/H₂/CH₄ 等离子体

2.2 样品表征技术

在实验过程中应用到的金刚石主要表征技术如下：

(1) 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)

扫描电子显微镜是观察样品形貌和质量的重要手段。通过 SEM 可以对样品表面形貌以及截面形貌进行观察，获取薄膜的形核密度，晶粒尺寸，晶型以及膜厚等信息。具有分辨率高，景深大，立体感强的特性。本实验室所用的扫描电镜是中科科仪设计研发的场发射扫描电子显微镜(KYKY-8000F)。

(2) X 射线衍射仪(XRD)

X 射线衍射仪是用来测定样品物相和晶体结构的仪器。在不损坏样品的情况下，可以快速得到晶体结构信息。它主要是利用晶体对 X 射线形成衍射，依据布拉格方程($n\lambda=2d\sin\theta$)对样品分析。本文中采用的 X 射线衍射仪是日本 Rigaku Ultima IV 型，X 射线源为 CuK α ，波长为 $\lambda=1.541\text{\AA}$ 。

添加模块可以实现对单晶金刚石 X 射线摇摆曲线测试。通过 X 射线摇摆曲线的峰型和半高宽，可以表征单晶样品的结晶度，一般半高宽为 6-35°。

(3) 激光拉曼(Raman)光谱

Raman 光谱是研究碳材料结构和成键方式的有效手段,被广泛应用于金刚石质量表征中。激光 Raman 光谱对碳键非常敏感,可以通过金刚石的 Raman 峰位移和半高宽来确定样品内应力以及质量。由于 Raman 散射对非晶碳的灵敏度比金刚石高 50 倍,因而金刚石膜中含极少量的非金刚石相也能被检测到。本文中所采用的 Raman 光谱为英国 Renishaw 生产的 inVia-Reflex 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪。

(4) 光学金相显微镜(OM)

光学金相显微镜,操作方法简单,对样品无损伤,物镜放大倍数在 5-100 倍。因此实验过程中主要用来简单的观察衬底以及单晶样品的形貌,然后再进一步对其做其他表征。

(5) 原子力显微镜(AFM)

原子力显微镜是利用原子,分子间的相互作用力来实现对样品表面形貌,表面粗糙度,表面起伏等信息的获取。相比于表面轮廓仪,精度和分辨率更高。本文中采用的是 Micronano AFM-III 型原子力显微镜。主要用于表征样品表面形貌和粗糙度。

(6) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

傅里叶红外光谱主要反映分子振动能级的跃迁,因而在红外吸收光谱图中的吸收峰,全部与分子或者分子中某一基团的振动形式相对应。其振动频率取决于物质组成分子的质量,键力常数以及分子中原子的几何状态。故每一物质具有其特征的红外光谱。对金刚石而言,红外光谱不但可提供 C-C 键,还可以提供 C-N 键和 C-H 键的信息。本文中采用的是 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪。

(7) 能谱仪(EDS)

能谱仪通常作为扫描电镜和透射电镜的一个重要附件,共用同一套光学系统。它可以在同一时间对观测区域进行点分析、面分析和线分析。优点是:分析速度快,效率高,能同时对原子序数在 11-92 元素(甚至于 C、N、O 等超轻元素)进行快速定性,快速分析;稳定性好,重复性好。本文中采用的能谱仪为布鲁克 X 射线能谱仪 EDS。

第三章 双射频电感耦合喷射等离子体特性研究

等离子体是一种含有中性粒子、电子、带正电荷离子的电中性导电高能物质态。它含有大量的工艺可变量,如等离子体温度,密度,电子能量分布函数,离子能量分布函数和各类离子和激发基团等。影响着与衬底材料相互作用的物理,化学过程,决定最终的材料结构和性能。在 PE-CVD 沉积金刚石过程中,等离子体中包含沉积金刚石所需要的全部有效基元,因此,金刚石的组织,形貌和质量以及生长速率等都与等离子体的性状相关^[100]。对等离子体进行实验诊断,不但可以获得放电等离子体状态的信息与微观机制,了解等离子体中发生的物理,化学过程以及等离子体与衬底材料的相互作用,而且可以建立样品结构,性能与等离子体特性之间的关联,从而有效控制金刚石的沉积过程。

等离子体诊断技术主要分为离位技术和原位技术两大类。离位技术是将等离子体反应器中的等离子体取样引出,或者将制造的样品,或者其中的一部分转移至反应器外面用仪器来检测。用于等离子体诊断的离位技术主要有质谱和气相电子顺磁共振。由于这些样品中包括许多高反应性集团,如离子、基团和反应原子,采用离位技术分析等离子体中的基团时,基团从反应器转移到诊断设备可能发生变化。而原位技术包括侵入式和非侵入式法。侵入式诊断技术对等离子体有扰动,如朗缪尔探针技术;非侵入式诊断技术对等离子体的扰动可以忽略,如光谱技术。

在低气压等离子体的诊断中,最常用的技术包括探针技术^[101]、光谱技术^[102]、质谱技术^[103]和微波干涉技术^[104],并且各种方法由于原理不同,偏重检测的等离子体参数也不相同。如图 3.1 所示:

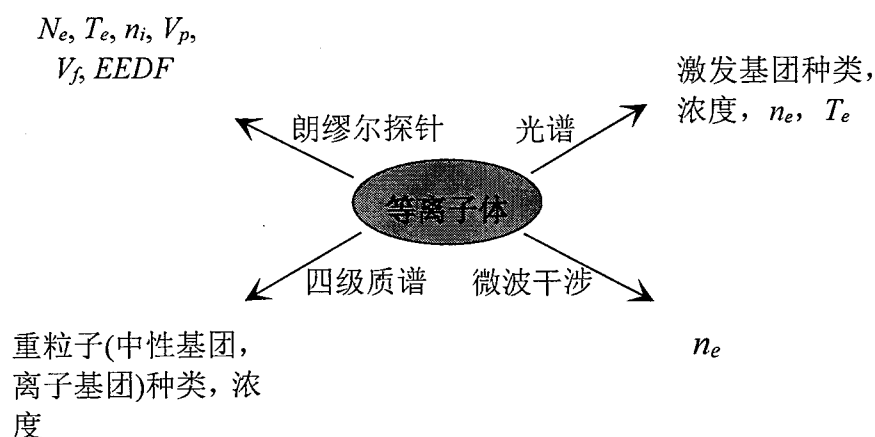


图 3.1 低温等离子体诊断方法

本章主要采用发射光谱(OES)和质谱法(MS)对实验过程中的低温等离子体进行诊断，确定等离子体中基团种类，分析等离子体性质。

3.1 光谱诊断(OES)

光谱诊断是通过测量等离子体中产生的光发射谱来获得等离子体信息的方法，它仪器装置简单，测量方法简便，测试过程对微观动力学无干扰，反映薄膜沉积过程真实信息。因此成为研究等离子体气氛的主要手段。Aleixandre^[105] 用 OES 研究金刚石的生长过程，认为 CH^+ 是金刚石的生长粒子，中性的 CH 粒子是类金刚石的生长粒子。而 Douwel^[106] 等研究氧乙炔生长金刚石的的气相环境，认为 C_2 是一种重要的金刚石生长粒子， CH 作为生长粒子的确切角色还不清楚。本节主要是采用 OES 对双频电感耦合喷射等离子体进行诊断，根据发射光谱分布以及强度特征计算等离子体中电子密度和温度，并判断各种活性粒子的种类和相对浓度。

3.1.1 理论依据

1. 电子温度

假设等离子体处于局部热平衡状态（或部分局部热平衡）。即电子的速度符合麦克斯韦分布，束缚电子的分立能级上的分布符合玻尔兹曼分布，带电粒子密度服从沙哈方程，而且等离子体还是光学薄，这时候激发温度等于电子温度^[107]。

原子发光强度 I 表示为:

$$I_{nm} = \frac{c}{4\pi} l N_n A_{nm} h \nu_{nm} \dots\dots\dots(3-1)$$

式中, c 为光速; l 为光路长度; N_n 为高能级上原子密度; A_{nm} 为爱因斯坦迁移率; h 为普朗克常数; ν_{nm} 为频率。

而 N_n 与麦克斯韦-玻尔兹曼分布有关, 因而有:

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{Q} \exp\left(\frac{-E_n}{KT}\right) \dots\dots\dots(3-2)$$

式中, g_n 为统计权重, Q : 为配分函数

$$Q = \sum_{k=0}^m g_k \exp\left(\frac{-E_k}{KT}\right) \dots\dots\dots(3-3)$$

因而, 由以上两式可以得到:

$$I_{nm} = \frac{c}{4\pi} l N_0 \frac{g_n}{Q} A_{nm} h \nu_{nm} \exp\left(\frac{-E_n}{KT}\right) \dots\dots\dots(3-4)$$

所以, 对应波长为 λ_1 、 λ_2 的两条光发射谱线强度比为:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1 \nu_1}{g_2 A_2 \nu_2} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{KT}\right) \dots\dots\dots(3-5)$$

电子温度为:

$$T = (E_1 - E_2) \left[K \ln\left(\frac{g_1 A_1 \nu_1 I_2}{g_2 A_2 \nu_2 I_1}\right) \right]^{-1} \dots\dots\dots(3-6)$$

本文采用 H 原子的两条发光谱线 $H_\alpha(3 \rightarrow 2)$ 和 $H_\beta(4 \rightarrow 2)$ 的强度比值计算等离子体的电子温度。

2. 电子密度

氢是常用于测量的示踪粒子, 氢巴耳末系中, H_α 是一条强线, 但是它的自吸收太强, 因此比较少用, H_δ 和 H_γ 相对强度较弱, 因此用的较少。而 H_β 既是一条强线, 又无自吸收, 因此通常采用它的 Stark 展宽来计算电子密度^[108], 具体的计算公式如下:

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2 \times 10^{-11} (n_e)^{2/3} \dots\dots\dots(3-7)$$

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{Stark} + \Delta\lambda_{Waals} \dots\dots\dots(3-8)$$

$$\Delta\lambda_{\text{Waals}} = \frac{1.8}{T_g^{1.8}} \dots\dots\dots(3-9)$$

其中, $\Delta\lambda_{\text{Stark}}$ 、 $\Delta\lambda_{\text{Waals}}$ 、 $\Delta\lambda_L$ 分别表示斯塔克展宽半高宽, Van der Waals 展宽半高宽以及 Lorentz 拟合半高宽。 T_g 为气体温度。

在我们的实验过程中, 只考虑斯塔克和 Van der Waals 展宽。因为在低温等离子体中多普勒展宽非常弱^[109], 因此被忽略。

3.1.2 实验

3.1.2.1 等离子体光发射谱(OES)诊断设备

本实验采用的 OES 系统由光纤, 单色仪, 光电倍增管, 数据采集器, 单色仪控制器和计算机组成。如图 3.2 所示。为北京赛凡光电技术有限公司生产的 7ISU301 型自动扫描光栅单色仪。选用 1200 条线/mm 的平面光栅, 能够将复合光分解为单色光。光电倍增管和数据采集器以及单色仪控制器均选用赛凡科技的产品。该系统具有波长定位精度高, 重现性好, 分辨率高, 使用波段宽等特点。整套设备全部通过计算机控制。本文中采用频域测量进行光谱采集, 即固定光路, 单色仪从某波长扫描至另一个波长为止。比如 400-900nm, 称为全谱采集。光谱采集分辨率为 0.1nm。包括点采集和空间分布采集。

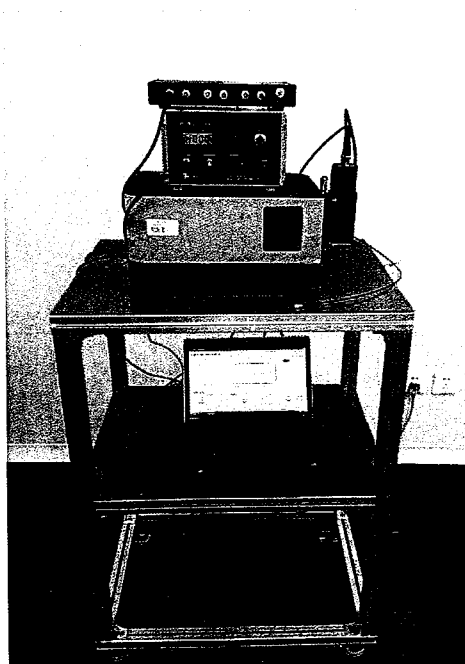


图 3.2 OES 系统

3.1.2.2 实验条件

气体条件为 Ar/H₂/CH₄ 混合气体, Ar 和 H₂ 的流量为 3-5slm 和 1slm, 低频和高频电源输出功率分别为 6000W 和 1500W, 研究不同甲烷浓度, 腔体压强和氩氦比例下等离子体的特性。具体条件参数见表 3.1。等离子体真空背底压强为 0.062Pa。当等离子体稳定后, 固定光纤, 调整 OES 狭缝宽为 0.01mm。波长分辨率为 0.1nm。扫描波长范围为 400-900nm, 扫描步长为 0.2nm。此外还对等离子体束轴向进行空间分辨 OES 诊断。通过移动光纤探头在等离子体炬轴向上的位置, 测定不同点的光发射谱, 空间分辨率为 3mm。

表 3.1 OES 光谱诊断条件

参数	数值
高频功率(W)	1500
低频功率(W)	6000
氩气流量(slm)	3-5slm
氢气流量(slm)	1slm
甲烷浓度	0-5%
腔体压强(Pa)	7000-10000

3.1.3 结果与讨论

3.1.3.1 典型双频电感耦合喷射等离子体的 OES 成分分析

对于 30kW 双射频电感耦合喷射等离子体 CVD 沉积系统, 当混合气体氩气, 氢气, 甲烷流量分别为 4slm, 1slm, 30sccm。腔体压强为 9000Pa 时, 采用 OES 诊断等离子体成分, 其发光基元的全波段谱如图 3.3 所示。从图中可以看出发光的主要基元包括: H 巴尔末线系(H_α 656.3nm、H_β 486.1nm), 碳氢基团 CH(431.5nm), C₂ 的 Swan 峰(619.2nm、563.5nm、516.5nm、473.7nm)以及氩原子相关发光基元(696-851nm)。而 H 原子, C₂ 和 CH 为双频电感耦合喷射等离子体气氛中主要成分。这与许多关于 Ar/H₂/CH₄ 等离子体的 OES 研究结果类似^[110]。

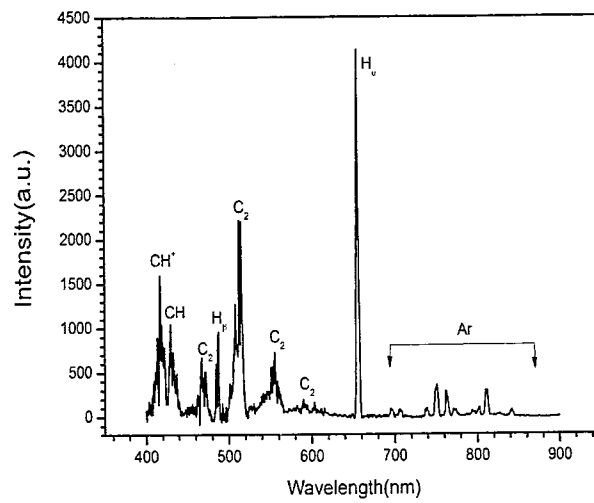


图 3.3 典型双射频喷射等离子体 OES 全谱扫描图

3.1.3.2 不同甲烷浓度对等离子体特性影响分析

选定氩气和氢气流量为 3.5slm 和 1slm, 低频功率为 6000W, 压强为 7000Pa, 分别对不同甲烷浓度(F_{CH_4}/F_{H_2}) 0、1%、2%、3%、5%条件下的等离子体进行光谱诊断。结果如下图 3.4 所示:

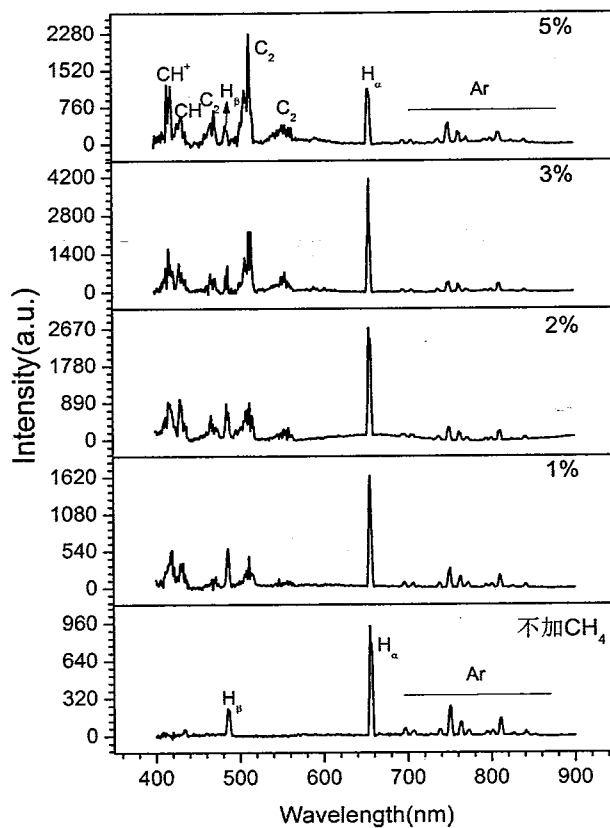
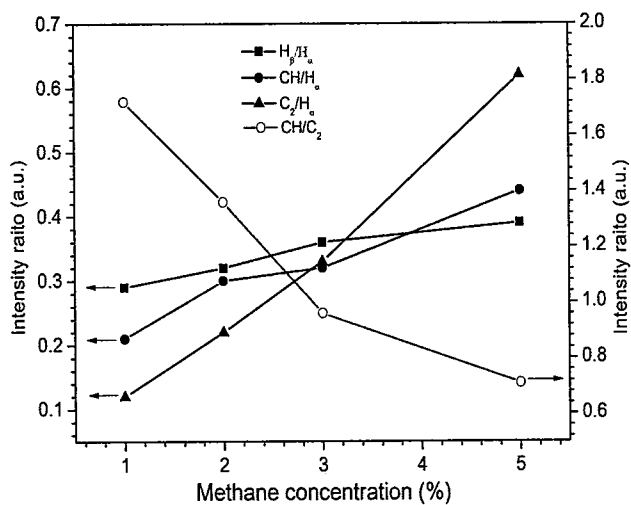


图 3.4 不同甲烷浓度下等离子体 OES 结果


 图 3.5 不同甲烷浓度下 $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$, $\text{C}_2/\text{H}_\alpha$, $\text{CH}/\text{H}_\alpha$ 和 CH/C_2 的趋势分析

由图 3.4 可以看到当甲烷流量为 0 时，等离子体中主要为氢原子和氩原子相

关基元, 当加入甲烷后, CH 和 C₂ 相关峰开始出现。并且随着甲烷增多两者强度逐渐变强。在图 3.5 中可以发现, 尽管 CH 和 C₂ 随甲烷流量增加呈现单调增加的趋势, 但是 C₂ 粒子明显比 CH 增加的快。在很多研究中^[111], 普遍认为 C₂ 增多有利于金刚石的二次形核, 容易生长纳米金刚石。H_β/H_α 强度比通常被认为指示等离子体电子温度^[112]。采用 H 原子的光强比计算电子温度和斯塔克展宽计算电子密度得到结果如下表 3.2:

表 3.2 不同甲烷流量下等离子体的电子温度和电子密度

甲烷浓度(%)	电子温度(T _e /eV)	电子密度(n _e /m ⁻³)
0	1.08	1.39×10 ²¹
1	1.41	2.56×10 ²¹
2	1.86	1.86×10 ²¹
3	2.56	3.46×10 ²¹
5	2.60	7.01×10 ²¹

由表 3.2 可以看出当未加入 CH₄ 时, 电子温度为 1.08eV, 加入甲烷后, 电子温度明显增加并随之增大, 这说明增加甲烷有利于提高等离子体电子温度。这与在直流电弧 CVD 中测得的情况相一致^[113]。同时, 电子密度则保持在 1.39-7.01×10²¹m⁻³ 内, 该结果比常规单频 RF-ICP(4MHz)在大气压下测定结果高一个数量级^[114]。

3.1.3.3 不同腔体压强对等离子体特性影响分析

选定氩气, 氢气和甲烷浓度为 3.5slm、1slm 和 1%, 低频功率为 6000W, 分别对不同腔体压强 7000Pa、8000Pa、9000Pa、10000Pa 条件下的等离子体进行光谱诊断。结果如下图 3.6 所示:

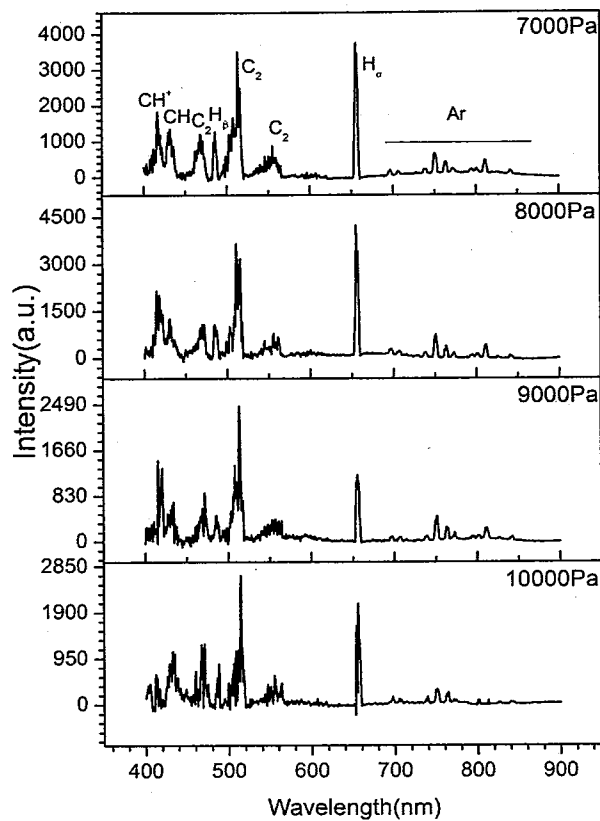


图 3.6 不同腔体压强下等离子体 OES 结果

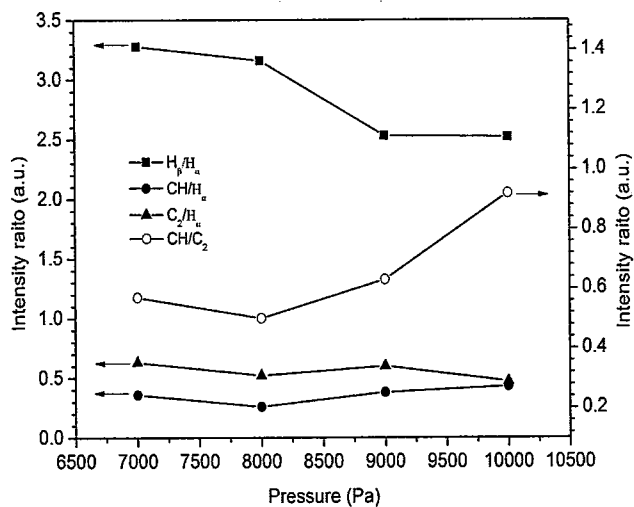

 图 3.7 不同腔体压强下 H_{β}/H_{α} , C_2/H_{α} , CH/H_{α} 和 CH/C_2 的趋势分析

图 3.6 为不同腔体压强下，等离子体的 OES 结果。图中 CH 和 C_2 相关峰显

著。当腔体压强增大时,发现 C_2/H_a , CH/H_a 变化不明显,略有起伏。这与 Liao^[115] 的研究结果相似。但是从图 3.7 中,通过两者 CH/C_2 的趋势分析发现,压强增大,有利于 CH 增强,抑制 C_2 。另外, H_β/H_a 随着压强增大逐渐减小,说明电子温度在变小。这与 Barshilia^[116] 和 Shigesato^[117] 研究中报道的情况一致。这可能与压强的增大缩小粒子间的平均自由程相关,降低了电子能量。同时,压强的增大,提高了等离子体密度,增加粒子间的碰撞机率,使得更多的基态粒子与电子碰撞。因此,电子温度降低。具体的电子温度和电子密度计算结果如表 3.3 所示:

表 3.3 不同压强下等离子体的电子温度和电子密度

腔体压强(Pa)	电子温度(T _e /eV)	电子密度(n _e /m ⁻³)
7000	3.28	3.95×10^{21}
8000	3.16	5.51×10^{21}
9000	2.60	7.01×10^{21}
10000	2.52	8.12×10^{21}

3.1.3.4 不同氩氢比例对等离子体特性影响分析

选定氢气流量和甲烷浓度为 1slm 和 1%, 低频功率为 6000W, 腔体压强为 7000Pa, 分别对不同氩氢比(F_{Ar}/F_{H_2}) 3、3.5、4、4.5 条件下的等离子体进行光谱诊断。结果如下图 3.8 所示:

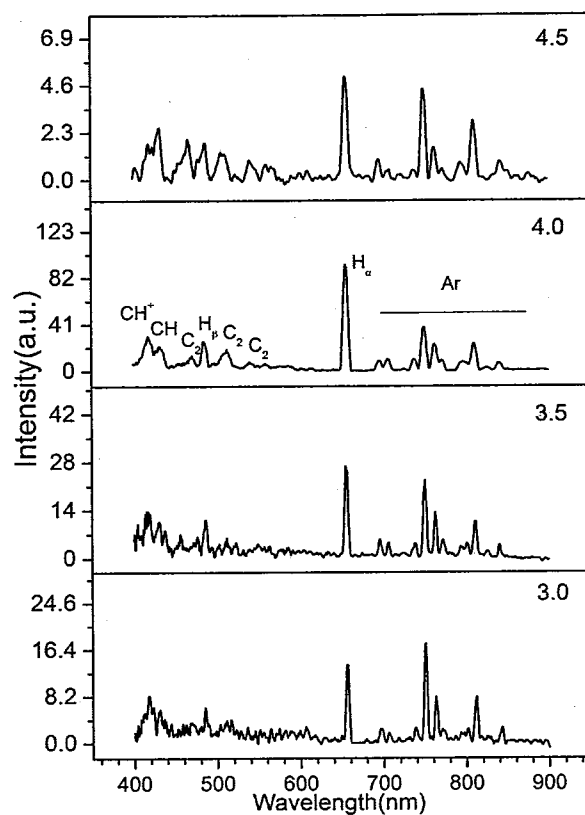


图 3.8 不同氩氢比例下等离子体 OES 结果

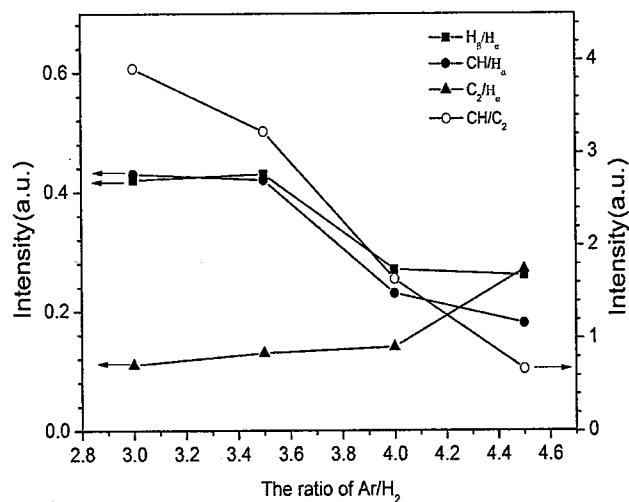

 图 3.9 不同氩氢比例下 H_β/H_α, C₂/H_α, CH/H_α 和 CH/C₂ 的趋势分析

图 3.8 为不同氩氢比例条件下等离子体的 OES 结果。因为采用的 1% 的甲烷

浓度，所以在图中发现 Ar 和 H 原子的激发较强。但是依然存在 CH 和 C₂ 峰。通过图 3.9 中 C₂/H_α, CH/H_α 和 CH/C₂ 的趋势分析，发现提高氩氢比例，C₂ 的强度逐渐变强，但是 CH 则呈现相反趋势。说明等离子体中氩气增多有利于抑制 CH，促进 C₂。该结果与 Wang^[111]等人关于 Ar/H₂/CH₄ 等离子体 OES 研究中的结果相符。同时 H_β/H_α 随着氩氢比例增加略有降低，说明氩气增多，等离子体的电子温度稍有降低。可能是因为加入的 Ar 过量，基态的 Ar 激发消耗的能量较多，所以电子温度降低。电子密度经计算维持在 $2.32\text{--}5.62 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ 。具体的电子温度和电子密度计算结果如下表 3.4 所示：

表 3.4 不同氩氢比例下等离子体的电子温度和电子密度

氩氢比例	电子温度(T _e /eV)	电子密度(n _e /m ⁻³)
3	2.86	3.44×10^{21}
3.5	2.88	5.62×10^{21}
4	1.41	2.56×10^{21}
4.5	1.13	2.32×10^{21}

3.1.3.5 空间分辨 OES 分析

对等离子体束在轴向上进行空间分辨 OES 诊断。具体方法如下图 3.10 所示。通过移动光纤探头分别采集等离子体炬轴线上各点的光谱。分析各点处粒子基团的变化，并计算各点处的电子温度和密度。

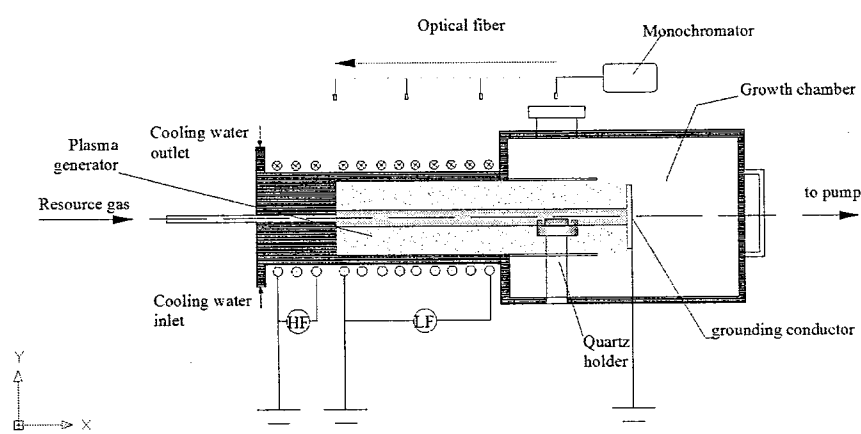


图 3.10 等离子体轴分辨 OES 采集图示

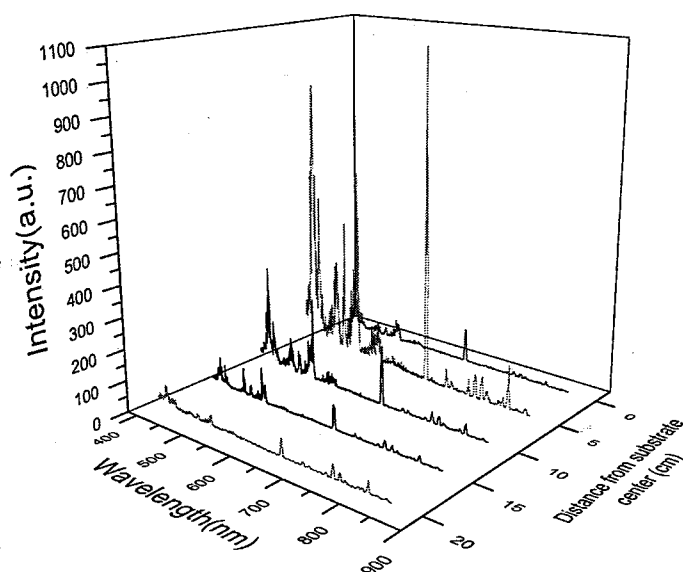


图 3.11 等离子体束轴向分辨 OES 结果

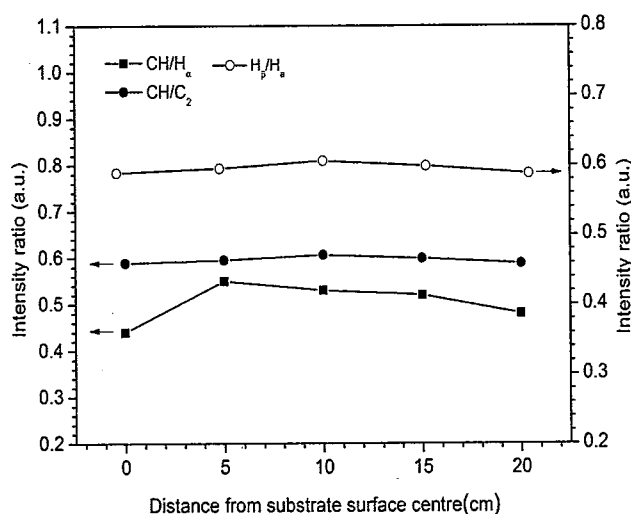
图 3.12 等离子体炬轴向上各点 $H\beta/H\alpha$, $C_2/H\alpha$ 和 CH/C_2 的趋势分析

图 3.10 为沿等离子体轴向，从衬底上方至高频出口端的等离子体各点 OES 结果。从图上可以看出，在高频端出口(20cm)处，光谱强度最低。在低频出口端(5cm)的光发射谱强度最高。这主要是因为 5-20cm 这段距离恰好处于低频线圈中，随着等离子体流动，能量积累增大，低频出口端温度最高，因此谱线强度较强。而 0cm 处位于衬底正上方，属于等离子体炬喷口外，此处样品沉积区域能量相比于螺线圈较低。但是由图 3.12 分析发现， $H\beta/H\alpha$, $C_2/H\alpha$ 和 CH/C_2 的变化

趋势基本呈水平,变化不大。由此可推断,等离子体中各组成成分稳定,密度以及电子温度变化较小。经计算得到,整个等离子体炬中,各点电子温度保持在 2.32-2.48eV 范围,电子密度在 $5.30-6.55 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$ 中。这说明采用双频电感耦合可以产生一束高密度高焓值均匀的等离子体束。

3.2 质谱诊断(MS)

自 Thomson^[118] 发明著名抛物面摄谱仪测量了 Ne 的同位素 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 以来,单聚焦和双聚焦的高分辨质谱仪得到发展,并在等离子体研究中应用。1953 年,Paul 和 Steinwedel^[119] 发明了四极质谱仪,成为了等离子质谱诊断的里程碑。等离子体质谱主要用于等离子体中重粒子的诊断,可以定性和定量分析原子,分子,基团和离子,确定这些物质的性质、浓度和能量,成为等离子体沉积、薄膜刻蚀和表面处理等加工工艺控制的重要手段。在低温等离子体诊断中,目前最常用的质谱仪就是四极质谱仪。本节主要是采用四极质谱仪对不同条件下等离子体进行诊断,分析等离子体中基元种类,以及相对浓度变化趋势。

3.2.1 实验

3.2.1.1 SPH8400 PMS-L 过程气体质谱分析仪

实验中采用的质谱仪是来自上海舜宇恒平科学仪器有限公司的 SPH8400 PMS-L 过程气体质谱分析仪,如图 3.13 所示。它主要包括检测系统、真空系统、电路控制系统和数据处理系统 4 部分。其中检测系统又分为进样系统、离子源、质量分析器和离子检测器几部分。

等离子体质谱诊断是通过一根直径为 4mm 的石英采样管插入等离子体中取样,经由孔径为 100 μm 的不锈钢针管引入质谱分析仪中,经过质量分析器按照质荷比大小分开,检测系统接收离子信号并记录获得质谱图。

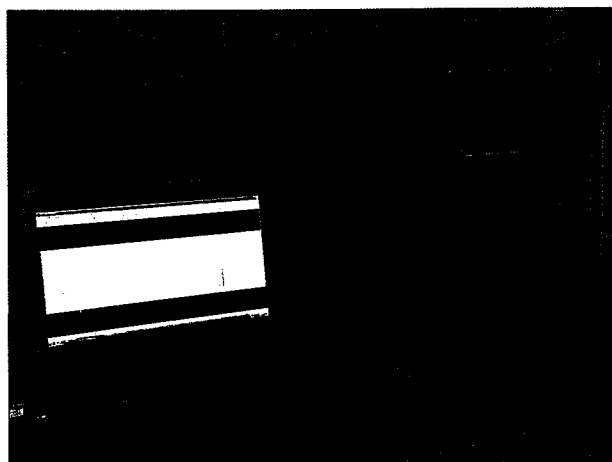


图 3.13 SPH8400 PMS-L 过程气体质谱分析仪

3.2.1.2 实验条件

气体条件为 Ar/H₂/CH₄ 混合气体, Ar 和 H₂ 的流量为 3-5slm 和 1slm, 甲烷浓度为: 1%-10%。低频和高频电源输出功率分别为 6000W 和 1500W, 研究不同甲烷浓度, 腔体压强和氢氩比例的等离子体的特性。等离子体真空背底压强为 0.028Pa。当等离子体稳定后, 固定石英管取样口高度为距衬底表面 2mm 处。通过改变实验条件采集不同条件下质谱数据。具体条件参数见表 3.5。

在质谱图中, 横坐标为质荷比 m/e , 单位为原子质量单位(amu), 纵坐标为粒子流强度, 单位为离子电流强度(fA)。离子的电流强度主要取决于仪器的灵敏度和气体分压。而仪器对不同粒子的灵敏度无法准确获得, 因此这儿我们采用最强峰为基峰, 其强度被定义为 100%, 其他峰按此归一化处理, 进行定性表征, 主要观察不同粒子的相对浓度的变化趋势。

表 3.5 MS 光谱诊断条件

参数	数值
高频功率(W)	1500
低频功率(W)	6000
氩气流量(slm)	3-5slm
氢气流量(slm)	1slm
甲烷浓度	1-10%
腔体压强(Pa)	7000-10000

3.2.2 结果与分析

3.2.2.1 典型双频电感耦合喷射等离子体质的 MS 成分分析

对于 30kW 级双射频电感耦合等离子体喷射 CVD 沉积系统, 当混合气体氩气, 氢气, 甲烷流量分别为 3.5slm, 1slm, 30sccm, 腔体压强为 9000Pa 时, 采用气体质谱仪诊断等离子体成分, 主要粒子和基元如图 3.14 所示, 插图为放大比例尺下的质谱图。由图 3.14 可知, 在放电等离子体中, Ar 分子($m/z=40$)的峰最强, 因此它被作为基峰, 强度被定义为 100%, 其余各峰按其归一化处理。由图中峰位对应的质荷比可知, 在等离子体中主要的粒子基团包括: H、H₂、C、CH、CH₂、CH₃、CH₄、C₂、C₂H、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₅、C₃、Ar 分子以及 Ar 原子。但是 C₃ 与 Ar 原子($m/z=36$)相重叠, 因此无法区分^[120]。除个别外, 其余与 Fujiia^[121]等人研究中报道的一致。

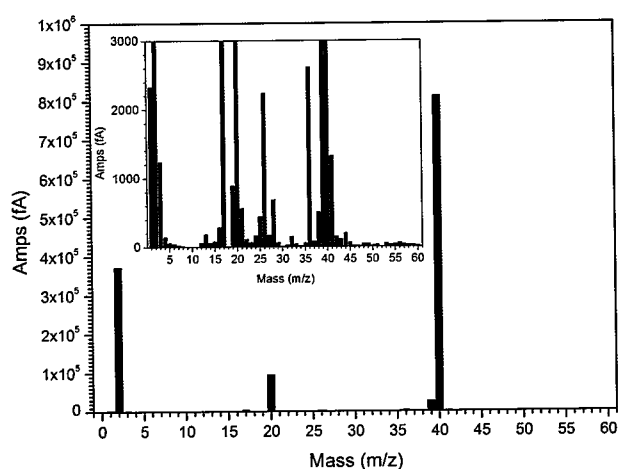


图 3.14 典型双射频喷射等离子体 MS 全谱扫描图, 插图为调小纵坐标比例尺下全谱

3.2.2.2 不同甲烷浓度对等离子体特性影响分析

选定氩气和氢气流量为 3.5slm 和 1slm, 低频功率为 6000W, 压强为 9000Pa, 分别对不同甲烷浓度 1-10% 条件下的等离子体进行质谱诊断。结果如下图 3.15 所示:

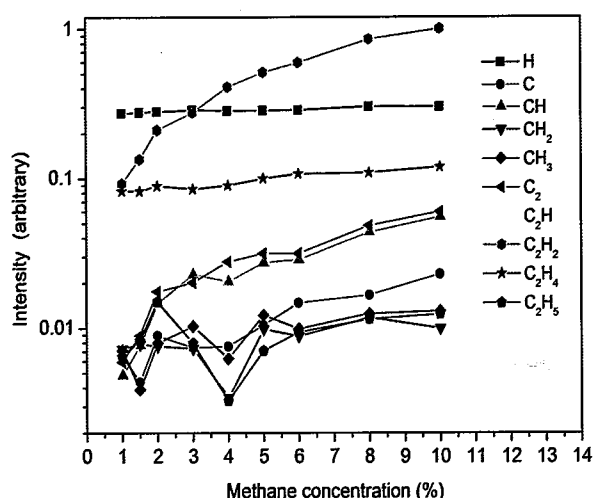
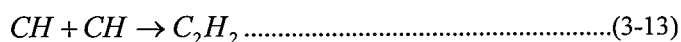
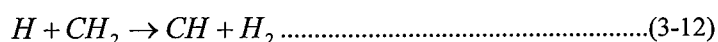
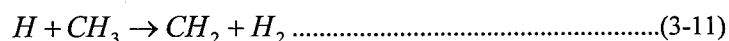
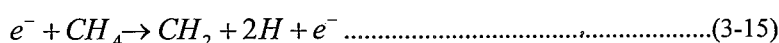
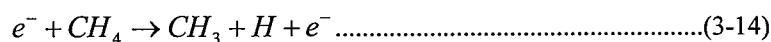


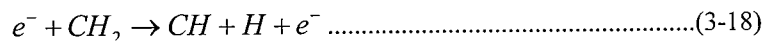
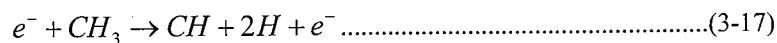
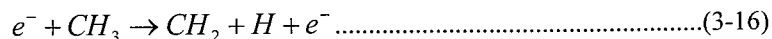
图 3.15 不同甲烷浓度下，等离子体各粒子变化趋势分析

由图 3.15 可知，随着甲烷浓度增加，除 H 原子外，其余各粒子相对浓度均明显增强。尤其 C_2 、 C_2H 、CH 和 C_2H_2 变化最为显著。这与 OES 光谱中结果相符。这说明甲烷的增加主要转化为 $C_2H_{x=0-2}$ 。而 CH_3 被认为金刚石的主要生长粒子，则变化不明显。通常认为 CH 与甲烷的转化率相关，可以通过 $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$ 的多级反应得到^[122]。这里甲烷分解有两种可能的途径，一种是甲烷脱氢反应，主要是甲烷通过与氢原子反应进行解离^[122]。反应途径可能如下：



另一种则是电子碰撞解离，主要是通过电子碰撞甲烷分子进行解离^[123]，可能的反应途径如下：





从我们的实验诊断结果分析认为甲烷分解主要是靠电子碰撞解离。否则甲烷增加，将消耗大量的氢原子，这将与图中氢原子的维持稳定的变化趋势相矛盾。

3.2.2.3 不同压强对等离子体特性影响分析

选定氩气，氢气和甲烷浓度为 3.5slm、1slm 和 1%，低功率为 6000W，分别对不同腔体压强 7000Pa、7700Pa、8600Pa、9000Pa、10000Pa 条件下的等离子体进行质谱诊断。结果如下图 3.16 所示：

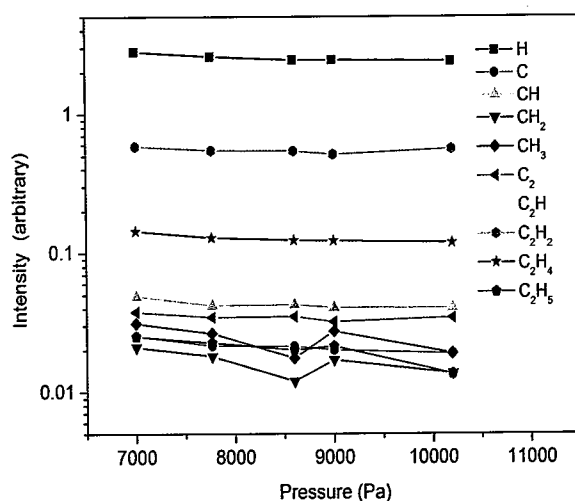


图 3.16 不同压强下，等离子体各粒子变化趋势分析

图 3.16 为不同压强下，等离子体各粒子的变化趋势。压强的提高虽然增加了等离子体密度，提高了粒子碰撞机率，但是对各粒子的影响似乎不显著。所有粒子包括 H 原子，碳氢基团均维持不变或者略有下降。这与前面 OES 的结果相符。可能是因为等离子体由于压强增大电子温度降低，导致甲烷的分解变弱抵消了等离子体密度变大碰撞机率增大对甲烷分解的促进作用，所以各粒子的变化趋势不明显。

3.2.2.4 不同氩氢比例对等离子体特性影

选定氢气流量和甲烷浓度为 1slm 和 1%，低频功率为 6000W，腔体压强为 7000Pa，分别对不同氩氢比(F_{Ar}/F_{H_2}) 3、3.5、4、4.5 条件下的等离子体进行光谱诊断。结果如下图 3.17 所示。

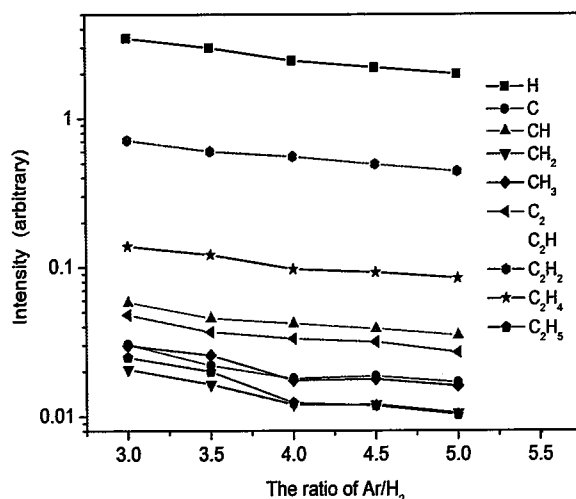


图 3.17 不同氩氢比例下，等离子体各粒子变化趋势分析

图 3.17 为不同氩氢比例下，等离子体中各粒子的变化趋势。很明显，所有粒子相对浓度降低。尤其是氢原子，这与 Denysenko^[124] 结果相似。原因一方面可能是氩气的增多导致消耗了更多电子，电子温度和电子密度降低，影响氢气和甲烷的分解，所以各种碳氢基团和 H 明显下降。另一方面，也有可能是氩气增加较多，导致氩气的基峰变化量大于等离子体中的各粒子的变化量，因而展现出所有粒子相对浓度均下降的趋势。其中 CH 趋势与前面的 OES 结果一致，而 C₂ 则相反。

3.3 本章小结

本章分别利用 OES 和 MS 对双频电感耦合喷射等离子体进行诊断研究。通过改变不同的参数条件，检测等离子体中各粒子的种类和变化趋势。并根据玻尔兹曼法和斯塔克展宽计算了等离子体的电子温度和电子密度。结果表明：

1. 通过 OES 和 OM 诊断，发现在等离子体中，主要基元包括：H、C、CH、CH₂、CH₃、CH₄、C₂、C₂H、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₅、C₃、Ar 等，其中 C₂ 和 CH 在光谱中占主导。而不发光的 C₂H_x(X=0-4)等基元在质谱中显著，相对浓度较高。

采用光谱和质谱两种手段对等离子体进行分析, 不仅弥补了 OES 对不发光粒子无法诊断的劣势, 同时二者相互印证, 更具有可信性。

2. 甲烷浓度对等离子体特性具有显著的影响, 甲烷浓度的增加促进 C_2 、 C_2H 、 CH 和 C_2H_2 的增多, 且相比于 CH , C_2 、 C_2H 和 C_2H_2 增加更快。但是对 H 原子的影响似乎不大。OES 结果表明随着甲烷浓度的增加, 电子温度变大, 电子密度处于 10^{21} 数量级, 高于常规射频等离子体电子密度。

3. 压强的增加有利于提高等离子体密度, 但是对各主要基元无明显影响。同时等离子体密度增大导致平均自由程减小, 电子温度降低。可能不利于甲烷的解离。

4. 增加等离子体中氩气流量, 所有粒子变化趋势下降。电子温度和电子密度也降低。这与过量的氩气导致消耗的电子能量较多相关, 可能抑制了氢和甲烷的分解; 也可能是氩气增加的量大于各粒子的变化量导致。

5. 对等离子体炬轴向进行空间分辨 OES 诊断, 结果表明, 等离子体中各组成成分(CH , C_2 , H 原子)稳定, 密度以及电子温度变化较小。经计算, 整个等离子体炬中各点电子温度保持在 2.32-2.48 范围, 电子密度在 $5.30-6.55 \times 10^{21} m^{-3}$ 中。这说明采用双频电感耦合可以产生一束高密度高焓值均匀的等离子体束。

6. 等离子体中含有大量金刚石生长所必须的碳氢基团和氢原子等生长基元, 且分布均匀, 计算得到最大电子温度为 3.28eV, 电子密度为 $8.12 \times 10^{21} m^{-3}$, 满足金刚石生长条件。另外, 通过 MS 发现等离子体中还有一定量 C , 这与 Goodwin^[125] 等人计算结果相符, 说明在金刚石沉积过程中, 可能存在 C 原子。

第四章 双射频等离子体喷射 CVD 异质衬底生长金刚石研究

通过上一章的等离子体特性研究分析,说明双射频电感耦合喷射等离子体 CVD 系统在等离子体特性上满足金刚石生长条件。在此基础上,本章主要是对双射频电感耦合喷射等离子体 CVD 系统进行实验验证。工艺参数的选择和优化对金刚石制备至关重要。主要工艺参数包括甲烷浓度、沉积压强、氩氢比例、射频总功率、生长时间以及衬底温度等。由于单晶衬底价格昂贵,在单晶制备前期,首先采用单晶硅为衬底进行生长金刚石研究,用来摸索工艺参数并且检验设备的可行性和稳定性,并了解各参数对金刚石生长的影响规律。

4.1 实验方法

采用双频电感耦合喷射等离子体 CVD 系统,以 8mm 直径,0.5mm 厚度的[100]取向的单晶硅片为衬底,沉积金刚石。

CVD 生长金刚石膜的具体步骤如下:

1.清洗衬底:将切好的硅片先放于丙酮中超声清洗 15min 去除表面有机杂质,接着再用氢氟酸清洗 5min 去除表面氧化层。然后将硅片从氢氟酸中转移至去离子水中,超声洗去 HF。最后对衬底进行形核预处理,包括采用粒径为 5 μ m 金刚石粉研磨衬底表面 3 次,每次 5min。或者放于金刚石粉悬浊液中进行超声 15min。最后依次采用去离子水和酒精超声清洗去除多余的残留物质,干燥后以备使用。

2.将准备好的 Si 衬底放于钼基座中,调整基座高度为略低于等离子体炬轴线下 1-2mm 处。开始抽真空,当气压达到 1Pa 左右,通入一定量的氩气,然后再次抽真空至极限压强(0.028Pa)以抽走残留气体。

3.通入一定量 Ar,使压强维持至 20Pa 左右。调节高频电源的电压,自动匹配输出功率为 120W 起辉。同时增加氩气量和输出功率至预定量和 800W,开始加入氢气,并开启低频电源低档(2500W)确保在升压强过程中不灭。通过调整手阀和针阀开始升压强至预定值,转换低频电源为中档(6000W),此时为氩氢等离子体。对衬底进行加热,红外测得温度在为 1000-1100K 范围内。待等离子体稳定后,通入甲烷至预定值。

4.通入甲烷后开始沉积。此处分两种方式生长金刚石：一种是一步法生长，直接采用预定的甲烷浓度沉积金刚石至结束；另一种是采用两步法生长，前期采用高甲烷浓度(10%)形核处理 30min，然后再调整甲烷浓度至预设值进行生长。沉积结束后，取出样品进行表征分析。

4.2 形核密度对金刚石生长特性的影响

在样品沉积前期，衬底的样品处理非常关键，主要是为了前期形核。目前比较通用的方式包括金刚石粉研磨、金刚石悬浊液超声、高甲烷浓度二步法、偏压形核(BEN)以及低压形核等^[126-128]。本实验中主要采用前三种方式。金刚石研磨和悬浊液超声是腔体外前期预处理，主要通过降低表面自由能，增加衬底表面活性位点，实现金刚石形核密度增大。通常在抛光后的 Si 衬底上，形核率非常低，仅为 10^4cm^{-2} 。而采用这两种方法可以提高形核率至 $10^7\text{-}10^8\text{cm}^{-2}$ ^[129]。采用二步法生长，前期甲烷浓度较高，在衬底上容易生成 SiC 层或者非晶碳，而金刚石在其上面容易生长形核。

本节采用三种方式分别对衬底进行预处理：(a)金刚石粉研磨；(b)金刚石粉研磨+金刚石悬浊液超声；(c)金刚石粉研磨+金刚石悬浊液超声+高甲烷浓度二步法生长，研究不同预处理方式对金刚石生长的影响。实验条件为：衬底温度为 1100K，甲烷浓度为：10%形核+2%生长，沉积时间为 2h，压强为：7000Pa。得到的不同样品 SEM 如下图 4.1 所示。

由图 4.1(a)可见，当仅采用金刚粉对衬底研磨后，衬底表面布满划痕，并无金刚石微粉残留，且经 2h 的沉积，表面零星分布少量的金刚石单晶小颗粒。说明形核密度非常小。一旦形核后直接生长为取向性较好的规则金刚石颗粒，颗粒粒径约为 $2\mu\text{m}$ 。当增加悬浊液超声后衬底表面不仅存在一道道划痕，而且还多了很多小坑，增加了更多的化学活性位点。经 2h 沉积后，表面金刚石颗粒明显增多，说明形核密度增加。如果再采用二步法生长，前期 10%高甲烷浓度形核 30min 后，再用 2%沉积 90min，金刚石小颗粒基本连成一片。相信如果延长生长时间，就会变为金刚石薄膜。由此可见，形核密度对金刚石后期的生长至关重要。采用金刚石粉研磨+悬浊液超声+二步法生长有利于提高金刚石的形核密度，缩短后期金刚石成膜时间。

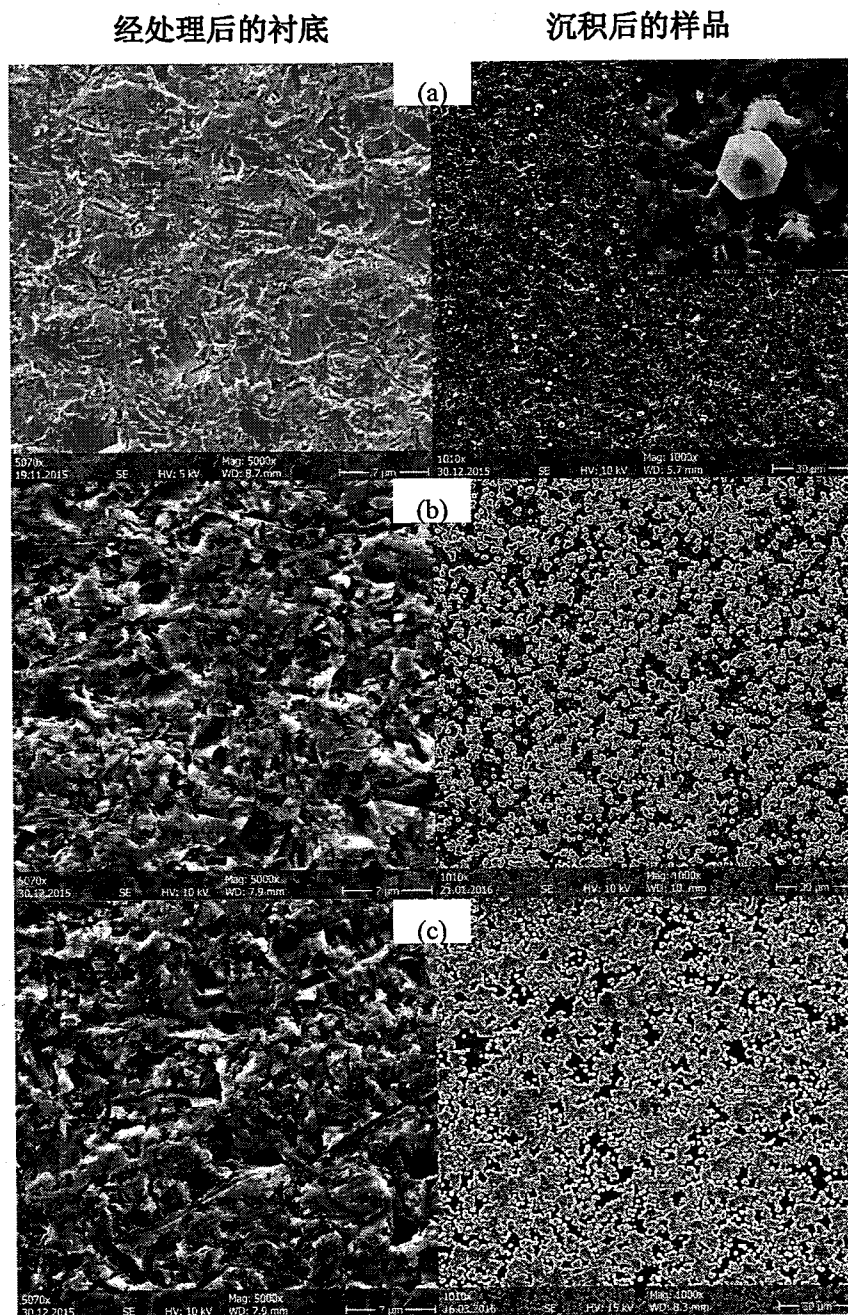


图 4.1 经(a)(b)(c)三种不同方式处理后的衬底和沉积后的样品 SEM 结果

4.3 甲烷浓度对金刚石生长特性的影响

CVD 制备金刚石的反应中, CH_4 是最常用的碳源。合成金刚石的一系列的化学反应均在碳源气体被激活并沉积的物质条件下完成的。而不同甲烷浓度直接影响着等离子体中各种含碳基元及原子氢的比例, 从而决定着金刚石膜的生长, 尤其对金刚石膜生长速率、质量以及晶体取向影响非常大。当甲烷浓度过大时,

容易形成石墨相(sp^2 碳)。反之,生长速度低,基本为氢刻蚀,不生长。因此选定甲烷浓度为 1%-5%。本节主要研究在双频电感耦合等离子体喷射 CVD 制备金刚石过程中,甲烷对金刚石的生长形貌,质量和生长速度的影响。具体的实验条件如表 4.1 所示:

表 4.1 金刚石生长实验条件

参数	数值
氩气流量(slm)	3.5slm
氢气流量(slm)	1slm
甲烷浓度(slm)	0-5%
腔体压强(Pa)	7000
沉积时间(h)	6
衬底温度	1100±10K

图 4.2 展示了不同甲烷浓度下生长的金刚石样品的表面形貌 SEM 照片。从图中可以清楚看到,甲烷浓度对生长形貌和晶粒大小影响非常大。随着甲烷浓度的增加,金刚石颗粒逐渐变小,由微晶金刚石变为纳米金刚石。当 $CH_4=1\%$ 时,金刚石颗粒具有明显的刻面,棱角清晰。晶面主要以 $[111]$ 取向为主。颗粒尺寸大约为 $2\mu m$ 左右。增加甲烷浓度至 2%,带刻面的金刚石颗粒开始消失,纳米金刚石颗粒出现。这说明此时样品属于微晶向纳米晶转化。当提高甲烷浓度至 3%和 5%时,金刚石颗粒全部成为球状,并聚集,形成所谓的“菜花状”形貌,即纳米金刚石特征形貌,并且甲烷浓度越大,金刚石颗粒粒径越小,如插图所示,纳米晶粒大小约为 20nm 左右。采用原子力显微镜对样品表面 $7\times 7\mu m^2$ 区域进行表面粗糙度表征。如图 4.3 所示,发现样品随着甲烷浓度的增加表面粗糙度逐渐减小,由微晶的 95.1nm 减少至纳米晶的 45.2nm。这主要与晶粒的大小有关。粒径越小,粗糙度越小。

图 4.4 为金刚石样品的截面 SEM 图片。从图可以清楚看到,当 $CH_4=1\%$ 时,样品的截面为典型的柱状晶生长,说明为微米金刚石。表明在低甲烷浓度下,金刚石二次形核被抑制,金刚石颗粒生长速度大于形核速度,符合 Vander Drift 生长机制^[130]。当甲烷浓度增大时,柱状晶逐渐变为纳米晶颗粒,促进了二次形核,截面呈现无序生长特征,微米晶转变为纳米晶型。其中, $CH_4=2\%$ 时,由截面图

片可以明显看到柱状晶和纳米晶混合形貌，这正好说明微晶向纳米晶过渡。

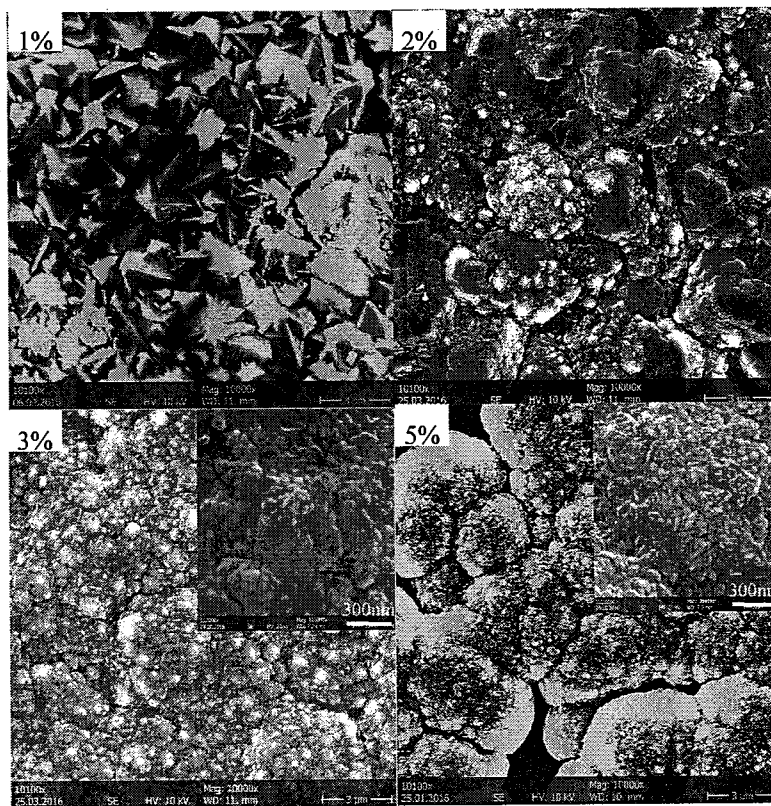


图 4.2 甲烷浓度为 1%，2%，3% 和 5% 金刚石样品的 SEM，插图为放大倍率下的 SEM

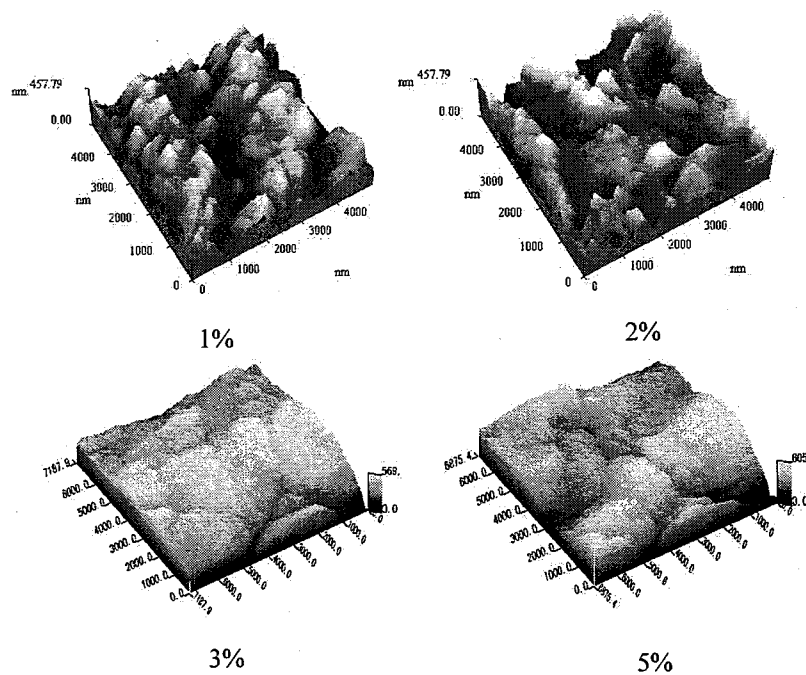


图 4.3 甲烷浓度为 1%，2%，3%和 5%金刚石样品的 AFM

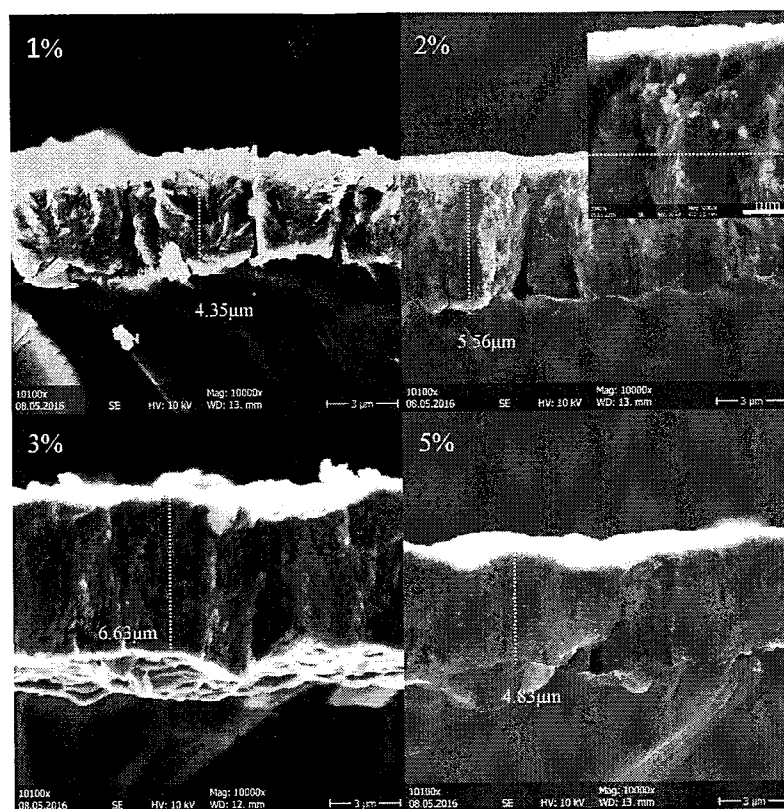


图 4.4 甲烷浓度为 1%, 2%, 3%和 5%金刚石样品截面的 SEM

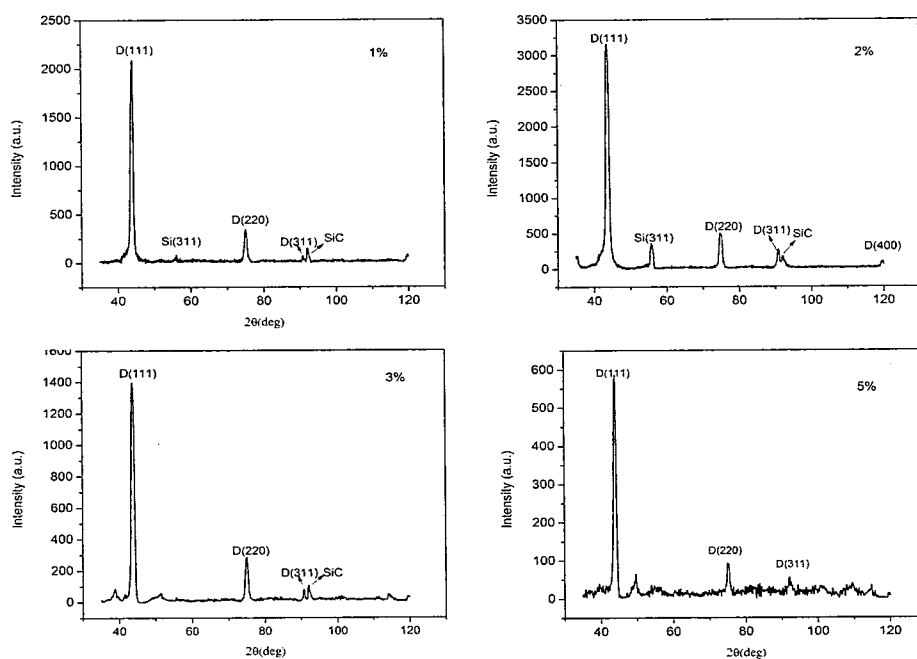


图 4.5 甲烷浓度为 1%, 2%, 3%和 5%金刚石样品的 XRD 结果

采用 XRD 对金刚石膜进行表征。如图 4.5 所示, 在所有样品中, 除(400)峰

外, 其余金刚石的衍射峰(111), (220)和(311)均显著, 说明样品主要为金刚石相。Si(311)和 SiC 峰主要来源于衬底。XRD 中未发现明显的石墨相峰, 说明样品质量较好。以天然金刚石粉末的衍射峰为标准, 通常(111)与(220)衍射峰强度比为 4:1。计算不同甲烷浓度下, 各样品 XRD 中(111)与(220)衍射峰强度比并与标准金刚石粉末进行比较, 结果如表 4.2 所示, 所有样品中的 $I_{(111)}/I_{(220)}$ 均大于 4, 说明所有样品金刚石的晶面取向主要以[111]晶向为主。这与甲烷浓度提高, 等离子体中 C_2H_2 基元增多有关。 C_2H_2 基元促进(111)面生长, 因此容易产生(111)晶面衍射^[131]

表 4.2 不同甲烷浓度下金刚石膜的 XRD 衍射峰强度比, 应力和
金刚石 Raman 特征峰半高宽列表

Vol % CH ₄	$I_{(111)}/I_{(220)}$	σ (GPa)	FWHM of diamond
			peak(cm^{-1})
1%	5.92	0.08	3.98
2%	6.49	-0.44	8.67
3%	4.15	-0.66	10.78
5%	6.58	-0.96	74

为了比较不同甲烷浓度下金刚石的品质, 采用 532nm 波长的激光对样品进行 Raman 谱表征, 如上图 4.6 所示, 为不同甲烷浓度下制备的金刚石薄膜的拉曼光谱。当 $CH_4=1\%$ 时, 金刚石特征峰 $1332cm^{-1}$ 特别尖锐并且在 $1500-1650cm^{-1}$ 的 G 峰较弱, 说明金刚石质量较好, 但含有微量的石墨相。随着甲烷浓度增大, D 峰($1360cm^{-1}$)出现, 并且与金刚石的特征峰相重叠。而且 $1500-1650cm^{-1}$ (G 峰)逐渐增强变宽, 远高于金刚石峰。尽管 Raman 谱中, sp^2 碳的散射强度是等量的 sp^3 碳散射强度的 50 倍, 但还是说明金刚石的品质在下降, 非金刚石相在增多, 可能是因为过量的甲烷导致碳基元增多, 有限的 H 无法及时刻蚀 sp^2 , 致使石墨相生长得不到有效抑制, 所以 G 峰和 D 峰逐渐增强。尤其是 $1150cm^{-1}$ 和 $1470cm^{-1}$ 这两个峰通常出现于纳米金刚石 Raman 谱中, 为纳米金刚石的特征峰^[132]。 sp^2 碳主要来源于晶界。金刚石晶粒越小, 晶界越多, 自然 sp^2 增多。

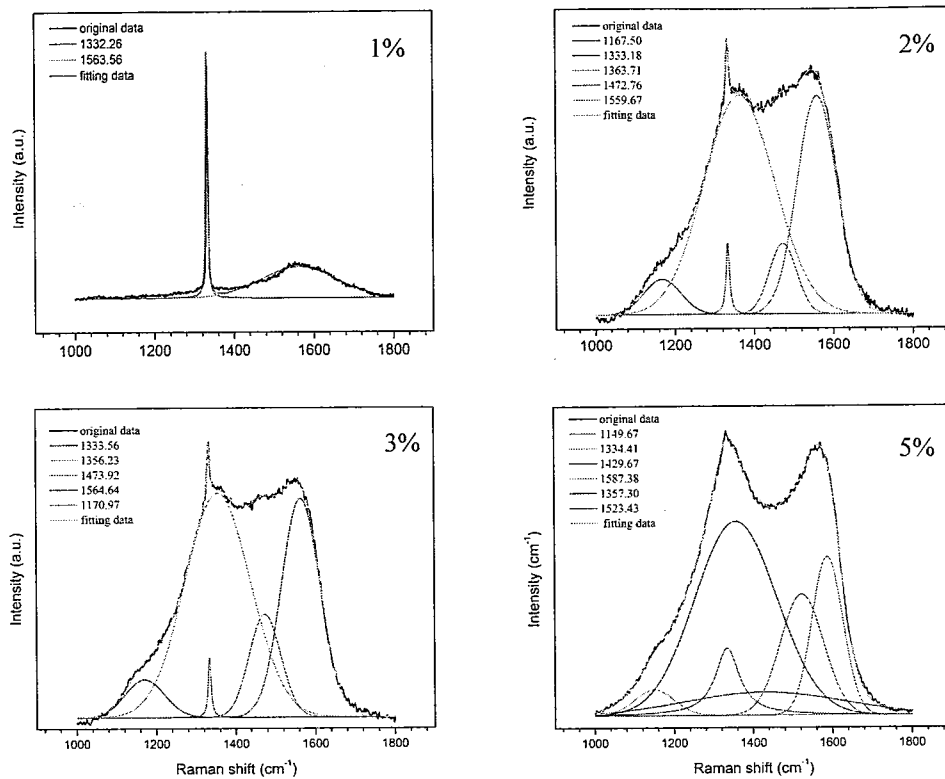


图 4.6 甲烷浓度为 1%，2%，3%和 5%金刚石样品 Raman 谱

为了评估沉积的金刚石样品质量，对 Raman 谱进行分峰拟合处理。因为光声子被纳米金刚石的尺寸效应所约束，表现出金刚石特征峰其 1332cm^{-1} 展宽变大^[133]，所以通过比较 1332cm^{-1} 峰的半高宽大小可以简单的来定性比较金刚石质量。通常金刚石特征峰其 1332cm^{-1} 的半高宽越小，说明质量越好。另外，Raman 光谱还可以通过金刚石特征峰的位移来评估样品内部应力(σ)。假设无应力的金刚石特征峰的特征位置为 1332.4cm^{-1} ，采用公式 $\sigma = -0.567\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ ^[134] 计算应力结果表 4.2 所示。可以发现金刚石膜中的应力主要以压应力为主，且随着甲烷浓度增加，压应力逐渐增大。这与纳米金刚石中 sp^2 含量的增多有关。 sp^2 碳的比容通常约为金刚石相的 1.5 倍，且在晶界处聚集，因此对金刚石相产生了挤压，导致应力的形成^[135]。

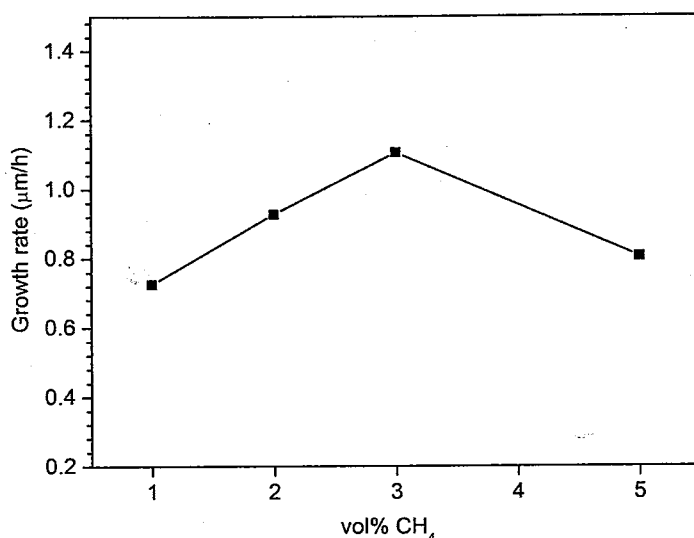


图 4.7 金刚石样品生长速率与甲烷浓度关系

根据样品截面厚度, 计算得到不同甲烷浓度下金刚石的生长速率与甲烷浓度的关系如图 4.7 所示。结果发现金刚石膜生长速度先增加后降低。在 3% 浓度处, 具有最大值为 $1.105 \mu\text{m/h}$ 。该结果与 Barbosa^[136] 等人报道的情况相似。这是因为当甲烷浓度较低时, 过饱和的氢抑制金刚石的形核, 通过对非金刚石相的刻蚀, 促进生长, 晶粒长大, 所以为微晶金刚石。但是此时甲烷浓度低导致的金刚石的生长碳基元较少, 限制了生长速度。提高甲烷浓度后, 生长基元增多, 沉积的驱动力增大, 自然生长速度增加, 可是在晶粒长大的同时, 又形成了新的晶核, 发生聚晶, 变为纳米金刚石。在甲烷浓度大于 3% 以后, 金刚石生长碳基元已超过平衡态过量, 而 H 不足, 无法满足对非金刚石相的刻蚀, 因此金刚石生长速度开始下降, sp^2 相增多, 质量也逐渐变差。

甲烷浓度对金刚石的影响与等离子体气相化学密切相关。一般来说, 在 CVD 金刚石沉积过程中, CH_3 与 C_2H_2 是金刚石生长的主要前驱基元。而金刚石的生长取向主要取决于生长过程中 C_2H_2 与 CH_3 浓度之比。 CH_3 主要控制(100)晶面的生长, C_2H_2 则是控制(111)晶面的生长^[137]。由上一章 OES 和质谱结果可知, C_2H_2 的相对浓度大于 CH_3 , 所以, 在 1% 时, C_2H_2 促进(111)面生长, 从而容易生产(111)面。当甲烷浓度增大时, C_2H_2 的浓度逐渐增大, 而 CH_3 基团几乎维持恒定趋势, C_2H_2 促进(111)面的快速生长有利于(100)面的显露, 因此在 2% 甲烷浓度时样品出现了(100)面。之后 3% 和 5% 主要是因为 C_2H_2 过饱和, 导致二次形核速度远大于

生长速度，因此基本看不出有刻面，只是纳米小球晶粒的聚集。部分研究人员还计算了活化能，提出 CH_3 和 C_2 双生长机制，认为在低甲烷浓度下， CH_3 浓度大，主要为 CH_3 机制起作用；高甲烷浓度情况下， C_2 逐渐增多替代了 CH_3 ， C_2 生长机制发挥作用生长纳米晶^[138, 139]。这与我们在等离子体诊断中观测到的， C_2 或者 C_2H_2 在 1%-5% CH_4 下，强度始终大于 CH_3 不符。

4.4 氩氢比例对金刚石生长特性的影响

氩氢 (Ar/H_2) 比例是 $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ 系等离子体制备金刚石工艺中重要参数。氩气在常规 PE-CVD 系统中 (包括 MWCVD, HFCVD 和 DC Arcjet CVD) 通常作为鞘气和载气加入到 H_2/CH_4 中。具有细化晶粒，提高二次形核率作用，通常被用作制备纳米金刚石的一种有效手段。而在本系统中，氩气主要起携带容易复合湮灭的氢和碳源激发的粒子产生喷射 $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ 等离子体，稳定等离子体作用。同时氩气低压还容易激发起辉，等离子体导热性差，可以适当提高等离子体温度。但是，当气压一定条件下，氩气的量非随意增加。在保证等离子炬喷射效果，同时考虑氩气消耗的情况下，我们选择了氩氢比例为：3，3.5，4 和 4.5。具体的实验条件如下表 4.3 所示：

表 4.3 金刚石生长实验条件

参数	数值
氩气流量(slm)	3-5
氢气流量(slm)	1
甲烷浓度	1%
腔体压强(Pa)	7000
沉积时间(h)	6
衬底温度(K)	1100±10K

图 4.8 为不同氩氢比例下金刚石样品表面形貌图。从图可以看出所有样品的金刚石晶粒棱角清晰。当氩氢比例为 3 时，典型的微晶金刚石，且表面粗糙，金刚石晶粒表面螺型位错生长痕迹明显。平均晶粒大小约为 1-3 μm 。增加氩气量后，晶面取向为[111]型，金字塔型金刚石颗粒布满样品表面，而且在(111)面已经出现少量的二次形核。当氩氢比例增至 4 和 4.5 后，整个样品面出现了多处沟壑和

孔洞,这可能是因为生长速度慢导致的金刚石晶粒未连成膜。同时颗粒粒径尺寸降至 500um 以下,表明氩氢比例增大促进了二次形核,因此金刚石颗粒越来越小,逐渐由微米晶转变为纳米晶。采用 AFM 对样品粗糙度进行分析,如图 4.9 所示,氩氢比例越大,金刚石晶粒越小,表面起伏降低,因此粗糙度也由 171nm 降至为 81nm。

图 4.10 为不同样品的截面 SEM 图,氩氢比例为 3 时,为典型微晶柱状生长,说明此时金刚石的二次形核较低。氩气逐渐增大后,二次形核也随之增强,因此微米金刚石变为纳米金刚石,柱状晶生长也转为纳米晶粒堆积聚集生长。尤其是在氩氢比例为 4.5 时,从截面清晰看到一个直径大小约为 2um 左右的纳米结构的大聚晶颗粒,孤立分布。因此才会在表面出现了大量的沟壑。该形貌反映出 CVD 金刚石的典型的岛状生长模型,先在衬底活性位上聚集成核,后续不断捕获活性基团,使核三维不断长大,最终连接成薄膜。

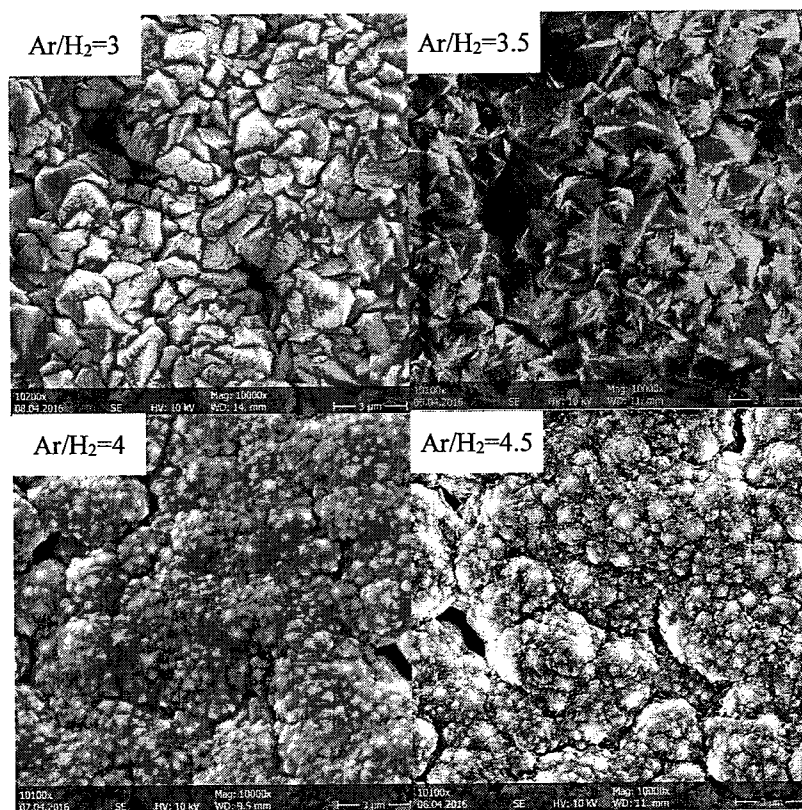


图 4.8 不同氩氢比例下沉积金刚石样品的 SEM 结果

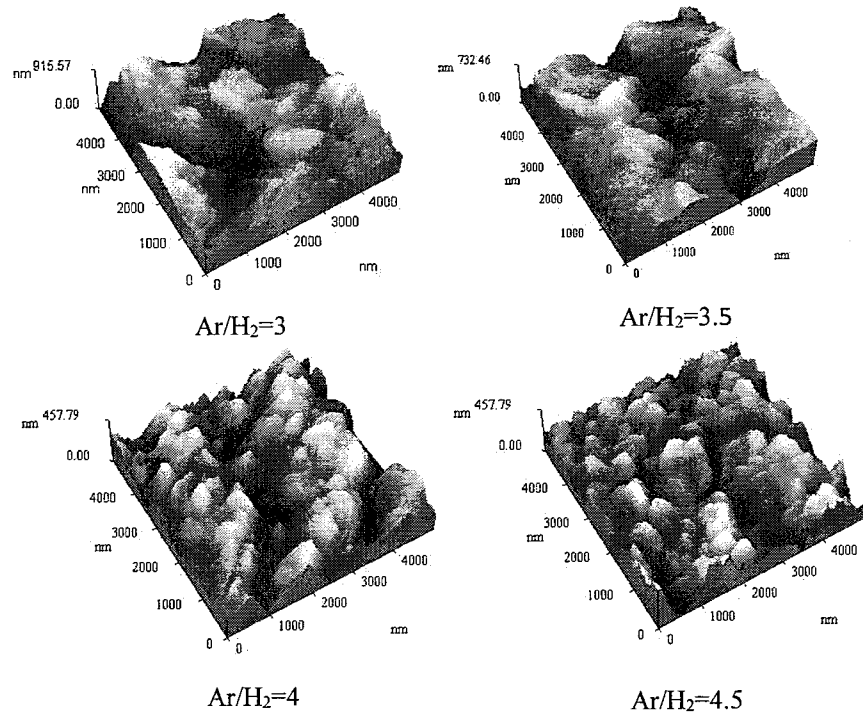


图 4.9 不同氩氢比例下沉积金刚石样品表面 AFM 结果

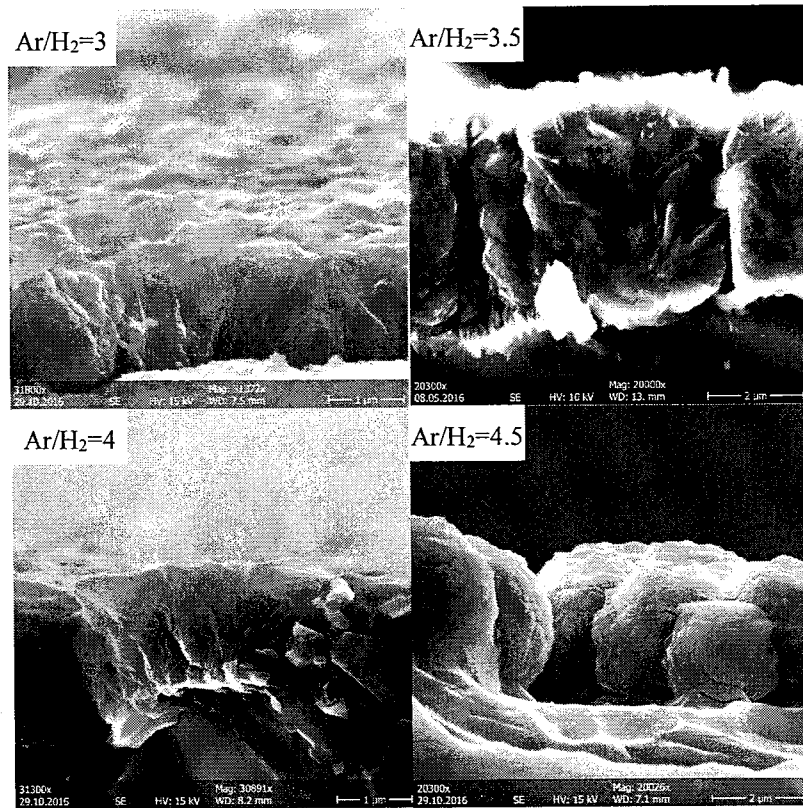


图 4.10 不同氩氢比例下沉积样品截面 SEM

同样采用 XRD 对样品进行分析,如图 4.11 所示,发现样品中金刚石衍射峰显著,但未发现石墨峰,说明样品中主要为金刚石相。同时,随着氩氢比例增多,在 XRD 结果中, Si 的相关峰逐渐变强,这主要是因为表面沟壑和孔洞导致, X 射线可能打到衬底上,因此出现了比较强的 Si 相关峰。采用同样的方法,计算金刚石(111)和(220)衍射峰的强度比,结果如表 4.4 所示,所有样品的 $I_{(111)}/I_{(220)}$ 均大于标准金刚石粉末衍射峰 $I_{(111)}/I_{(220)}=4$,说明随着氩氢比例增加金刚石样品的晶体择优取向主要以[111]为主。而且当氩氢比为 3.5 时, $I_{(111)}/I_{(220)}$ 最大,表明该样品金刚石晶面主要为(111)晶面。这与 SEM 一致。造成这种结果的原因主要是 C_2H_2 基元,因为氩氢比例越大,等离子体 C_2H_2 越多。 C_2H_2 基元控制(111)面生长,因此容易产生(111)晶面衍射。另外, XRD 的中金刚石(111)衍射峰展宽逐渐变大,这跟晶粒尺寸效应和晶格内部应力有关^[40]。在许多研究中,发现晶粒尺寸越小,衍射峰的展宽越大。这与我们的结果相一致。

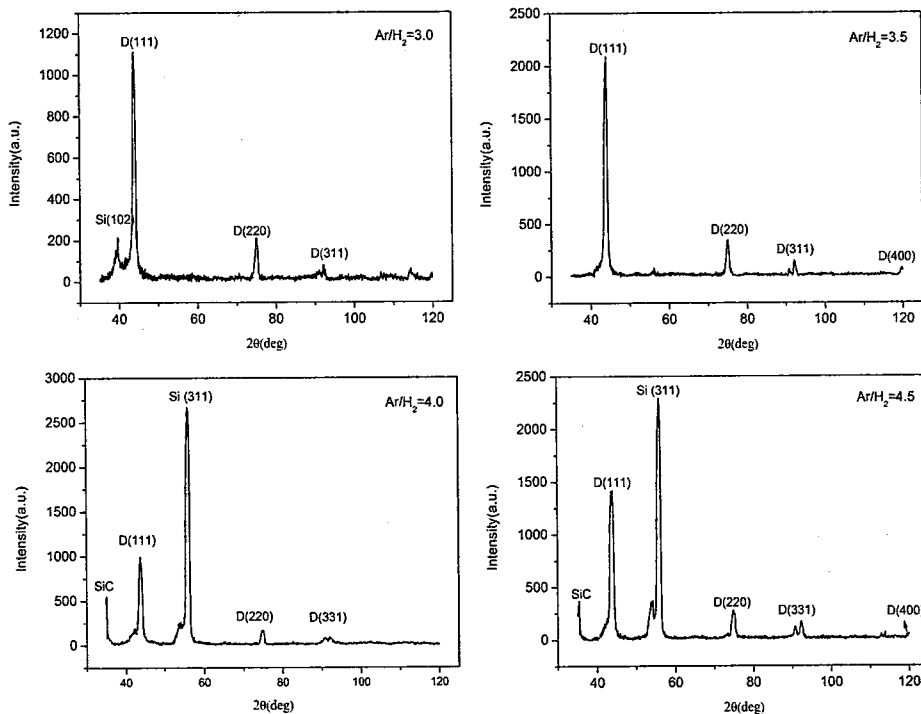


图 4.11 不同氩氢比例下沉积样品的 XRD 结果

对样品进行 Raman 光谱表征评估样品质量,从图 4.12 可以看到,所有样品 Raman 谱中除均含有 1332cm^{-1} 金刚石的特征峰外,还包括 1360cm^{-1} 的 D 峰和

1550 cm^{-1} 的 G 峰。因为 Raman 谱对 sp^2 碳的敏感性是 sp^3 的 50 多倍，所以说样品主要还是金刚石相。当氩氢比例由 3 增加至 4.5 过程中，金刚石的特征峰 1332 cm^{-1} 明显变弱，逐渐被 D 峰重叠。而且纳米金刚石的特征峰 1140 cm^{-1} 也逐渐出现。采用 originPro 8.5 软件对样品的 Raman 谱进行降基线分峰拟合处理，计算得到不同氩氢比例下样品 1332 cm^{-1} 特征峰的半高宽(FWHM)，结果如表 4.4 示，FWHM 随着氩氢比例线性变大，表明样品质量随着氩气比例增多而降低。这与金刚石由微米晶转为纳米晶，晶界增多， sp^2 增多有关。另外，采用上一节提到的应力计算公式，通过金刚石特征峰的 Raman 位移计算样品内应力。结果发现，样品内部主要为压应力，且氩氢比例越大，样品中的应力越大。这是因为 sp^2 相主要集中于晶界处，且其比容为金刚石相的 1.5 倍大，所以造成晶界处压应力的增强。

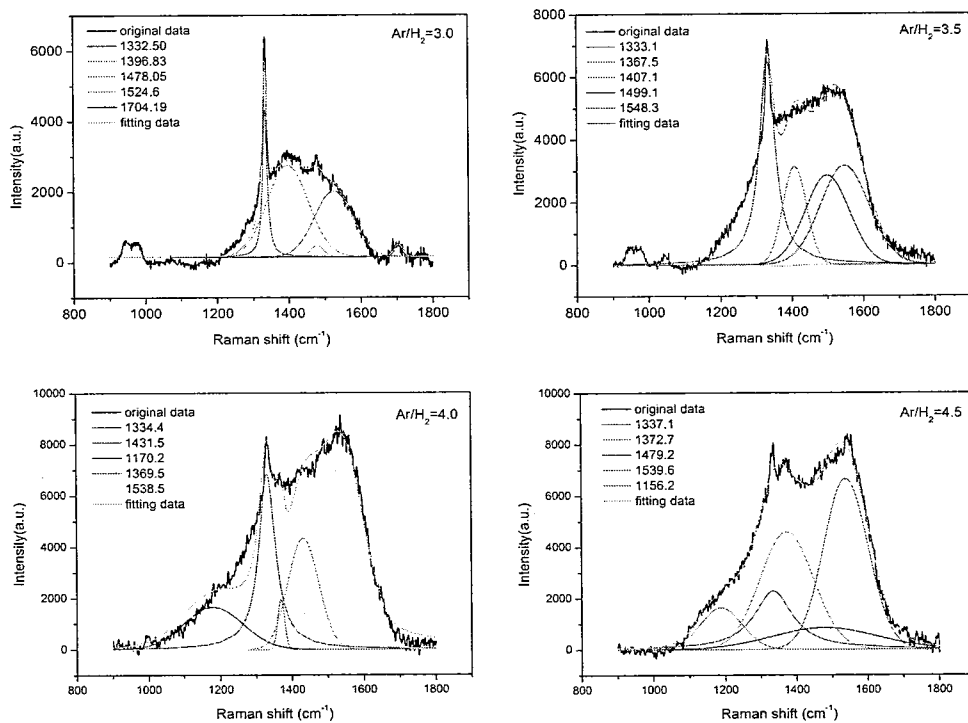


图 4.12 不同氩氢比例下沉积样品的 Raman 结果

表 4.4 不同氩氢比例下金刚石膜的 XRD 衍射峰强度比, 应力和

金刚石 Raman 特征峰半高宽列表

Ar/H ₂	I ₍₁₁₁₎ /I ₍₂₂₀₎	σ (GPa)	FWHM of diamond peak (cm ⁻¹)
3	5.29	-0.06	15.5
3.5	6.08	-0.40	53.6
4	5.98	-1.36	56.6
4.5	5.12	-2.66	129.9

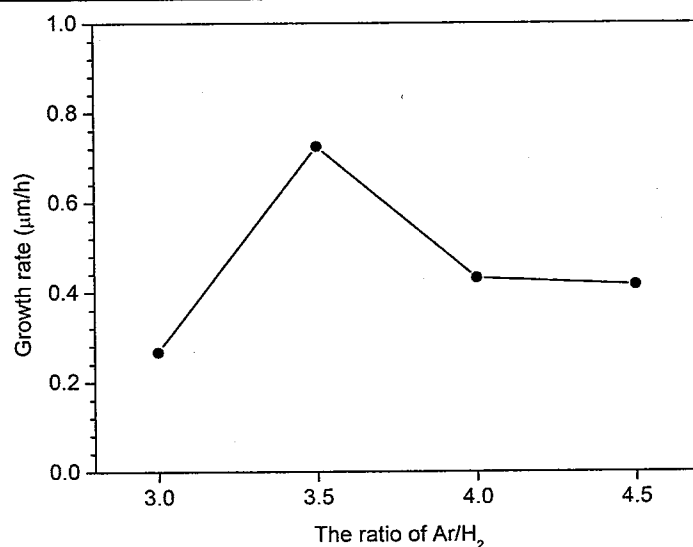


图 4.13 不同氩氢比例下沉积样品的生长速度

计算不同氩氢比例下样品的生长速率, 结果如图 4.13 所示, 明显看到随着氩氢比例的增加, 金刚石的生长速率具有先增加后减小趋势。这可能是因为氩气增加, 导致等离子体温度(或者电子温度)升高, 氢原子激发增强, 从而使氢原子浓度增大。这一点上一章的等离子体诊断中已经证实。在碳前躯体量一定情况下, 氢原子增多促进了金刚石的生长, 因此速度变大。然而当氩气量增加至氩氢比为 4 和 5 时, 总气体过量, 而在我们的射频功率输入不变情况下, 输入的能量不足以满足 H 原子的激发以及甲烷的解离, 并且氩等离子体对 H 的稀释程度大于低氩氢比下的促进作用, 导致金刚石生长速度降低, 非金刚石相增多, 质量变差。

目前许多 CVD 纳米金刚石制备研究中^[141], 关于 Ar 的作用认知比较一致, 认为 Ar 气的增加主要通过提高等离子体中 C_2 来增强二次形核, 导致晶粒细化, 制备出纳米晶。但是也有研究人员, 认为 C_2 对纳米晶的生长无作用, 在没有 C_2 存在情况下, 依然可以制备纳米晶^[142, 143]。

在我们实验过程中, 氩气起到载气和微调温度的作用。少量的增加氩气有利于等离子体提高温度和延长喷射效果。但是过量加入氩气则会消耗较多的能量, 稀释等离子体中金刚石生长基元浓度, 降低生长速度。有时, 甚至影响到高频电源反射功率。

4.5 腔体压强对金刚石生长特性的影响

腔体压强主要影响等离子体密度。当压强变大时, 等离子中各种粒子的平均自由程变小, 碰撞频率增加。在本系统中, 沉积压强与衬底温度和等离子稳定性有关。压强越低, 等离子体中粒子自由程越大, 电子获得电场加速, 能量增加, 因此衬底温度越高。同时, 各基团激发充分, 喷射等离子体越稳定。相反, 当压强过高, 在射频输出总功率恒定情况下, 输入的能量有限, 无法满足和维持喷射等离子体, 因此容易发生等离子体收缩而无法喷出。所以本次沉积过程中选择沉积压强范围为 7000-10000Pa。具体实验条件如表 4.5 所示:

表 4.5 金刚石生长实验条件

参数	数值
氩气流量(slm)	4.5
氢气流量(slm)	1
甲烷浓度	1%
腔体压强(Pa)	7000-10000
沉积时间(h)	6
衬底温度(K)	1100±10

图 4.14 为不同压强下沉积样品表面的 SEM 结果, 明显可以看到, 压强越高, 金刚石颗粒越大, 金刚石样品由 7000Pa 时还未完全成膜的大聚晶颗粒逐渐变为 10000Pa 时的晶粒刻面光滑清晰, [110]面取向的微米晶薄膜, 粒径大小在 1-2 μ m 之间。表面基本上看不到晶粒之间孔洞和沟壑。说明压强增大金刚石膜生长速度

增加,抑制二次形核,使得生长速度大于形核速度,才会出现由纳米晶转变为微米晶,表面粗糙度随之也被提高。如图 4.15 AFM 结果所示,从 7000Pa 时纳米晶的 60.5nm 增加至 10000Pa 时微米晶的 127.4nm。样品截面图 4.16 中,9000Pa 和 10000Pa 下的沉积样品柱状晶非常明显,典型的微晶特征。而 7000Pa 和 8000Pa 则是无序生长的纳晶颗粒。这是因为压强增大,等离子体中 H 浓度增大,促进了 H 对含碳基团的刻蚀,对非金刚石相 sp^2 键起到更强烈的选择性刻蚀作用,晶型不规则及生长方向差的石墨和非晶碳等的形核生长被抑制,而以方向性强的 sp^3 键结合的金金刚石晶粒为主的金金刚石膜逐渐沉积下来。

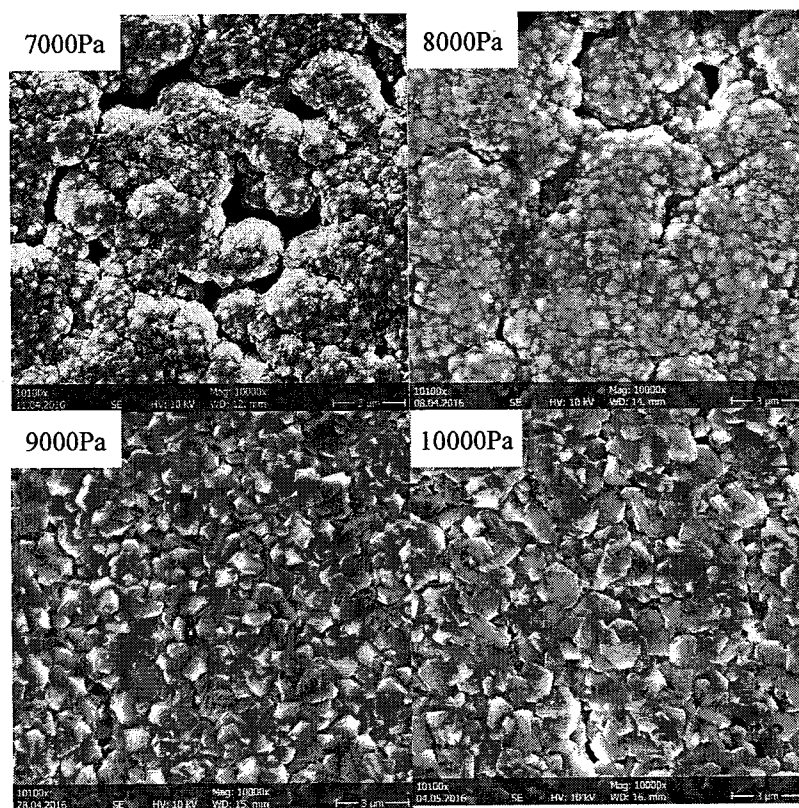


图 4.14 不同压强下沉积样品的表面 SEM 结果

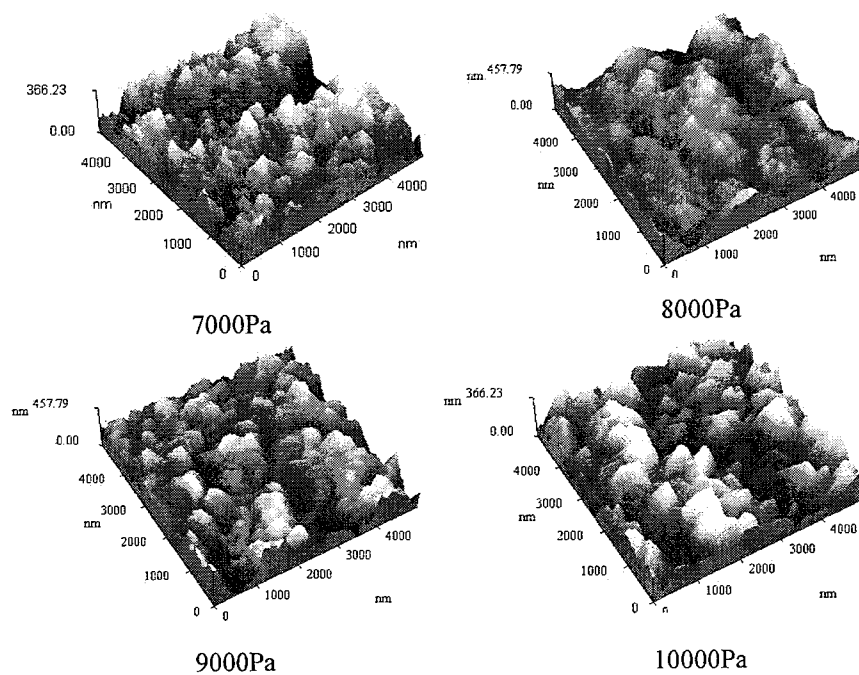


图 4.15 不同腔体压强下沉积样品表面 AFM 结果

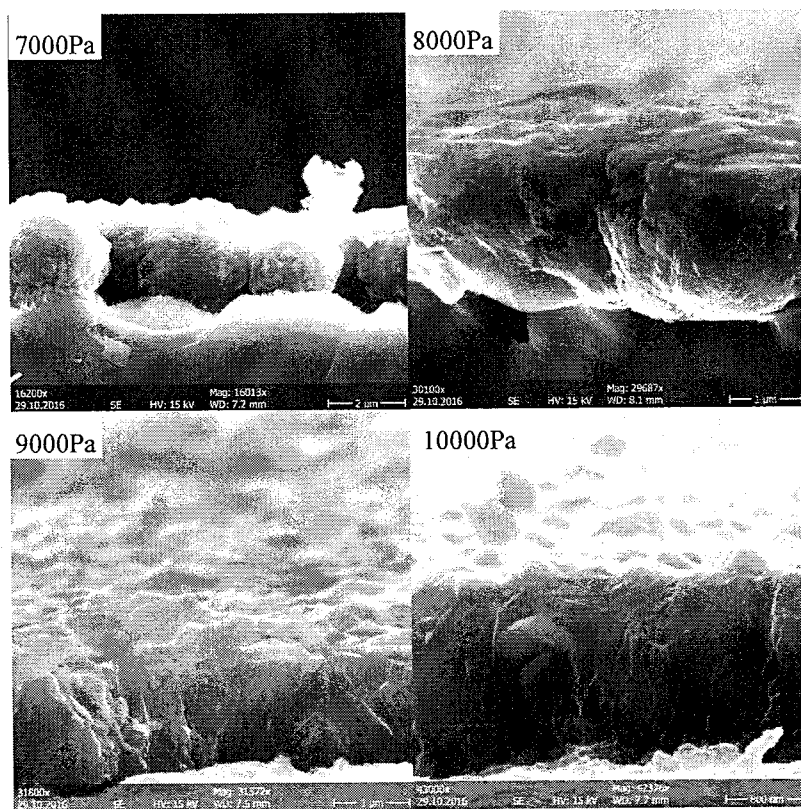


图 4.16 不同腔体压强下沉积样品截面 SEM 结果

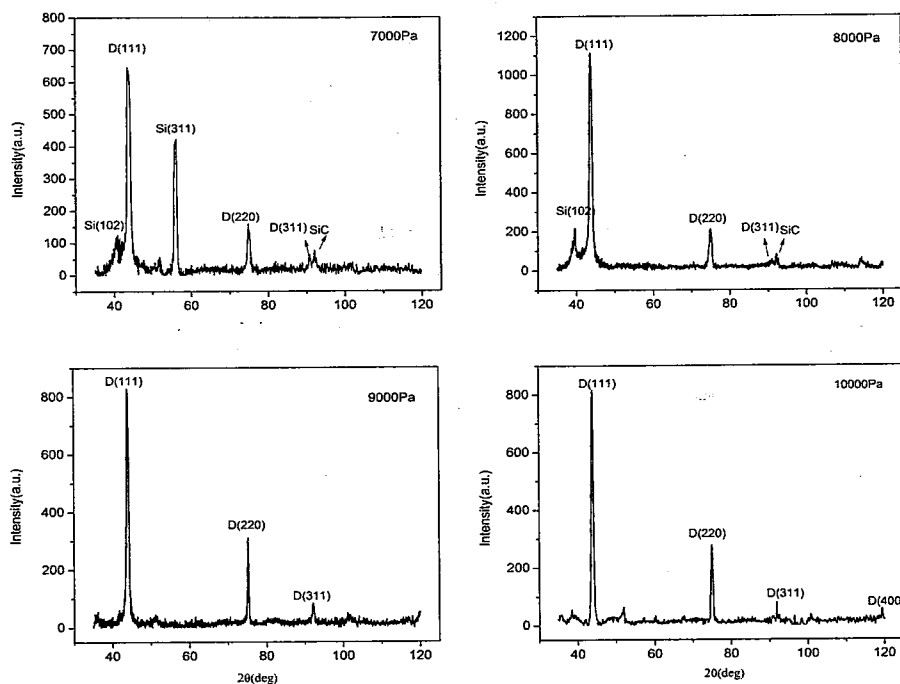


图 4.17 不同腔体压强下沉积样品 XRD 结果

图4.17为不同压强下样品的XRD结果,清楚的看到金刚石衍射峰(111)、(110)和(311)非常强,说明样品为金刚石。在7000Pa和8000Pa样品XRD结果中,还有来自衬底的Si相关峰。但是随着压强增大后,Si相关峰逐渐消失。这与前面SEM照片中结果一致。说明高压下,样品连接成膜,晶粒间沟壑和孔洞消失。比较 $I_{(111)}/I_{(110)}$ 的强度,结果如表4.6所示,随氩气增大, $I_{(111)}/I_{(110)}$ 的值先升高后降低,说明开始先以(111)面为择优取向。随着氩气逐渐的增大,开始向(220)面转变。这与前面SEM看到的表面形貌一致。

Raman光谱用来评估不压强下样品的质量和内应力。结果如图4.18所示。在8000Pa以下,包括G峰,D峰,以及 1150cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 等都存在,这与许多研究中纳米晶的Raman谱相似。当氩气增大至8000Pa以后,尖锐的金刚石特征峰出现。虽然 1570cm^{-1} 左右的G峰依然存在,但是并不影响金刚石质量的提高,只是说明样品中还有少量石墨相。另外根据金刚石特征峰半高宽同样可以看出压强增大,金刚石特征峰半高宽逐渐变小,表明质量在逐渐变好。计算内应力如表4.6所示。样品中应力随压强增加逐渐降低,这与样品中晶界的减少, sp^2 相随之变少,因此非金刚石引起的内应力降低有关。也可能是来自晶体缺陷或者

热应力^[144]。

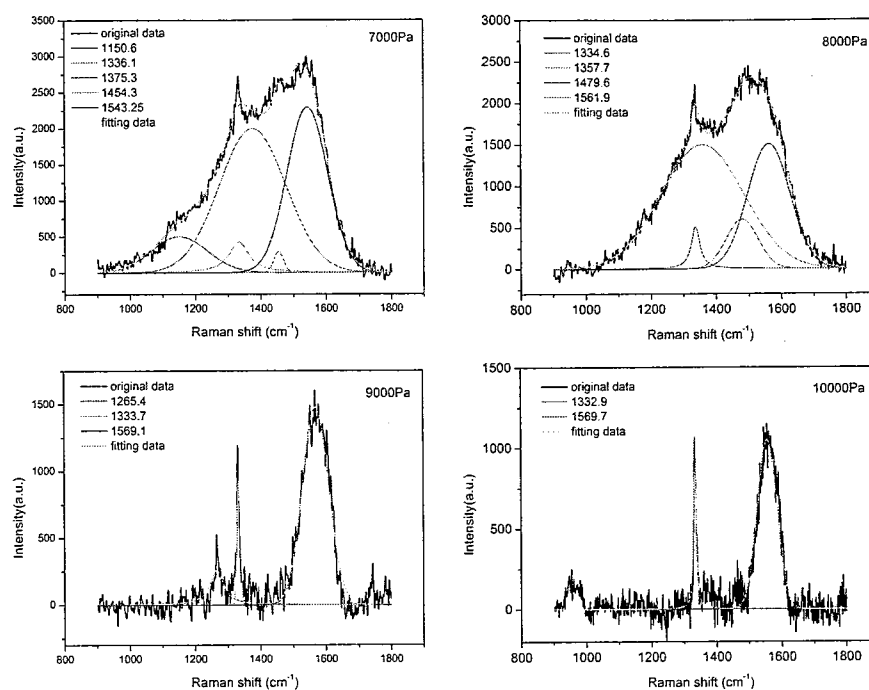


图 4.18 不同腔体压强下沉积样品 Raman 结果

表 4.6 不同压强下金刚石膜的 XRD 衍射峰强度比, 应力和金刚石 Raman 特征峰半高宽列表

P	$I_{(111)}/I_{(220)}$	σ (GPa)	FWHM of diamond peak
			(cm^{-1})
7000	4.01	-2.07	74.0
8000	5.22	-1.25	32.34
9000	2.94	-0.74	11.83
10000	2.63	-0.28	8.42

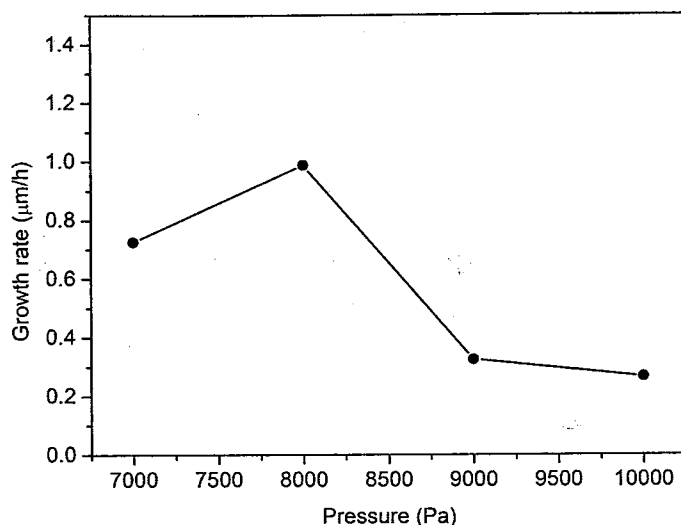


图 4.19 不同腔体压强下沉积样品的生长速度

压强对金刚石生长速度的影响如图 4.19 所示。可以看到在 8000Pa 时的生长速率最大，之后逐渐减少。这是因为压强增大，一方面提高了等离子体密度，自然 H 原子的浓度也增多，促进金刚石生长以及对非金刚石相的刻蚀；另一方面压强还影响到等离子体中活性粒子的传输和反应的动力学。提高压强后，各粒子之间相互作用和运动加快，单位时间内更多的生长基元可以到达衬底表面，自然生长速度提高。但是并非压强越高越好，过高的压强，减小平均自由程，导致电子能量降低，活性基元的激发受阻，金刚石生长基元浓度反而降低。因此金刚石的生长速度是这两方面原因竞争的结果。在我们实验过程中，因为压强增大，维持等离子体所需要的能量增多。在不增加输入功率的情况下，等离子体中活性粒子湮灭加快，因此发生喷射等离子体收缩现象。所以压强的选择在我们实验过程中非常重要。既要保证等离子体满足金刚石生长需要，同时还要喷射出来。

4.6 本章小结

本章主要是对第二章中描述的 30kW 级双射频电感耦合喷射等离子 CVD 系统进行实验验证。在单晶硅片上，尝试异质生长金刚石。研究不同生长参数，如甲烷浓度，氩氢比例和腔体压强对沉积样品的形貌，生长速度以及质量的影响，并结合第三章中的等离子特性分析其影响原因和机理。结果表明：

1. 采用双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统在 Si 衬底上实现了金刚石的制

备, 包括纳米晶, 微米晶, 说明该设备具备异质外延沉积金刚石的能力, 且运行稳定。

2. 衬底前期预处理对沉积金刚石薄膜生长非常重要, 联合采用三种不同的方法, 包括金刚石粉研磨、金刚石粉悬浊液超声和第二步法高甲烷浓度对衬底进行形核处理, 可以提高形核密度, 缩短金刚石成膜时间。

3. 甲烷浓度对金刚石的生长影响巨大。甲烷浓度的增加, 促进了二次形核, 抑制了生长, 导致在甲烷浓度为 1-5% 范围内, 样品由具有(111)晶面微米金刚石逐渐转变为典型的“菜花状”纳米晶金刚石, 晶粒变小, 晶界增多, sp^2 相增多, 金刚石质量变差。同时, 生长速度呈现出先增加后降低的趋势。在 3% 甲烷浓度时, 生长速度最大, 为 $1.1\mu\text{m/h}$ 。这主要与甲烷浓度增加, 等离子体中生长基元浓度增多有关。但是过多甲烷导致生长基元饱和, H 原子无法满足需求, 因此速度反而降低。

4. 氩氢比例是影响金刚石生长的另一个因素。氩气流量的增加, 具有细化晶粒作用, 导致金刚石膜形貌由微米晶逐渐变为纳米晶, 质量也随之变差。尽管在一定程度上, 可以提高电子温度, 促进生长速度, 但是总功率不变的情况下, 过多的冷态氩气加入使得等离子体中金刚石生长活性基团被稀释降低, 因此生长速度又回落, 并且影响到等离子体的稳定性, 导致设备运行不正常。

5. 腔体压强主要是用来提高等离子体密度。压强越大, H 原子的浓度就越高, 活性基团运动和相互作用加快, 导致金刚石样品生长速度大于形核速度, 所以样品晶粒变大, 由纳米晶转为微米晶, 同时生长速度提高。但是过高的压强需要维持等离子体的功率也就越大。实验中, 在功率一定情况下, 压强过高导致等离子体活性基元复合湮灭加快, 容易发生等离子体收缩。

第五章 双射频等离子体喷射 CVD 同质衬底生长单晶金刚石研究

前期采用双射频电感耦合喷射等离子 CVD 系统完成了在硅衬底上的金刚石的制备,说明设备满足制备金刚石的要求。基于上一章中不同参数对金刚石生长的影响规律,本章主要是采用双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统在 HTHP 金刚石籽晶上进行同质生长单晶。衬底选用的是面积为 $3\times 3\text{mm}^2$ 和 $5\times 5\text{mm}^2$ 两种规格的 Ib 型(100)金刚石单晶为衬底。

5.1 实验方法

1.对金刚石籽晶生长面抛光后,在强酸混合溶液中加热煮沸 1h。强酸混合溶液为,浓硝酸与浓硫酸体积比为 1/5 的溶液。

2.冷却取出后,先用去离子水清洗去除表面残留酸液,之后依次放于丙酮,酒精继续清洗各 15min,最后再次用去离子水清洗 10min 后烘干、称重和测量厚度后备用。

3.按照第四章 4.1 所述操作步骤将样品放于基座上,并开启设备。在氩氢等离子体中,采用 Ar/H_2 等离子体对样品进行预处理 10min,去除或减少表面划痕。之后通入甲烷进行沉积。注意:单晶沉积过程中不存在高甲烷浓度形核过程。

4.沉积结束,随炉冷却至室温,称重,测量厚度后进行表征。

5.2 单晶金刚石同质外延生长

关于单晶生长的参数选择主要考虑依据如下:

1.通常单晶生长文献中采用的甲烷浓度在 0.5-2%。甲烷浓度低有利于抑制二次形核,促进生长。而且在第四章研究中发现,过高的甲烷浓度容易生成纳米晶,不利于单晶制备。因此甲烷浓度的选择为 0.5%-1.5%。

2.氩氢比例选择为 3.5-4。除了考虑到氩气过高容易形成纳米晶外,主要是因为过低的氩气容易导致等离子温度较低,进而影响衬底温度。

3.腔体压强。在 PE-CVD 制备单晶金刚石过程中,比如 MPCVD 通过采用的压强都在两三万帕以上,即使 DC-arc jet CVD 都在 8000Pa 左右。因为压强越高,

等离子体中 H 浓度越大, 活性基团越多, 有利于单晶的快速生长。结合我们设备的特点: 压强过高, 衬底温度下降, 并且等离子体喷射受阻; 过低容易二次形核。因此折中选择为 9300Pa。

4. 衬底温度主要依赖于等离子体加热, 所以基本保持在 $1200 \pm 10\text{K}$ 。

5.2.1 $3 \times 3\text{mm}^2$ 籽晶衬底外延生长金刚石

$3 \times 3\text{mm}^2$ 单晶生长的实验条件如下表 5.1 所示:

表 5.1 $3 \times 3\text{mm}^2$ 单晶生长的实验条件

样品编号	H ₂ (slm)	Ar(slm)	CH ₄ (sccm)	压强(Pa)	时间(h)	功率密度 (W/cm ³)
S1	1	4	8	9300	18	116
S2	1	4	10	9300	30	
S3	1	4	14	9300	100	
S4	1	4	14	9300	100	

$3 \times 3\text{mm}^2$ 金刚石籽晶衬底为采购同一厂家的同一批样品, 因此选择其中典型的一块经过酸洗预处理后(未 Ar/H₂ 等离子体刻蚀), 分别采用 SEM 和 OM 观察表面形貌。如图 5.1 所示, 发现籽晶衬底质量较差, 表面缺陷较多, 即使预处理后, 表面依然存在许多小坑和划痕。

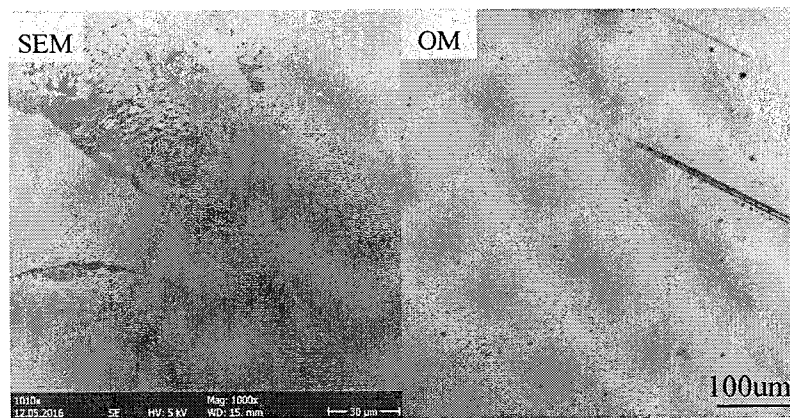


图 5.1 典型 $3 \times 3\text{mm}^2$ 金刚石籽晶衬底的 SEM 和 OM 表征

图 5.2 为不同条件下同质生长的金刚石样品表面形貌。由图 S1 和 S2 可以看到两者都呈现出以台阶式生长模式为主的生长形貌。其中, S1 中主要是金字塔(小

山丘)形貌重叠分布,数量较多,尺寸也较大(侧向边长大于 20 μm),金字塔与生长面的交线为 $\langle 110 \rangle$ 方向。这些特征可能一方面源于衬底表面缺陷引起的三维形核生长导致,另一方面源自于侧向生长速度相较于台阶生长模式下法向生长速度偏高导致。增加甲烷流量后,如 S2,发现台阶式金字塔型形貌逐渐消失,二维层状生长变得更加清晰,表面平整,粗糙度低,但是放大局部区域后依然可以看到台阶,只是台阶宽度较小,密度变大。这种形貌的演变主要是由于表面扩散速率的限制,生长基元的迁移率较低导致^[145]。提高甲烷浓度后,碳的过饱和度增加,提高扩散速度,限制了台阶的生长速度,从而逐渐由台阶演变为二维生长。另外, S2 中还出现了少量非外延生长的多晶颗粒。

S3 和 S4 生长条件一样,但是相比于 S1 和 S2,甲烷浓度增加,并且生长时间延长为 100h。由图可以看到,样品表面台阶分布更为明显,且台阶宽度较大。在单晶生长过程中,由于活性基团在表面迁移的原因,台阶型生长被认为是单晶生长主要生长机制^[146]。白亮区域为 SEM 测试过程中,由于金刚石不导电,电荷聚集放电导致的,间接说明样品质量较好。

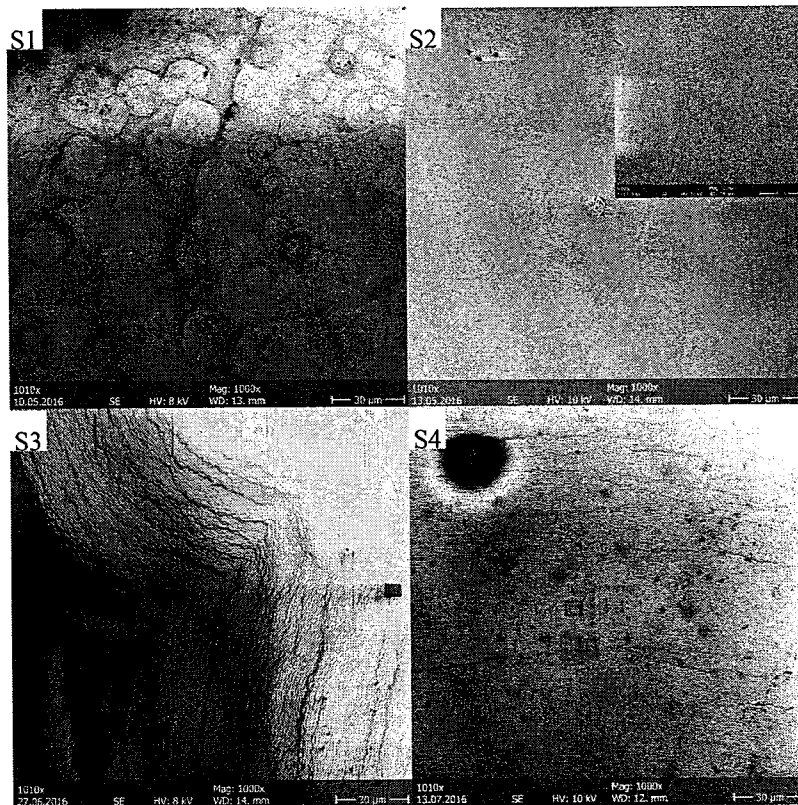


图 5.2 不同条件下样品单晶区域 SEM 结果

图 5.3 为 S1-S4 四个样品单晶区域 XRD 结果。如图所示, 四个样品的晶面择优取向均为(400), 与籽晶生长面一样, 证明样品为取向较好的金刚石单晶。但是 S1 和 S2 由于生长时间较短, 样品较薄, X 射线可能穿透样品打到籽晶衬底上, 所以衍射峰强度非常大; 而 S3 和 S4 样品中, 除最强(400)峰外, 还出现了(111)、(220)、(311)等金刚石衍射峰, 这主要是来自于非外延多晶。

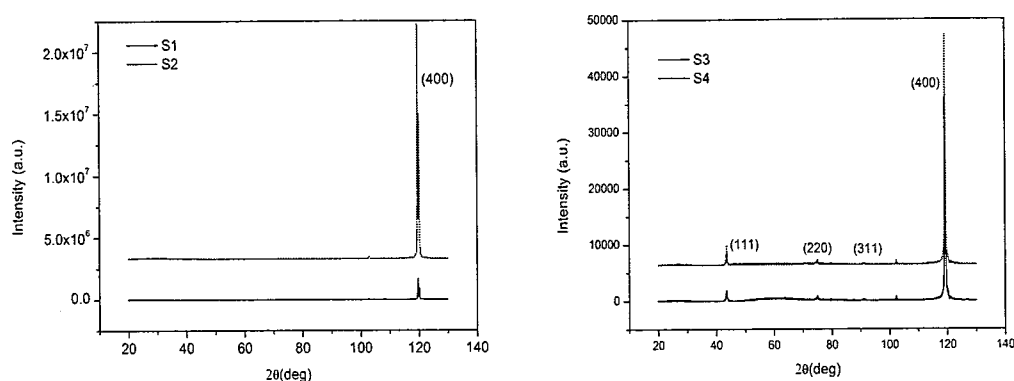


图 5.3 不同条件下样品的 XRD 结果

在 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 籽晶衬底上生长单晶过程中, 四个样品均不同程度的发生了分区生长, 整个样品表面只有部分区域为单晶。接下来我们选择 S3 条件下的样品进行说明。

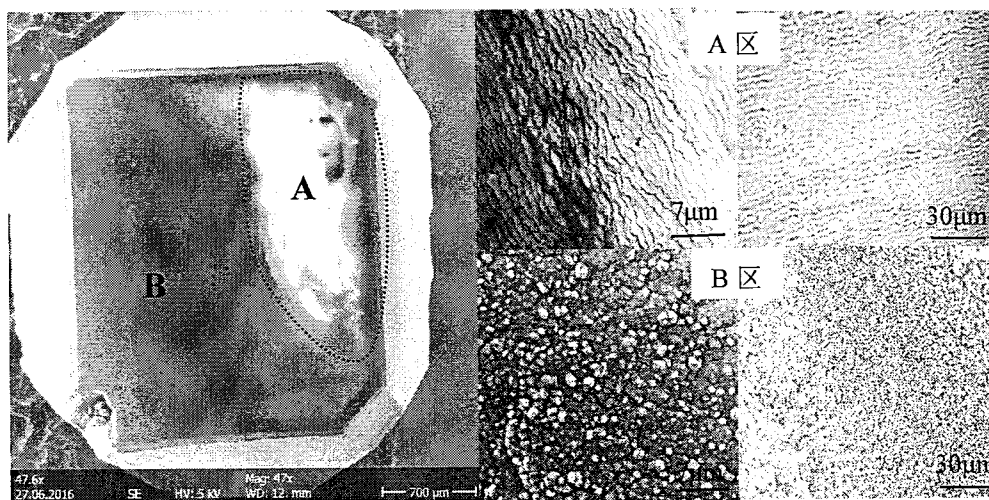


图 5.4 S3 条件下制备的样品 SEM 和 OM, A 区域为单晶区域, B 区域为非单晶区域

如图 5.4 所示, 在 S3 条件下生长后的籽晶样品表面, 可以清楚看到籽晶表面分为两部分, 白亮区域(A 区)为单晶区域, 面积约占总面积的 $1/3$ 。其余部分

为非单晶区域。采用 SEM 和 OM 观察发现,在 A 区域具有显著的台阶型生长形貌。而 B 区内为不规则的无序生长的小球。对样品上的 A 与 B 区域分别进行 Raman 表征,如图 5.5 所示。很显然,尖锐的金刚石特征峰说明了 A 区域为金刚石区域。尽管 1580cm^{-1} 处的 G 峰出现,表明单晶样品含有石墨相,质量有待提高。而 B 区域样品则主要为石墨相。

对样品进行抛光处理后,采用 AFM 表征,如图 5.6,测得 A 区域内的粗糙度 R_a 为 6.54nm 。图 5.7 为 A 区域内金刚石单晶样品(400)衍射峰的摇摆曲线图,计算半高宽为 7.82° ,该值恰好在 HTHP Ib 型单晶 $6\text{--}20^\circ$ 范围内,说明质量与 HTHP Ib 接近^[147]。

采用傅里叶红外光谱对样品的透光性进行表征,如图 5.8, $1900\text{--}2300\text{cm}^{-1}$ 的峰对应金刚石的固有 C-C 键的双声子线^[148]。 1130cm^{-1} , 1281cm^{-1} , 1344.3cm^{-1} 和 840cm^{-1} 这几个吸收峰主要是源于 N 杂质缺陷^[149, 150]。显然单晶样品的红外光谱与籽晶基本相似,只是透过率略有提高,再次说明样品属于为 Ib 型金刚石范畴,且具有红外增透性^[151]。

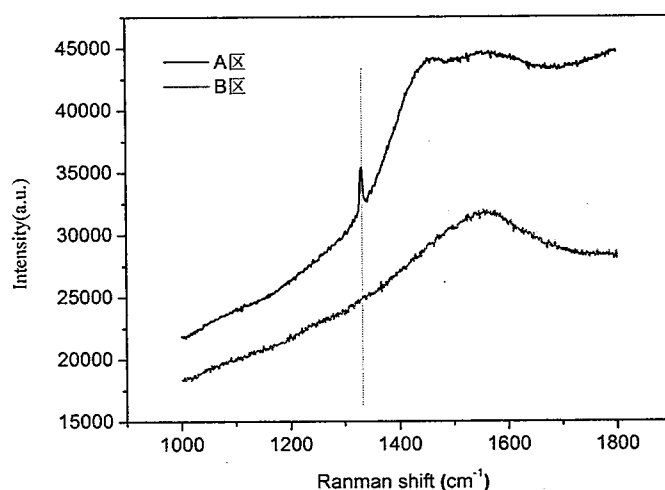


图 5.5 为 A 和 B 区域内样品的 Raman 结果

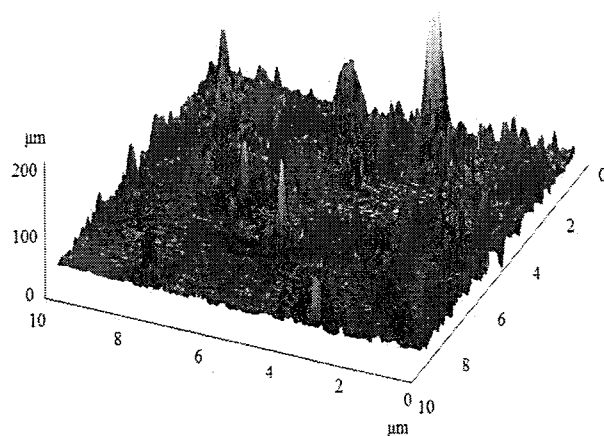


图 5.6 抛光后样品中 A 区域的 AFM 结果

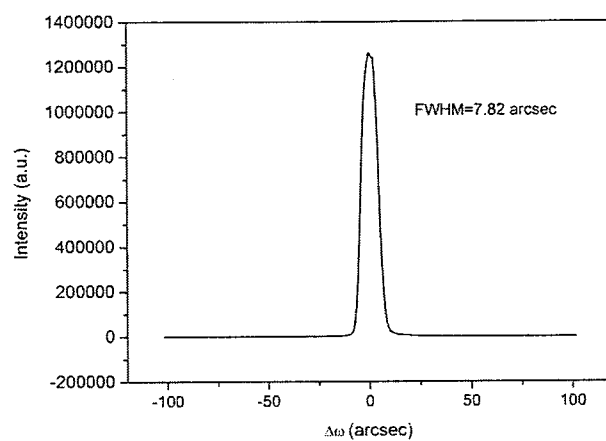


图 5.7 抛光后样品中 A 区域的 Ray rocking-curve

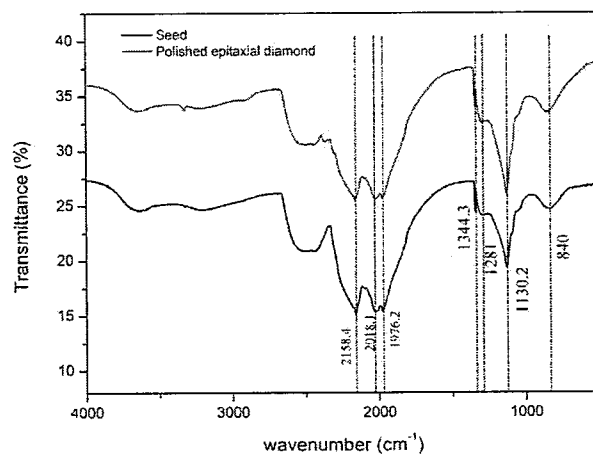


图 5.8 抛光后样品中 A 区域和籽晶衬底的 FTIR 谱

5.2.2 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 衬底单晶金刚石生长

在采用 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 籽晶衬底单晶金刚石生长过程中, 为了避免分区生长和提高

单晶质量，我们对工艺参数以及基座设计做了微调，进而解决了分区生长问题，具体原因将在下一节中详细介绍。

表 5.2 5×5 mm² 单晶生长的实验条件

样品 编号	H ₂ (slm)	Ar(slm)	CH ₄ (sccm)	压强(Pa)	时间(h)	功率密度 (W/cm ³)
S1	1.2	3.5	13	9000	14	143
S2	1.2	3.5	15	9000	20	
S3	1.2	3.7	13	8200	56	
S4	1.2	3.7	15	8200	144	

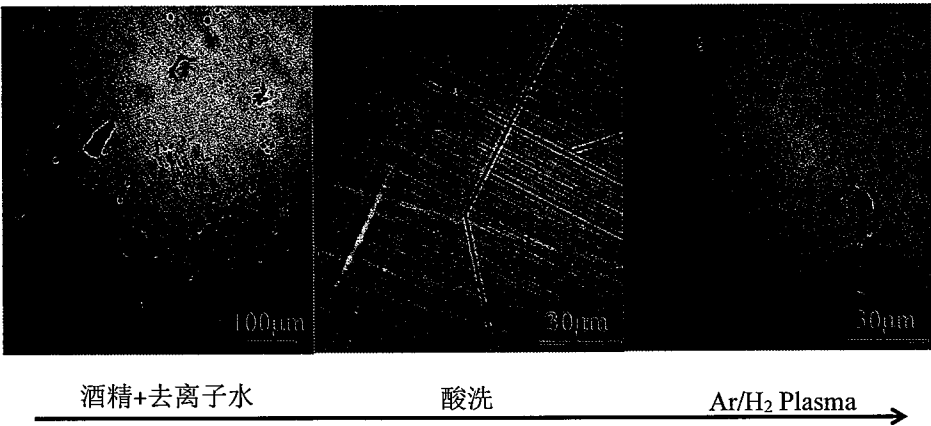


图 5.9 5×5 mm² 籽晶衬底预处理

沉积之前，对本次 5×5mm² 籽晶衬底进行了预处理。因为是同一批籽晶，所以从中随意挑选了其中典型一块进行处理后表面观察。如图 5.9 所示，经酒精+去离子水清洗后，样品表面污渍和黑点比较多。采用浓酸混合液煮沸清洗后，样品表面明显洁净了很多，基本没有杂质了，呈现出的一道道条纹是样品抛光留下的痕迹。接着又在 Ar/H₂ 等离子中刻蚀了 15min 后，可以看到，样品表面已经比较平整光滑。说明本次籽晶样品相比于 3×3mm² 衬底质量要好。

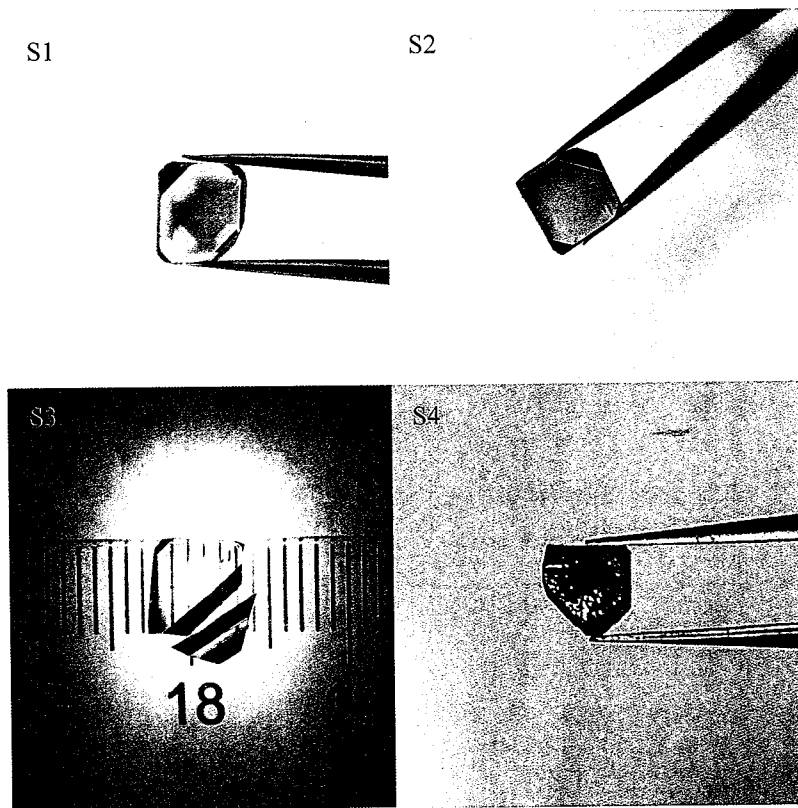


图 5.10 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 籽晶在不同生长条件下沉积后的数码相机照片

图 5.10 是沉积之后样品的数码相机照片。由图可以清楚看到，本次样品表面生长均匀，并未出现分区生长。S1-S3 样品因为沉积时间较短，样品厚度较薄(约为十几个微米)所以无法明显分辨出籽晶和单晶。而 S4 则沉积痕迹显著，能清晰看到表面单晶。在单晶沉积过程中，S3 和 S4 由于应力作用发生了破裂，掉了一部分。主要原因可能是关闭等离子体后，冷却过快形成了局部热应力，或者是衬底籽晶中原本存在的应力造成。

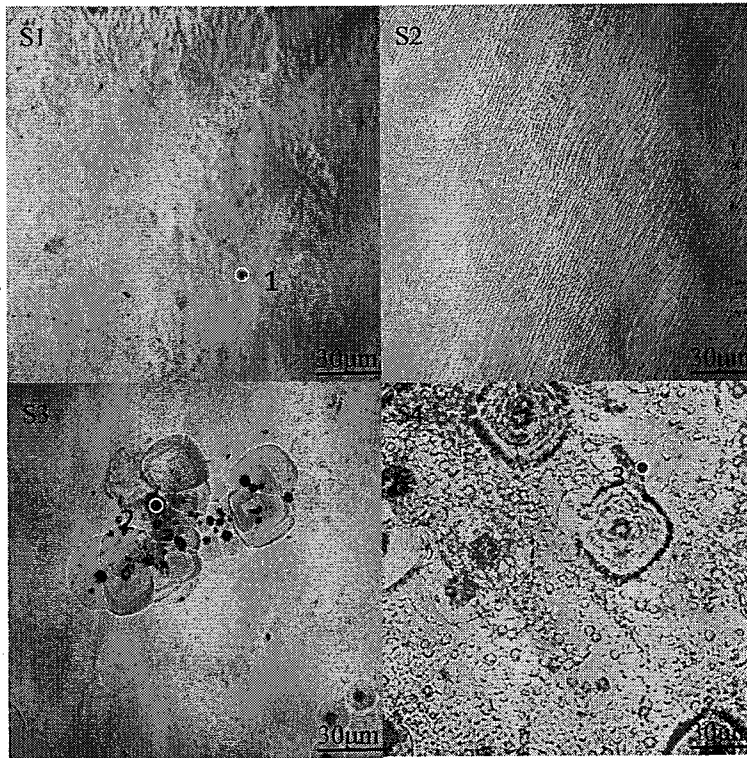


图 5.11 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 籽晶在不同生长条件下沉积后的 OM 结果

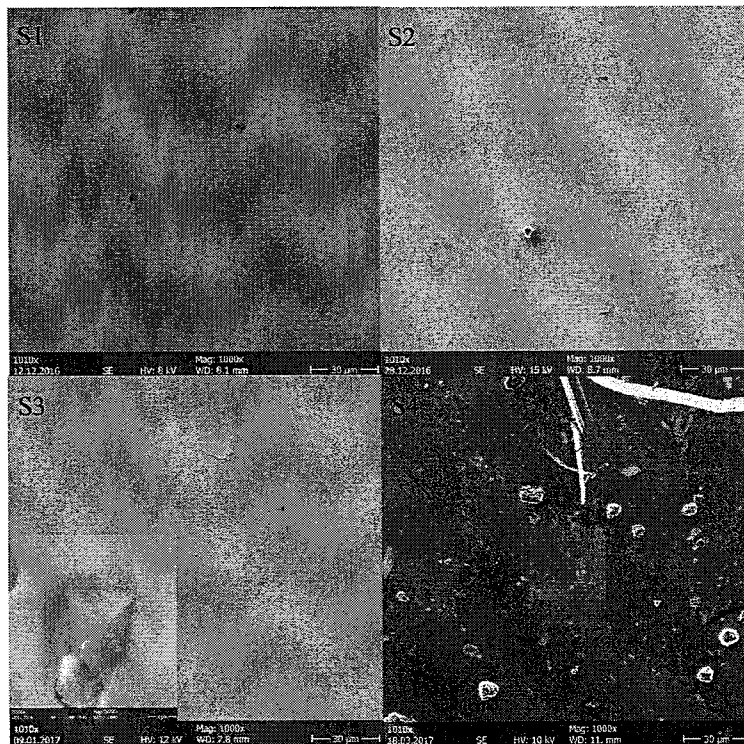


图 5.12 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 籽晶在不同生长条件下沉积后的 SEM 结果

采用 SEM 和 OM 分别对四个样品进行表面观察, 如图 5.11 和 5.12 所示, S1 表面平整, 无明显缺陷, 为典型二维平面扩散生长。相比于 S1, S2 则呈现出典型的台阶式生长模式, 表面粗糙度增加, 台阶分布密集且均匀。这主要是因为甲烷浓度较低时, 含碳基团浓度较小, 三维成核率较低, 主要为层生长模式。此时台阶密度小, 相应的生长速率较低, 但是生长出的晶体质量较高。当提高甲烷浓度后, 成核率增加, 二维生长还未完全铺面整个表面已经有三维成核, 此时为混合模式生长, 二维和三维生长同时进行, 这种模式下, 台阶密度增加。S3 和 S4 为降低压强条件下制备的样品。从 SEM 图看似表面还比较平整, 但是采用 OM 观察, 发现 S3 和 S4 表面出现较多的金字塔状的小山丘, 这是典型的台阶式生长模式为主的生长形貌, 并且在金字塔顶端部分出现了穿晶, 属于 ATG (Asao-Tiller-Grinfeld) 生长形貌。相比于 S3, S4 表面出现许多多晶颗粒, 缺陷增加, 质量变差。这可能是因为一方面压强降低, 导致二次形核增多, 表面出现多晶颗粒和台阶生长小山丘增多。另一方面甲烷增多, 分解不完全, 容易在表面形成缺陷。原子在缺陷附近聚集, 台阶生长不完全, 岛生长模式过盛, 致使表面出现宏观的缺陷。

另外, 在样品的 SEM 和 OM 中, 均可以清楚看到 S1, S3 和 S4 表面零星分布许多黑色斑点。起初怀疑这些斑点为样品沉积过程中, 由后端铜引弧体溅射杂质掉落样品表面引起, 所以采用了能谱(EDS)对这些斑点进行鉴定。如图 5.13 所示, 为图 5.11 中绿色圆圈区域内的能谱结果。由图可以看到这些区域内的主要成分为 C, 包含一定量的 O, N 和 Si, 并未有 Cu 出现。说明等离子体对铜引弧体的溅射并未影响单晶生长。N 元素可能来自气体或者籽晶衬底扩散。O 和 Si 则是说明等离子体对石英管约束壁具有一定刻蚀。所以这些表面斑点很可能是由于表面温度过高, 氢对样品的刻蚀严重造成的刻蚀坑。这在其他的一些研究中同样出现过类似现象^[152]。

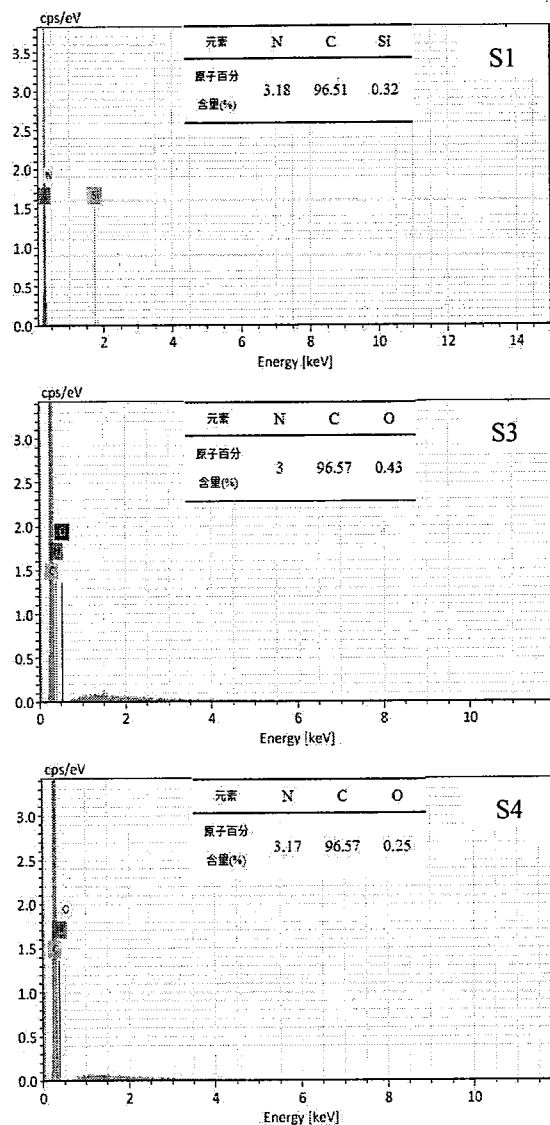


图 5.13 为 S1、S3 和 S4 表面黑色斑点区域的 EDS

图 5.14 为 S1-S4 样品的 XRD 结果,从图可以看出 S1 和 S2 具有非常明显的金刚石(400)衍射峰,说明样品为金刚石单晶,取向性非常好。只是样品较薄, X 射线可能打透样品层,所以衍射强度较大。S3 和 S4 样品除了(400)衍射峰外,还有(111)和(220)衍射峰,这可能来自于样品表面非外延多晶颗粒。其他杂峰为样品测试中橡皮泥的衍射峰。分别对四个样品的(400)衍射峰进行摇摆曲线表征评估单晶样品质量。由图 5.15 可以看到, S1-S4 样品(400)衍射峰半高宽分别为 $6.27''$ 、 $6.46''$ 、 $6.62''$ 和 $6.80''$ 。说明 S1 样品质量最好, S4 样品质量最差。S1-S4 属于 HTHP Ib 型单晶 $6-20''$ 范围内,说明样品属于 Ib 型^[153]。

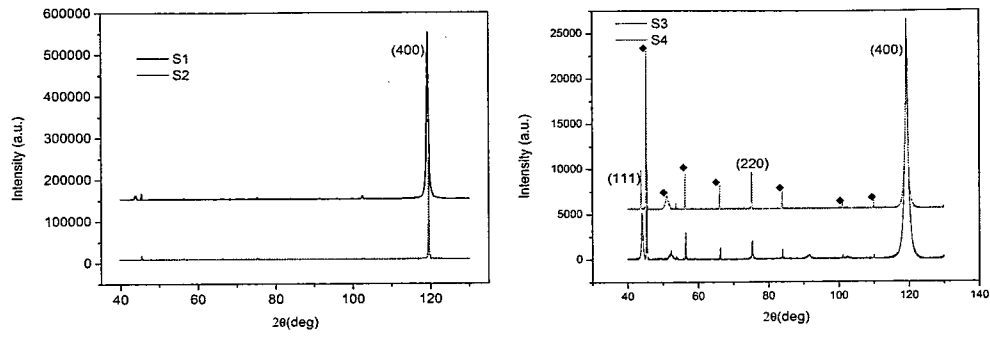


图 5.14 为 S1、S2、S3 和 S4 样品 XRD 结果，其中小黑块标识的峰为橡皮泥衍射峰

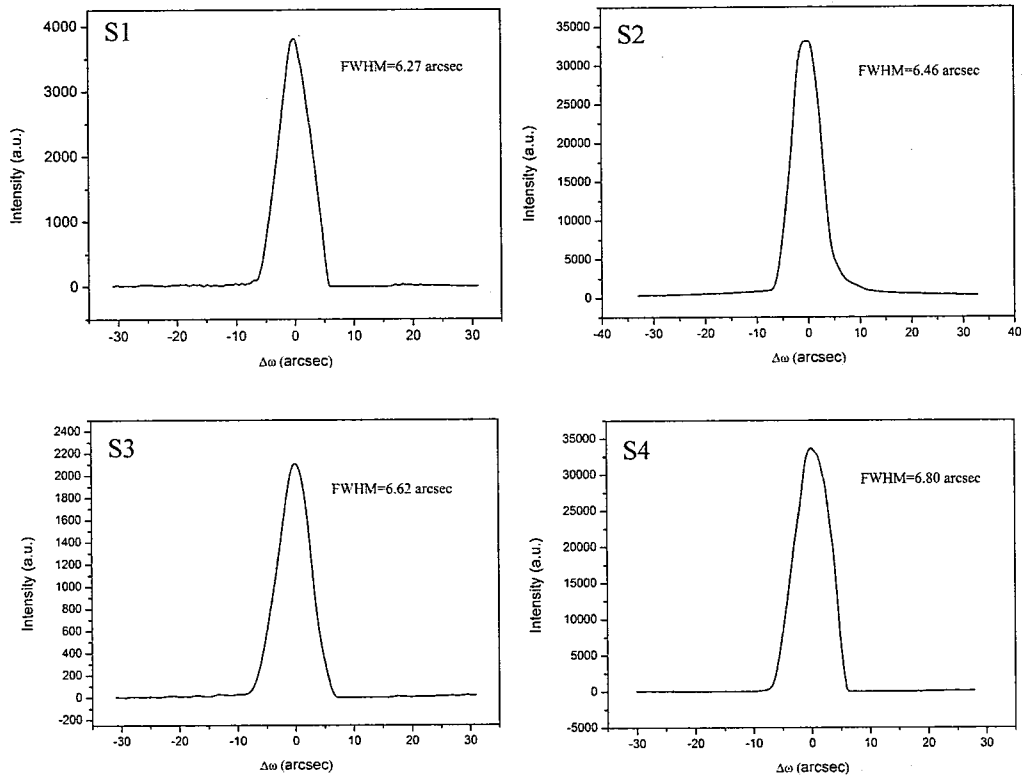


图 5.15 为 S1、S2、S3 和 S4 样品[400]衍射峰的 X-Ray rocking-curve

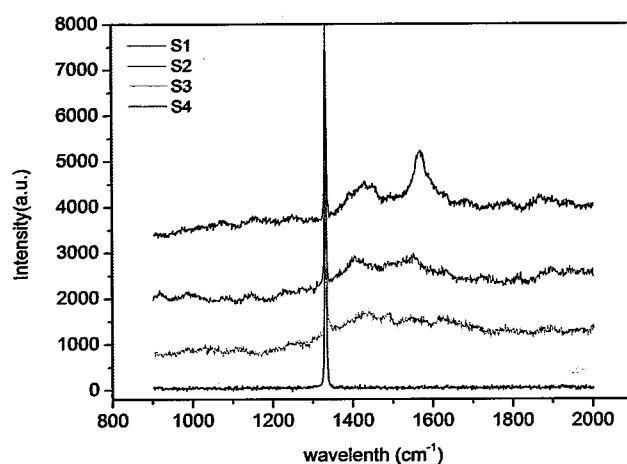


图 5.16 为 S1、S2、S3 和 S4 样品 Raman 结果

图 5.16 为四个样品的 Raman 图谱，在 1332cm^{-1} 附近展现了明显的金刚石特征峰。其中，S2-S4 中还有 1430cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 峰，说明含有微量的 sp^2 相。S1-S4 样品 1332cm^{-1} 衍射峰的半高宽分别为 3.96cm^{-1} 、 4.09cm^{-1} 、 4.61cm^{-1} 和 4.95cm^{-1} 。由此推断，S4 样品确实较差，这与前面的摇摆曲线结果一致。

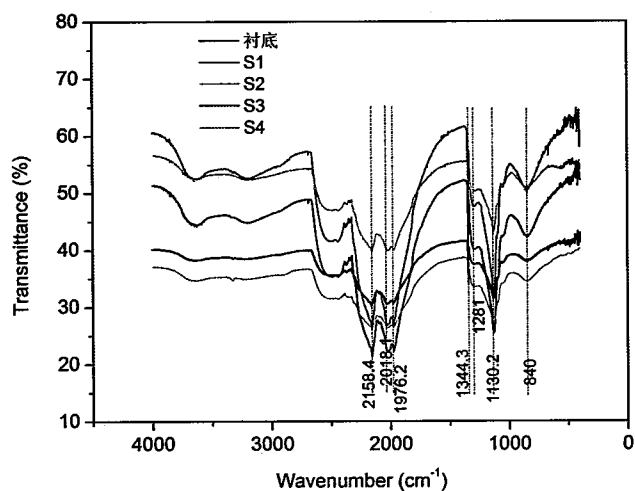


图 5.17 为 S1、S2、S3、S4 样品以及籽晶衬底的 FTIR 结果

为了进一步表征双频电感耦合等离子体喷射 CVD 制备单晶的光学性能，采用傅里叶红外光谱分布对籽晶和未剥离下的单晶样品进行表征。由图 5.17 可以看到，在红外波段，样品存在严重的氮杂质，导致在 1130cm^{-1} 、 1282cm^{-1} 、 1344cm^{-1}

有明显的吸收峰，同时 840cm^{-1} 处还有一个宽峰。其中，S1-S3 的透过率依次降低且高于籽晶衬底，而 S4 则低于籽晶衬底，说明 S1-S3 样品红外增透性增强。

5.3 单晶金刚石分区生长及(100)取向生长研究

5.2.1 单晶金刚石分区生长研究

在上一节沉积单晶过程中，出现了明显的单晶分区生长现象。一部分为单晶，另一部分为非金刚石区域。这种分区域生长与籽晶表面的等离子体环境密切相关，它对金刚石的生长速度，生长形貌和生长质量有着重要作用。在实验过程中，为了优化衬底表面等离子体环境，解决分区生长问题。我们主要是对基座进行了重新设计，如图 5.18 所示：

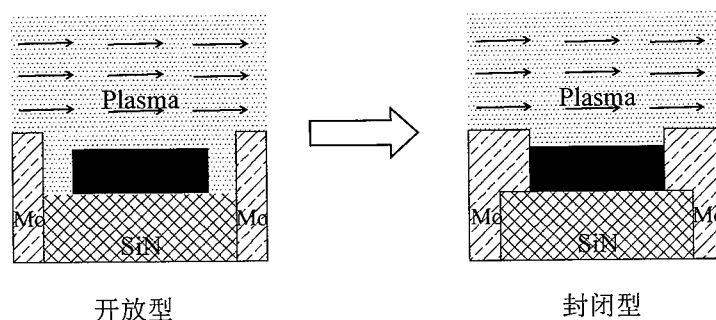


图 5.18 两种金刚石生长基座设计

在 $3\times 3\text{ mm}^2$ 籽晶衬底生长金刚石过程中，我们采用的是开放型基座。通过将放籽晶衬底的基座开口缩小后在 $5\times 5\text{ mm}^2$ 进行沉积，实现了样品表面均匀生长，无分区出现。

其实，籽晶基座的设计一直都是同质外延金刚石高速生长的一个关键的问题。在 MPCVD 中，由于高压下微波模式下的严重的“边缘效应”就曾出现过单晶生长速度不均，并且边缘处容易多晶化的现象^[154]。而在 DC-arc plasma jet 情况下同样对基座要求较高，否则容易出现籽晶被吹跑以及衬底边缘多晶化问题^[155]。在本实验中，主要考虑的是基座几何形状对籽晶表面及周围的流场和衬底温度的影响而导致了分区生长。本文中单晶生长的技术依据是等离子体以沿壁射流方式流经基座表面，在衬底上方形成稳定的层流区，确保金刚石生长区传质和传热稳定均一。而这两种不同的基座设计直接影响了等离子体流在流经样品表面的流场

和衬底温度的分布，进而影响到籽晶表面的活性基团浓度分布和传质。

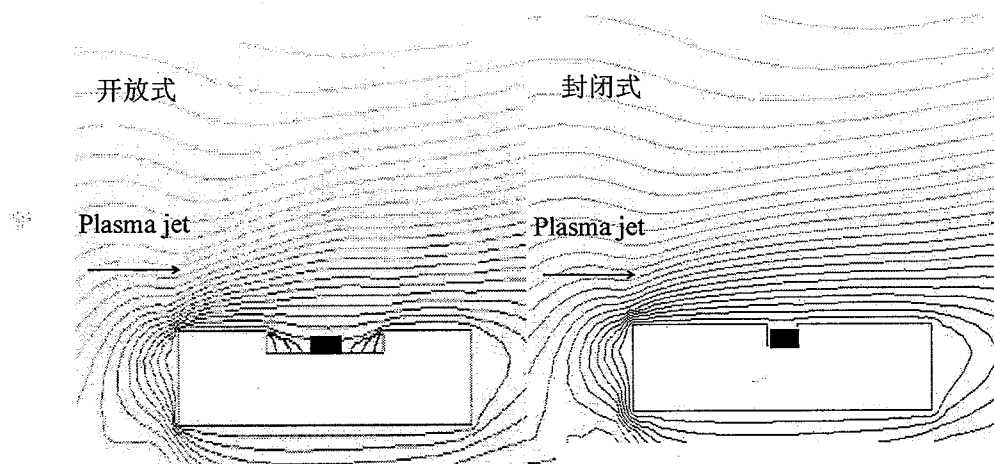


图 5.19 两种金刚石生长基座设计在等离子中的速度等值线图

图 5.19 为两种基座在等离子中的数值模拟得到的速度等值线图，如图所示，可以看到采在开放式的基座中，等离子体在籽晶表面速度等值线密度稀疏，说明速度梯度较小。而且在籽晶两侧区域出现了不稳定的湍流，影响籽晶周围的活性基元分布，这是导致样品分区生长的主要原因。而在封闭型的基座中，样品尺寸相对于基座尺寸非常小，流经籽晶表面的流线基本未受影响，且等值线密度均匀。确保了籽晶表面区域活性基团的稳定传质，进而对浓度分布影响较小，所以在该方式下，活性基团通过扩散方式稳定输送至衬底表面，确保单晶生长均匀，无多晶或者非金刚石相区域出现。

此外衬底温度是影响分区生长的另外一个重要因素，关系着籽晶与等离子体间的界面反应热力学和动力学。基座与籽晶一同放置于等离子中，在不考虑等离子体对衬底温度影响作用下，籽晶的温度主要受基座的热传导影响。在封闭式基座中，籽晶衬底四周与底部均与衬底相接触，相比于开放式，籽晶衬底只有底部与基座接触传热，传热更加均匀，加上金刚石籽晶自身导热性非常好，所以在籽晶表面温度均匀，不易发生分布生长。

综上所述，通过调整基座的几何形状实现了籽晶表面的流场稳定和衬底温度的均匀，从而解决了样品的分区生长。

5.2.2 单晶金刚石(100)取向生长研究

目前，关于金刚石的(100)晶面的生长机制主要包括两类：1 以 CH_3 为主要

生长基元的生长机制；2 以 CH 和 C₂H₂ 为主要生长基元的生长机制。由于金刚石沉积过程中的各种不确定因素的存在，金刚石取向生长机理至今处于争议中。

通常很多研究人员认为：在 CVD 金刚石沉积过程中 CH₃ 和 C₂H₂ 是金刚石生长的主要前驱基团，CH₃ 主要控制(100)晶面生长，而 C₂H₂ 则控制(111)晶面的生长。金刚石薄膜的生长取向主要取决于生长过程中的活性基团的 C₂H₂ 与 CH₃ 浓度之比([C₂H₂]/[CH₃])，当[C₂H₂]/[CH₃]大于某一值时，C₂H₂ 控制的(111)晶面快速生长，导致 CH₃ 控制的(100)晶面显露，因而生长的金刚石以(100)晶面为主。究其原因，发现主要是因为(111)晶面每个原子均有一个悬挂键，密度低，容易被 H 原子饱和。在(111)晶面生长一层新原子层均需要形核，含双碳的 C₂H_x 基元在该生上面生长最快，是主要的生长前躯体。而(100)晶面每个原子均有两个悬挂键，密度较高，且相邻的 C-H 键相互排斥，悬挂键不能全部被 H 原子饱和，(100)晶面生长不需要形核，不容易产生层错等缺陷。CH_x 适合(100)面生长，而 C₂H_x 则是合适(111)面生长的基元。

张剑云^[156] 利用非平衡热力学耦合模型计算 C-H 体系 CVD 过程中 C₂H₂ 和 CH₃ 浓度的沉积参数的变化，进一步计算[C₂H₂]/[CH₃]随 CH₄ 浓度的变化，发现[C₂H₂]/[CH₃]随 CH₄ 甲烷增加线性增大。而薄膜的取向主要取决于晶面生长速率之比，且速度比与生长基元基元浓度比有关。(100)晶面受控于 CH₃，(111)晶面受控于 C₂H₂，因此，甲烷浓度的增加使得(100)与(111)晶面的生长速率之比 ($\alpha=3V_{(100)}/V_{(111)}$)减少。其中，V₍₁₀₀₎和 V₍₁₁₁₎代表(100)与(111)晶面的法向生长速率。按照 wulff 理论，当 $\alpha \geq 3$ 时，生长晶面呈现(111)晶面，当 $\alpha \leq 1/3$ 时，呈现(100)晶面。所以，当[C₂H₂]/[CH₃]较大时，晶体主要呈现(100)晶面。该结论已经被 Matsumoto^[157] 和 Kobashi^[158] 等人实验验证。

在本文单晶沉积中，同样印证了该结论。如下图 5.20 所示为单晶沉积工艺条件下的等离子体 OES 和质谱结果图。从图上可以明显看到，在等离子体中的 [C₂H_x]/[CH_x]较大，所以才出现同质外延生长出的金刚石单晶主要以[100]取向生长。

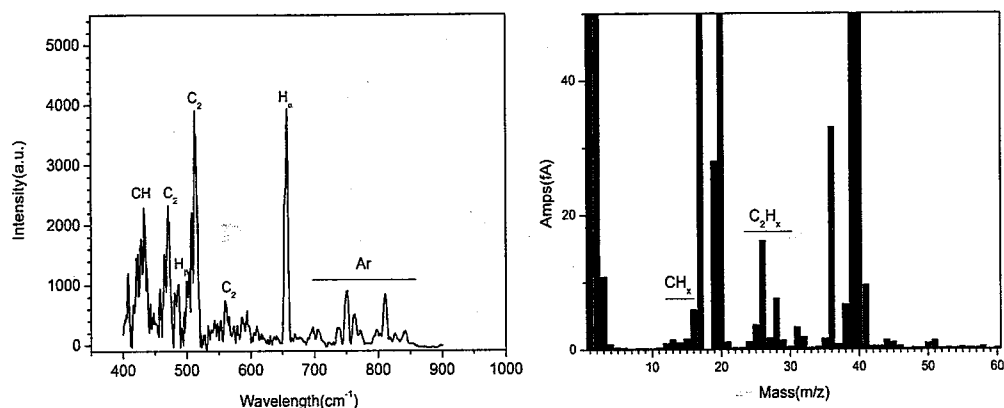


图 5.20 单晶生长参数下等离子体的 OES 和 MS 结果

而金刚石单晶表面最终形貌与生长模式相关。根据晶格失配和表面，界面能不同，可分为三种不同的生长模式：二维层状生长模式(F-M)，三维岛状生长模式(V-W)和混合生长模式(S-K)^[159]。图 5.21 为金刚石三种生长模式示意图。

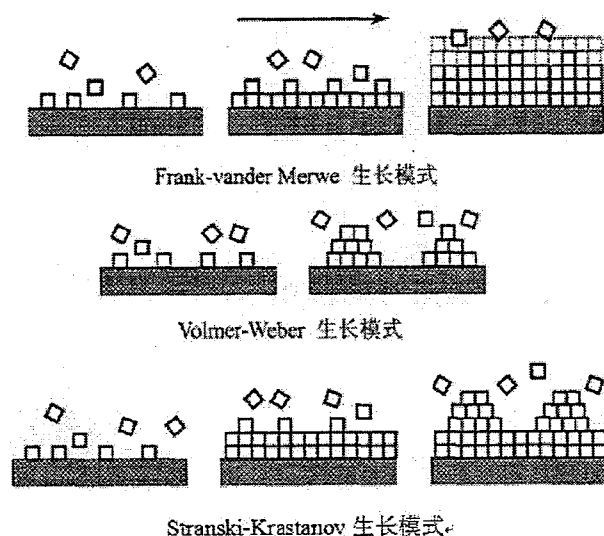


图 5.21 金刚石三种不同生长模式

本文中单晶金刚石(100)面外延生长过程中，主要出现了光滑平面，金字塔型小山丘和台阶聚集三种形貌。其中，当甲烷浓度较低时，含碳基元浓度较少，三维成核率非常低，主要是以 F-M 模式生长，台阶密度非常低，所以呈现出表面平整光滑的晶面；金字塔型小山丘主要依赖于生长基团在表面的扩散。如果台阶表面相对于扩散面足够长，那么生长物质倾向于在台阶中间进行三维形核，进而导致了三维岛状生长，出现了类似于金字塔的形貌。在这个过程中，其实为

S-K 模式生长；如果生长基团的扩散长度大于台阶的宽度，因为更低的化学势，生长基团就会台阶式的扩散，在这种情况下，台阶模式的表面就会出现在整个衬底表面。有时如果杂质或者缺陷等吸附在特定的台阶上面，其他台阶可能会推移到台阶附件出现钉扎现象。如图 5.22 所示。随时间延长，更多的台阶将逐渐出现在那个位置，进而出现所谓的台阶聚集现象。

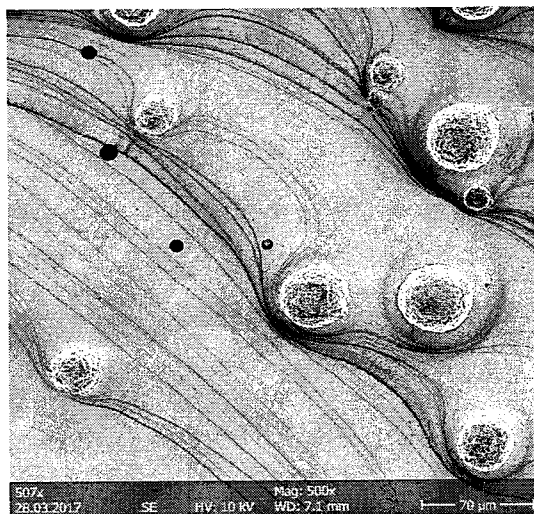


图 5.22 单晶外延生长中的钉扎现象

5.4 本章小结

本章主要采用双频电感耦合等离子喷射 CVD 系统在不同规格的单晶衬底上同质生长金刚石单晶。研究结果表明：

1. 在 $3\times 3\text{mm}^2$ 规格的 HTHP Ib 型金刚石籽晶上生长单晶，尽管出现了明显的金刚石台阶式特征形貌，但是发生严重的分区域型生长，一部分为单晶区，一部分为石墨区。且单晶区域金刚石质量较差，含有一定的 sp^2 相。

2. 在 $5\times 5\text{mm}^2$ 规格的 HTHP Ib 型金刚石籽晶上生长单晶，实现了整个(100)晶面均匀生长，并且质量较好，并未出现在 MPCVD 和 DC-arc jet CVD 中边缘多晶化的现象。经参数优化，发现提高压强和降低甲烷浓度有利于金刚石外延单晶层的质量增加，根据(400)衍射峰的峰摇摆曲线的半高宽分析，单晶外延生长层最好样品的质量接近 HTHP Ib 型。

3. 衬底基座类型对籽晶附近的流场和籽晶衬底温度影响非常大，采用封闭型的基座可以确保在等离子体环境中样品表面流场稳定，且衬底温度均匀。这是解决分区生长的关键。

4.单晶金刚石(100)面取向生长与等离子体中 $[C_2H_2]/[CH_3]$ 相关, 经 OES 和 MS 检测分析等离子体中成分, 发现在单晶生长过程中, $[C_2H_2]/[CH_3]$ 较大导致了单晶以 $[100]$ 方向生长。而表面形貌的变化主要依赖于沉积过程中的生长模式。

总而言之, 采用双频电感耦合等离子喷射 CVD 系统可以实现大面积单晶的高质量的外延生长。

第六章 总结及展望

本文针对目前国内外大尺寸单晶金刚石发展现状,结合射频等离子体增强 CVD 发展潜力,提出一种新型的双频电感耦合等离子体喷射 CVD 方法,并自行设计搭建完成了该套系统。采用该系统进行了由异质衬底制备多晶到同质衬底制备大尺寸单晶的实验尝试,同时分析解决了实验过程中遇到相关问题。得到如下结论:

1. 成功研制出了 30kW 级双频电感耦合喷射等离子体 CVD 系统。该系统不仅解决了常规 RF-ICP CVD 中存在的等离子体密度较低、自偏压引起的“离子轰击”、“回旋涡流”引起的等离子体不稳定以及 ICP 等离子体趋肤效应导致的“冷中心”等一系列问题,而且采用水冷彻底取代鞘气冷却,极大的降低了气体消耗。配合高低频电源的耦合,提高等离子体密度,增强了等离子体能量。

2. 采用光发射谱(OES)和质谱(MS)同时对不同条件下的等离子体进行诊断分析,并计算电子温度和密度。研究发现等离子体中主要包含 H、C、CH、CH₂、CH₃、CH₄、C₂、C₂H、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₅、C₃ 和 Ar 等粒子。甲烷浓度的增加促进了 C₂、C₂H、CH 和 C₂H₂ 基元的明显增强,但是 C₂H_x 增强更快,电子温度变大;腔体压强的增加提高了等离子体的密度,缩小了各粒子的平均自由程,降低了电子温度。但是对等离子体中各主要基元浓度无明显影响;提高氩氢比例,在 OES 中发现促进了 C₂ 基元,抑制了 CH,但是在 MS 中,发现提高氩氢比例基本上抑制所有粒子,这可能与增加的氩气过量有关;通过对等离子体炬轴向空间分辨 OES 诊断,发现整个等离子体炬中各组成成分(CH, C₂, H 原子)稳定,密度以及电子温度变化较小。计算得到最大电子温度为 3.28eV,电子密度为 $8.12 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$,这高于常规 RF-ICP。表明双频电感耦合喷射等离子体具备生长金刚石的活性成分和物理特性。

3. 采用双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统在单晶硅片上尝试生长金刚石,研究不同工艺参数对金刚石生长的影响,得到以下结论:

(1) 衬底前期预处理对沉积金刚石薄膜非常重要,联合采用金刚石粉研磨、金刚石粉悬浊液超声和第二步法高甲烷浓度形核处理,可以提高形核密度,缩短金刚石成膜时间。

(2) 增加甲烷浓度, 促进二次形核, 导致样品由微晶金刚石逐渐转变为典型的“菜花状”纳米晶金刚石。晶粒变小, 晶界增多, 金刚石质量变差。同时, 生长速度呈现出先增加后降低的趋势。这与甲烷浓度增加, 等离子体中生长基元浓度与 H 原子之间平衡有关。

(3) 提高氩氢比例, 具有细化晶粒作用, 导致金刚石膜形貌由微米晶逐渐变为纳米晶, 质量也随之变差。一定程度上, 可以提高电子温度, 促进生长速度。但是总功率不变的情况下, 过多的冷态氩气加入使得等离子体中活性基团被稀释降低, 因此生长速度又回落。

(4) 腔体压强可以提高等离子体密度。增加压强, 提高了 H 原子的浓度, 活性基团运动和相互作用加快, 导致金刚石样品生长速度大于形核速度, 由纳米晶转为微米晶, 同时生长速度提高。可是过高的压强在功率一定情况下, 也加快了等离子体活性基元复合湮灭, 容易发生等离子体收缩。

4. 利用双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统在 HTHP Ib 型金刚石籽晶衬底上同质外延生长金刚石。尽管在 $3\times 3\text{mm}^2$ HTHP Ib 型金刚石籽晶制备的单晶出现了严重的分区生长现象, 并且单晶样品质量较差。但经重新设计基座, 采用封闭式基座实现了在 $5\times 5\text{mm}^2$ HTHP Ib 型金刚石籽晶上均匀生长, 并且样品质量被提高, 接近 HTHP Ib 型。这完全说明了双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统具备制备金刚石单晶的能力。

本文遗留下的问题以及进一步工作的建议:

以上的实验结果展示了双频电感耦合等离子体喷射 CVD 系统制备单晶的可行性。表明了这种独特的设计在制备金刚石单晶上是成功的。但这只是第一步, 设备其实还处于雏型, 不是很完善, 包括设备, 工艺上依然还留好多改进余地。比如考虑采用旁路通甲烷的方式, 或者提高功率来实现等离子体稳定; 定期的检修两个射频电源, 延长设备运行时间, 确保可以长时间可靠沉积; 考虑在确定合适压强范围基础上, 增加功率输入, 降低氩氢比例, 使得氢气流量增大, 甲烷流量提高, 进而提高单晶生长速率; 等离子体发生器目前的水冷设计可能无法满足更大大功率的要求, 需要结合实验条件重新进行优化设计。

由于时间的限制, 本文关于大尺寸单晶动态生长的研究还没来得及开展。坚信在不断的完善和改进过程中, 更高品质的大尺寸单晶一定会被拿下。