

密级: _____



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

博士学位论文

微波等离子体化学气相沉积法制备大面积金刚石膜的研究

作者姓名: _____ 翁 俊 _____

指导教师: _____ 汪建华 教授 _____

_____ 中国科学院等离子体物理研究所 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 等离子体物理 _____

研究所: _____ 中国科学院等离子体物理研究所 _____

2014 年 4 月

Investigation on the deposition of large area diamond film
by MPCVD

By
Jun Weng

A Dissertation/Thesis Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Plasma Physics

Institute of Plasma Physics
April, 2014

中国科学院大学学位论文原创性声明

郑重声明：本人呈交的学位论文《微波等离子体化学气相沉积法制备大面积金刚石膜的研究》，是在导师的指导下，进行研究工作取得的成果。论文中所有数据、图片资料均真实可靠。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含他人享有的著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确的方式标明。本学位论文的知识产权归属于培养单位，本学位论文原创性声明的法律責任由本人承担。

作者签名： 翁俊

签字日期： 2014.5.29

中国科学院大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一，学位论文著作权拥有者授权中国科学院大学拥有学位论文的部分使用权，即：学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

☒公开 ☐保密（____年）

作者签名： 翁俊

导师签名： 江如华

签字日期： 2014.5.29

签字日期： 2014.5.29

摘要

CVD 金刚石膜优异的物理化学性能, 使其具有了广阔的应用前景。特别是在军事领域和受控核聚变等高技术领域, 高质量大面积光学级金刚石膜获得了良好的应用。目前微波等离子体化学气相沉积被认为是制备大面积高质量 CVD 金刚石膜的理想方法, 而目前制约国内在此领域获得突破的关键因素是大面积微波等离子体化学气相沉积设备的研制以及对相应工艺参数的掌握。本论文在实验室前期研究的基础上, 利用韩国 Woosinent 公司 R2.0-MPCVD 沉积系统以及实验室自制的 10kW-MPCVD 装置, 系统研究了各项工艺参数对沉积金刚石膜的影响, 并对 10kW 圆柱形多模腔式 MPCVD 装置进行了合理的改进, 使其能符合工业化沉积大面积 CVD 金刚石膜的要求。主要工作包括:

1、在韩国 Woosinent 公司 R2.0-MPCVD 沉积系统上, 具体研究了形核密度与氢等离子体处理对制备金刚石膜的影响。研究结果表明对于沉积时间较短的金刚石薄膜, 其最终形貌主要与生长时的工艺参数有关。在合适的工艺参数条件下, 随着沉积时间的延长, 形核密度较高的金刚石膜也可获得<111>取向, 形核密度较低的金刚石膜可获得偏向于<110>生长的取向。同时在沉积气压和基片温度较低的情况下, 进行氢等离子体处理, 可以明显改善金刚石薄膜的质量。

2、在实验室自制的 10kW 多模腔式 MPCVD 装置中, 对大面积金刚石膜的均匀沉积进行了系统研究。通过研究微波功率和沉积气压对基片温度的影响, 确定了高功率微波馈入的优势, 并根据沉积大面积金刚石膜的具体情况, 设计了一种可改善基片温度均匀性的基片台。利用改进的基片台, 在高功率微波等离子体的沉积条件下, 获得了均匀性较好的大面积金刚石膜。并探讨了甲烷浓度, 微波功率和基片温度与金刚石膜生长速率的关系。

3、开展了基片温度与甲烷浓度对微米级金刚石膜可控性生长的系统研究。实验结果表明, 基片温度与碳源浓度间的耦合效应对金刚石膜的表面形貌, 取向, 质量等有显著影响。在碳源浓度为 1.5% 的情况下, 进一步探究了这种耦合关系对金刚石膜生长的规律, 其结果表明当基片温度从 750℃ 上升至 1020℃ 的过程中, 可将金刚石膜的表面形貌变化分为五个阶段, 在中等基片温度和较高的基片温度下可以分别沉积得到<100>取向和<111>取向的金刚石膜。

4、系统研究了氮气浓度对沉积大面积金刚石膜的影响。通过研究氮气浓度对微米级金刚石膜表面形貌, 生长速率, 沉积质量以及纳米金刚石膜的晶粒尺寸的影响, 确定了制备结晶度较好的纳米金刚石膜的工艺参数, 并主要通过工艺参数的调整, 获得了连续生长的大面积纳米-微米级金刚石膜。

5、根据实验中遇到的实际问题，对现有的 10kW-MPCVD 装置进行了合理的改进。在对天线结构，水冷系统以及腔体内的气流分布进行了合理的改进后，获得了稳定的大尺寸等离子体球，并使其基本满足了工业化沉积大面积金刚石膜的要求。同时利用合适的工艺参数沉积得到了表面形貌不同的直径为 100mm 的均匀大面积金刚石膜。

关键词：微波等离子体；化学气相沉积；金刚石膜；均匀性；质量

ABSTRACT

CVD diamond films obtain great prospect in various applications, especially in the military and Tokamak, due to its incomparable physicochemical property. And MPCVD technology is considered the best method to prepare high quality diamond films. However, the factors restricting the development of high quality CVD diamond films are the MPCVD apparatus and the systematic investigation in parameters. In this paper, the deposition parameters were systematic investigated in R2.0-MPCVD apparatus designed by Woosinent company and home-made 10kW-MPCVD apparatus, in order to deposit large area diamond films with relative high uniformity. Besides that the 10kW-MPCVD apparatus were improved according to the experimental results. And the improved apparatus can satisfy the requirements of commercial process for the diamond films deposition. The primary results in this research are listed following:

1. The effects of nucleation and hydrogen plasma treatment on the diamond films were researched in R2.0-MPCVD apparatus. The results show that for the diamond films which is deposited for short time, the finally morphology is more depend on the parameters in the growth step. With the appropriate parameters, $\langle 111 \rangle$ -orientation diamond films with high nucleation can be obtained when extending deposition time and the diamond films preferred $\langle 110 \rangle$ -orientation can be observed when the nucleation density is low. Meanwhile, hydrogen plasma treatment can improve the quality of diamond films when the chamber pressure and substrate temperature are both low.

2. The deposition of large area uniform diamond films were investigated in home-made 10kW-MPCVD apparatus. The variation of substrate temperature influenced by microwave power and deposition pressure was systematic researched. And that ascertained the necessary of using high microwave power. Based on the experimental results, a removable substrate holder was designed to improve the uniformity of substrate temperature. And the large area diamond films with relative high uniformity were achieved with the improve substrate holder at high microwave power.

3. In the home-made 10kW-MPCVD apparatus, the researches about the controllable deposition of diamond films were carried out. The coupled effect of carbon concentration and substrate temperature on the diamond films deposition was

found. The coupled effect was further investigated keeping the carbon concentration around 1.5%. The results show that the growth of diamond films can be divided into five stage when the substrate temperature increasing from 750°C to 1020°C. And the diamond films with <100> and <111> orientation can be obtained at medium and high substrate temperature, respectively.

4. In order to research the effect of impurity gas on the deposition of diamond films, the investigation about the influence of nitrogen concentration on the surface morphology, growth rate, quality and crystal size of nano-crystal diamond films were carried out in the 10kW-MPCVD apparatus. According to the experimental results, the large area nano-microcrystal diamond films were prepared by adjusting the parameters during the deposition process.

5. The 10kW-MPCVD apparatus was improved according to the problems found in the experiments. Through some feasible improvements on the antenna, cooling system as well as the gas flow in the reactor chamber, a large scale plasma ball with uniform energy distribution was obtained. And the improved MPCVD, in some degree, can satisfy the requirement of commercial process for the diamond films deposition. And the large area diamond films with 100mm in diameter were prepared in this improved apparatus.

Key Words: microwave plasma; chemical vapor deposition; diamond film; uniformity; quality

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 金刚石的结构、性质与应用.....	1
1.1.1 金刚石的结构.....	1
1.1.2 金刚石的性能与应用.....	3
1.2 微波等离子体化学气相沉积制备大面积金刚石膜.....	6
1.2.1 CVD 金刚石的生长机理.....	7
1.2.2 大面积微波等离子体谐振腔的主要类型.....	9
1.3 本研究的目的是和意义.....	11
1.4 本文主要研究的方向和内容.....	12
第二章 实验装置与表征手段.....	15
2.1 微波等离子体化学气相沉积装置.....	15
2.1.1 2kW-MPCVD 装置.....	15
2.1.2 10kW-MPCVD 装置.....	17
2.2 表征手段.....	19
2.2.1 光学金相显微镜.....	19
2.2.2 扫描电子显微镜.....	19
2.2.3 激光拉曼光谱.....	19
2.2.4 X 射线衍射.....	20
第三章 形核密度与氢处理对金刚石膜的制备研究.....	21
3.1 形核密度与氢处理对金刚石膜表面形貌的影响.....	22
3.2 形核密度与氢处理对金刚石膜取向的影响.....	23
3.3 形核密度与氢处理对金刚石膜质量的影响.....	24
3.4 低形核密度对金刚石膜生长的影响.....	26
3.5 本章小结.....	27
第四章 大面积金刚石膜均匀沉积的研究.....	29
4.1 微波功率与沉积气压对基片温度的影响.....	29

4.2 微波功率对等离子体球中活性基团的影响.....	31
4.3 基片台的改进基片温度均匀性的影响.....	32
4.4 大面积均匀金刚石膜的制备.....	33
4.5 本章小结.....	36
第五章 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜可控性生长的研究.....	39
5.1 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜表面形貌的影响.....	40
5.2 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜沉积速率的影响.....	42
5.3 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜取向的影响.....	43
5.4 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜质量的影响.....	45
5.5 甲烷浓度与基片温度间的耦合效应对金刚石膜生长的影响.....	47
5.6 本章小结.....	48
第六章 氮气浓度对大面积金刚石膜的制备研究.....	49
6.1 氮气浓度对金刚石膜表面形貌的影响.....	50
6.2 氮气浓度对金刚石膜质量的影响.....	52
6.3 氮气浓度对金刚石膜生长速率的影响.....	53
6.4 氮气浓度对沉积纳米金刚石膜的影响.....	55
6.5 氮气参与下纳米-微米金刚石膜复合层的制备.....	58
6.6 本章小结.....	60
第七章 圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 装置的改进.....	63
7.1 实验中遇到的主要问题.....	63
7.2 MPCVD 装置的改进方案.....	63
7.2.1 天线结构的改进.....	64
7.2.2 水冷系统的改进.....	68
7.2.3 腔体内气体流向的改进.....	71
7.3 在改进装置中沉积大面积金刚石膜的前期研究.....	72
7.3.1 工艺参数对形核状态的影响.....	73
7.3.2 表面形貌不同的大面积金刚石膜的制备.....	74
7.4 本章小结.....	76
第八章 全文总结及展望.....	77

论文创新点.....	79
参考文献.....	81
致谢.....	89
博士在学期间发表的论文和获得的奖励.....	91

第一章 绪论

金刚石是碳的三种同素异形体中的一种，它独特的晶体学结构，使其成为天然物质中最硬的材料，同时也使其在热学、声学、光学、电学等方面展现出优异的物理化学性能^[1-3]。因此对于金刚石的研究与应用成为各个领域的科研工作者们深入探究的重要课题之一^[4-5]。

1.1 金刚石的结构、性质与应用

1.1.1 金刚石的结构

金刚石是原子晶体，属于等轴晶系^[6]，其晶体构造如图 1.1 所示。从图中可以看出，金刚石中碳原子的排列具有高度的对称性，每个碳原子均以 sp^3 键杂化轨道与周围四个碳原子形成共价键。四面体锥角的每个顶端排列有一个碳原子，每个顶角的碳原子分别与周围相邻的四个四面体所共有。金刚石中 C—C 键均以共价键连接，配位数为 4，键夹角为 $109^\circ 28'$ ，每个碳原子与相邻的四个碳原子间的距离相等，其间距为 0.155nm 。可见金刚石中的碳原子排列非常紧凑，这也使金刚石成为了自然界中原子密度最高的物质^[7]。

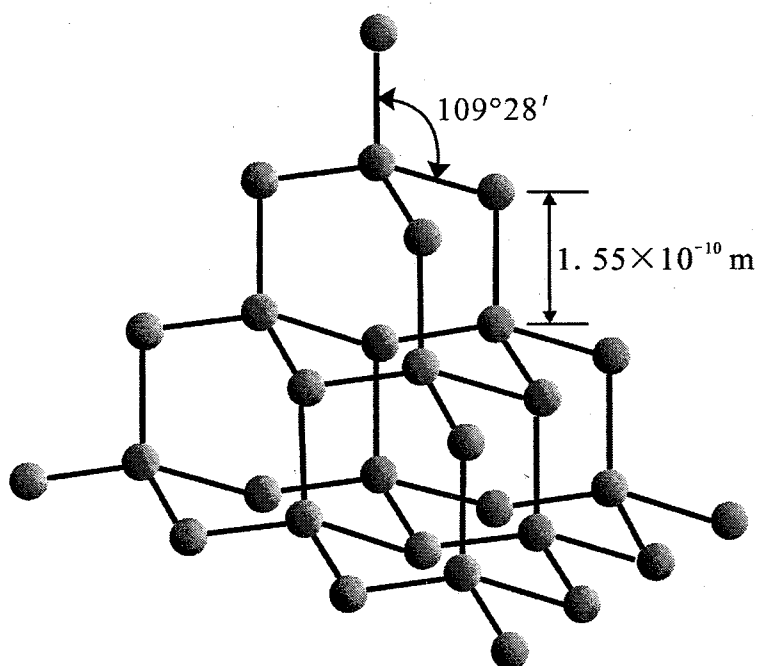


图 1.1 金刚石的三维网络结构

金刚石属于面心立方结构, 在一个面心立方的原胞中含有 4 个碳原子, 分别位于四个空间对角线的 $1/4$ 处^[6], 如图 1.2 所示。由于在正四面体中心的碳原子的共价键取向与顶角上的不同, 即如果一个碳原子的共价键指向的是左上方, 另一个碳原子的共价键必指向右下方, 因此处于上述两个位置的碳原子周围的情况是不同的。所以可以认为金刚石结构是一个复式格子, 即由两个面心立方的布拉菲原胞沿其空间对角线位移 $1/4$ 的距离套构而成。

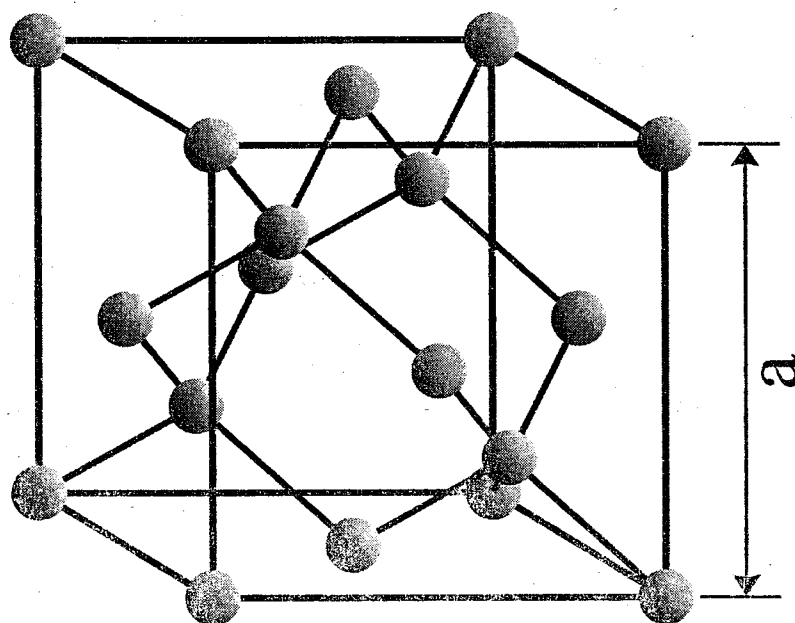


图 1.2 金刚石的晶胞结构

综上所述, 金刚石的晶体结构特点可总结如下^[8]:

- 1、金刚石结构属于面心立方, 其晶体学原胞可看做两个面心立方晶胞沿空间对角线位移 $1/4$ 套构而成;
- 2、金刚石晶体的一个的晶胞只独占 8 个原子;
- 3、原子的体密度为 $8/a^3$;
- 4、晶体构造中最小重复单元为正四面体, 键夹角为 $109^\circ 28'$, 键间距为 0.155nm ;
- 5、金刚石结构排列较为疏松, 原子填充的有效空间只约占晶胞总体积的 34%;
- 6、沿 $\langle 111 \rangle$ 方向表现出一系列 $\{111\}$ 晶面族 $A-\alpha-B-\beta-C-\gamma$ (A 、 B 、 C 属于一个面心立方, α 、 β 、 γ 属于另一个面心立方), 即金刚石结构在 $\langle 111 \rangle$ 方向具有层状结构的特点;
- 7、金刚石结构的晶面间距分别为: $\{100\}$ 为 $a/4$; $\{110\}$ 为 $\sqrt{2}a/4$; $\{111\}$ 为 $\sqrt{3}a/4$ 和 $\sqrt{3}a/12$ 。

1.1.2 金刚石的性能与应用

金刚石独特的晶体学结构使得其拥有了其他材料无法比拟的物理化学性能，这使得金刚石获得了良好的应用前景。随着人造金刚石技术的不断发展，特别是CVD金刚石技术的不断成熟，CVD金刚石与天然金刚石的各方面物理化学性能已相差无几。表1.1显示了天然金刚石与CVD金刚石在力学、电学、热学、光学等方面的性能比较^[6,8,9]。

表 1.1 天然金刚石与 CVD 金刚石的性能比较

性质		天然金刚石	CVD 金刚石
力学性能	硬度 (GPa)	100	70-100
	密度 (g/cm ³)	3.515	2.8-3.5
	熔点 (°C)	4000	接近 4000
	摩擦系数		0.05-0.15
	杨氏模量 (GPa)	1200	1050
	断裂韧性 (MPa·m ^{1/2})	约 3.4	1-8
	拉伸强度 (σ_b /GPa)	约 3	0.2-0.4
电学性能	禁带宽度 (eV)	5.54	5.45
	电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	10^{16}	$>10^{12}$
	相对介电常数	5.5	5.5
	热导率 (W/(cm·K))	20	10-20
热学性能	比热 C_p (J/mol)		6.195 (300K)
			1.0 (300K)
	热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)		2.7 (500K)
			4.4 (1000K)
光学性能	透明性		225nm→远红外
	光吸收		0.22
	折射率		0.241 (5900nm)

从表1.1可以看出，高质量CVD金刚石与天然金刚石在各项物理化学性能上是可相互比拟的，同时由于CVD金刚石可以进行工业化生产，因此CVD金刚石表现出的应用潜力更为诱人。图1.3具体显示了CVD金刚石应用的具体实例。

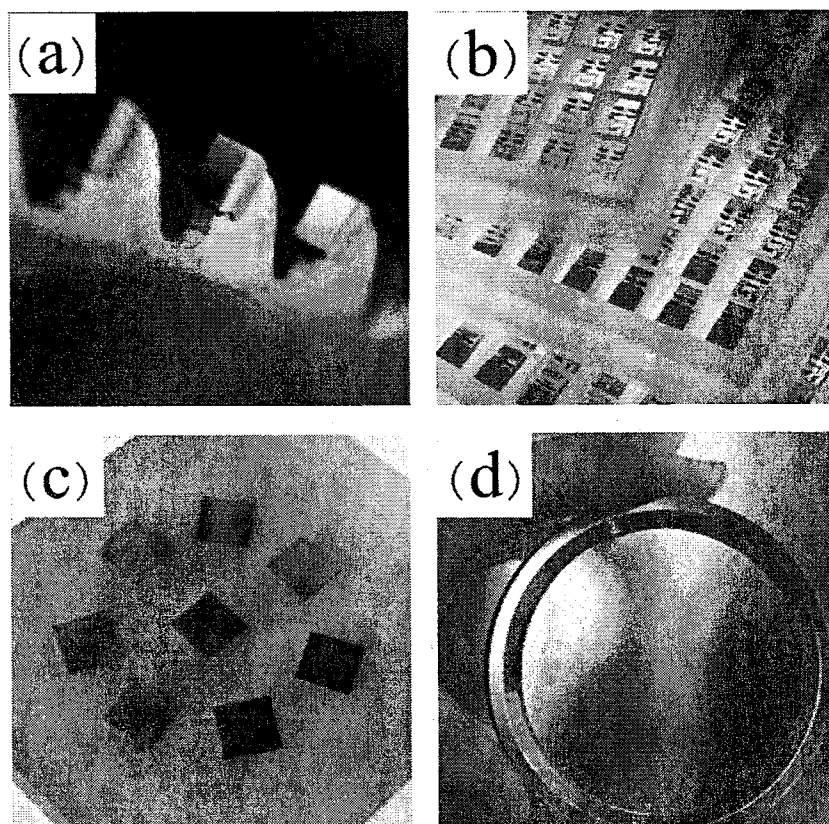


图 1.3 CVD 金刚石膜的具体应用

利用 CVD 金刚石优异的力学性能,特别是其极高的硬度和较低的摩擦系数,可将其良好的应用于机械加工领域,例如将工具级金刚石厚膜焊接至齿轮等工具上,能极大的提高其使用寿命,如图 1.3(a)所示。同时由于 CVD 金刚石具有与天然金刚石极为接近的禁带宽度 (5.45eV) 以及相同的相对介电常数 (5.5),并且掺杂后的 CVD 金刚石可表现出良好的半导体性能,因此在电学领域, CVD 金刚石基半导体器件可获得良好的应用,图 1.3(b)显示了 CVD 金刚石基半导体器件。相比于传统半导体器件, CVD 金刚石基半导体器件具有更优异的半导体性能,并可在更广的温度范围内正常工作,而这也得益于 CVD 金刚石膜优良的热学性能。随着 CVD 技术的日益成熟,高质量 CVD 金刚石也已表现出与天然金刚石几乎相同的导热率 ($20\text{W/cm}\cdot\text{K}$),且电绝缘性能也相当优良,其电阻率已高于 10^{12} ,这些性能使得 CVD 金刚石成为了大型集成电路和固体激光器中导热绝缘层的理想材料,图 1.3(c)所展现的是典型的 CVD 金刚石热沉片。特别值得一提的是,高质量 CVD 金刚石膜与天然金刚石的光学特性几乎一致,仅在光吸收位置和谱线的形状方面有些许的差异。加之金刚石高的导热性和优良的力学性能以及其他物质无法比拟的化学惰性,使其在光学领域获得了更为良好的应用前景。如今已将自支撑光学级 CVD 金刚石做成光学窗口,成功的应用于大功率红

外激光器，太空探测器以及千瓦级 CO₂ 激光器上。目前国外已有自支撑光学级 CVD 金刚石膜窗口销售，如图 1.3(d)所示。相关产品的售价是，直径 50mm，厚度 0.3mm 的 CVD 金刚石窗口售价在 6000-8000 美元/片；直径 100mm，厚度 1.8mm 的 CVD 金刚石窗口的售价则超过 80 万美元/件^[10]。其他小尺寸光学级 CVD 金刚石片的具体售价如表 1.2 所示^[11]。

表 1.2 小尺寸光学级 CVD 金刚石片的市场售价

尺寸 (mm)	抛光面数	晶面	参考单价 (英镑)
Φ=8.0	2	{100}&{111}	295
4.5×4.5×0.5	2	{100}	210
3.0×3.0×0.3	1	{100}	68
3.0×3.0×0.3	2	{100}	80
2.6×2.6×0.3	1	{100}	40
2.6×2.6×0.3	2	{100}	48
6.0×6.0×1.2	2	{100}&{111}	1560
7.0×7.0×1.2	2	{100}&{111}	2050
8.0×8.0×1.2	2	{100}&{111}	2345

同时考虑到高质量 CVD 金刚石具有较强的抗辐照损伤性、耐腐蚀性和耐磨损性能，使其成为可制备成能适应苛刻环境的 X 光窗口和红外窗口等，从而广泛的应用于在恶劣环境下服役的装甲车上。更为重要的是，高质量 CVD 金刚石膜具有优良的抗热震性能，这使得其能在高温环境下依旧保持优良的光学性能，从而使其成为高速拦截导弹头罩、战斗机机头探测窗口以及红外阵列热成像引导窗口的理想材料。高质量 CVD 金刚石膜同时具有极高的抗激光损伤阈值，将其沉积在各种红外窗口材料表面，可作为光电对抗的防护材料，可在很大程度上提高军事光学设备的抗激光干扰能力。因此在一定程度上，高质量 CVD 金刚石膜的制备技术对提高我国的军事实力起着至关重要的作用，而高质量 CVD 金刚石昂贵的售价以及国外对相关制备技术的封锁，在一定程度上降低了我国在工业领域特别是军工、航天等领域与国外的竞争力，这使得高质量 CVD 金刚石膜的研制工作更为紧迫而有意义。

1.2 微波等离子体化学气相沉积制备大面积金刚石膜

目前制备 CVD 金刚石膜的方法有热丝化学气相沉积 (Hot filament CVD, HFCVD) 法，直流热阴极等离子体化学气相沉积 (Direct current hot cathode plasma CVD, DC-HC-PCVD) 法，燃烧火焰 (Combustion flame) 法，微波等离子体化

学气相沉积 (Microwave plasma CVD, MPCVD) 法等。其中由于 MPCVD 法在沉积金刚石膜时不引入电极, 等离子体中电子密度高, 同时可以在较宽的气压范围内产生稳定的等离子体, 从而被认为是制备高质量 CVD 金刚石的首选方法。

1.2.1 CVD 金刚石的生长机理

CVD 金刚石的沉积一般包括以下五个特征^[12]: 1、气相需处于激发态; 2、气相中必须存在含碳物质; 3、必须有足够多的可以阻止气态石墨前驱体产生或者能够刻蚀石墨的基团; 4、基片表面需经过预处理, 使金刚石能够在其上形核生长且其表面不能存在有促使石墨生长的基团; 5、需有驱动力使得含碳基团可从气相中输运到基片表面。

对于 CVD 金刚石的沉积机理, 研究者们提出了众多模型, 图 1.4 为理想化的 CVD 金刚石沉积机理之一^[13]。由于氢原子具有较强的活性, 极易与石墨表面的碳原子发生反应而形成的甲烷、乙烯、甲基等碳氢化合物。在金刚石表面, 这些碳氢化合物脱氢后即形成了有利于金刚石逐渐长大的原子团簇。同时由于金刚石表面主要是饱和的 sp^3 键, 不易于氢原子继续反应, 且由于存在超平衡的氢原子, 形成不饱和的 sp^2 键的可能性也不大。因此上述的整个耦合过程可认为是单向进行的。

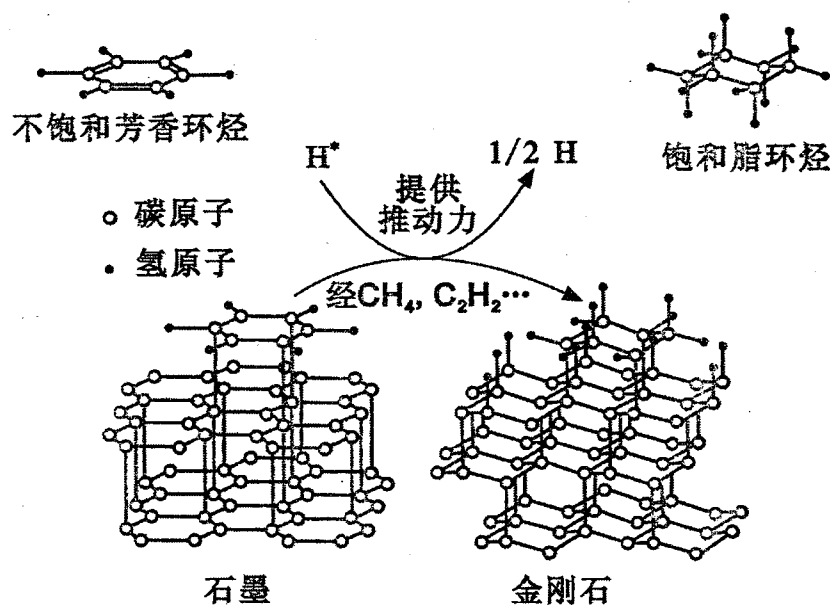
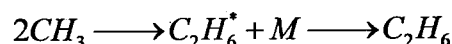
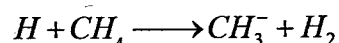
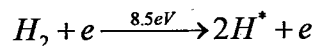
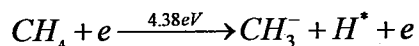


图 1.4 CVD 金刚石膜理想化的沉积机理模型

在用 MPCVD 法制备金刚石的过程当中,微波能是激发各种活性基团的主要能量来源,以 CH_4/H_2 体系为例,在所产生的等离子体中,化学反应可能有许多种,但主要的化学反应可归纳为以下四种^[14]:



从上述反应过程中不难看出, CH_3^- 基团具有 sp^3 杂化轨道,对金刚石相的形成起到了有利作用,同时处于激发态的氢原子也对石墨相具有较强的刻蚀效果,从而使金刚石可以逐渐的形成和生长。图 1.5 具体显示了 CVD 金刚石膜生长过程中的主要反应路径图^[15]。从图中可以进一步确认 CVD 金刚石膜的主要生长基团是 CH_3^- 基团,而处于激发态的原子氢在气相和表面化学反应过程中起到了至关重要的作用。但也必须承认的是,等离子体化学气相沉积金刚石的过程是相当复杂的,至今依旧没有一种模型可以完整的解释各种条件下 CVD 金刚石膜具体的沉积机理。

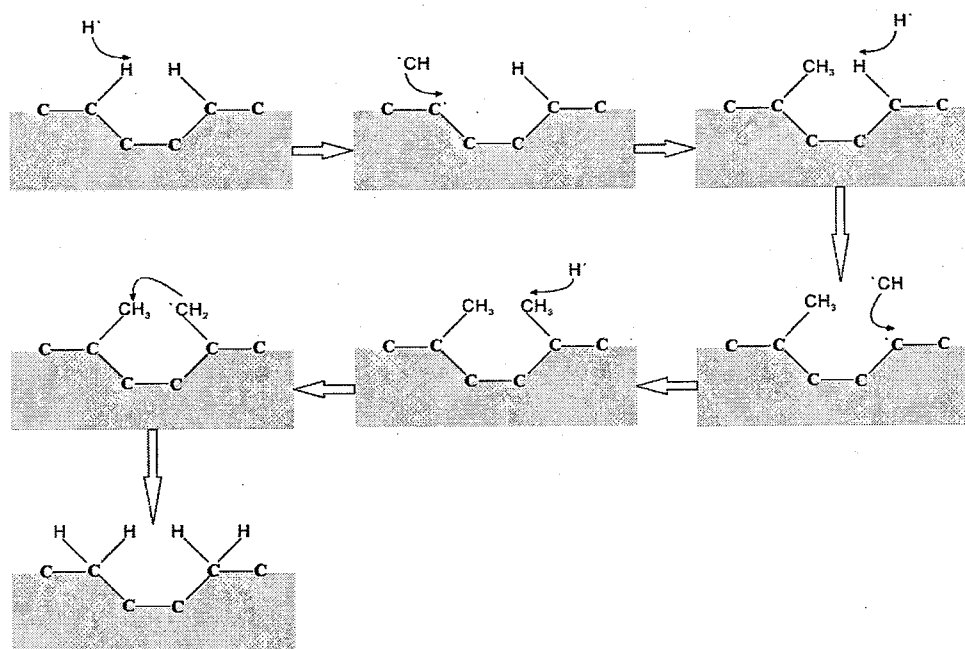


图 1.5 CVD 金刚石膜的反应路径图

1.2.2 大面积微波等离子体谐振腔的主要类型

随着 MPCVD 技术的不断发展以及对大面积高质量金刚石膜的迫切需求,微

波等离子体谐振腔的设计与改进成为科研工作者们面前的重要课题。为了满足高质量、大面积、高沉积速率等要求,就必须使得微波等离子体谐振腔可以承受住较大微波功率的馈入,同时能保证在高温下可长时间稳定运行,以及在满足上述要求的同时能获得稳定纯净的大尺寸等离子体球。因此设计与改进微波等离子体谐振腔既是制备高质量金刚石膜需要解决的首要难题,也是金刚石膜沉积过程中至关重要的因素之一。

目前,从微波等离子体谐振腔中的电场模式来划分,可将谐振腔分为单模谐振腔和多模谐振腔两类。而从腔体的外观形状来划分,可将谐振腔分为椭球形,圆柱形和矩形谐振腔三类。图 1.6 具体显示出了这几种主要的微波谐振腔的结构原理图。

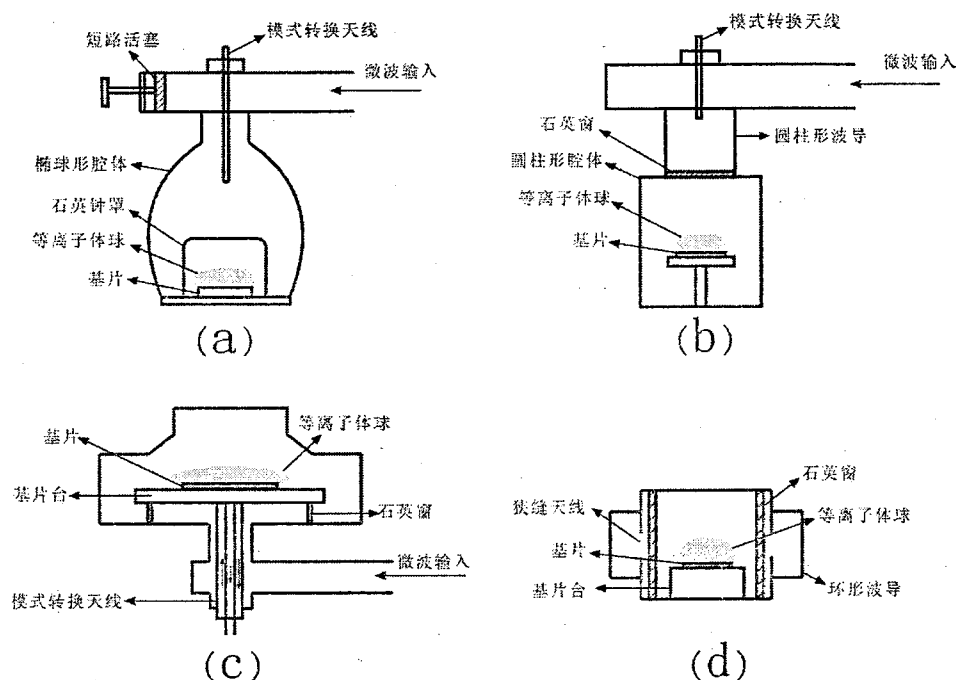


图 1.6 主要的微波等离子体谐振腔示意图

椭球形谐振腔主要是利用椭球的焦点原理进行设计的。如图 1.6(a)所示,经过匹配调节的微波通过模式转换天线,从椭球形谐振腔的一个焦点馈入,在另一个焦点产生稳定的强电场区,在此处放置石英钟罩,可在石英钟罩内下方焦点处激发大体积等离子体球。这种谐振腔的设计具有微波与等离子体耦合效率高,等离子体强度与位置非常稳定,等离子体与基片台接触良好等优点,因此研究者们对其进行了深入研究。例如 Fünér 等^[16,17]对椭球形谐振腔内部的电场分布进行了详细的研究,同时分别在 2.45GHz 与 915MHz 的谐振腔内制备得到了大面积高质量的金刚石膜,沉积速率为 1.0~15.0 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。但该装置存在尺寸较大,加工困难,

系统水冷效果相对较差等缺点，这在一定程度上限制其发展。

圆柱形单模谐振腔是最为常见的一种微波谐振腔结构之一，其腔体内的电场模式主要为 TM_{013} 。根据谐振腔的密封方式不同，又可将此类装置分为石英钟罩式和石英板式不锈钢微波等离子体谐振腔^[18, 19]。图 1.6(b)为石英板式不锈钢谐振腔的结构示意图。该谐振腔内径为 140mm 左右，等离子体放电区域集中在基片台上方，基片台可根据实验需要设计成水冷基片台，加热基片台等，同时也可根据实验的具体情况对基片台的具体位置进行上下调节。利用该谐振腔获得的研究成果较多，其中日本金刚石研究中心对该谐振腔中的电磁场进行了详细的计算与模拟，并获得了良好的实验结果^[20]，Yamada 等制备得到了直径 50mm 以上的光学级金刚石膜。国内对该谐振腔的模拟与实验研究，以武汉工程大学等离子体化学与新材料重点实验室的研究较为突出，目前已可在该装置上获得 50mm 的高质量金刚石膜，同时系统探讨了各项工艺参数对金刚石膜沉积的影响^[21, 22]。但该装置对金刚石膜的沉积面积有很大的局限性，同时微波可以耦合进入谐振腔内的功率也已接近极限值。另外该谐振腔内的等离子体球位置可能会因参数的变化而出现在石英板附近，因此高功率下该装置的运行存在一定的危险性。这些因素在一定程度上限制了该装置的工业化应用。

图 1.6(c)显示的是一种圆柱形多模谐振腔的结构示意图。微波以基模在矩形波导至腔体底部，通过一个 TEM 结构将微波耦合到谐振腔内，腔体中主要产生的 TM_{01} 与 TM_{02} 两种模式的微波在基片附近相互叠加，形成强电场区从而激发大尺寸等离子体球。与单模谐振腔相比，该结构的多模谐振腔所产生的等离子体球尺寸更大，微波馈入效率更高，同时避免了等离子体与石英窗直接接触的缺点，提高了装置的使用效率。该谐振腔的上述特点使得高速沉积大面积高质量金刚石膜成为可能。Tachibana 等人对该类型的装置进行简略的介绍并对相关的实验研究结果进行了报道^[23]，但对此类谐振腔的详细介绍相对较少。国内对于此类装置的理论实验研究尚处于起步阶段，但已可见武汉工程大学等离子体化学与新材料实验室对此类装置的相关报道^[24]。

图 1.6(d)显示的是一种环状狭缝圆柱形谐振腔的结构，以 TE_{10} 模式在矩形波导中传播的微波经 E-H 调配器耦合至环形波导中，通过环形波导上的狭缝天线将微波耦合至圆柱形谐振腔内，形成所需的微波模式，激发等离子体。该装置的特点集中表现在：第一、所激发的等离子体密度高；第二、能在真空至大气范围内激发等离子体，且在低气压下等离子体具有更好的稳定性和均匀性，第三、可根据实验要求合理的增大微波谐振腔的尺寸。目前德国的 IBF 公司已成功激发出直径 400mm 的环形狭缝圆柱形谐振腔，并对微波频率和狭缝天线间的关系做出了详细研究^[25]，Pfuch 等利用该谐振腔在 2.45GHz 的微波能下制备出品质优良的

SiO_x膜^[26]。国内从 1997 年开始就对该结构的谐振腔展开了研究,但均在实际应用中出现了一些缺陷,并不能完全满足大面积高质量金刚石膜的制备要求。

1.3 本研究的目的是和意义

目前,我国在大面积高质量金刚石膜的制备方面还远远达不到工业化应用的要求,主要原因可归结为以下两点:第一、能稳定运行的高功率大面积 MPCVD 装置的研制还远不能满足制备要求;第二、与制备金刚石膜的 MPCVD 装置相配合的工艺参数还不能达到实际应用的要求。

如何通过理论模拟与具体的实验结果相配合的方法,更好的利用和改进 MPCVD 设备,并在相应的装置上获得稳定的工艺参数,是研究者们长期以来不断探索的问题。国内的研究者们通过近 30 年的不断努力,已经在谐振腔的设计与改进以及相关工艺参数的探索与稳定方面获得了良好的结果,但与国外还存在较大的差距。

德国 Fünér 的研究小组对椭球形 MPCVD 装置进行了详细的研究,设计制造出分别在 2.45GHz (6.0kW) 和 915MHz (60kW) 微波源下工作的椭球形 MPCVD 装置,并成功沉积出直径从 50mm 至 120mm 的大面积金刚石膜^[16]。美国 Schuelke 的研究小组对单模石英钟罩式 MPCVD 装置的腔体结构进行了系统研究,根据实际的应用需要设计出在 2.45GHz (6.0kW) 和 915MHz (60kW) 微波源下工作的石英钟罩式 MPCVD 装置,并成功制备得到了直径从 75mm 至 200mm 的大面积金刚石膜^[27]。同时对于单模不锈钢式 MPCVD 装置的相关研究,国外也有对其装置结构和相关工艺参数的系统报道^[28, 29]。为了进一步的获得更大面积的等离子体球,日本 Tachibana 研究小组设计研制出多模圆柱形 MPCVD 谐振腔,其设计的 60kW, 915MHz 微波等离子体装置可获得直径达 300mm 的等离子体球,并成功获得直径达 150mm 的金刚石厚膜^[30, 31]。此外该研究小组在此装置上对 α 参数,取向以及形貌控制等方面也进行了系统研究^[32]。另外 Iplas GmbH 公司设计的狭缝耦合式 MPCVD 在 2.45GHz 的微波频率下就能产生直径达 250mm 的等离子体球,当微波频率为 915MHz 时,等离子体球的直径可达 400mm^[33]。我国在 MPCVD 装置与相关工艺参数的研究方面主要集中在对单模谐振腔的设计与改进以及相关生长参数的系统研究,这类工作以中科院等离子体物理研究所和武汉工程大学等离子体化学与新材料重点实验室较为突出。而对于多模谐振腔的研制与工艺参数的系统研究方面,我国还仅处于起步阶段,在大面积等离子体球的获得与高质量大面积金刚石膜的制备方面与国外有着明显的差距。

由此可见,为了获得高质量大面积金刚石膜,必须对大面积微波等离子体谐

振腔和相关的工艺参数进行系统深入的研究。但是出于经济利益特别是军事利益的考虑,国外对我国金刚石的制备技术一直采取严格的技术封锁,因此如果大面积微波等离子体谐振腔可以研制成功并且能够成功获得制备高质量金刚石膜的工艺参数,无疑将突破国外对我国在金刚石领域的技术封锁,缩短我国与国外的差距,进一步增强我国在军事、航空以及高技术领域的水平,具有极其重要的意义。

本研究利用韩国 Woosinent 公司制造生产的型号为 R2.0 的 MPCVD 沉积系统以及实验室设计制造的多模圆柱形谐振腔式 MPCVD 设备,系统研究了实验中各项工艺参数对大面积金刚石膜沉积的影响,并根据所得到的实验结果对实验装置进行了合理的改进,为微波等离子体化学气相沉积法制备大面积金刚石膜提供了实验依据。

1.4 本文主要研究的方向和内容

针对国内利用微波等离子体法进行大面积金刚石膜沉积所遇到的问题,本文利用韩国 Woosinent 公司制造生产的型号为 R2.0 的 MPCVD 沉积系统以及实验室设计制备的圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 设备,系统的研究了大面积 CVD 金刚石膜沉积过程中,各项工艺参数对金刚石膜表面形貌,生长速率,晶体结构和沉积质量等方面的影响,并获得了一些有益于增大金刚石膜沉积面积,提高金刚石膜沉积质量和生长速率等方面的实验结果,为 MPCVD 金刚石膜的沉积提供了实验依据。

1. 利用 Woosinent 公司制造的 R2.0-MPCVD 设备中,可对基片加热并能对基片温度精确控制等特点,详细研究了形核密度与氢等离子体处理对金刚石膜沉积的影响,并分别在较低与较高的形核密度下,沉积得到了趋于<110>取向生长和趋于<111>取向生长的高质量金刚石膜。

2. 在实验室设计研制的圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 设备中,探讨了大面积金刚石膜沉积过程中,微波功率和沉积气压对基片温度的影响,并具体研究了微波功率的变化对等离子体中活性基团的影响。在上述实验结果的基础上,通过对基片台的进一步改进,优化了基片表面温度分布的均匀性,并在此基础上开展大面积金刚石膜均匀沉积的相关研究,获得沉积大面积金刚石膜沉积过程中,各项参数之间对沉积速率的关系。

3. 开展了大面积金刚石膜可控性生长的研究。在高功率的情况下,具体研究了基片温度与甲烷浓度之间的耦合关系对大面积金刚石膜表面形貌、生长取向、质量等的影响,并在此基础上获得可供实际参考的规律性结论。

4. 系统研究了氮气的引入对大面积金刚石膜表面形貌、质量、生长速率等方面的影响，并在此基础上结合甲烷浓度与基片温度的调节，开展大面积纳米-微米金刚石膜复合层的制备研究。

5. 根据前期的研究结果，发现了具体沉积实验过程中所遇到的具体问题，并结合计算机模拟，对大面积金刚石膜沉积装置进行了合理的改进。同时对改进的装置进行了前期的调试，开展了大面积金刚石膜的沉积实验，以期进一步扩大金刚石膜均匀沉积的面积，提高大面积金刚石膜的沉积速率和沉积质量，为光学级金刚石厚膜的沉积打下基础。

第二章 实验装置与表征手段

由于微波等离子体化学气相沉积具有无极放电, 等离子体纯净, 微波放电区域能量集中等优点, 因此微波等离子体化学气相沉积法一直被认为是制备高质量金刚石膜的理想方法^[34]。本研究主要用到了两种类型的 MPCVD 设备, 本章将对这两种类型的 MPCVD 设备及相关的表征手段做具体介绍。

2.1 微波等离子体化学气相沉积装置

2.1.1 2kW-MPCVD 装置

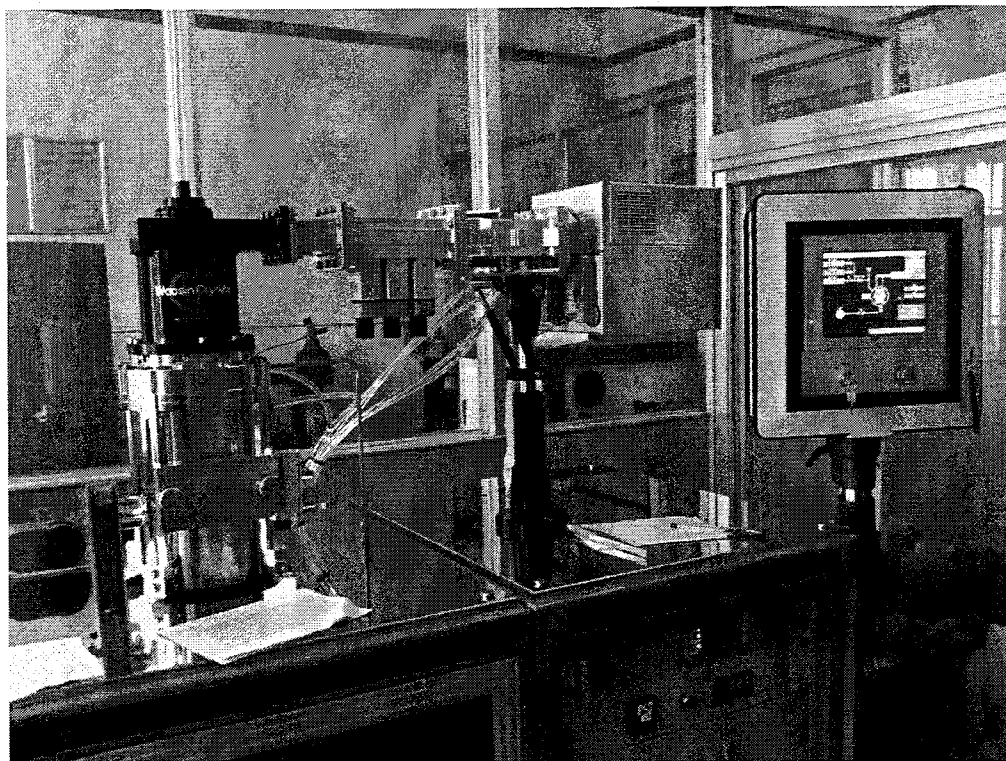


图 2.1 R2.0 型 MPCVD 沉积系统的实物照片图

本研究所用到的第一种类型的 MPCVD 设备如图 2.1 所示, 是由韩国 Woosinent 公司制造生产的型号为 R2.0 的 MPCVD 沉积系统。此装置的沉积腔体属于圆柱形单模不锈钢式谐振腔, 最大输出功率为 2.0kW, 沉积基片的直径可达 50mm, 整个系统采用电脑触摸屏控制, 具有较高的精确性, 所产生的等离子体球位置稳定, 能在调整基片台位置的同时保证等离子体球紧贴基片表面。另外装

置对漏水、反射过大、微波过载等突发事件设置了电脑保护程序。这一切均保证了系统长时间的稳定运行。由于微波输出功率较小，系统的腔体与模式转换天线均采用风冷结构，同时也没有对基片台设置水冷系统，但值得一提的是，此装置对基片台设置了基片加热系统，可在对基片温度进行精确控制的同时增加基片温度的均匀性。

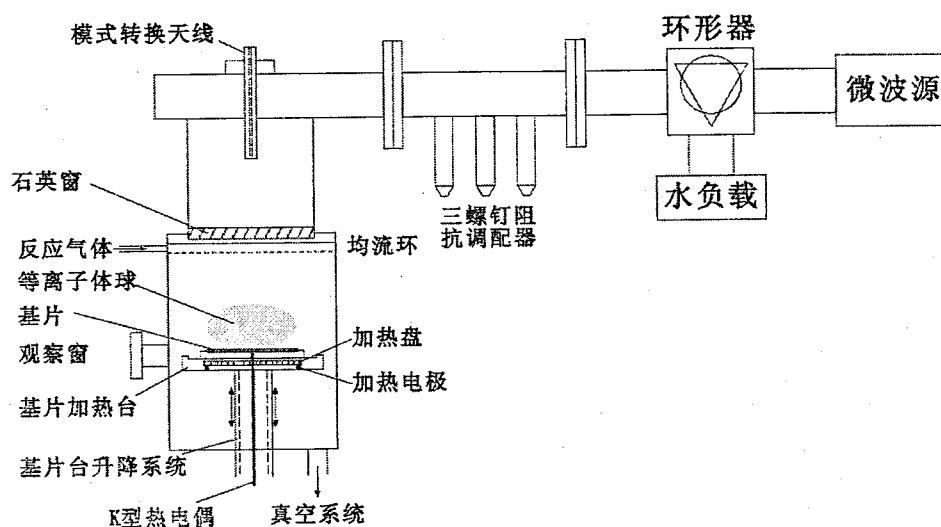


图 2.2 R2.0 型 MPCVD 装置的结构示意图

该设备的结构原理图如图 2.2 所示。在实验沉积过程中，将经过预处理过后的基片放入腔体后，首先将基片高度调整至便于观察的位置，然后打开机械泵对腔体进行初次抽真空，在腔体气压下降至 2.0×10^{-2} Torr 左右时，通入 50sccm 的氢气 2-3 分钟后关闭氢气，再对腔体进行第二次抽真空，直至极限压强（约 1.0×10^{-3} Torr），以提高沉积环境的纯净度。此后根据实验需要通入一定量的氢气，使腔体气压上升至 10.0Torr 左右后，打开微波电源并调节微波功率至 500W，在基片上方激发产生等离子体球，同时调节三螺钉阻抗调配器，使微波反射最小并稳定等离子体球，而后逐步升高微波功率，通入实验所需的甲烷、氧气等反应气体，并调节微调阀提高沉积气压，使其达到实验所设定的参数，同时调节三螺钉阻抗调配器，使微波反射最小。另外在实验过程中，还可根据实验需要打开基片加热系统，以提高基片温度的均匀性或对基片温度进行单独研究。

可以注意到，此装置的一大特点在于其配备了温控系统以实现对其基片温度的监控，其具体包括基片加热台与 K 型热电偶。其中基片加热台包括加热盘与加热电极，加热电极将高频电流输入至加热盘以实现高频感应加热，从而得到均匀的基片温度，如图 2.2 所示。加热盘为 SiC 与石墨的复合材料，可承受 1200℃ 的

高温且不挥发杂质气体,保证了基片加热过程中不受加热盘的污染。K型热电偶可实时在线检测基片温度的变化,当温度高于所设定的温度时,温控系统将切断高频电流的输入从而停止对基片的加热,实现基片温度的自动控制。

2.1.2 10kW-MPCVD 装置

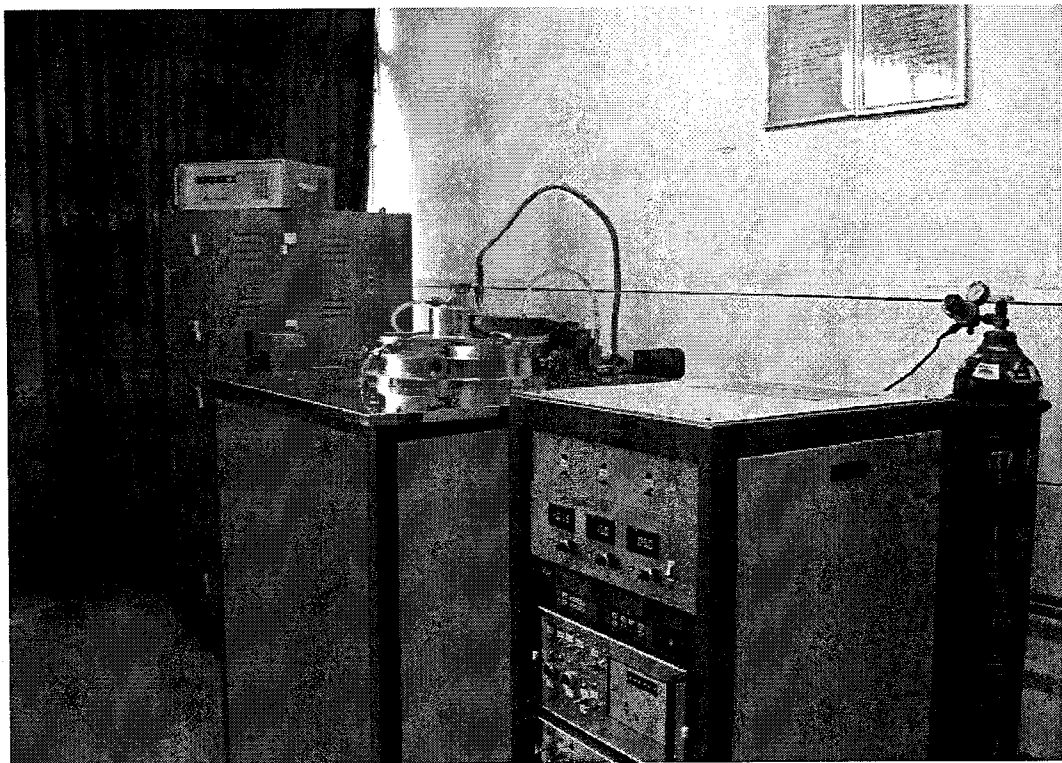


图 2.3 圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 实物照片图

本研究主要用到的第二种类型的 MPCVD 装置图如图 2.3 所示。此系统是实验室自行研制开发的圆柱形多模腔盖式 MPCVD 装置,装置的最大微波输出功率为 10kW,腔体内直径大约为 420mm,水冷基片台直径在 230mm 左右,在此系统内可产生直径达 120mm 左右的等离子体球。

实验过程中,将经过预处理后的基片放入基片台上后,对腔体进行抽真空,使腔体气压下降至 1.0Pa 以下,然后通入 100sccm 的氢气,2~3 分钟后关闭氢气,再对腔体抽真空至约 1.0×10^{-3} Pa。而后通入 200sccm 的氢气,并调整腔体气压至 0.1kPa,同时通入功率为 1000W 的微波,激发产生氢等离子体球后逐渐升高腔体气压至 1.0kPa,并通过三螺钉阻抗调配器和短路活塞的匹配调节使反射最小,形成稳定的大尺寸等离子体球,在上述条件下对基片表面清洗 15~20 分钟。然后逐步通入其他工作气体,如甲烷,氧气等,并调整腔体气压和微波功率使各项工艺参数达到预期设定值。系统的反应腔、天线、基片台等关键部分均配有水冷,

保证了装置可承受大功率的微波输入,同时整个 MPCVD 系统设置了电路保护系统,水路保护系统,保证了系统在出现突发情况时可以做出相应的反应,这在一定程度上保证了装置长时间的稳定运行。

该 MPCVD 装置的结构原理图如图 2.4(a)所示,图 2.4(b)具体显示了腔体内电磁场分布的模拟结果。如图 2.4(a)所示,环形石英窗置于水冷基片台下方,与等离子体放电区域不直接接触,有效的避免了等离子体对石英环过度加热与刻蚀的损伤,同时石英环也起到了透射微波与密封腔体的作用。喇叭口型天线与水冷基片台集成为一体,将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。该水冷反应腔为多模反应腔,主要利用 TM_{01} 和 TM_{02} 两种模式的微波相互叠加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,如图 2.4(a)所示,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等离子体对基片表面的加热与基片散热这两者间的平衡状态获得。

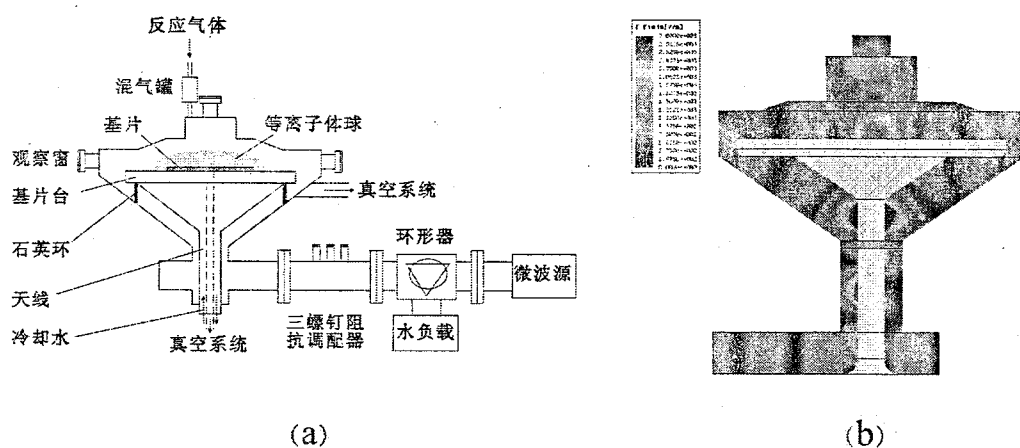


图 2.4 圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 结构原理图(a)及腔体内电磁场分布模拟图(b)

图 2.4(b)具体显示了该多模水冷反应腔中电磁场的模拟结果。从图中所示的模拟结果中可以看出,沿着半径方向分布着两个较强的微波电场区域,这证明了在该腔体中所形成的等离子体球是由 TM_{01} 与 TM_{02} 两种模式的微波相互叠加而激发产生的。腔体的尺寸设计符合微波电场的模式互补原理,即在 TM_{01} 模式的微波较弱的区域恰好是 TM_{02} 模式的微波较强的区域。相比于单模腔中所产生的等离子体球,该多模腔中所产生的等离子体球可保证更大的沉积面积,从而为大面积 CVD 金刚石膜的沉积提供了保障。从模拟结果分析,在合适的工艺参数条件下,该多模腔中所产生的等离子体球的直径可达 150mm。

2.2 表征手段

对金刚石膜的表征在金刚石膜的制备, 研究与应用等方面十分重要, 本研究主要利用光学显微镜, 扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM), 拉曼光谱 (Raman), X 射线衍射 (X-ray diffraction) 等

2.2.1 光学金相显微镜

光学金相显微镜是用于金刚石膜表征的常用手段之一, 具有操作简单同时能使研究者方便的获取样品第一信息等特点。本研究所使用的光学显微镜的放大倍数一般在 450~600 倍, 根据实验的具体情况, 可更换镜头获得所需的放大倍数。

在本研究中, 所沉积的金刚石膜均首先用光学显微镜进行表面观测, 对所沉积的样品进行初步判断, 再根据实际情况进行其他表征。

2.2.2 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜是表征 CVD 金刚石膜表面形貌、晶形、晶粒尺寸、膜厚等方面最有效的方法之一。利用扫描电子显微镜可在较高分辨率下对尺寸较大的样品进行直接连续观测, 获得立体感较强的图像, 便于确定膜的生长状态和组织形貌。

本研究主要利用的扫描电子显微镜的型号是 JSM-5510LV, 其放大倍数的范围是 18-300000 倍, 分辨率为 4.5nm, 128keV 同时具有较大的景深。

2.2.3 激光拉曼光谱

激光拉曼光谱的工作原理是利用单色激光照射样品表面, 激发样品分子使其跃迁至与基态不同的振动能级, 从而产生与入射频率不同的散射辐射频率, 所产生的频率变化与基态和终态的能级差相当, 由此所产生的“非弹性散射”光称为拉曼散射。进行拉曼光谱表征获得的谱线可以反映出样品晶格振动的特征频率, 对样品质量, 应力以及所包含的结构组成含量进行判定。

Raman 光对碳键非常敏感, 在对金刚石膜进行拉曼表征时, 样品中不同的碳结构会产生不同的拉曼位移, 从而可以判断金刚石样品中金刚石相与非金刚石相的相对含量, 确定金刚石膜质量的好坏^[35, 36]。金刚石的一阶 Raman 峰在 1332.5cm^{-1} 附近, 而石墨相产生的拉曼散射峰一般出现在 1580cm^{-1} 附近, 在 $1350.0\sim 1600.0\text{cm}^{-1}$ 出现的拉曼散射宽峰一般认为是由 sp^2 相的非晶碳产生的, 其具体位置与样品中非金刚石相的相对含量有关^[37]。同时由于 Raman 散射对非晶

碳的灵敏度是对金刚石相的 50 倍左右^[38]，因而激光拉曼光谱可以检测到金刚石样品中含量极少的非晶碳相，从谱线上直观的对比研究金刚石样品的质量，而通过计算光谱中金刚石特征峰的半高宽（Full width at half maximum, FWHM）则可以对金刚石膜的质量进行定量分析。另外由于金刚石膜中的非晶碳相、位错、杂质缺陷等会使金刚石膜产生应力^[39]，使拉曼特征峰产生偏移，因此通过分析这个偏移量可以研究金刚石膜中的应力状态。

本研究主要用到的是 DXR 激光 Raman 光谱仪，测量过程中一般选用的测量范围是 200~2000 cm^{-1} ，激光波长为 514.5nm。

2.2.4 X 射线衍射

X 射线衍射是表征物质内部结构的常用方法。将特定波长的 X 射线照射到样品表面，晶体或非晶体会对 X 射线产生衍射现象，在满足布拉格几何关系的位置会出现衍射加强，收集入射角和衍射 X 射线的角度与强度，同时根据布拉格方程（ $n\lambda=2d\sin\theta$ ， λ 为 X 射线的波长； d 为晶面间隔； θ 为衍射角； n 为整数），可定量分析样品的点阵常数、晶面取向、晶粒尺寸及应力大小等关于材料内部结构的相关信息。

本研究的 X 射线衍射表征主要用到的是由德国生产的 D8 ADVANCE 型 XRD 分析仪，X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ ，所选用的波长为 1.5418Å。

第三章 形核密度与氢处理对金刚石膜的制备研究

众所周知,在 CVD 金刚石膜的沉积过程当中,形核密度是影响金刚石膜生长的重要因素之一。对于一个连续的 CVD 金刚石膜生长来说,在基片表面必须附着生长三维状态的金刚石颗粒,并在合适的生长条件下长大增粗,最终形成连续的 CVD 金刚石膜并逐渐生长增厚^[40]。理论在假设晶粒为立方体时,沉积连续金刚石膜的最小形核密度 N 与膜厚 N_d 之间应满足 $N_d=d^2$ 的关系^[41]。为了获得高速沉积的金刚石膜,研究者们曾一度致力于追求获得较高的形核密度(10^8 - 10^9cm^{-2})。因此应运而生了许多提高形核密度的方法,例如金刚石粉研磨法,偏压增强法等。同时,考虑到晶粒间的竞相生长,形核密度的高低同样也可能会对金刚石膜的质量,表面形貌和晶粒大小等产生影响^[41]。在 Volmer-Weber 生长模型中^[40, 41],柱状高速生长的金刚石膜中往往会产生晶粒增大,缺陷密度降低,出现某些特定晶面等现象。而为了获得这种生长模式的金刚石膜,除了考虑生长状态时的参数外,形核密度往往也认为起到了至关重要的作用,因此有必要对金刚石膜的形核状态进行研究。

在金刚石膜的沉积的整个过程中,原子氢在稳固 sp^3 结构和刻蚀石墨相的过程中起到了至关重要的作用^[42]。原子氢的参与会明显增强金刚石膜生长过程中的选择性刻蚀以及质量和生长速率的提高,进而影响金刚石膜的最终形貌和各项性能。前期研究者们曾在氢等离子体刻蚀的作用下,获得了霍尔迁移率为 $85\text{cm}^2/\text{V}$ 的(110)金刚石膜^[43],也同样利用氢等离子体的刻蚀效应,成功的将微米级金刚石膜转换成纳米金刚石膜^[42]。Villalpando 等则在氢等离子体的环境中,极大的提高了微米级金刚石膜和纳米级金刚石膜的质量^[44]。

综上所述,为了获得高质量柱状生长的金刚石膜,就有必要对金刚石膜的形核状态和氢等离子体的作用进行详细研究。本章的实验研究主要在韩国 Woosinent 公司制造生产的型号为 R2.0 的 MPCVD 沉积系统中进行,实验中基片选择为单面抛光的直径为 50mm 的硅片,并将七个样品分别编号为 A~F。其中样品 A~C 以及样品 E 在形核前分别用 $0.5\mu\text{m}$ 的金刚石粉进行研磨预处理,样品 D 与样品 F 均没进行预处理,直接在镜面上进行形核与生长实验。实验中所用的具体工艺参数如表 3.1 所示。由于较低的沉积温度和较高的碳源浓度能有效的提高金刚石膜的形核率,因此样品 A 至样品 D 的形核率逐渐降低,样品 E 的形核率大于样品 F。

表 3.1 沉积金刚石膜的具体工艺参数

样 品	形核					生长					氢处理				
	基					基					基				
	沉积	微波	片	形核	沉积	微波	片	生长	腔体	微波	片	H ₂	处理	时间	时间
	气压	功率	温	H ₂ /CH ₄	时间	气压	功率	温	H ₂ /CH ₄	时间	气压	功率	温	(sccm)	(min)
	(Torr)	(W)	度	(min)	(Torr)	(W)	度	(°C)		(min)	(Torr)	(W)	度		
A			680	200/6.0	40										
B			720	200/4.0	25					240					
C	35.0	1200	850	200/2.5	10	45	1800	890	200/1.5						
D			830	200/2.0	10										
E			680	200/6.0	40					720	28	1000	450	100	60
F			830	200/2.0	10										

3.1 形核密度与氢处理对金刚石膜表面形貌的影响

图 3.1 为样品 A~F 的表面形貌图,从图中可以明显看出,所沉积得到的金刚石膜均表现出结晶度较好的致密的表面形貌。特别是经过较长时间沉积,并经过氢等离子体后处理后的样品 E 和样品 F (图 3.1e, f) 呈现出相对更大的晶粒和更低的二次形核。同时,比较样品 A~D 可以看出,样品 C 和样品 D 具有比样品 A 和 B 更大的晶粒尺寸,尽管样品 C、D 和样品 A、B 具有相似的膜厚,这种实验结果与一些前期的实验研究结果一致^[45]。其原因可认为是,样品 C 和样品 D 相对于样品 A 和样品 B 具有更低的形核率,在合适的生长环境下,样品 C 和样品 D 为晶粒的长大提供了更大的生长空间。另外,由于形核密度较低的样品中,其晶粒会首先趋向于长大,而且所获得的养分主要来源于被微波能充分离化后的碳氢基团,因此理论上来说,样品 C 和样品 D 应比样品 A 和样品 B 具有较小的生长速率,但由于在本实验条件下,输入功率不高 (<2.0kW),沉积时间较短,所得到的金刚石薄膜在膜厚方面并没有明显的差异。从图 3.1 所示的 SEM 照片图中可以发现,样品 C 和样品 D 的二次形核现象并不明显,这一方面说明本实验条件下,气源在等离子体中被充分离化并转换成 sp^3 结构的金刚石相,另一方面也说明,形核密度较低的情况下所获得的 sp^3 结构相较多,质量较高并适合 sp^3 结构相的继续生成。

从总体上来说,样品 A~D 的表面形貌并没有明显的差别,而经过较长时间沉积,并经过氢等离子体处理过后的样品 E 和样品 F 则具有明显较大的晶粒,且其中包含有可能由<111>取向生长得到的三角形晶粒和可能由<100>与<111>取向混合生长的锥形晶粒。在本实验条件下,由于沉积时间的延长,无论形核密度高还是低的金刚石膜,其晶粒都出现了明显的增大,这也是柱状生长模式的典

型特点。如果碳氢基团离化的足够充分，生长速率足够快，则所获得的金刚石膜结晶度也会明显提高，晶粒也将更致密，二次形核现象也将会显著降低。对比样品 E 和样品 F 的 SEM 照片看出，样品 E 和样品 F 的晶粒均排列致密，且二次形核现象也并不明显。仔细对比样品 E 和样品 F 的表面形貌特征不难发现，样品 E 的晶粒间依旧存在一些晶粒尺寸较为细小的晶粒，这些晶粒极可能是由生长过程中微小的二次形核晶粒生长得到的，这些晶粒应该具有较差的质量。而样品 F 的晶粒虽然较为杂乱，但排列的更为致密，且晶粒间细小晶粒相对较少。这从一定程度上表明，样品 F 具有较少的二次形核，质量相对较高。另一方面，样品 E 和样品 F 均在相同的工艺参数下进行了氢等离子体处理。在氢等离子体环境下，金刚石膜表面的 sp^2 结构相会被强烈的刻蚀掉，使晶粒与晶界显现的更为明显，并在金刚石膜表面形成 H 终端的形态，从某种程度上来说，这一些列的行为在提高金刚石膜质量的同时也会对金刚石膜内部的元素含量产生影响。

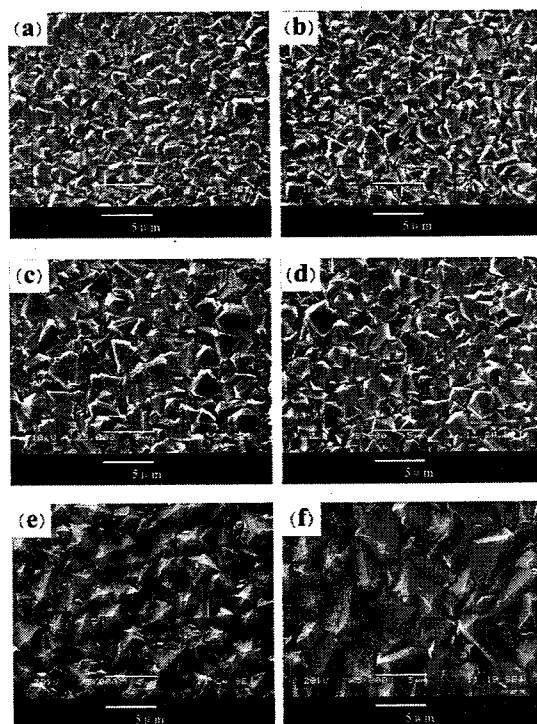


图 3.1 CVD 金刚石膜的 SEM 照片：图中 a~f 分别对应样品 A~F 的表面形貌

3.2 形核密度与氢处理对金刚石膜取向的影响

进一步考察样品 E 和样品 F 的生长取向，对样品 E 和样品 F 进行了 XRD 分析，其结果如图 3.2 所示。从图中可以看出样品 E 和样品 F 的 XRD 图中均有明显的(111)，(220)和(311)金刚石特征峰，且样品 E 和样品 F 中，(220)与(111)特征

峰的强度比分别为 0.18 和 0.87。将其数值与杂乱取向金刚石膜的 XRD 谱线中, (220)与(111)特征峰的强度比 0.25 进行比较, 其结果表明样品 E 为偏向于<111>取向的金刚石膜, 而样品 F 为有优先于<110>取向生长的金刚石膜^[46]。这一结果说明, 在本实验条件下, 可以在较低的形核密度下获得优先于<110>取向生长的金刚石膜, 而偏向于<111>取向生长的金刚石膜依旧可以在较高的形核密度下获得。Tang 等的研究结果指出, 对于膜厚大于 100 μm 的金刚石膜, 具有较高形核密度的金刚石膜具有<110>取向, 而这种<110>取向的程度会因为膜厚的增加而更为强烈^[47]。同时 Tang 等的研究结果还指出, 对于形核密度较低的金刚石膜, 根据实验的具体环境, 能产生杂乱取向, <110>取向和<111>取向的金刚石膜^[47]。对比本实验的研究结果可以发现, 在形核密度较高的情况下, 依旧获得了偏向于<111>取向的金刚石膜。在此除了膜厚太薄可能是引起在较高的形核密度下获得<111>取向金刚石膜的原因外, 更大的因素可能在于, CVD 金刚石膜最终所获得的结构取向, 更多的是由沉积环境所决定的。

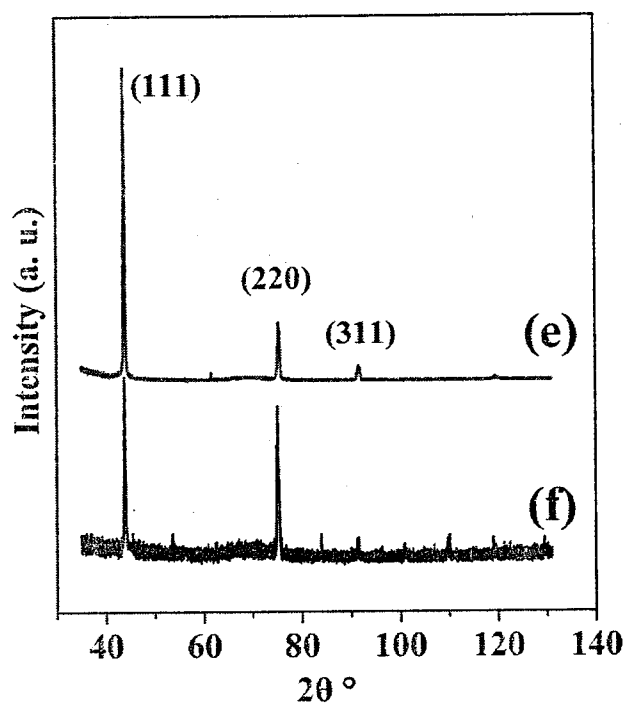


图 3.2 CVD 金刚石膜的 XRD 图谱: (e) 样品 E, (f) 样品 F

3.3 形核密度与氢处理对金刚石膜质量的影响

对经过氢等离子体处理前后的样品进行 Raman 表征, 其结果如图 3.3 所示。从图中所得到到的实验结果可以看出, 经过氢处理过后的金刚石膜, 金刚石相特

征峰的强度明显增强,且非金刚石相特征峰的强度均有降低的趋势,这在一定程度上说明,氢等离子体处理可以增强刻蚀金刚石膜表面或亚表面中的 sp^2 结构相,使金刚石相的特征峰凸显的更为明显,提高金刚石膜的质量。进一步考察 $2700\text{cm}^{-1}\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 区间处,代表 CH_x ($x=1, 2$) 的展宽峰^[48],不难发现,经过氢处理过后的金刚石膜,代表 CH_x 的特征峰强度有明显减弱的趋势,其中样品 d 和样品 f 的 CH_x 特征峰的强度变化尤为明显。进一步比较样品 a 和样品 d 的 CH_x 展宽峰可以发现,具有较低形核密度的金刚石膜,其 CH_x 展宽峰的强度越强,而经过长时间生长和氢处理过后的金刚石膜,其 CH_x 展宽峰的强度都会明显减弱(样品 E, 样品 F)。一般来说, CVD 金刚石膜的表面一般不会是完美表面,在金刚石膜的表面或亚表面上会存在许多碳的悬挂键,而氢所能提供的电子只有一个,因此当两个碳悬挂键碰上带一个电子的氢原子时,将会在带隙上出现一个受主能级^[43]。随着沉积气压或者基片温度的升高,氢等离子体的能量密度也会随之增加,从而改变氢原子与碳悬挂键的结合状态,从而引起金刚石膜表面 CH_x 含量的增加。在本实验条件下,虽然氢等离子体处理过程中的基片温度与沉积气压远比金刚石膜沉积过程中的低,但单独的氢等离子体刻蚀处理已经对金刚石膜中的非金刚石相产生了明显的刻蚀效果,这从 Raman 光谱中非金刚石相特征峰明显减弱可以看出。而较低的形核密度比较高的形核密度更难形成连续的金刚石膜,从而更容易产生不完美的金刚石膜表面,但沉积时间延长会进一步增粗晶粒,从而完善金刚石膜表面和亚表面的结构和物质含量。另外在较低的沉积气压和基片温度下进行氢处理,可能并不会明显增加金刚石膜表面和亚表面 CH_x 的含量,却可以增强对金刚石膜中非金刚石相的刻蚀作用。因为在 CVD 金刚石膜的沉积阶段,氢原子的能量是相对较低的,进而使氢原子刻蚀效果也相对较弱。因此未经过氢等离子体后处理的金刚石膜中含有较多的有机相,且表面相对疏松和粗糙。在氢等离子体后处理过程中,氢原子的刻蚀效果得到了明显的增强,且氢原子对金刚石膜表面的轰击效果也明显增加^[42]。这种行为将导致氢原子对金刚石膜中疏松结构的强烈刻蚀,因此也会使金刚石膜表面更为光滑和致密,在一定程度上提高金刚石膜的质量。

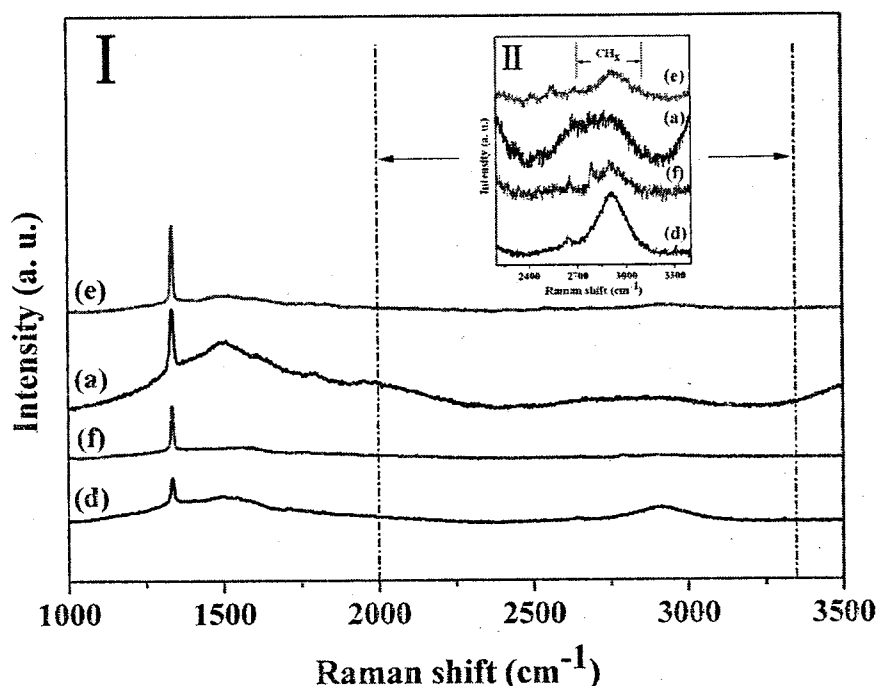


图 3.3 CVD 金刚石膜的 Raman 光谱图: (e)样品 E, (a)样品 A, (f)样品 F, (d)样品 F

3.4 低形核密度对金刚石膜生长的影响

对样品 d 和样品 f 的断面进行 SEM 表征, 以观察低形核密度下金刚石膜生长的过程。从图 3.4 中的表征结果可以看出, 在低形核密度下, 金刚石膜生长首先经过的是晶粒长大的过程。当晶粒不断长大形成连续膜后, 金刚石膜再向上生长, 如图 3.4(a)所示。此阶段金刚石膜的生长速率较低, 膜厚较薄。随着沉积时间的延长, 金刚石膜将会快速生长, 其生长模式为柱状生长模式, 如图 3.4(b)所示。此阶段金刚石膜的生长速率会有所升高, 且其断面能观察到晶粒增粗后, 柱状生长的状态, 在此状态下, 晶粒二次形核现象较少, 金刚石膜具有较高的质量。另外可以观察到, 经过氢等离子体刻蚀过后的金刚石膜样品表面较为光滑, 这在一定程度上可以增加微米级金刚石膜表面的光洁度。因此可以看出, 为了制备较高质量的金刚石膜, 特别是金刚石厚膜, 依旧可以考虑在较低的形核密度下进行。从本实验结果可以看出, 在较低的形核密度下, 只要由工艺参数所决定的金刚石膜的生长环境合适, 当金刚石膜的晶核长大形成连续膜后, 金刚石膜将会按照柱状生长模式快速生长, 其表面的光洁度可以通过氢处理或者其他研磨手段进行提高, 这也与沉积金刚石厚膜的研究结果一致^[47]。

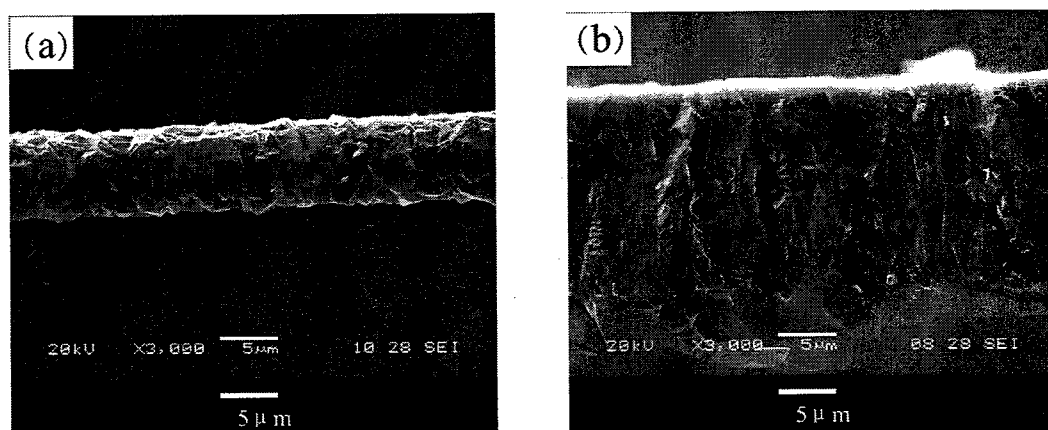


图 3.4 CVD 金刚石膜的断面图：(a)样品 D，(b)样品 F

3.5 本章小结

本章主要研究了形核密度以及氢处理对沉积 CVD 金刚石膜的影响，其中重点对 CVD 金刚石膜的表面形貌、生长取向、质量等方面进行了较为详细的研究，得到了一些有益于金刚石膜沉积的实验性结果：

1. 对于沉积时间较短的金刚石薄膜，形核密度较高的金刚石膜具有相对较小的晶粒和较明显的二次形核现象，而形核密度较低的金刚石膜，由于晶粒间可供晶粒长大的空间较多，因此具有相对较大的晶粒。但总体来说，形核密度的高低对沉积时间较短的金刚石薄膜的表面形貌影响并不太明显，这在一定程度上说明，金刚石薄膜的最终的表面形貌可能更大的与生长时的工艺参数有关。

2. 经过长时间的沉积与氢等离子体的处理，无论形核密度高还是低的金刚石膜均表现出更为致密的表面形貌且晶粒均有明显的增大，这与沉积时间的延长有关，但可以观察到不同形核密度的金刚石膜的生长取向有所差异。对其进行晶体结构分析后可以发现，形核密度较高的金刚石薄膜具有 $\langle 111 \rangle$ 取向，而形核密度较低的金刚石膜具有偏向于 $\langle 110 \rangle$ 取向生长的趋势。

3. 氢等离子体处理可以在一定程度上改善金刚石膜的质量，其原因在于氢等离子体处理过程中，具有较高能量的氢等离子体能对金刚石膜表面或亚表面中的 sp^2 结构相产生更强烈的刻蚀作用。同时在沉积气压和基片温度较低的情况下进行氢等离子体的处理，能在使金刚石膜表面含量变化不大的情况下，提高金刚石膜的质量。

4. 形核密度较低的金刚石薄膜表面光洁度相对较差，且与形核密度较高的金刚石薄膜相比，形核密度较低的金刚石薄膜表面会含有更多的碳悬挂键，其断面能观察到明显增大且毗邻相连的晶粒。在经过较长时间沉积以及在较低的沉积气压和基片温度下进行氢等离子体处理后，形核密度较低的金刚石薄膜的断面能

观察到晶粒明显增粗并成柱状生长的状态，且其表面的碳悬挂键有明显的降低，同时形核密度较低的金剛石薄膜表面的光洁度也有所提高。

第四章 大面积金刚石膜均匀沉积的研究

众所周知,许多研究者在沉积金刚石膜的装置设计以及工艺参数上开展了大量的研究。其目的是为了获得面积更大,沉积速率更高的高质量均匀金刚石膜,以更好的将其制备成性能优良的光学窗口,半导体性能更优异的电子器件等,并很好的为军事领域,高性能电子计算机以及其他高精尖的技术领域服务。在不同的 MPCVD 设备中,均有较好的研究结果报道,例如 Zuo 等在 2.45GHz 石英钟罩式 MPCVD 中沉积得到了均匀性较高自支撑金刚石膜^[49]; King 等将 2.45GHz 石英钟罩式 MPCVD 升级为 915MHz 石英钟罩式 MPCVD 以获得更大的沉积面积,并在该装置上成功沉积得到了直径 200mm,均匀性良好的金刚石薄膜^[27]; Tachibana 等在 60kW 多模 MPCVD 装置中成功沉积得到了直径超过 150mm 的均匀金刚石膜,且对沉积过程中的 α 参数做了进一步的详细研究^[32]。而在这些众多的研究中,国内对大面积金刚石膜的均匀沉积的报道相对较少。其原因在于国内沉积金刚石膜的设备运用较多的是单模 MPCVD 装置,运行频率一般为 2.45GHz,这类装置由于腔体尺寸的限制,使进一步增大功率馈入和沉积面积变得极为困难。因此运用新型的 MPCVD 装置对大面积金刚石膜的均匀沉积进行研究极具意义。

4.1 微波功率与沉积气压对基片温度的影响

在大面积 CVD 金刚石膜的沉积过程中,基片温度是众多制备高质量均匀金刚石膜的重要因素之一^[51, 52]。在具体实验过程中不难发现,基片温度的高低和均匀性与其他许多因素相关,例如等离子体球的场分布,微波功率与沉积气压的高低,基片台的设计等。因此为了获得较为均匀的基片温度以沉积得到均匀的大面积金刚石膜,必须对多模腔中不同工艺参数下的基片温度进行研究。

图 4.1 具体显示了在氢气流量为 300sccm,甲烷流量为 3.5sccm 的条件下,基片温度与微波功率以及沉积气压的关系。在图中所示的每一个微波功率与沉积气压下所产生的等离子体球均能完全覆盖住直径为 100mm 的基片,因此图 4.1 也能具体反应基片温度的分布情况。

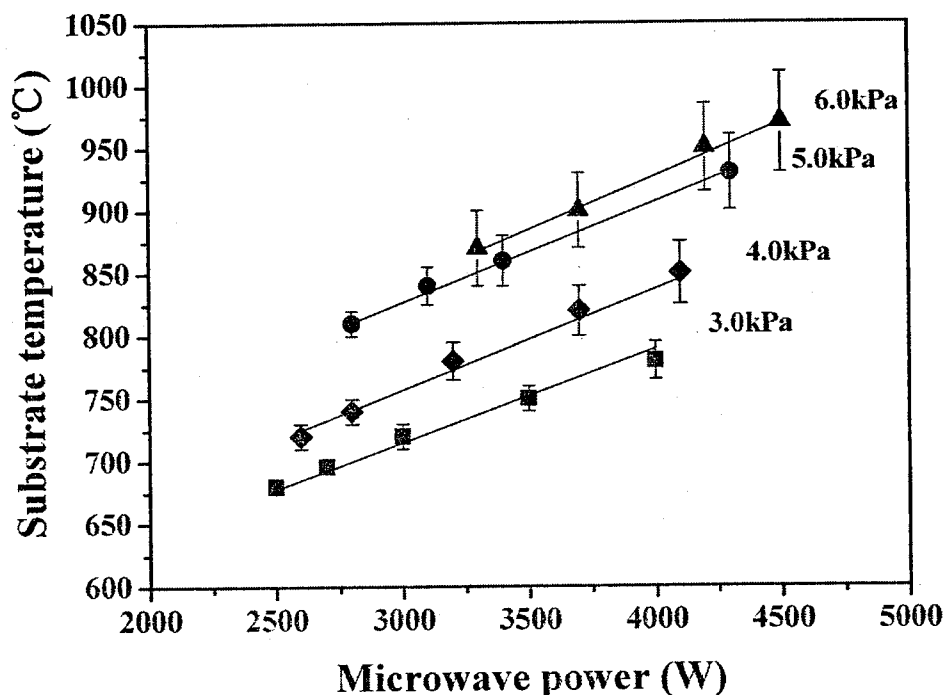


图 4.1 不同微波功率与沉积气压下, 基片温度的变化。图中棒状代表直径为 100mm 的硅片上的最高温度与最低温度

如图 4.1 所示, 在给定的沉积气压下, 基片温度随着微波功率的上升而增加, 同时对于给定的微波功率, 基片温度也会随着沉积气压的增加而增加。因此可以观察到, 为了使基片温度为 850°C , 至少可以选择以下两种工艺参数, 即微波功率为 3.5kW, 沉积气压为 5.0kPa 和微波功率为 3.3kW, 沉积气压为 6.0kPa。同时可以从图 4.1 观察到的是, 直径为 100mm 的基片上的温度分布是随微波功率和沉积气压而有改变的。图 4.1 中每一个数据点具体显示了对应的微波功率与沉积气压下, 直径为 100mm 的基片上最高温度 (T_{center}) 与最低温度 (T_{edge})。不难看出, 随着沉积气压与微波功率的增加, 基片温度的均匀性也随之降低。另外在具体实验过程中也不难发现, 等离子体球的大小也与微波功率与沉积气压有密切关系。其一般规律是: 当微波功率一定时, 沉积气压越高, 等离子体球越小; 当沉积气压一定时, 微波功率越大, 等离子体球越大。

根据图 4.1 所示的实验结果与具体实验中所观测的实验现象, 可以认为当微波功率一定时, 沉积气压越低, 基片温度均匀性越高的原因是因为大尺寸的等离子体球更为均匀的覆盖了基片表面。但是当微波功率一定时, 较高的沉积气压能获得较高的基片温度从而有效的提高沉积速率。因此在一定程度上, 高速沉积大面积金刚石膜在工艺参数的选择上, 提出了一个相对矛盾的命题。一种有效的解决这种矛盾的方法可能是在特定的沉积气压下, 尽可能的提高微波功率从而达到

同时增加等离子体球的尺寸和提高基片温度的目的。

4.2 微波功率对等离子体球中活性基团的影响

众所周知,当沉积气压一定时,等离子体球中离化产生的粒子基团会随着输入功率的增加而增加,从而可以获得较高的沉积速率和沉积质量。图 4.2 显示了在甲烷浓度为 2% 左右,沉积气压保持在 3.2~3.5kPa 时,用发射光谱仪检测到的等离子体球所发出的光谱,据此可分析不同功率下,等离子体球中主要包含的活化粒子基团。

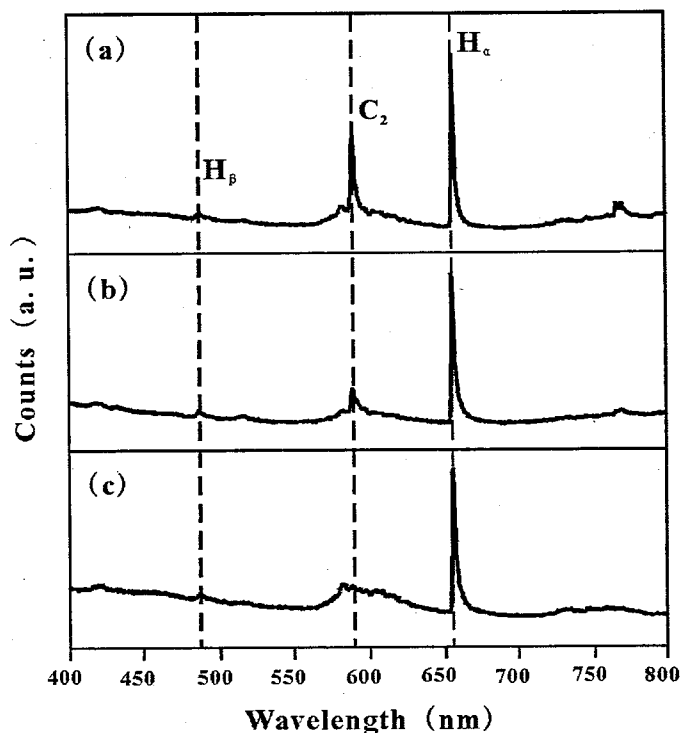


图 4.2 不同微波功率下,从甲烷/氢气混合气体的等离子体中所收集到的发射光谱:
(a)4.6kW, (b)3.8kW, (c)2.7kW

从图 4.2 中可以看出,在不同的微波功率下,发射光谱均呈现出三个明显的特征峰,其中以图 3(a)所示的光谱尤为明显。同时可以发现,虽然不同功率下 H_{α} 特征峰一直是光谱中的最强峰,但光谱中 C_2 特征峰的强度会随着微波功率的增加而增加。 C_2 已被一些研究者认为是金刚石沉积过程中较为重要的一个生长基团^[52],因此 C_2 特征峰的强度随着微波功率增加而增强的现象,意味着在高功率情况下等离子体球中产生了更多的含碳基团,同时可能也意味着在高功率情况下存在一个高质量金刚石膜的高速生长区。同时从实验过程中也可以观察到,当微波功率保持在 4.6kW,沉积气压为 3.3kPa 左右时,所产生的等离子体球的直

径大约为 120mm。由此可见多模沉积腔的优势可在高功率情况下得到更好的利用,从而获得微波电场均匀分布的大尺寸等离子体球。

4.3 基片台的改进基片温度均匀性的影响

上述研究基本确定了在原始基片台上沉积温度的分布情况,以及高微波功率对沉积大面积高质量金刚石膜的优势。但是从实验过程中不难发现,为了获得均匀性较高的大面积金刚石膜,仅在特定的沉积气压下,尽可能的提高微波功率也并不能忽略基片上的温差对金刚石膜沉积的影响。因此考虑对原有基片台进行改进,以满足大面积金刚石膜均匀沉积的要求。

考虑到铜、钨和钼三种金属材料的热导率不同($\text{Cu} > \text{W} > \text{Mo}$),根据实验的具体情况,按照图 4.3 所示的示意图设计了一种可拆卸的基片台。在这个改进后的基片台上进行沉积时所获得的基片温度将会更高并且能保持更长的时间,因为该装置中的基片温度主要由等离子体加热和基片台水冷散热间的平衡状态获得,而在这种改进的基片台上进行沉积时,基片与水冷基片台并没有直接接触。同时基片上的温度分布也会因基片上温度梯度的改变而发生变化。基片中央区域的冷却速率要高于基片边缘区域的冷却速率,这也在一定程度上降低了基片中央区域与边缘区域的温差。另外,基片台上方的钼薄片也消除了因不同散热材料而导致的基片上不同温度区域间的间隔带。

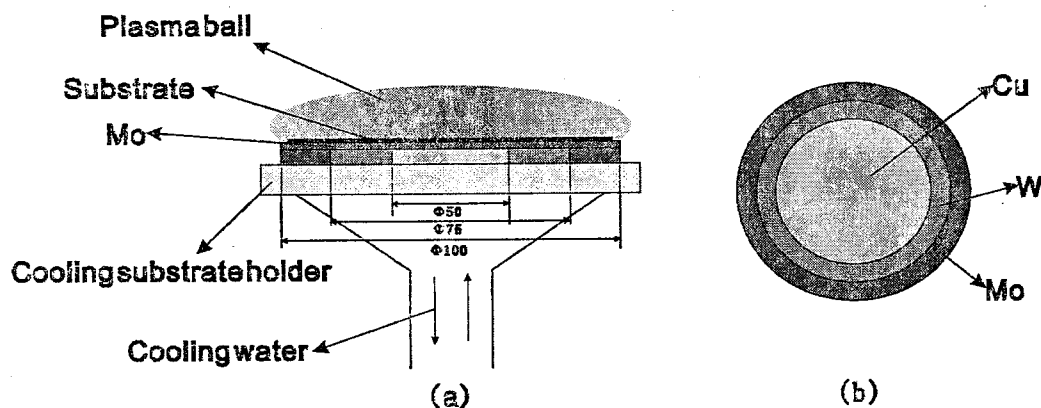


图 4.3 改进后的基片台结构示意图: (a)侧视图, (b)俯视图

将不同直径的基片放置于原有基片台上和经过改进的基片台上,并在甲烷浓度为 4%左右的沉积环境下,具体考察不同基片温度下,两种基片台上的基片温度分布的变化情况。具体结果如表 4.1 所示,表中 X_i 代表样品 X 是放置于改进的基片台上进行研究的结果。

表 4.1 在不同基片台上进行沉积时的基片温度的变化情况

样品	样品直径 (mm)	T_{center} (°C)	微波功率 (kW)	沉积气压 (kPa)	基片温差 (°C)
A	50	850	4.2	4.0	50
B _i		865			25
C		860			78
D _i	75	872	4.3	4.2	46
E		875			121
F _i	100	890	4.4	4.5	69

如表 4.1 所示,放置于改进后的基片台上的基片温度的温差明显小于直接放置于原先基片台上的基片温度的温差。同时样品 B_i、D_i 和 F_i 的中央区域的温度较样品 A、C 和 D 分别有略微的升高,其中一个可能的原因可认为是在经过改进的基片台上不同材料的热导率不同造成的。另外一个原因是,在经过改进的基片台上的基片没有与水冷基片台直接接触且完全处于等离子体球的包覆之中,等离子体对基片的加热现象将更为明显。这两个因素使得在其他工艺参数不变的情况下,放置于改进的基片台上的基片可以获得较为均匀的温度分布和较高的基片温度。综上所述,利用改进的基片台,在保持其他工艺参数不变的情况下,可以获得较高的基片温度,同时有利于在基片上获得较为均匀的温度分布。

4.4 大面积均匀金刚石膜的制备

根据上述的研究与讨论,利用改进的基片台,在直径为 80mm 的硅片上进行了金刚石膜的沉积研究,沉积时间为 5 小时。沉积过程中的具体工艺参数如表 4.2 所示,表中所示的工艺参数是在沉积金刚石膜实验过程中经过优化后的参数,整个沉积过程分为形核和生长两个阶段。

表 4.2 利用改进的基片台进行金刚石膜沉积时的工艺参数

步骤	T_{center} (°C)	基片温差 (°C)	微波功率 (kW)	沉积气压 (kPa)	CH ₄ 流量 (sccm)	H ₂ 流量 (sccm)
形核	750	35	3.8	3.2	10.0	300
生长	886	42	4.6	3.8	6.5	300

实验结束后对 $\Phi=80$ mm 的硅衬底金刚石膜进行了表面形貌的研究,具体分为三个表征区域,即中央区域,距离基片中心 20mm 的区域,距离基片中心 35mm 的区域。三个区域分别对应的 SEM 图如图 4.4 所示。

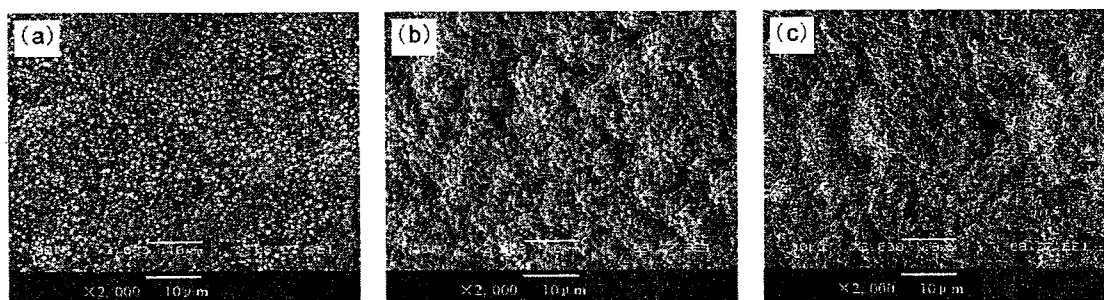


图 4.4 不同区域内 CVD 金刚石膜的表面形貌

如图 4.4 所示，三个区域所显示的金刚石薄膜的表面形貌差异较小，同时可以明显的观察到中央区域的金刚石薄膜的表面形貌呈现出许多(100)晶面（图 4.4(a)）。随着离中央区域的距离越远，金刚石薄膜的表面的晶形就越显得杂乱（图 4.4(b, c)）。特别是在基片边缘附近已经很难观察到呈现出(100)晶面的金刚石薄膜。根据上述研究讨论的结果，基片中央的温度最高，基片温度会随着距基片中心区域的距离增加而降低。同时在一一定的温度范围内，更高的基片温度往往意味着较快的生长速率^[53]，因此一些特定的晶面如(100)晶面就很容易的得到显现。

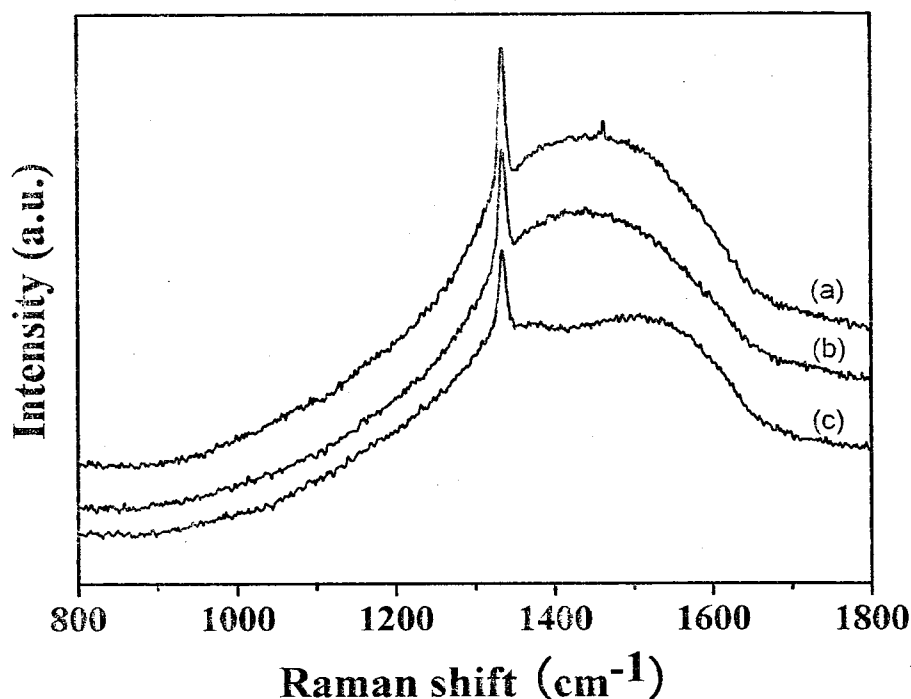


图 4.5 CVD 金刚石膜不同区域的拉曼光谱图

这三个区域所对应的拉曼光谱图如图 4.5 所示，以进一步表征金刚石薄膜不同区域的质量。从图中不难发现，随着距基片中央区域的距离增加，在 1332cm^{-1} 处代表金刚石相特征峰的强度并没有特别明显的变化，这在一定程度上确认了该

金刚石薄膜在质量上的均匀性。结合上述对于金刚石薄膜表面形貌的表征结果,可以认为利用经过改进的基片台,在馈入较高功率的情况下所获得的大面积金刚石薄膜具有在形貌上和质量上较好的均匀性。为进一步对所沉积的金刚石薄膜进行均匀性方面的研究,对金刚石薄膜的厚度分布进行了表征,其具体结果如图 4.6 所示。

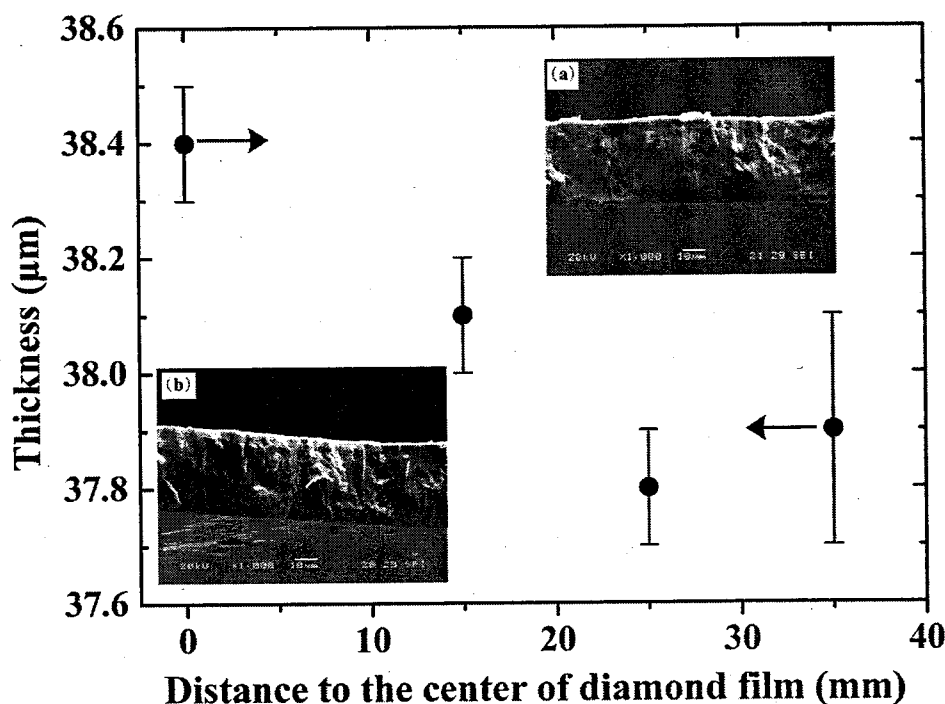


图 4.6 金刚石薄膜厚度的分布情况

如图 4.6 所示,所沉积得到的金刚石薄膜在厚度上呈现出优良的均匀性,在所观察的区域内膜厚的变化保持在 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 之间,特别是在距离基片中央半径为 30mm 的区域范围内,膜厚的变化始终保持在 $0.2\mu\text{m}$ 左右。在基片边缘附近区域(距离基片中央半径为 35mm 的区域)的膜厚有少量的增加,其原因可能是因为边缘放电的结果。从两张基片中央区域和基片边缘区域的断面图可以看出,金刚石薄膜呈现出柱状生长模式,这在一定程度上表明该金刚石薄膜具有相对较高的生长速率。

这里在沉积气压为 5.0kPa 左右的条件下,进一步展开实验,以探究生长速率对各工艺参数间的关系。图 4.7 具体显示基片中央区域(在距离基片中央 30mm 的区域范围)的生长速率与甲烷浓度,微波功率和基片温度间的关系。

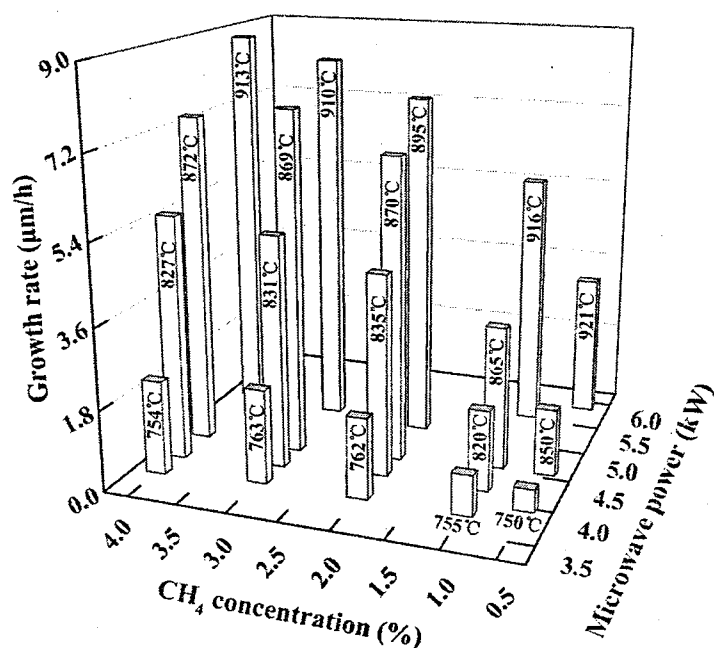


图 4.7 金刚石膜生长速率与甲烷浓度，微波功率和基片温度间的关系

如图 4.7 所示，在该实验条件下，金刚石薄膜的生长速率随着甲烷浓度和微波功率的增加而增加。在实验所设定的工艺参数下，当甲烷浓度为 3~4%，微波功率为 5.3kW 时，可获得的最大沉积速率为 8.5 $\mu\text{m/h}$ 。从图中也不难发现，为了获得相对较高的生长速率，无论对于高甲烷浓度还是对于低甲烷浓度，都有必要根据实际情况提高输入的微波功率，因为较高的微波功率可以激发高密度等离子体球，而这也产生足够密度的有利于 CVD 金刚石膜沉积的高能粒子团，从而提高金刚石膜的沉积质量和沉积速率。

4.5 本章小结

本章利用实验室自行研制的 MPCVD 设备，较为系统的研究了大面积金刚石膜的均匀沉积，获得了以下主要结论：

1. 微波功率的升高以及沉积气压的增加均能提高基片温度，但微波功率的增加会使基片上的温度均匀性明显降低。另外当微波功率一定时，沉积气压越高，等离子体球越小；当沉积气压一定时，微波功率越大，等离子体球越大。因此为了保证获得能覆盖大面积基片的等离子体球和沉积所需的基片温度，必须尽可能的提高微波功率。

2. 在由甲烷和氢气组成的混合气体所激发的等离子体中，随着微波功率的

增加, 等离子体中 C_2 的含量逐渐增加, 这在一定程度上说明, 在较高的微波功率下可能存在一个可以高速沉积高质量金刚石膜的区域。

3. 为了解决高功率下, 基片表面温度不均匀的问题, 设计了一种可有效提高基片温度均匀性的基片台。利用不同材料的导热率不同, 该基片台可有效降低大面积基片上中央区域与边缘区域的温度差, 以满足大面积金刚石膜的均匀沉积。

4. 在合适的工艺参数下, 并利用改进的基片台, 成功沉积出了直径为 80mm 的金刚石薄膜。所沉积得到的金刚石薄膜的中央区域与边缘区域均具有明显的 (100) 晶面和较为尖锐的金刚石特征峰, 可见所沉积的金刚石膜在表面形貌上和质量上表现出较好的均匀性。同时金刚石薄膜中央区域与边缘区域的厚度差控制在 $0.2\sim 0.4\mu m$, 且均为柱状生长模式, 可见所得到的金刚石膜在具有较快沉积速率的同时保证了金刚石膜生长速率的均匀性。

5. 进一步考察在本实验条件下甲烷浓度, 微波功率, 基片温度和生长速率之间关系, 其结果表明甲烷浓度增加和微波功率的增加均能提高金刚石薄膜的生长速率, 但无论甲烷浓度的高低, 为了获得相对较高的生长速率和较高的质量, 都有必要根据实际情况尽可能的提高微波功率, 因为微波功率的提高可以激发高密度的等离子体球, 而这也产生密度较高的有利于金刚石膜沉积的高能粒子团, 从而提高金刚石膜的沉积质量和沉积速率。在实验所设定的工艺参数下, 当甲烷浓度为 3~4%, 微波功率为 5.3kW 时可获得最大的沉积速率为 $8.5\mu m/h$ 。

第五章 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜可控性生长的研究

影响 MPCVD 金刚石膜沉积的主要工艺参数包括基片温度, 甲烷浓度, 沉积气压和微波功率, 它们影响着金刚石膜沉积过程中的形核与生长过程。在一些前期的研究当中, 对沉积具有不同表面形貌, 生长速率, 均匀性和质量的金金刚石膜进行了理论和实验上的研究。基于相似沉积条件下, 对沉积金刚石膜理论与实验上的分析研究, Grujicic 和 Lai 提出并完善了由 Paritosh 等所提出的金刚石膜生长的计算机模型^[54, 55]。根据这个模型可以认为, 金刚石膜的晶粒大小及其取向分布, 表面形貌和不同晶面生长速率的快慢均受 α 参数的控制, 而 α 参数可由沉积过程中的工艺参数进行控制, 例如基片温度, 沉积气压和碳源浓度^[56, 57]。Ando 等对金刚石膜的取向变化进行了详细研究, 确认了金刚石膜的取向可以主要通过增加甲烷浓度而使 $\langle 111 \rangle$ 取向转变成 $\langle 100 \rangle$ 取向^[29]。Silva 等指出在较高的功率密度下, 可供选择的 α 参数的范围会增大同时能获得质量较高的金刚石膜^[58]。Yokota 等在 60kW 的 MPCVD 装置中具体研究了当 $\alpha=1.0\sim 1.5$ 时, f 金刚石膜的可控性生长^[32]。同时其研究结果表明, 在高功率情况下 $\alpha=1.5$ 的曲线向低基片温度和高甲烷浓度方向偏移^[32]。另外, Lai 等也制备得到了不同表面形貌的金刚石膜同时提出了符合其生长过程的理论模型^[59]。上述具有代表性的研究都确认了一点, 即通过对例如甲烷浓度, 基片温度和微波功率等工艺参数的调节, 可以达到对金刚石膜可控性生长的目的。

除此之外, MPCVD 装置的腔体设计也是影响 CVD 金刚石膜生长的关键因素。自从为 CVD 金刚石膜沉积的 MPCVD 装置出现至今, 研究者们一直致力于研发能沉积更大面积, 承受更大微波输入功率以及运行稳定的 MPCVD 装置^[16, 27, 28, 31, 49]。在腔体设计上的一致结论是: 只要腔体中所产生的等离子的功率密度相似, 就能获得质量相似的金刚石膜^[60]。固然通过前期的研究结果, 能够获得一些普遍性的结论, 但是影响金刚石膜表面形貌的工艺参数却会因腔体设计的不同而有所变化。因此有必要在对腔体设计上和与之对应的工艺参数上开展更多的研究工作。

综上所述, 在主要由实验室设计研发的 10kW, 2.45GHz 的 MPCVD 装置上, 有必要对金刚石膜的可控性生长做进一步研究。开展本研究的总体思路是保持较低的沉积气压和较高的微波功率, 以保证获得较大尺寸的等离子体球和较高质量的金金刚石膜。所有金刚石膜均在单面抛光的硅片上沉积(直径为 75mm, 厚度为 $400\pm 20\mu\text{m}$)。基片经 $5.0\mu\text{m}$ 的金刚石粉机械抛光后, 在丙酮, 乙醇和去离子水中分别超声处理 3~5min, 然后置于氮气环境中进行干燥处理, 最后放置于腔体中

进行金刚石膜的沉积实验。实验过程中,基片温度的范围主要保持在 780℃至 940℃,甲烷浓度控制在 0.8%至 4.0% (工作气体的总流量为 300sccm 左右)。具体的沉积参数如表 5.1 所示。

表 5.1 沉积金刚石膜的具体工艺参数

样品	微波功率(W)	沉积气压 (kPa)	甲烷浓度 (Vol. %)	基片温度(℃)	沉积时间(h)
a	5100	4.8	4.0	780	5
b				860	
c				940	
d				780	
e			2.5	860	
f			0.8	940	
g				780	
h				860	
i				940	

5.1 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜表面形貌的影响

所沉积得到的金刚石膜表面形貌图如图 5.1 所示。在高甲烷浓度下 (4.0 vol.%CH₄), 当沉积温度为 780℃时, 金刚石膜的表面形貌主要由片状的晶粒组成, 同时伴随有较多的晶粒团聚现象 (如图 5.1(a)所示); 当沉积温度为 860℃时, 所得到的金刚石膜的表面形貌主要由较小的立方晶粒组成, 同时可以观察到晶粒团聚现象明显减少 (如图 5.1(b)所示); 当沉积温度上升至 940℃时, 沉积得到的金刚石膜的晶粒尺寸明显增大且表现出较好的晶面形貌 (如图 5.1(c)所示)。众所周知, 在高甲烷浓度和较低的沉积温度下, 很容易观察到二次形核现象。在本实验条件下, 沉积温度主要受到微波功率和沉积气压的双重影响。因此在一定程度上, 基片温度的升高意味着等离子体中活化基团含量的增加^[24]。与这种反应行为相应的现象是对非金刚石相进行刻蚀的强度增加以及晶粒生长速率的加快。当甲烷浓度降低至 2.5%时, 在基片温度从 780℃升高至 940℃的过程中, 所沉积得到的金刚石膜表面形貌并没有太明显的变化。这种现象说明在中等甲烷浓度时, 金刚石膜的表面形貌对基片温度并不敏感。同时这种现象也表明, 在中度浓度的甲烷浓度下, 工艺参数有较宽的选择范围以沉积得到具有相似表面形貌的金刚石膜。但是相对于当基片温度为 780℃和 940℃ (如图 5.1(d)和(f)所示) 时沉积得到的金刚石膜, 在 860℃的基片温度下沉积得到的金刚石膜 (如图 5.1(e)所示)

呈现出的晶面表现出更好的一致性。在最低的甲烷浓度下，随着基片温度的升高金刚石膜的表面形貌呈现出较为明显的变化，在基片温度为 780℃，860℃和 940℃分别沉积得到了取向杂乱（如图 5.1(g)所示），具有完整(111)面晶粒（如图 5.1(h)所示）和单独生长的金刚石晶粒（如图 5.1(i)所示）。从严格意义上说，样品 i 并非连续的金刚石膜，这可能是因为在较高的基片温度和较低的甲烷浓度下，所获得的形核密度太低造成的。

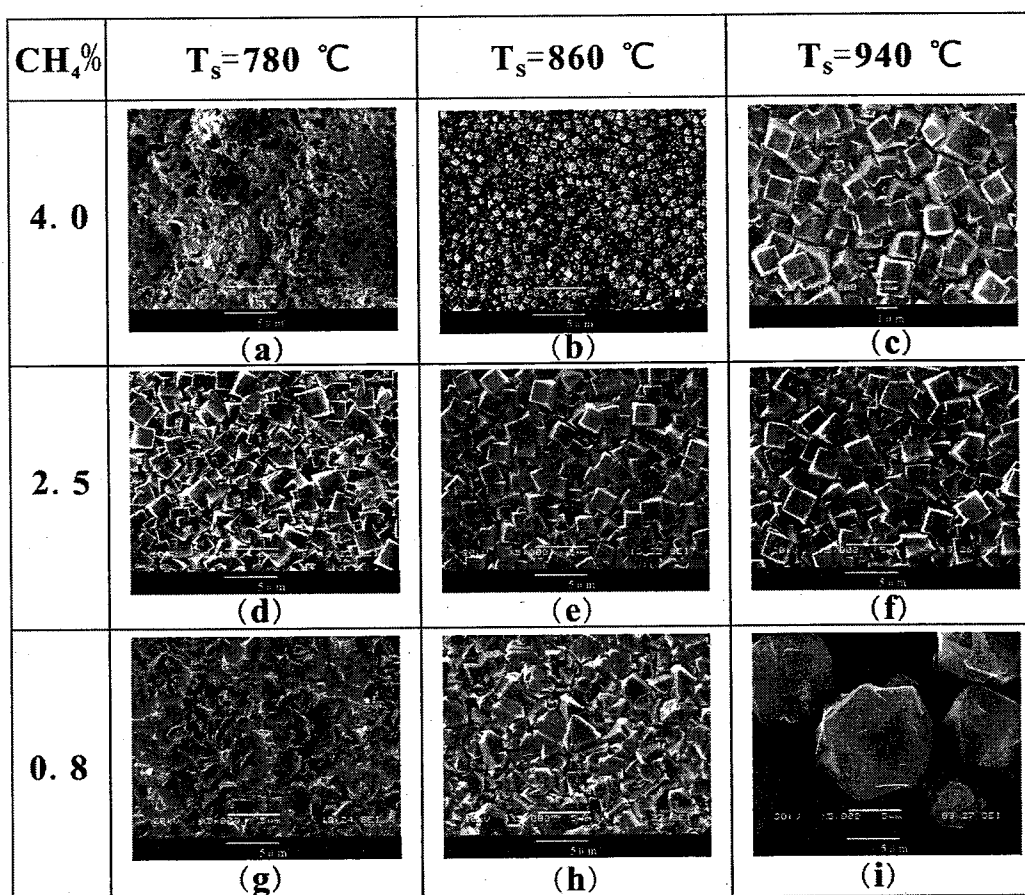


图 5.1 不同工艺参数下沉积得到的金刚石膜表面形貌图

当保持基片温度不变而只保持甲烷浓度变化时，也同样能观察到金刚石膜表面形貌和所呈现晶面的变化。特别是，当基片温度为 860℃时，随着甲烷浓度的增加，金刚石膜表现出(111)晶面（如图 5.1(h)所示），(100)晶面（如图 5.1(e)所示）和尺寸较小的(100)晶面（如图 5.1(b)所示）。这一结果说明在该基片温度下，甲烷浓度的变化充分改变了 α 参数，从而可以较为容易的观察到金刚石膜表面形貌的变化。但不可否认的是，当基片温度一定时，甲烷浓度的变化可能会对金刚石膜的取向，质量，形核密度和生长速率等产生重大影响。

这里在对金刚石膜的表面形貌上，基片温度和甲烷浓度似乎表现出一种相互耦合的效应。一些前期的研究报道指出在金刚石膜沉积的早期阶段，碳原子会出

现明显的团聚现象,而同时由于表面能的增强和[H]基团对 sp^2 相的刻蚀,键结构会逐渐的从 sp^1 结构转换到 sp^2 结构并最终成为 sp^3 结构。同时基片温度的升高也会引起表面反应速率和吸收基团迁移率的增加,其结果将导致表面过饱和度的降低^[61, 62]。因此,在金刚石膜的沉积过程中,为了使金刚石膜保持相似的表面形貌,在增加甲烷浓度的同时需要同时升高基片温度。图 5.1(c)和(e)对上述结论做出了较好的佐证,在甲烷浓度为 4.0%,基片温度为 940℃和甲烷浓度为 2.5%,基片温度为 860℃时分别得到了表面形貌相似的金刚石膜。

5.2 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜沉积速率的影响

图 5.2 具体显示了生长速率与甲烷浓度和基片温度的依存关系。图 5.2 中的每一点均与图 5.1 中所示的样品一一对应。在进行生长速率研究的过程中,未对样品 i 进行考察,因为样品 i 并不是连续的金刚石膜。从图中可以看出,随着甲烷浓度和基片温度的升高,均可引起生长速率的增加,在本实验条件下所能获得的最大生长速率为 8.5 $\mu\text{m/h}$ 。从图 5.2 所示的研究结果还可以看出,虽然生长速率受到甲烷浓度和基片温度的双重影响,但生长速率受基片温度的影响更大。众所周知,基片温度主要受微波功率,沉积气压以及等离子体中的活化基团对基片的撞击程度这三者的影响^[49]。利用较高的微波输入功率可以在沉积气压一定的情况下,同时提高基片温度和增加等离子体球的大小^[49]。当利用较高的微波功率产生较高的基片温度时,甲烷会获得足够的能量以转换成金刚石,而非金刚石相也会在这种条件下被活化的[H]等离子体基团有效的刻蚀掉。被广大研究者所广泛接受的是,只要由等离子体所产生的活化基团拥有足够高的能量从而产生较高的沉积速率,即能使金刚石膜出现特定的晶面^[24]。因此,在由较高的微波功率产生较高的基片温度时,具有特定晶面的金刚石膜可以在相对较大的碳源浓度范围内获得,这一结论与图 5.1 中所获得的研究结果一致。

另外,在图 5.2 中还显示了样品 e 与样品 d 的断面图,分别标为 I 和 II。图 I 显示的为一个典型的柱状生长模式,但是这种柱状生长的特征在图 II 中表现的并不明显。众所周知,在金刚石膜的生长过程中仅存在两种生长状态,一种为柱状生长状态,另一种为堆积生长状态。在堆积生长模式下,其断面图会显现出许多因二次形核而产生的微小的金刚石晶粒,这与图 II 中所显示的断面图不符。因此图 II 所显示的生长模式依旧可认为是一种柱状生长状态,虽然这种柱状生长状态并不明显,而其原因可能是由于样品 d 在较低的基片温度下而导致生长速率太慢,膜厚太薄而没有使这种柱状结构充分的显现出来。

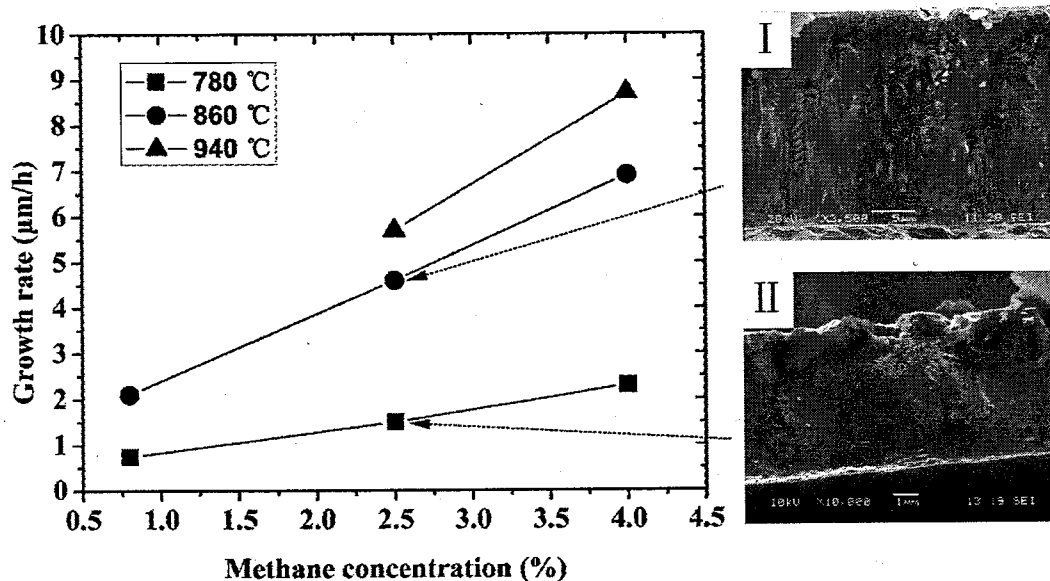


图 5.2 金刚石膜沉积速率的变化趋势与断面结构图：(I) 样品 e, (II) 样品 d

5.3 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜取向的影响

本研究着重对出现了明显晶形的样品 b-f 和样品 h 进行了 XRD 表征分析, 其结果如图 5.3 所示。从图 5.3 可以看出, 对于所有研究的样品, 谱线在 2θ 角分别为 43.93° 和 199.49° 的地方出现了特征峰, 其分别对应于金刚石膜的 (111) 面和 (400) 面。特别的, 样品 h 在 43.93° 处显示出 (111) 面的特征峰占据了主导地位, 这表明了样品 h 为优先 $\langle 111 \rangle$ 取向的金刚石膜^[63]。同理可见, 样品 e 为 $\langle 100 \rangle$ 取向的金刚石膜, 因为 (400) 面的特征峰强度远比其他金刚石特征峰的强度强很多^[64]。这个结果与表面形貌的分析结果一直, 例如图 5.3(e) 和图 5.3(h) 呈现出的由 (100) 及 (111) 晶面覆盖的金刚石膜。

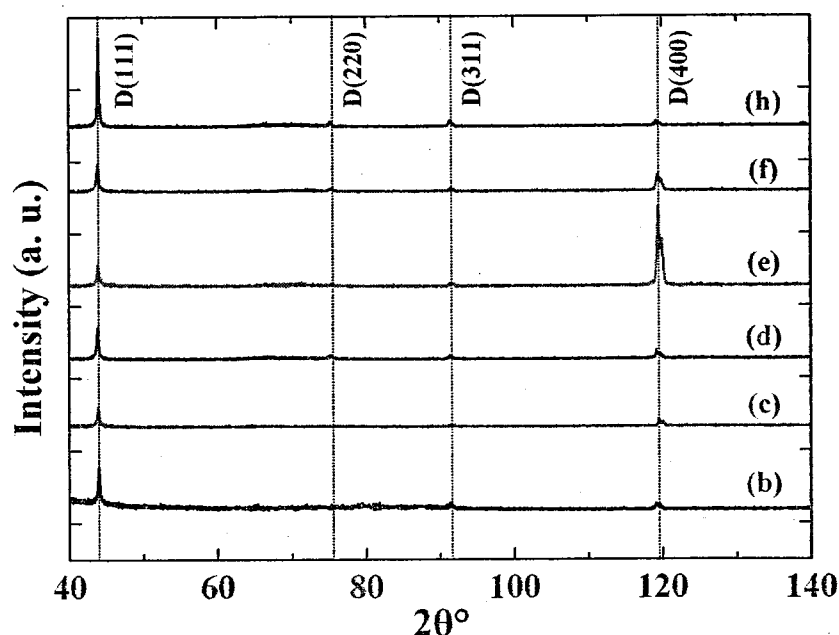


图 5.3 不同金刚石膜样品的 XRD 谱线图

X 射线衍射图谱中, (400)面与(111)面的峰强比的具体数值列于表 5.2。对于样品 e 与样品 h, $I_{(400)}/I_{(111)}$ 分别为 3.38 与 0.04, 这进一步说明样品 e 与样品 h 分别为 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向。另外从表 5.2 中可以发现, 当甲烷浓度保持在 4.0% 左右时, $I_{(400)}/I_{(111)}$ 的数值随基片温度从 860℃ 上升至 940℃ 而逐渐增大。这在表面形貌上表现出的变化是晶粒尺寸的明显增加, 但是当甲烷浓度保持在 2.5% 左右时, 随着基片温度从 780℃ 上升至 940℃, $I_{(400)}/I_{(111)}$ 的数值首先增加至 3.38 然后降低至 0.43, 这与图 5.1(d-f) 所示的表面形貌的变化基本一致, 即随着温度的升高, 金刚石膜的表面形貌趋于杂乱。另外可以观察到, 所有样品的 X 射线衍射图谱均有(111)面的衍射峰, 尽管金刚石膜呈现出的是四边形的晶形结构, 这一结果与 Lai 等所研究的结果一致^[59]。可以认为这种现象是在暗指, 在所沉积的金刚石膜中存在一些杂晶结构, 但是这些含碳基团可能克服了表面自由能而最终呈现出例如如图 5.1(d) 所示的表面形貌^[65]。另外考虑到(111)面的生长速率快于(100)面的生长速率, 因此从一定程度上可以认为(111)面可能更容易在晶界中形成从而易于被检测到。可以确定的是, 基片温度和甲烷浓度的耦合效应会影响到金刚石膜的取向, 因此在利用基片温度和甲烷浓度来控制金刚石膜生长方面, 应该存在一种规律性。

表 5.2 不同金刚石膜样品的 XRD 图谱与 Raman 光谱的数据分析

样品	$I_{(400)}/I_{(111)}$	金刚石特征峰的位置 (cm^{-1})	金刚石特征峰的半高 宽
b	0.16	1337.1	12.7
c	0.38	1335.2	10.2
d	0.20	1334.2	9.9
e	3.38	1334.6	8.1
f	0.43	1335.2	9.0
h	0.04	1334.6	7.9

5.4 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜质量的影响

金刚石膜的质量主要与晶粒, 表面形貌和拉曼光谱谱线的特征峰有关, 例如在 1332.1cm^{-1} 处出现的尖锐的金刚石特征峰以及一些低强度的非金刚石相特征峰。图 5.4 具体显示样品 b-f 以及样品 h 的拉曼光谱图。从图中可以看出, 金刚石膜的质量随着甲烷浓度的降低而逐渐升高。究其原因可认为是, 在较高的甲烷浓度下, 在气相中形成的碳氢化合物促进了无定形碳的形成, 而随着甲烷浓度的降低, 等离子体中的 [H] 基团对非金刚石相的刻蚀也随之增强^[66, 67]。对于样品 b-d 和样品 f, 可以清楚的观察到在 1332.2cm^{-1} 处和 $1420\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ 处分别存在明显的金刚石特征峰以及展宽了的非金刚石特征峰。Bühlmann 等研究者指出, 球形的金刚石晶粒较之于晶形完好的晶粒, 包含较少的金刚石相而呈现出更多的非金刚石相的特征^[68]。Lai 等也在不同的沉积时间下观察到了类似的结果^[59]。通过前期研究者的分析并结合本实验所得到的相关结果, 可以认为本实验沉积得到的样品 b-d 和样品 f, 在完好的晶粒间依旧存在一些球形的微小晶粒, 而这些球形的微小晶粒极有可能是由晶界间的二次形核逐渐生长出来的。特别是对于样品 e 和样品 h 均呈现出相对较强的金刚石特征峰和非常微弱的非金刚石特征峰, 这一结果表明, 在样品 e 及样品 h 所对应的生长条件下, 含碳基团在等离子体中被充分的离化并有效的形成了 sp^3 结构。

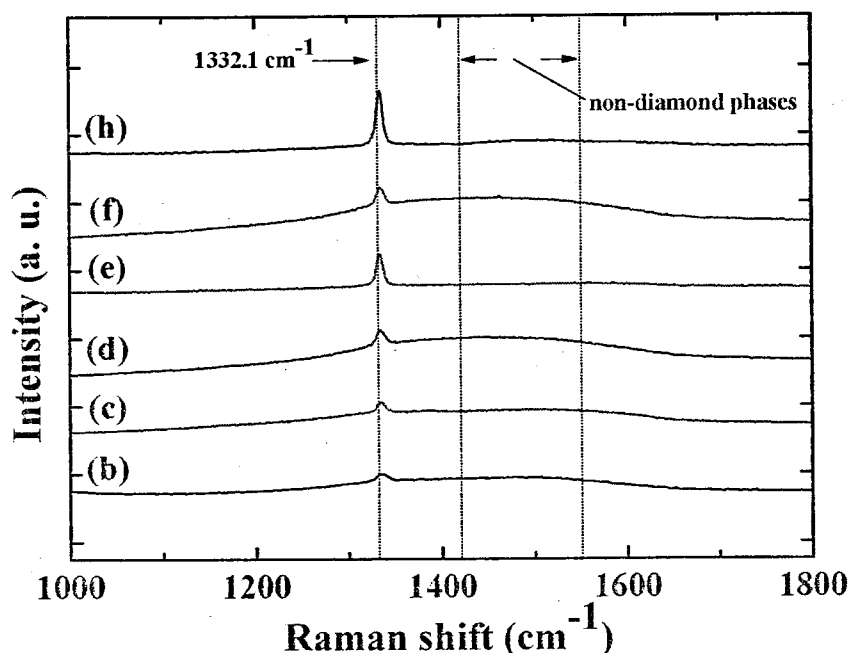


图 5.4 不同金刚石膜样品的 Raman 光谱图

为了进一步探究各样品金刚石膜的质量差别,对各样品金刚石相特征峰的位置及其半高宽进行对比研究,其数值列于表 5.2 中。从表中的数据可以看出,所有样品的金刚石特征峰都有一定程度的漂移,这是由于金刚石膜晶界,晶格缺陷以及金刚石与硅片间的晶格失配造成的^[39]。而金刚石特征峰的漂移在一定程度上反应了金刚石膜中内应力的大小^[39]。从表中的数据不难观察到,在中等甲烷浓度下,金刚石特征峰的漂移程度随着基片温度的增加而增加,但总体来说,随着甲烷浓度的降低,金刚石特征峰的漂移程度也随之降低。这表明,随着甲烷浓度的降低,金刚石膜的内应力是逐渐减小的。对比观察表 5.2 中的数据还可以看出,在甲烷浓度为 4.0% 时,金刚石特征峰的半高宽值最大,而当甲烷浓度为 0.8% 时,金刚石特征峰的半高宽值最小,这说明随着甲烷浓度的逐渐降低,金刚石膜的质量逐渐提高。Erdemir 等研究发现当在较低的甲烷浓度时,在晶界中可以找到的以 sp^2 成键的结构相是可以忽略的^[69]。Butler 等也对此提出了一个金刚石膜生长的理论模型,这个理论模型预测等离子体中 $[H]$ 基团的增加以及 $[CH_3]$ 的减少可以有效的提高金刚石膜的质量^[70]。图 5.4 以及表 5.2 中所示的实验结果与上述理论预测一致。

5.5 甲烷浓度与基片温度间的耦合效应对金刚石膜生长的影响

为了进一步验证本 MPCVD 装置中, 基片温度与碳源浓度间耦合效应的具体规律, 在碳源浓度为 1.5% 的情况下对上述耦合规律进行了进一步探讨。本实验过程中均在直径为 75mm 的硅片上沉积。为了获得较大的等离子体球以完全覆盖基片, 实验中微波功率保持在 5300W, 沉积气压设定在 4.2kPa 左右。同时沉积时间为 6 小时以保证在较高的基片温度下也获得均匀连续的金金刚石膜。实验结束后对所沉积的金金刚石膜进行了 XRD 及 Raman 表征分析, 并分别计算了 XRD 中 (400) 面与 (111) 面的峰强比及 Raman 光谱中金金刚石特征峰的半高宽, 其对应的结果列于图 5.5。

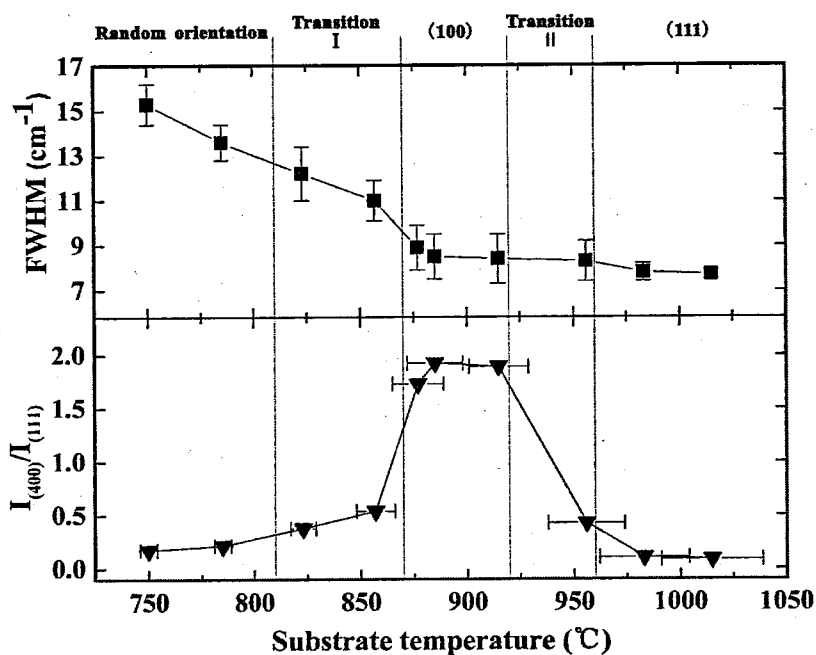


图 5.5 在甲烷浓度为 1.5% 时, 金刚石膜 Raman 光谱中金刚石相特征峰的半高宽值和 XRD 图谱中代表 (400) 面与 (111) 面的峰强比与基片温度的关系图。图中横向数据棒代表的是基片温度的变化, 纵向的数据棒表示的是基片上代表金刚石相的 Raman 特征峰的半高宽值的变化

可以从图 5.5 中观察到, 当基片温度从 750°C 上升至 1020°C 的过程中, 金刚石膜的表面形貌变化可分为五个阶段。在中等基片温度和较高的基片温度下可以分别沉积得到 <100> 取向和 <111> 取向的金刚石膜。当基片温度在 810°C 至 870°C 和 920°C 至 960°C 的温度区间内时, 存在两个过渡阶段, 在这两个阶段中可能也能观察到 (100) 晶面的显现, 但此时金刚石膜的表面形貌会显得较为无序。当基片温度低于 800°C 时, 将会沉积得到质量较低且无序生长的金刚石膜。同时可以观察到, 当基片温度从 750°C 上升至 870°C 时, 金刚石特征峰的半高宽迅速降低,

而当基片温度高于 870℃ 时, 金刚石特征峰半高宽的变化趋势逐渐趋于平缓, 特别是当基片温度高于 960℃ 后, 基本很难观察到金刚石特征峰半高宽的明显变化。其原因是当基片温度较高时, 即便在基片上有较为明显的温度差, 但该条件下的等离子体也会将含碳气源充分离化并有效的转换成 sp^3 结构。毋庸置疑的是, 还需要开展更深入的研究才能使本研究所观察到的耦合规律图得以完善, 但是本研 究所得到的耦合规律已可以证明, 利用该装置已可实现金刚石膜在表面形貌、取向以及质量上的可控性生长。

5.6 本章小结

本章在实验室研发的大面积 MPCVD 装置上, 对大面积 CVD 金刚石膜的可控性生长进行了较为系统的研究, 得到了以下主要结论:

1. 在较高的微波功率下, 基片温度与甲烷浓度的变化能对金刚石膜的表面形貌产生重大影响, 从而获得具有不同表面形貌的金刚石膜。为了获得表面形貌相似的金 刚石膜, 在金刚石膜沉积过程中, 增加碳源浓度的同时需要同时升高基片温度。

2. 基片温度和甲烷浓度的耦合作用对金刚石膜的取向具有显著影响。主要通过甲烷浓度和基片温度的调整, 能获得 $\langle 100 \rangle$ 取向及 $\langle 111 \rangle$ 取向的金刚石膜。同时发现, 当所沉积的金刚石膜 XRD 分析图谱中, 代表 (111) 面特征峰的强度占据主导地位时, 金刚石膜的表面形貌中依旧可以发现四方形的 (100) 晶面。

3. 甲烷浓度的降低有助于提高金刚石膜的质量, 其原因是: 在较低的甲烷浓度下, [H] 对金刚石膜中非金刚石相的刻蚀相对较强。同时从整体趋势上来说, 金刚石膜的内应力会随着甲烷浓度降低而降低, 而在中等甲烷浓度下, 基片温度的升高可能会略微的提高金刚石膜的内应力。

4. 在甲烷浓度为 1.5% 时确认了在高微波功率下, 基片温度和甲烷浓度对沉积金刚石膜产生影响的耦合规律。在表面形貌和晶格取向方面, 随着基片温度的升高, 金刚石膜的表面形貌存在五个不同的状态, 即在中等基片温度 (870℃~920℃) 和较高的基片温度 (960℃~1000℃) 下, 能易于分别沉积得到 $\langle 100 \rangle$ 取向和 $\langle 111 \rangle$ 取向的金刚石膜, 在基片温度分别在 810℃~870℃ 和 920℃~960℃ 的范围内, 存在两个表面形貌上的过渡区, 在此区间内虽能观察到 (100) 的晶面, 但取向较为杂乱, 而在低于 800℃ 将会易于沉积晶粒无序生长的金刚石膜。在质量方面, 当基片温度从 750℃ 上升至 870℃ 时, 金刚石的质量会迅速升高, 但当基片温度高于 870℃, 特别是当基片温度高于 960℃ 时, 金刚石膜质量的变化将会越来越不明显。

第六章 氮气浓度对大面积金刚石膜的制备研究

众所周知,根据生长条件的不同,能获得晶粒尺寸差别迥异的 CVD 金刚石膜。不同晶粒尺寸的 CVD 金刚石膜因其所表现出的独特物理化学性能,使其能在不同的领域获得良好的应用,例如微米级金刚石膜能制备成性能良好的热沉片、刀具涂层、光学窗口等,纳米金刚石膜因其所具有的纳米特性而使其能制备成性能良好的半导体器件,而对于晶粒尺寸更细小的超纳米金刚石膜除了具有金刚石优异的机械性能和化学稳定性外,表现出更为优异的场发射特性和极低的表面粗糙度,这使其能在电学领域获得更为广泛的应用。

在对金刚石膜的表面形貌及晶粒尺寸的控制研究方面,研究者们发现加入少量的杂质气体,如氮气、氧气、氩气等能很好的控制金刚石膜的表面形貌及晶粒尺寸。Locher 及 Tang 等均发现,在气氛中通入少量的氮气能稳定形成金刚石膜的(100)晶面^[71, 72]。Achard 等发现在 CVD 金刚石膜的生长过程中,氮气与基片温度间具有一定的耦合效应^[73]。Tang 等通过氮气的引入具体研究了微米级金刚石膜到纳米金刚石膜的转变过程^[74]。Wang 则通过在 Ar 的气氛下通过氮气的引入获得了超纳米金刚石膜^[75]。另外在基于实验的理论研究方面,研究者们发现,在气源中引入少量的氮气对等离子体中关于金刚石膜生长的主要基团不会产生重大影响,只是生长环境中所产生的 CN 基团会有有效的影响金刚石膜的生长状态^[76]。在有氮气引入的情况下,Kaukonen 等所提出的 Zipper 生长机理对金刚石膜一般生长模式进行了优化^[77]。Regemorter 和 Larsson 则进一步的应用“密度泛函数”理论具体研究了 NH 基团对 CH₃ 和 CH₂ 的成键影响,其结果表明 NH 基团能对 CH₂ 基团的吸收反应产生重大影响^[78],而这个理论也对在有氮气参与的情况下,所沉积的金刚石膜一般会出现氢杂质的现象作出了良好的解释^[79]。

综上所述,通过利用不同的杂质气体,进行金刚石膜晶粒尺寸的控制研究极具意义。本章的研究主要是利用实验室自制的 10kW 多模 MPCVD 设备,通过在气源中通入不同浓度的氮气,达到控制金刚石膜晶粒尺寸的目的,以满足不同领域的应用要求。实验主要在直径为 75mm 硅片上进行沉积,具体的工艺参数如表 6.1 所示。

表 6.1 CVD 金刚石膜沉积的主要工艺参数

样品	微波功率 (W)	沉积气压 (kPa)	% CH ₄	沉积时间 (h)	基片温 度(℃)	[N ₂] (ppm)
a						200
b					800	500
c						1000
d						200
e	5500	4.0	3.5	4	890	500
f						1000
g						200
h					980	500
i						1000

6.1 氮气浓度对金刚石膜表面形貌的影响

图 6.1 具体显示了不同氮气浓度和基片温度下沉积得到的金刚石膜 SEM 照片。从图中可以看出,当基片温度为 800℃,氮气浓度为 200ppm 时,金刚石膜的晶粒表现出片状结构,同时在晶粒间有明显的金刚石颗粒的团聚现象。当增加氮气浓度至 500ppm 时,金刚石膜的晶粒尺寸明显减小且晶形为球形。这种现象表明,氮气浓度的增加能明显的增加金刚石膜生长中的二次形核现象,从而降低晶粒尺寸的大小。当氮气浓度为 1000ppm 时,金刚石膜的二次形核现象更为明显,晶粒尺寸进一步降低,逐渐呈现出纳米金刚石膜的表面形貌,这种变化进一步确认了上述金刚石膜晶粒尺寸的变化趋势。

相对于基片温度为 800℃,当保持基片温度为 890℃时,氮气浓度的变化对金刚石膜表面形貌的影响有明显的不同。当氮气浓度为 200ppm 时,金刚石膜表现出排列相对一致的(100)晶面且大部分晶面与基片表面平行。增加甲烷浓度至 500ppm 时,金刚石膜的晶粒排列趋于杂乱,且晶粒尺寸有较为明显的增加,同时可以观察到一些生长在晶界中的形状不规则晶粒。可见随着氮气浓度的增加,规则的(100)晶面会逐渐消失。随着氮气浓度增加至 1000ppm,规则的(100)晶面消失的现象更为严重,伴随出现的是更多杂乱排列的不规则晶粒。由此可见,在基片温度为 890℃时,氮气浓度的增加一方面可以在一定程度上增加晶粒尺寸,但同时也会增加晶粒间的二次形核从而产生杂乱排列的不规则晶粒。

当基片温度升高至 980℃,氮气浓度为 200ppm 的情况下,获得了由规则排列的(100)晶粒覆盖的金刚石膜。同时也可以观察到,随着氮气浓度从 200ppm 上

升至 1000ppm 的过程中, 金刚石膜(100)晶粒的生长速率明显增快, 且在氮气浓度为 1000ppm 时获得了尺寸相对较大的(100)晶粒。同时不难发现, 在氮气浓度为 500ppm 和 1000ppm 时所获得的较大尺寸的(100)晶面上, 能观察到明显的螺旋状生长台阶。这种生长台阶可能是由在晶粒的晶面上随机形核而导致的结果^[80]。同时可以注意到, 虽然在较高的基片温度下, 氮气浓度的增加明显有利于(100)晶粒的生长和二次形核现象的降低, 但在较高的氮气浓度下所产生的(100)晶面均具有圆弧状的棱角, 与规则的四边形(100)晶粒明显不同。

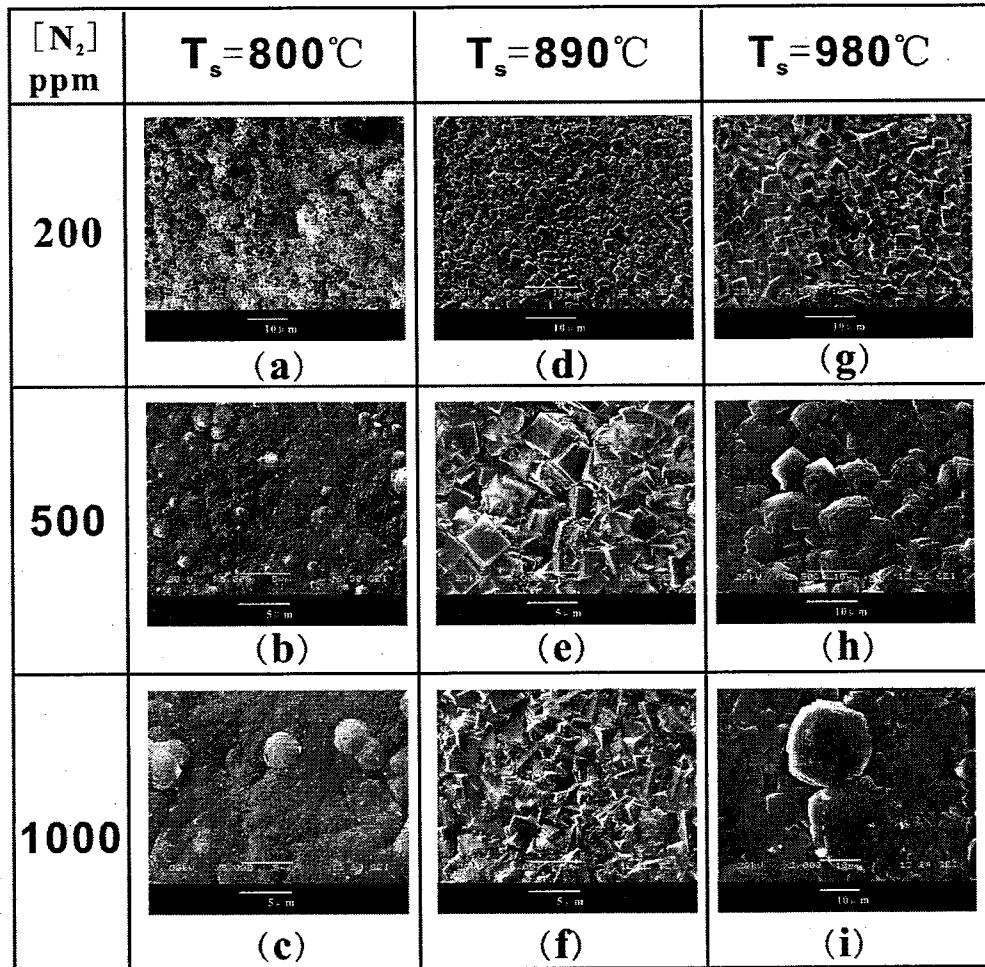


图 6.1 不同氮气浓度和基片温度下沉积得到的 CVD 金刚石膜的表面形貌图

在本实验条件下, 氮气的引入对金刚石膜的生长所起到的作用是, 在较高的基片温度下, 氮气浓度的增加会使晶粒尺寸明显增大, 但随着基片温度的降低, 氮气的引入会明显增加金刚石膜的二次形核。同时在本实验中也不难发现, 基片温度与氮气浓度对金刚石膜的表面形貌表现出了相互耦合的现象, 这种耦合现象在同质外延金刚石膜的研究中也有发现^[73]。在高基片温度下 (980°C), 氮气浓度的增加会明显增加金刚石膜的晶粒尺寸, 而晶粒间的二次形核也在较高的基片温度下得到了有效的抑制。其原因可认为是, 较高的基片温度会增加基片表面的

反应和吸附基团的迁移率, 这种效果将导致晶粒间二次形核现象的明显减少。但同时氮气浓度的增加等同于增加碳的过饱和度^[73], 同时四边形晶粒棱角的缺失以及大尺寸晶粒上螺旋状生长台阶的出现, 在一定程度上也说明台阶生长速率受到了表面吸附的影响, 即晶粒表面基团生长的迁移率有所降低^[81]。这表明氮气浓度的增加可使得金刚石膜的生长模式从台阶生长模式 (step flow mode) 逐渐转换成二维形核模式 (two-dimensional nucleation mode) ^[82]。因此基片温度的升高与氮气浓度的增加在一定程度上对金刚石膜的生长所起的作用是相互矛盾的, 而也可以观察到在两种因素的相互配合下, 使金刚石膜的晶粒快速长大且二次形核率相对较小的情况, 如图 6.1(h, i)所示。

6.2 氮气浓度对金刚石膜质量的影响

图 6.2 显示了图 6.1 中对应样品的拉曼光谱图。对于在 800℃ 沉积金刚石膜样品 a-c, 均可在 1332cm⁻¹ 附近观察到较微弱的一阶金刚石特征峰。随着氮气浓度从 200ppm 增加至 1000ppm, 在 1400cm⁻¹ 至 1600cm⁻¹ 处的非金刚石特征峰逐渐增强。同时可以注意到的是, 当氮气浓度为 500ppm 和 1000ppm 时, 在 1140cm⁻¹ 处能观察到明显的其他含碳基团的信号, 一般认为这个峰为纳米金刚石的特征峰^[83-85]。这些实验结果表明, 当在较低的基片温度下, 即便是通入较少的氮气也能明显的降低金刚石膜质量, 而与此同时金刚石膜的晶粒尺寸也会明显降低。

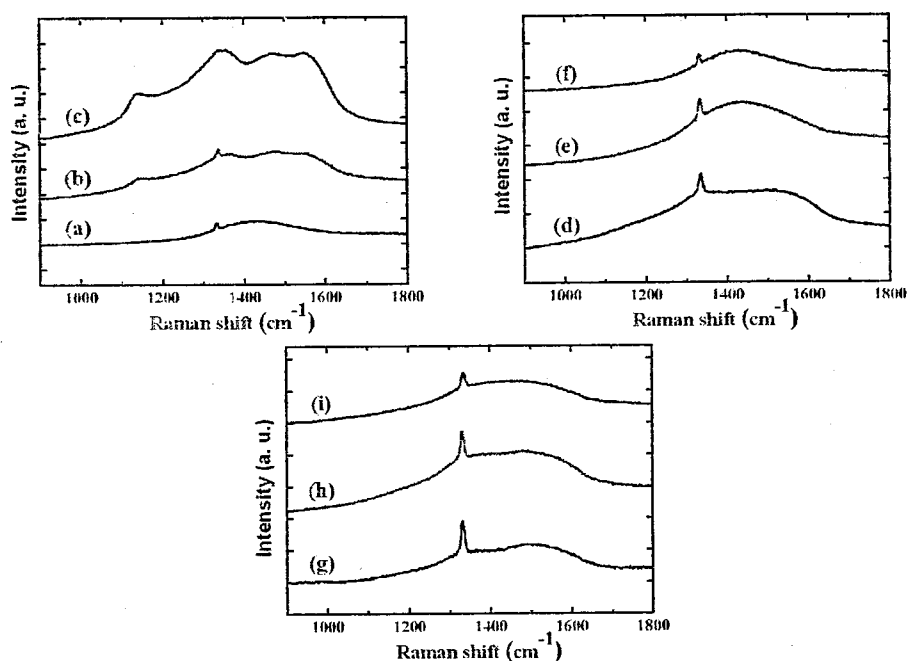


图 6.2 不同金刚石膜样品的 Raman 光谱图

当基片温度为 890℃ 时, 样品 d-f 的拉曼光谱均表现出较为相似的拉曼特征, 除了金刚石特征峰的强度有稍许的不同。随着氮气浓度的增加, 金刚石特征峰的强度有略微的降低, 其原因可归结为氮气浓度的增加产生了更多无序生长的晶粒。氮气的引入提高了金刚石膜的二次形核, 这为晶粒的无序生长提供了有利的环境, 而由此所生长出来的无序晶粒包含了许多球形晶粒, 其拉曼光谱中表现出较低的金石相特征峰而呈现出较强的非金石相特征峰^[59]。

相对于样品 a-f, 样品 g-i 表现出较强的金刚石特征峰。当氮气浓度从 200ppm 增加至 500ppm 时, 金刚石膜的金刚石特征峰强度有稍许的下降, 当氮气浓度增加至 1000ppm 时, 金刚石膜的金刚石相特征峰强度有明显的下降。这些变化表明, 虽然在较高的基片温度下 (980℃), 氮气的引入依旧会使金刚石相特征峰降低, 而这些含有较多非金石相的金刚石晶粒很有可能存在于晶粒间的晶界处而被 Raman 激光探测到。因此, 在较高的基片温度和较高的氮气浓度下所生长出来的具有大尺寸晶粒的金刚石膜表现出了相对较差的质量。

6.3 氮气浓度对金刚石膜生长速率的影响

为了进一步探究氮气引入后, 对金刚石膜生长速率和质量的影响。在基片温度为 870℃, 甲烷浓度为 2.5% 的情况下, 具体研究了在氮气的参与下, 金刚石膜生长速率与质量和氮气浓度之间的关系, 研究结果如图 6.3 所示。

从图 6.3 中可以看出, 随着氮气浓度的增加, 金刚石膜的生长速率迅速增加, 并在氮气浓度为 600ppm 时获得了 4.0 $\mu\text{m}/\text{h}$ 的最大生长速率, 而进一步增加氮气浓度则导致了金刚石膜生长速率的降低, 在氮气浓度为 1000ppm 时, 金刚石膜的生长速率为 3.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。相似的研究结果在较低的甲烷浓度下也曾被观察到^[86-87], 而氮气浓度所引起的生长速率的变化对金刚石膜的表面形貌变化也有影响, 图 6.3 右侧显示了图中 a, b, c 点所对应的表面形貌。图 6.3 中的 SEM 照片可以看出, 在较低的氮气浓度下, 可以沉积得到具有方形(100)晶粒的金刚石膜。随着氮气浓度的增加, 方形(100)晶粒的晶棱逐渐变成圆弧状, 同时二次形核的现象也变得更为明显。这种变化与没有氮气参与时, 甲烷浓度与基片温度对金刚石膜表面形貌的影响部分类似, 即当基片温度一定时, 升高甲烷浓度, 或当保持甲烷浓度不变时降低基片温度所沉积得到的金刚石膜的表面形貌。这里的研究结果进一步证明, 氮气浓度的增加会引起基片表面碳过饱和度降低, 而提高基片温度是降低基片表面碳过饱和度的有效方法, 因此在较高的基片温度和相对较高的氮气浓度下可以获得具有方形(100)晶粒的金刚石膜, 图 6.1 和图 6.3 的相关研究结果对上述结论作出了较好的论证。图 6.3 中的 SEM 图同时也进一步说明, 金刚石

膜中的二次形核会随着氮气浓度的增加而升高,但是此时二次形核的增加并不一定会降低金刚石膜的生长速率,除非氮气浓度高到足以使方形(100)晶粒逐渐消失。

同时从图 6.3 中可以看出,金刚石特征峰的 FWHM 值随着氮气浓度增加而逐渐增大,其原因可归结为二次形核的增加,因为其内部具有较多的 sp^2 结构和较低的质量。此研究结果有力的证明了随着氮气浓度的增加,金刚石膜的质量会明显下降,这与图 6.3 中 a-c 点所对应的金刚石膜表面形貌的变化一致。

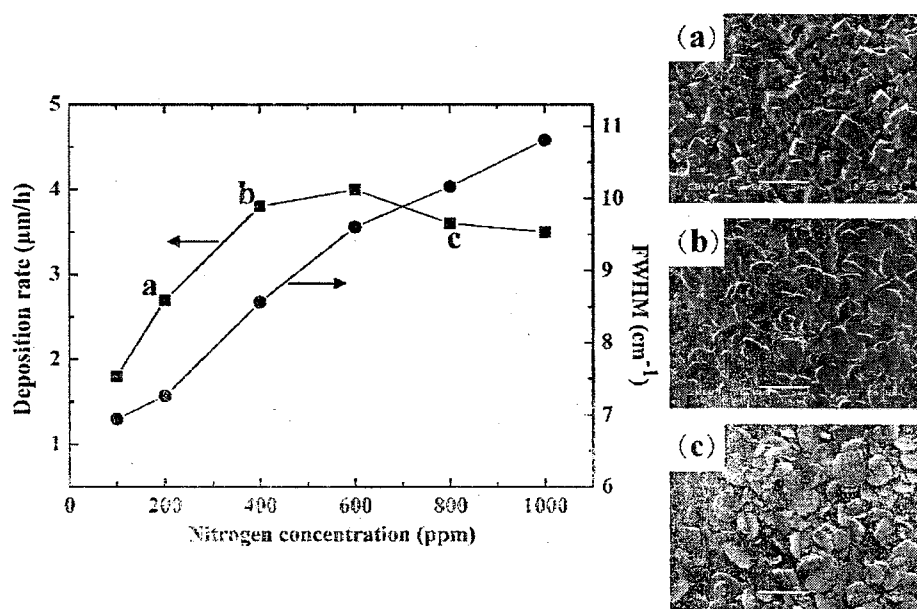


图 6.3 金刚石膜的沉积速率和质量与氮气浓度间的关系

6.4 氮气浓度对沉积纳米金刚石膜的影响

一般来讲,较低的基片温度与较高的碳源浓度能明显增加金刚石膜的二次形核率,降低金刚石膜的晶粒尺寸。通过上述的实验结果可以看出,在较低的基片温度下,氮气浓度的增加也能起到增加二次形核降低晶粒尺寸的作用,这为减小纳米金刚石膜的尺寸提供了一个有效的途径。基于上述的研究思路,在碳源浓度为 4.0%,基片温度为 750~800℃的沉积环境下,具体研究了氮气浓度与纳米金刚石膜晶粒尺寸的关系。

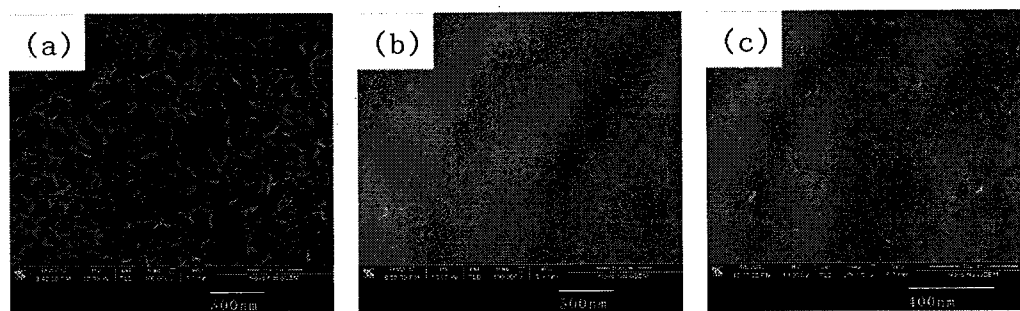


图 6.4 不同氮气浓度下纳米金刚石膜的 SEM 图: (a) 100ppm, (b) 400ppm, (c) 800ppm

图 6.4 具体显示了氮气浓度分别为 100ppm, 400ppm 及 800ppm 时的高分辨率 SEM 照片图。从图中可以看出, 随着氮气浓度的增加, 金刚石膜的晶粒尺寸明显减小。其原因在于, 在本实验条件下, 较低的基片温度和较高的甲烷浓度为金刚石的二次形核提供了良好的生长环境, 同时氮气的引入进一步增强了这种二次形核现象。与这种二次形核现象同时出现的是晶粒团聚现象, 从图 6.4 可以明显看出, 随着氮气浓度的增加, 在高放大倍数下也已很难观察到单独的晶粒, 特别是当氮气浓度为 1000ppm 时, 已可以观察到由于晶粒团聚, 而出现的球状的团聚体。这种现象在一定程度上说明, 在较高的碳源浓度和较低的沉积温度下, 氮气浓度的增加在降低金刚石膜晶粒尺寸的同时, 会明显降低金刚石膜的结晶度, 降低金刚石膜的质量。进一步对氮气浓度为 400ppm 和 800ppm 的样品进行 XRD 表征, 其结果如图 6.5 所示。

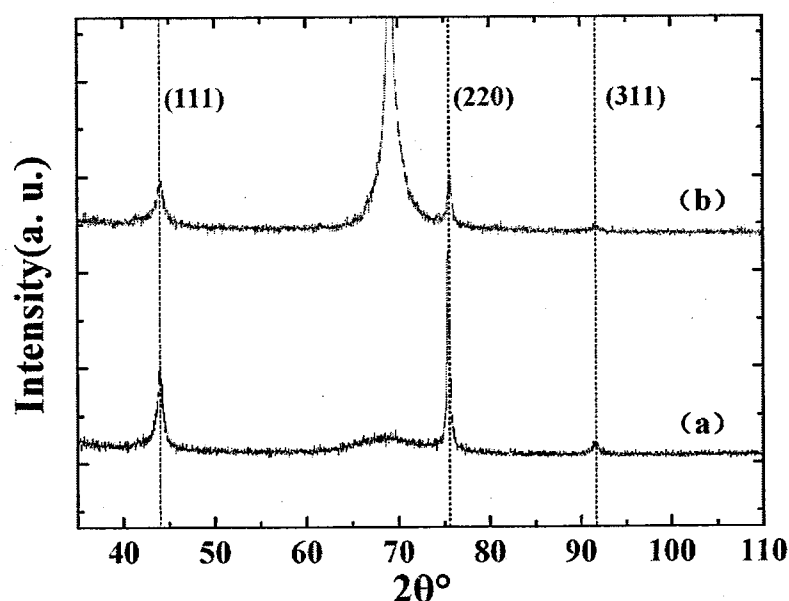


图 6.5 不同氮气浓度下纳米金刚石膜的 XRD 图: (a) 氮气浓度为 400ppm, (b) 氮气浓度为 800ppm

如图 6.5 所示, 在氮气浓度分别为 400ppm 和 800ppm 时, 金刚石膜的 XRD 图谱均 43.94°和 75.30°附近出现了明显的(111)面和(220)面特征峰, 且当氮气浓度为 400ppm 时, 还能在 91.44°附近观察到明显的(311)面特征峰。所表征的两个样品, 每个特征峰均出现了明显的宽化现象, 这表明所表征的两个样品的晶粒尺寸均为纳米级。利用 Jade 5.0 计算上述两个样品的平均晶粒尺寸, 通过对 XRD 图谱中特征峰的拟合, 计算得到: 当氮气浓度为 400ppm 时, 纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸为 42.9nm; 当氮气浓度为 800ppm 时, 纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸为 25.4nm。可见随着氮气浓度的增加显著降低了纳米金刚石膜的晶粒尺寸, 这一结果与图 6.4 所观察到的结果一致。同时还可以看出, 图 6.5(b)出现了明显的硅特征峰, 且其强度明显强于图 6.5(b)。这在一定程度上说明, 当氮气浓度上升至 800ppm 时, 所沉积的纳米金刚石膜结构变得更为疏松, 结晶度更差, 所含有的 sp^2 结构相更多。同时此研究结果也证明, 随着氮气浓度的增加, 在明显降低纳米金刚石膜尺寸的同时, 会显著降低金刚石膜的质量。

为了进一步探究氮气浓度对纳米金刚石膜晶粒尺寸的控制, 在氮气浓度为 100ppm~1000ppm 的情况下, 进行了纳米金刚石膜的沉积, 并利用 Jade5.0 对纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸进行了计算, 其结果如图 6.6 所示。

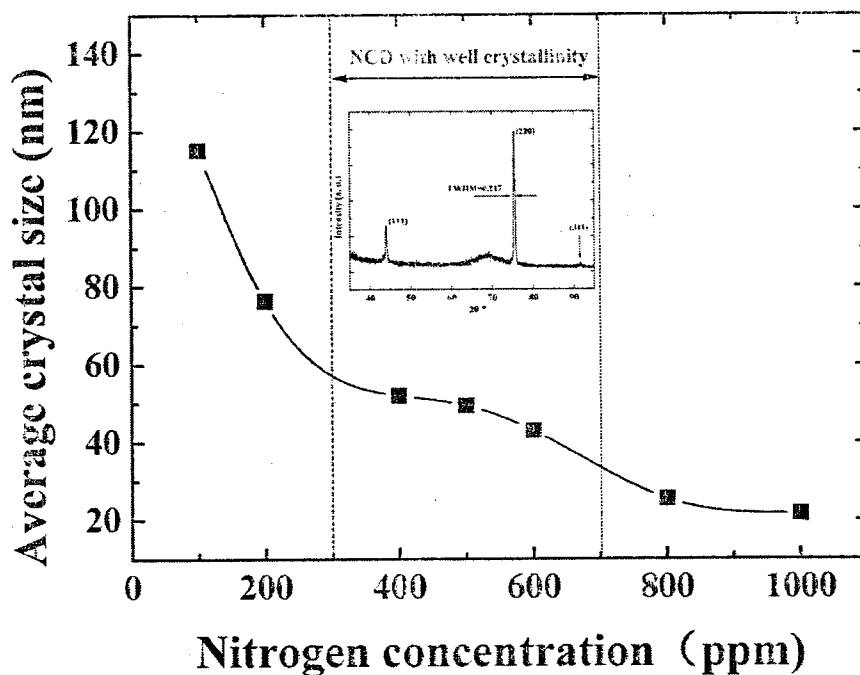


图 6.6 氮气浓度与纳米金刚石膜平均晶粒尺寸的关系

从图 6.6 可以看出, 随着氮气浓度的增加, 纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸迅速明显减小, 当氮气浓度为 1000ppm 左右是, 纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸达

到 21.6nm, 但此时金刚石膜的 XRD 光谱中, 金刚石相的特征峰强度已经很弱, 证明此时纳米金刚石膜的结晶度很低, 质量很差。图 6.6 具体给出了氮气浓度为 500ppm 时的 XRD 图谱, 图中金刚石相(220)面特征峰的半高宽值为 0.217, 通过谢乐公式^[88]计算得到此纳米金刚石膜的晶粒尺寸为 52.0nm。利用 Jade5.0 对该 XRD 图谱中的金刚石相特征峰进行拟合, 计算得到该纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸为 49.4nm。综合考虑当氮气浓度为 500ppm 时, 沉积得到的纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸在 50.0nm 左右。结合 XRD 图谱分析, 发现当氮气浓度为 300ppm~700ppm 左右时, 纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸保持在 40~50nm, 且均表现出较好的结晶度。由此可见, 在本实验条件下, 当氮气浓度保持在 300ppm~700ppm 的范围内时, 可以获得结晶度较好的纳米金刚石膜。

6.5 氮气参与下纳米-微米金刚石膜复合层的制备

根据上述的讨论, 展开关于利用氮气浓度的变化进行大面积纳米-微米金刚石膜复合层的制备研究。这里将纳米-微米金刚石膜复合层的制备分成两个步骤, 首先进行微米金刚石膜的沉积, 然后在不进行任何其他处理的情况下, 仅改变沉积的工艺参数来沉积得到纳米级金刚石膜。具体每一步的工艺参数如表 6.2 所示, 所沉积得到的金刚石膜表面形貌图与断面图如 6.7 所示。

表 6.2 制备纳米-微米金刚石膜复合层的工艺参数

步骤	微波功率 (W)	沉积气压 (kPa)	[N ₂] (ppm)	% CH ₄	基片温 度 (°C)	温度变化 (°C)	沉积时 间(h)
1	5600	4.0	150	2.5	880	67	4
2			900	4.0	800	46	2

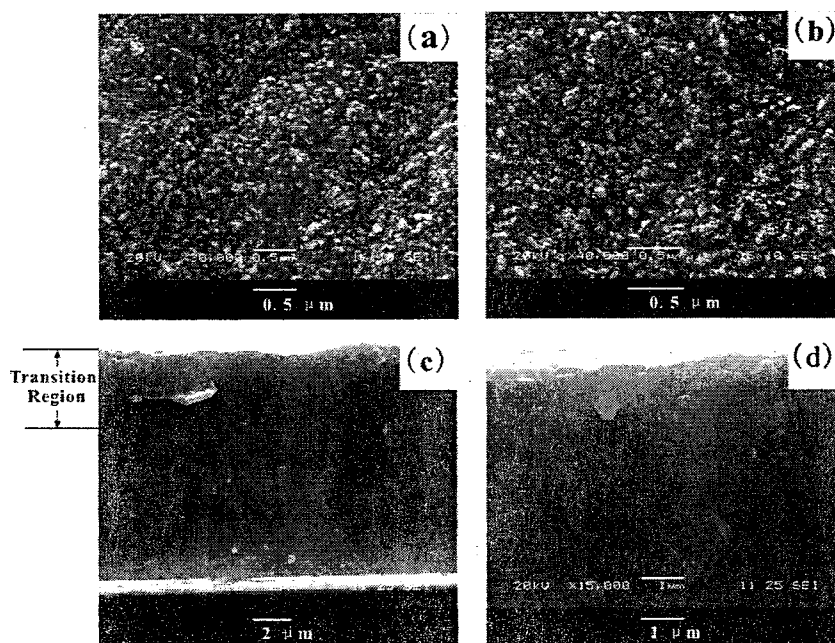


图 6.7 纳米-微米金刚石膜复合层的表面形貌图和断面形貌图：(a) 中央区域，(b) 边缘区域，(c) 低放大倍数下的断面图，(d) 高放大倍数下过渡区的断面图

图 6.7 具体显示了大面积纳米-微米金刚石膜中心区域 (a) 和边缘区域 (b) 的表面形貌图，其分别具有典型的纳米金刚石膜表面形貌。可以观察到，在这两个区域内的金刚石膜表面形貌没有明显的差别，其晶粒尺寸均小于 100nm，其结果表明所沉积得到的金刚石膜在表面形貌上具有较好的均匀性。图 6.7(c) 和图 6.7(d) 具体显示了金刚石膜复合层的断面图，其断面图明显的显示出该金刚石膜具有织状结构，同时在纳米金刚石膜和微米金刚石膜之间存在一个明显的过渡层。对该区域放大后（如图 6.7(d) 所示）可以看出，在该区域内二次形核现象明显增多，而这也是晶粒迅速减小，最终形成纳米金刚石膜的主要原因。进一步考虑金刚石膜沉积过程中生长环境的变化，由于阶段 1 的基片温度相对较高而氮气浓度相对较低，这两个因素都使得基片表面的反应速率和吸收基团的迁移率明显增高，因此阶段 1 的表面过饱和度相对于阶段 2 的表面过饱和度是明显偏低的，因此随着基片温度的降低和氮气浓度的升高，表面过饱和度也随着增加，从而导致了二次形核现象的明显加剧和晶粒尺寸的迅速减小。

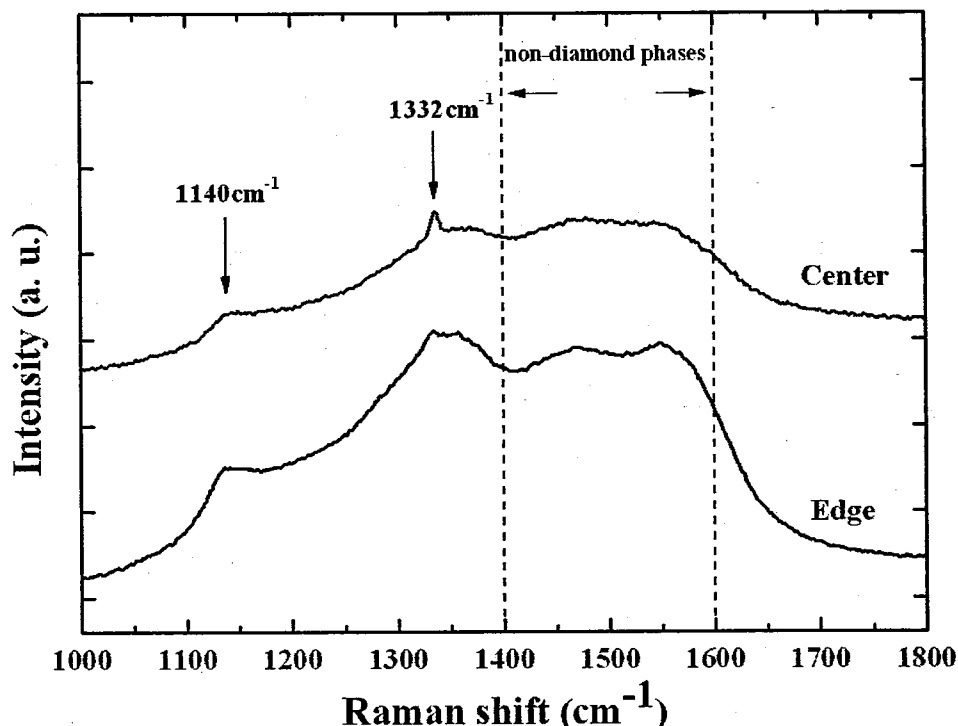


图 6.8 纳米-微米金刚石膜复合膜边缘区域与中央区域的 Raman 光谱图

通过拉曼光谱进一步考察金刚石膜中央区域与边缘区域的质量情况,其结果如图 6.8 所示。图中较难观察到非常明显且尖锐的拉曼峰,特别是在边缘区域,很难在 1332cm^{-1} 处观察到尖锐的金刚石特征峰,这种拉曼峰不明显的原因可能是由于金刚石膜晶粒过小造成的^[89]。相对而言,基片中央区域的拉曼光谱图中表现出较为明显的金刚石特征峰,其原因可能是因为基片中央具有较高的基片温度。同时不难发现,基片中央和基片边缘区域的拉曼光谱中都在 1140cm^{-1} 和 1480cm^{-1} 附近出现了较为明显的拉曼峰,一般认为这是存在于晶界中的反聚乙炔基团的振动特征峰^[90],其中 1140cm^{-1} 处的特征峰一般被认为是纳米金刚石膜的特征峰^[80]。对比分析两处不同区域的拉曼光谱图可见,两处金刚石膜的在结晶度方面没有明显差别,从一定程度上表明所沉积的金刚石膜在质量上具有较好的一致性。

图 6.9 显示了所沉积的金刚石膜不同区域的厚度变化趋势,其结果表明所沉积的纳米-微米金刚石膜复合层在厚度上表现出较低的均匀性,而此现象也说明在该沉积条件下,纳米金刚石膜的沉积并没有有效的提高微米金刚石膜在厚度上的均匀性。其原因可归结为高功率下,基片温度的不均匀性以及边缘效应的增强。较高的微波功率可以增加金刚石膜沉积过程中活化基团的数目,而在此情况下金刚石膜厚度的均匀性将对基片温度更为敏感^[91],因此金刚石膜在温度较高的基片中央区域比温度较低边缘区域生长的快,也因此具有较厚的膜厚。同时,在较

高的功率下,大面积金刚石膜沉积过程中的边缘效应也将不能忽视。基片边缘区域等离子体密度较为集中,从而能产生更多的活化基团并对基片边缘区域产生局部加热的效果^[92]。因此在边缘区域将更容易出现较大的金刚石颗粒,而这也将进一步的增加控制晶粒尺寸和膜厚的难度。由此可见,在本实验条件下,虽然获得了纳米-微米金刚石膜,但纳米金刚石膜并没有有效的减少微米金刚石膜在厚度上所表现出的较差的均匀性,这也需要在接下来的实验中做更为深入的研究。

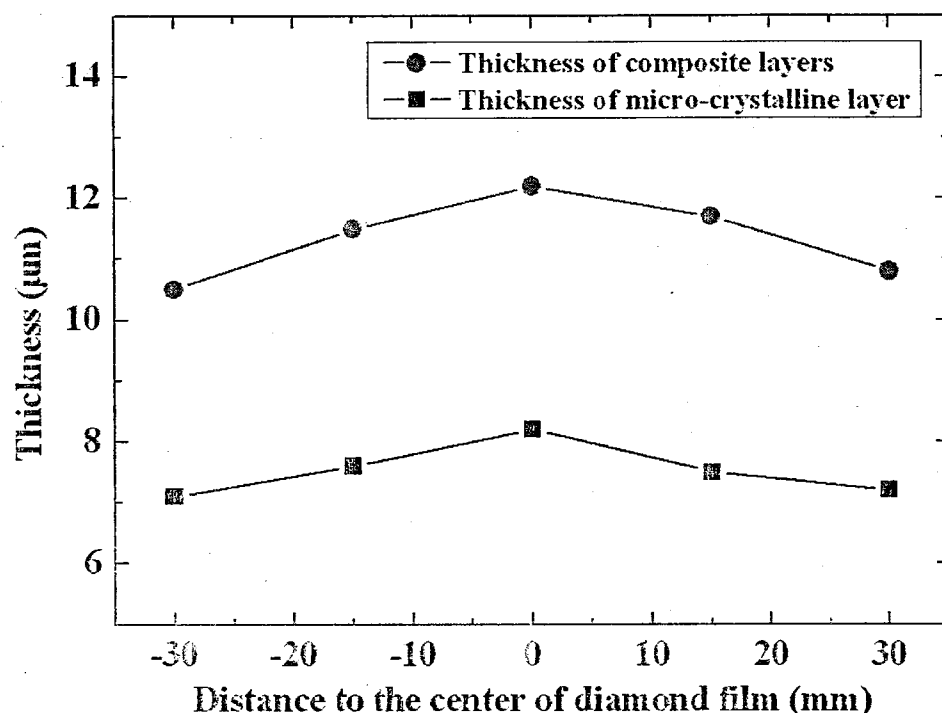


图 6.9 纳米-微米金刚石膜复合膜的厚度分布情况

6.6 本章小结

本章利用实验室自制的圆柱形多模 MPCVD 装置,较为系统的研究了在引入了杂质气体氮气后,对金刚石膜表面形貌,生长速率,质量上的影响,并制备得到了大面积纳米-微米级金刚石膜,得到了如下主要结论:

1. 在较低的基片温度下,氮气的引入主要会引起金刚石膜二次形核率的增加,细化金刚石膜的晶粒尺寸。随着基片温度的升高,氮气引入的作用主要表现在增加晶粒尺寸,当基片温度在 980℃ 左右时,氮气浓度的增加会显著增加金刚石膜的晶粒尺寸,但同时会使方形晶粒的棱角会呈现弧形。

2. 氮气的引入会显著降低金刚石膜的质量,当基片温度较低时,氮气浓度的增加会使金刚石膜的拉曼图谱逐渐表现出纳米金刚石膜特征图谱,其主要原因

在于二次形核率的不断升高。

3. 在基片温度为 870℃ 左右, 甲烷浓度为 2.5% 的情况下考察氮气浓度对金刚石膜生长速率, 质量及表面形貌的变化, 其结果显示表明: 随着氮气浓度的增加, 金刚石膜的生长速率会显著升高, 然后略微下降, 最后趋于稳定。而与之对应的金刚石膜质量则会逐渐变差, 金刚石膜的表面形貌也将逐渐趋于杂乱。

4. 在碳源浓度为 4.0%, 基片温度为 750~800℃ 的沉积环境下, 研究了氮气浓度与纳米金刚石膜晶粒尺寸的关系。研究表明, 氮气浓度的升高可以明显降低纳米金刚石膜的晶粒尺寸, 但纳米金刚石膜的结晶度和质量也随之降低。结合不同氮气浓度下, 沉积得到的纳米金刚石膜 XRD 图谱分析, 认为在本实验条件下, 当氮气浓度为 300ppm~700ppm 左右时, 可以使纳米金刚石膜的平均晶粒尺寸保持在 40~50nm, 且表现出较好的结晶度, 在此氮气浓度范围内, 可以获得结晶度较好的纳米金刚石膜。

5. 通过主要调整氮气浓度, 并结合合适的工艺参数, 成功制备得到了大面积纳米-微米金刚石复合膜。该金刚石膜的断面结构中可观察到二次形核逐渐增加, 晶粒尺寸显著减小的过渡区, 且该金刚石膜在表面形貌上和质量上均表现出良好的均匀性。

第七章 圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 装置的改进

7.1 实验中遇到的主要问题

在前期的实验中,利用不同的 MPCVD 装置,系统研究了各项工艺参数对大面积金刚石膜沉积的影响,得到了一些有利于大面积金刚石膜沉积的实验性结论,同时也在发现了一些实际问题,主要集中在以下几个方面:

1. 所用到的圆柱形多模 MPCVD 装置的水冷天线设计为喇叭口形,这增加了实际加工过程中的难度。微波等离子体对腔体及天线的尺寸要求较高,加工过程中所引起的微小偏差就有可能使所产生的等离子体球不稳定或位置有所偏移,影响大面积金刚石膜的沉积过程。

2. 在微波功率较高的情况下,新型 MPCVD 装置的腔盖、波导管、短路活塞等关键部分发热严重。特别注意到的是,在微波功率高于 4500W 时,腔盖部分的水冷效率较低,长时间运行会影响腔盖内部结构与尺寸,从而影响等离子体球的状态。

3. 随着微波功率的升高,在保证等离子体球大小不变的情况下,基片表面的温度均匀性有待进一步提高。在前期实验的条件下,进行较长时间的沉积实验,金刚石膜中央区域与边缘区域的表面形貌、质量、取向等方面的差异将会更为明显。同时基片表面温度的不均匀性也将增加基片的应力,使基片变形从而进一步降低基片表面温度的均匀性,最终导致大面积金刚石厚膜沉积的失败。

4. 制造设计的新型 MPCVD 装置体积较为庞大,从工业化生产和便于操作等角度出发,装置的集成度有待提高。

7.2 MPCVD 装置的改进方案

针对上述实验中所遇到的实际问题,从工业化角度出发,对装置按照如图 7.1 所示的结构图进行了改进。

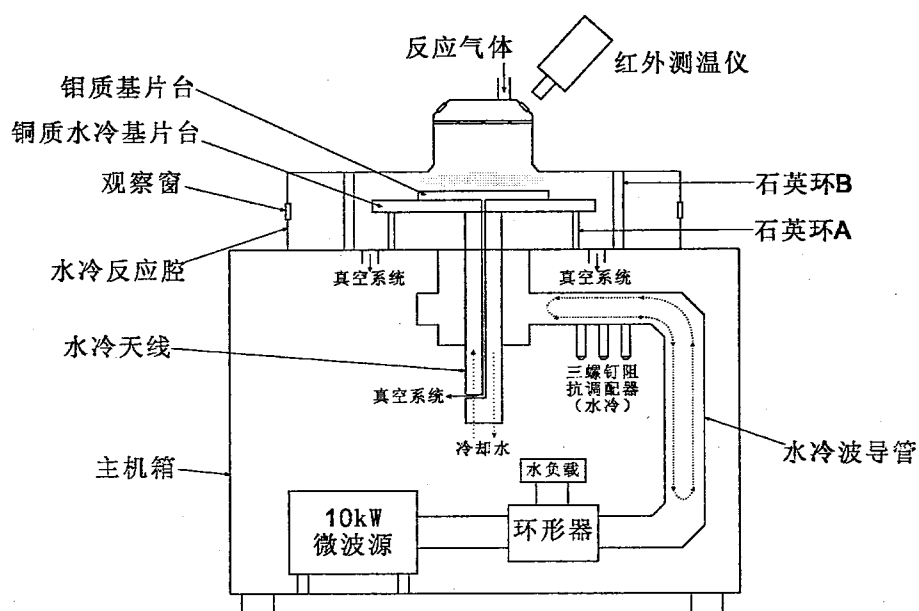


图 7.1 10kW-MPCVD 装置改进后的结构示意图

7.2.1 天线结构的改进

众所周知，天线的设计需要考虑其有较高的微波能量转换利用率，同时保证能够抑制高次模和其他杂模的出现。喇叭口天线可以起到增益电磁场的作用，且设计加工良好的喇叭口天线也能与圆柱形多模谐振腔相匹配，在基片台附近获得状态良好的等离子体球。喇叭口天线的辐射场特性主要是取决于口径处的场分布，其一般规律是，口径场幅度与相位分布的越均匀，天线的方向性与对电磁场的增益也会提高。一般而言，喇叭口天线的长度越长，张角越小，其口径场的幅度与相位分布越均匀，但天线的体积与重量也会增加，这势必增加了天线的加工难度。

图 7.2 具体显示了，10kW-MPCVD 装置中，当天线张角变化时腔体中电磁场分布的情况，图中喇叭口天线的夹角定义为圆锥母线与水平面间的角度。

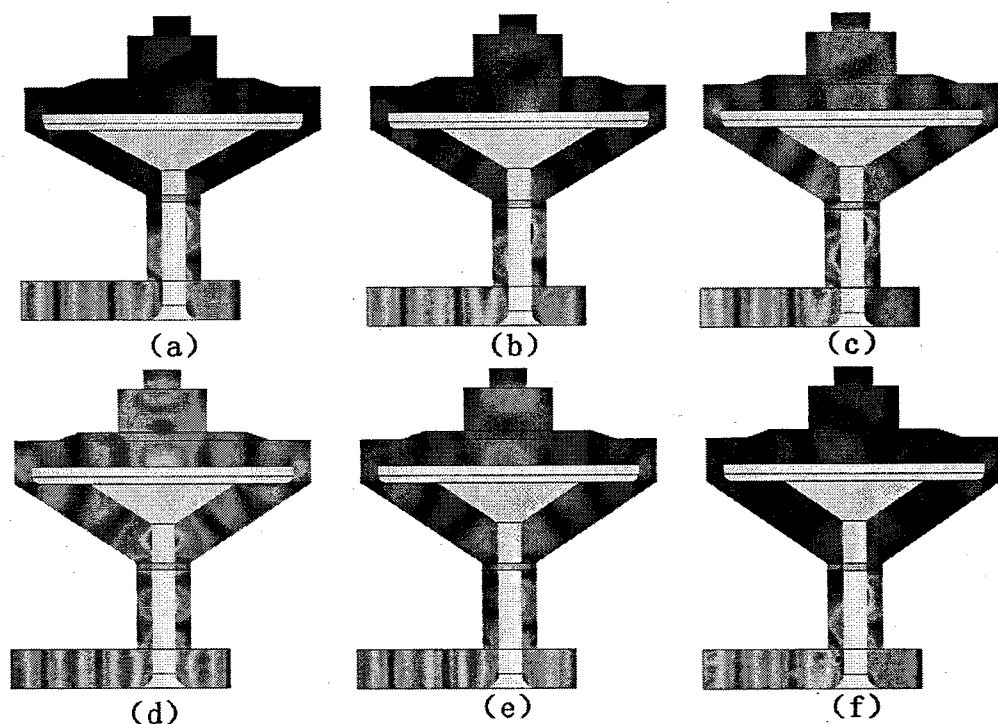


图 7.2 在不同的喇叭口天线张角下，腔体中的电磁场分布图：(a) 29.0° (b) 31.5° (c) 33.0° (d) 34.0° (e) 34.5° (f) 35.1°

从图中可以看出，随着夹角的逐渐增大，谐振腔内的电磁场强度首先逐渐增强然后减弱，且场强的分布也首先由无序的不稳定状态逐渐变成有序的稳定状态最后又恢复到无序的不稳定状态，特别是当喇叭口天线的夹角为 29.0° 和 35.1° 时，腔体基片台附近的场强很弱以至于激发不出稳定的等离子体球。由此可见喇叭口天线的夹角对耦合入腔体的电磁场效率及腔体内的电磁场分布有极其重要的影响。从模拟结果不难看出，当喇叭口天线的夹角为 34.0° 时，腔体内的电磁场分布最为有序稳定，且能在基片台中央区域形成稳定同时能量集中的等离子体球。而当喇叭口天线的夹角稍有减少 (33.0°) 或增大 (34.5°) 时，等离子体球的位置都将有所偏移，同时能量也随之减弱。这都将不利于微波等离子体谐振腔内大尺寸均匀等离子体球的形成。由此可见，对喇叭口天线的加工需要特别精确，一些微小的偏差都有可能对所激发的等离子体球产生明显的影响，这对实际的机械加工提出了非常苛刻的要求。

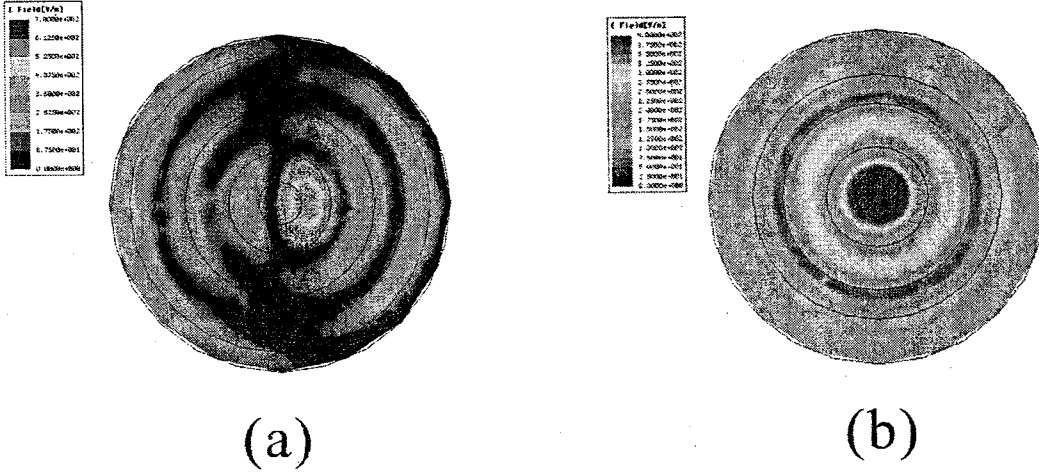


图 7.3 不同内外径的同轴天线所产生的腔体内电磁场分布图: (a) $D=80\text{mm}$, $d=34\text{mm}$,
(b) $D=46\text{mm}$, $d=20\text{mm}$

在对同轴天线进行改进时, 需要考虑同轴传输线的特性阻抗 Z_0 , 同轴天线传输的功率 P 以及同轴天线上传输的衰减 α_c 这三个因素, 其中

$$Z_0 = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \ln \frac{D}{d} \quad (7.1)$$

$$P = \frac{D^2 E_b^2}{480} \left(\frac{d}{D} \right)^2 \ln \frac{D}{d} = K_1 \frac{\ln x}{x^2} \quad (7.2)$$

$$\alpha_c = \frac{R_s}{120\pi D} \cdot \frac{1 + \frac{D}{d}}{\ln \frac{D}{d}} = K_2 \frac{1+x}{\ln x} \quad (7.3)$$

式中 D 与 d 分别代表同轴线的外直径与内直径, $x=D/d$ 。在一般设计中, 需要考虑同轴天线具有最大的传输功率和最小的传输衰减, 因此对式 (7.2) 求最大值, 对 (7.3) 求最小值可得, 在固定外直径 D 时, 满足同轴线能获得最大传输功率的 D/d 值为 1.65, 满足同轴线具有最小传输衰减的 D/d 值为 3.6。因此为了使同轴线能同时满足最大传输功率和最小传输衰减两个条件, D/d 应保持在 1.65~3.6 之间。对于特性阻抗为 50 欧的同轴天线, 利用式 7.1 可得, $D/d \approx 2.3$ 。

对于同轴天线中高次模的截止波长可表示为:

$$\lambda_{cTE_{11}} \approx \frac{\pi}{2} (D + d) \quad (7.4)$$

$$\lambda_{cTE_{n1}} \approx \frac{\pi}{2n} (D + d) \quad (7.5)$$

$$\lambda_{cTM_{ni}} \approx \frac{D - d}{i} \quad (7.6)$$

$$\lambda_{cTE_{0i}} \approx \frac{D - d}{i} \quad (7.7)$$

综合比较式 (7.4) ~ 式 (7.7) 可见, TE_{11} 模的截止波长最长, 因此若需要同轴线工作于 TEM 模, 即实现单模传输, 其尺寸应满足:

$$D+d < \frac{2\lambda}{\pi}$$

其中 λ 为工作波长。对于 2.45GHz 工作频率的微波, 当 $D+d < 77.95\text{mm}$ 时, 可使同轴线中实现单模传输。综合考虑 D/d 的取值范围, 并结合计算机模拟, 可获得天线加工的具体尺寸。

由此可见, 由于喇叭口天线的内外径尺寸分别为 $D=80\text{mm}$, $d=34\text{mm}$, 这种尺寸设计就有可能在微波传输的传输线中引入一些不需要的杂模, 当天线以及腔体的加工出现偏差, 或者装置在安装调试过程中出现不匹配的状态, 就有可能对腔体内的电磁场分布产生重大影响。图 7.3(a) 具体显示了, 当天线内外径尺寸较大, 传输线上出现不匹配状态时, 腔体内的电磁场分布情况。从图中可以看出, 由于传输线上出现了不匹配状态, 耦合进入谐振腔内的微波电场已不能集中在腔体的中心位置, 虽然在某些区域依旧可以观察到电场集中的状态, 但电场最强的部分已发生了明显的偏移, 其形状也不为圆形。由此可见, 这种状态下激发的微波场模式已明显不是所期望的模式, 其更偏向于由 TE_{11} 模式的杂模所产生的电磁场分布。这实际上代表的是一种微波耦合效率较弱的情况, 使所需要的微波模式不能有效激发, 其结果将导致所激发的等离子体球不稳定, 同时传输线和天线部分出现较大的温升, 这都不利于装置在大功率下稳定运行。

基于上述出现的问题, 在设计天线的内外径尺寸时, 按照上述理论计算的结果, 对天线的内外径进行了一定程度的减小, 使其既能满足大微波功率的输入, 同时也能在微波传输过程中尽可能的以单模传输而不引入杂模。在设计中固定同轴线的外径 $D=46\text{mm}$, 通过计算机模拟来确定优化同轴线的内径, 使其满足同轴天线功率容量大, 衰减小, 单模传输的要求。图 7.3(b) 具体显示了对天线进行改进后, 谐振腔内微波场的分布状况, 此时同轴线的内径 $d=20\text{mm}$ 。从图中可以看出, 对天线经过改进后, 谐振腔内出现了由 TM_{01} 和 TM_{02} 两种模式的微波叠加形成的稳定微波场, 且场强最强的部分集中在腔体的中央, 整个腔体内的微波场分布的非常均匀, 这说明在这种状态下所激发的等离子体球状态也会非常稳定, 其能量分布较为均匀, 能更好的满足模式互补的设计思想, 有利于大功率微波的输入和面积金刚石膜的均匀沉积。

将装置的天线由喇叭口型结构改成了垂直型结构后, 显著降低了对天线加工的难度, 同时保证了装置改进后依旧能获得尺寸较大能量集中的稳定等离子体球。

图 7.4 显示了该装置的具体实物照片图, 并拍摄得到了不同工艺参数下放电时的等离子体照片图。当放电气体为空气时, 等离子体球的颜色为红色, 如图 I

所示。此时能观察到亮度均匀且稳定的等离子体球，同时等离子体球的位置正处于铜质基片台中央，这说明改进后的装置已放电成功。图 II 显示了当腔体气压为 2.0kPa，微波功率为 1500W 时，氢气放电时的等离子体球照片。从图中可以看出，当微波功率较低时，沉积气压较低时，氢等离子体呈现淡蓝色，说明此时氢等离子体的能量较小，等离子体较为稀薄。随着腔体气压和微波功率逐渐升高至 5.7kPa 和 4000W，氢等离子体球的颜色逐渐变成亮白色，如图 III 所示，这说明此时氢等离子体的能量在逐渐升高，等离子体也变得更为浓稠。在放电过程中可以观察到，随着微波功率和沉积气压的升高，通过调整三螺钉阻抗调配器，可有效的降低微波的反射功率，使更多的微波能耦合进入反应腔中，维持稳定的大面积等离子体球。同时通过三螺钉阻抗调配器的调节，可以保持等离子体球的最大直径在 150mm 左右，理论上可沉积直径 100mm 左右的金刚石膜。

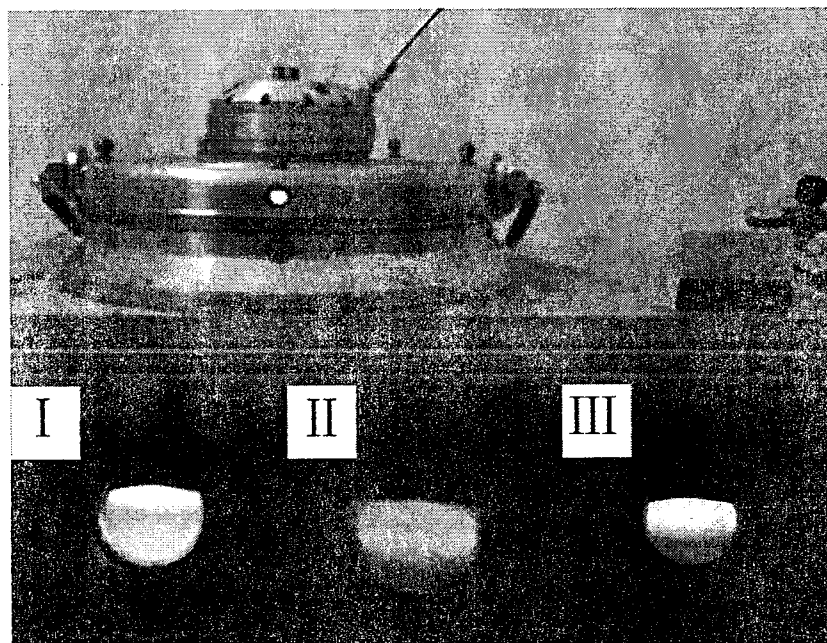


图 7.4 改进后 MPCVD 装置的实物照片图及不同工艺参数下放电的照片图：（I）微波功率 1000W，腔体气压 1.0kPa 时，空气放电的等离子体照片图，（II）微波功率 1500W，腔体气压 2.0kPa 时，氢等离子体的照片图，（III）微波功率 4000W，腔体气压 5.7kPa 时，氢等离子体的照片图

7.2.2 水冷系统的改进

图 7.5 为装置改进后水冷系统的示意图。由水冷柜流出的低温水进入水箱 A 后分四路流出，每一路进水，均设有带水压的阀门，以控制进水的水压，以控制水流速度。四路进水分别水冷 10kW 微波源，微波传输系统，主腔体以及基片台。其中微波传输系统中，主要对环形器、水负载、波导管、三螺钉阻抗调配器等进

行水冷,以保证整个微波传输系统能承受高功率的微波输入。水冷后,四路进水最后流入至水箱 B,然后流进水冷柜,实现冷却水的循环利用。在水箱 B 的每一个进水口均设有水检测,使系统在缺水的情况下迅速开启水保护,并检测出具体缺水的管路。

值得一提的是,在改进的 MPCVD 装置中,对基片台的水冷是分区域水冷的,如图 7.5 所示。

由于等离子体球中央区域的能量大于等离子体球边缘区域的能量,因此在基片受等离子体球自加热的情况下,基片中央区域的温度会比边缘区域的温度高,且随着微波功率的升高,基片上的这种温差将会更为明显。图 4.3 所示的基片台结构,为基片台的改进提供了一种思路,即基片台中央位置的冷却速度要比边缘区域的冷却速度快,从而降低基片上的温差。但图 4.3 所示的基片台设计对膜厚较薄的金刚石膜沉积是有效的,在高功率情况下随着沉积时间的延长,这种温差将会更为明显。其原因在于,置于图 4.3 所示的基片台上的基片,并没有与铜质水冷基片台直接接触,而与等离子体球接触的更为紧密,因此虽然基片台上的不同材料拥有不同的导热率,但在长时间微波等离子体烘烤的情况下,基片台与基片同时被加热到了相似的温度,此时基片上也将出现明显的温差,且随着时间的延长,这种温差将会对金刚石膜的均匀沉积产生重大影响。

基于上述实验现象,考虑对铜质基片台的水冷结构进行优化改进。如图 7.5 所示,低温的进水首先对基片中央区域进行水冷,然后逐渐对基片边缘区域进行水冷。因此基片边缘区域冷却水的水温要高于基片中央区域冷却水的水温,同时置于其上的钼质基片台也会产生相同的水冷效果。即便是在高功率微波等离子体长时间烘烤,基片与钼质基片台同时被加热到较高温度的情况下,这种分区域水冷的效果也不会减弱。这种水冷效果刚好弥补了等离子体自加热时,基片中央区域温度高于边缘区域的温度梯度,使基片表面拥有更为均匀的温度分布,且适合金刚石膜的长时间沉积。

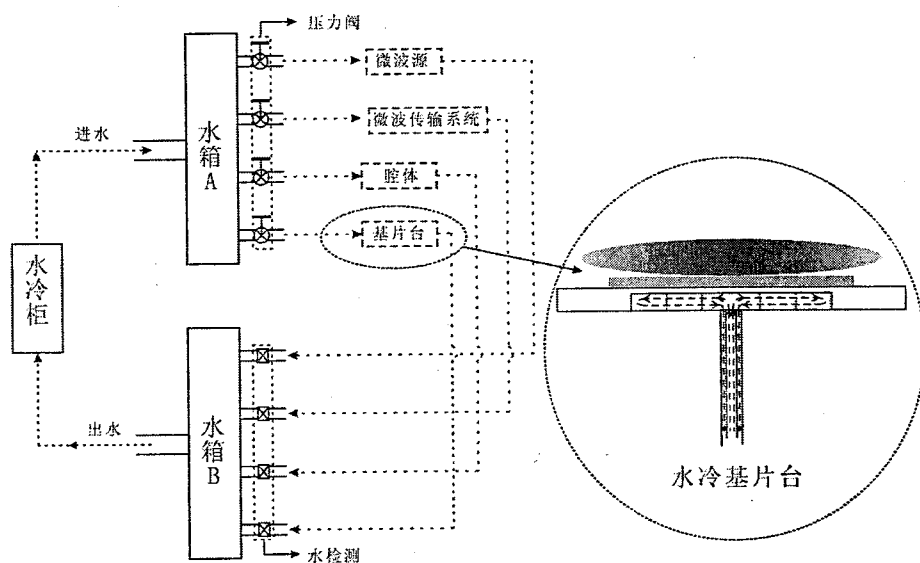


图 7.5 改进后 MPCVD 装置的水冷系统以及铜质水冷基片台的水冷结构示意图

图 7.6 具体显示了在微波功率保持在 1000~3000W 之间，基片温度以及基片表面温度均匀性的变化情况。测试是在保证了等离子体球能覆盖住直径在 100mm 的基片的情况下进行的，图中的每一个测试点代表的是基片表面的平均基片温度，每一个测试点上的数据棒为基片表面的温度变化情况。

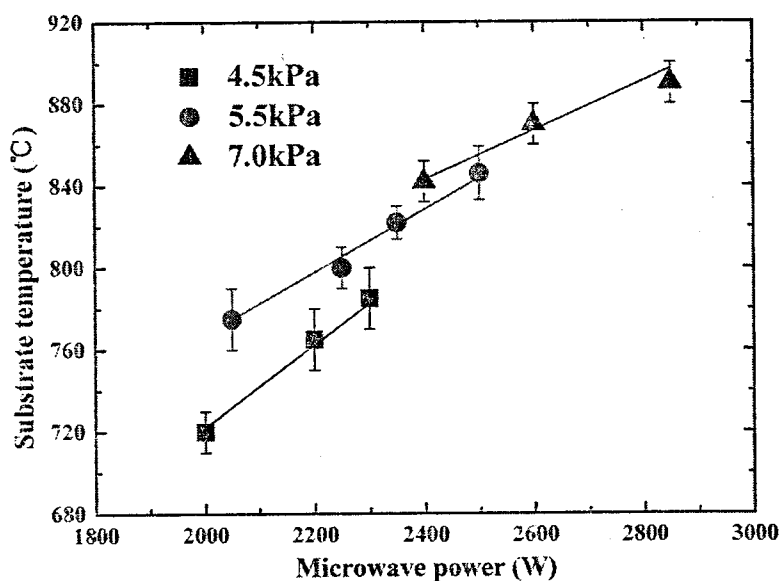


图 7.6 不同工艺参数下基片温度及其均匀性的变化。图中棒状代表直径为 100mm 的硅片上的最高温度与最低温度

从图 7.6 中可以看出,随着微波功率和沉积气压的升高,基片温度均呈现上升趋势,其基片温度升高的趋势与图 4.1 的变化趋势基本一致,这在一定程度上说明,经过改进后的装置中所产生的等离子体球的状态保持了多模等离子体球的特点。同时不难发现,在所测试的工艺参数范围内,基片表面温度的变化始终控制在 20°C 以内,这在一定程度上保证了金刚石膜的均匀沉积。特别的是,在较高的沉积气压下,随着微波功率的升高,基片表面温度的差异性变化较小,基本保持在 10°C 左右,且等离子体球的直径依旧保持在 120mm 左右。由此可见,经过对装置的改进,增大了适合金刚石膜沉积的气压范围,使得在较高的沉积气压下均匀沉积大面积金刚石膜成为可能,而沉积气压的提高在一定程度上也意味着金刚石膜沉积速率的增加。因此,在改进后的这台装置中,所形成的等离子体球能够满足实验沉积金刚石膜的要求。利用合适的工艺参数,可以实现高质量大面积金刚石膜的沉积。

7.2.3 腔体内气体流向的改进

从图 7.7 可以看出,改进后的装置中安放了两个石英环,石英环 A 起到密封真空,导入微波等作用,石英环 B 的主要作用是改变腔体中反应气体的流向,在具体实验过程中,会通过气路中阀门的调节,使更多的反应气体从基片中央抽走进入真空系统,从而使更多的反应气体流经等离子体区。据此,图 7.7 较为简单的显示了装置在实际运行过程中,反应气体流向的示意图,在具体沉积过程中,气体的流向要远比图 7.7 所示的复杂。

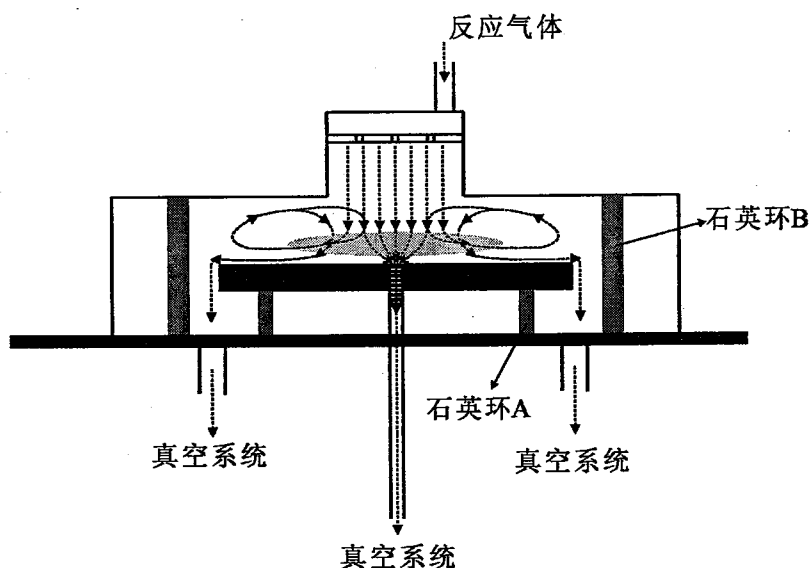


图 7.7 腔体内气体流动情况示意图

从图 7.7 可以看出,反应气体进入腔体后,经过均流环均流后进入等离子体区,气流将主要分为两个部分,其中一个部分气体将直接流过等离子体区,经过反应后从基片中央的抽气口抽走,另一部分气体在等离子体区反应后,将离开等离子体区,向四周扩散,此时石英环 B 将起到阻碍该气体的扩散作用,使其回到等离子体区进一步反应,最终反应多余的气体才会进入抽气系统而被抽走。这样的改进将进一步的提高反应气体在等离子体区内所停留的时间,在微波功率一定的情况下,尽可能的提高反应气体的离化程度,增加对反应气体的利用效率,提高金刚石膜的沉积质量和沉积速率,同时使得大面积金刚石膜中央区域与边缘区域的沉积环境更为接近,提高金刚石膜沉积的均匀性。

7.3 在改进装置中沉积大面积金刚石膜的前期研究

在经过改进的 MPCVD 设备中,进行大面积 CVD 金刚石膜沉积的前期实验,实验中均选用直径为 100mm 的单晶(单面抛光)硅片作为沉积基片,基片厚度为 $400\pm 20\mu\text{m}$ 。

7.3.1 工艺参数对形核状态的影响

通过调节工艺参数,在改进的 MPCVD 装置中通过工艺参数的调整,获得了形核密度较高和形核密度较低的两种样品,分别对其编号为 A 和 B。形核前,用 $5.0\mu\text{m}$ 的金刚石粉分别对样品 A 和样品 B 进行研磨,然后将其分别置于丙酮、乙醇和去离子水中超声处理 15min 后,置于腔体进行形核实验,形核的具体工艺参数如表 7.1 所示。

表 7.1 大面积金刚石膜形核的工艺参数及形核密度

样品	氢气流量 (sccm)	甲烷流量 (sccm)	微波功率 (W)	沉积气压 (kPa)	基片温度 ($^{\circ}\text{C}$)	形核时间 (min)	形核密度 (cm^{-2})
A	200	5.0	1500	5.1	700	60	$>10^{10}$
B			2000	5.6	840	20	$6.4\times 10^6\text{--}10^7$

如表 7.1 所示,样品 A 的形核密度远大于样品 B。对比形核时的工艺参数可以看出,样品 A 的基片温度明显低于样品 B 的基片温度,且样品 A 形核的时间也明显长于样品 B 的形核时间,因此可认为上述因素是造成样品 A 能获得较高形核密度的关键原因。图 7.8 具体显示了样品 A 和样品 B 形核后的 SEM 照片图。

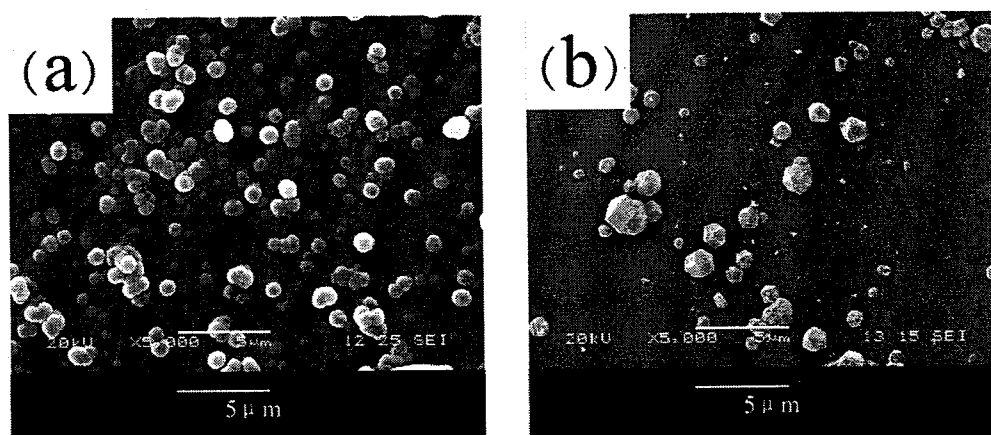


图 7.8 不同样品的形核情况：(a) 样品 A，(b) 样品 B

从图 7.8 中可以看出，样品 A 形核得到的晶核较小，且在所表征的放大倍数下，看不到明显规则的晶粒，晶粒成球状，而样品 B 所得到的晶核相对较大，且能观察到规则的晶粒。其原因在于，与样品 B 的形核条件相比，样品 A 形核时的微波功率较低，含碳基团裂解并不充分，且在基片温度较低的情况下，基片表面的原子迁移率较小，过饱和度较大，因此具有更多的形核点和二次形核现象，从而导致了样品 A 具有较高的形核密度和成球形的较小晶核。较高的基片温度和微波功率使，样品 B 具有较低的形核密度，这为其晶核的长大提供了有利的空间，但也不难看出，样品 B 的晶核分布并不太均匀，这可能与预处理时划痕不均匀有关。

从上述的形核状态可以看出，在改进的 MPCVD 装置上，通过工艺参数的调整能获得形核密度不同的金刚石膜，以满足不同的沉积要求。

7.3.2 表面形貌不同的大面积金刚石膜的制备

在前期实验过程当中，分别在形核密度较高和形核密度较低的金剛石膜样品上进行了大面积金剛石膜的沉积实验，以期沉积得到不同晶粒尺寸的大面积金剛石膜。表 7.2 为金剛石膜沉积的具体工艺参数。

表 7.2 金剛石膜沉积的工艺参数

样品	形核密度 (cm^{-2})	微波功率 (W)	沉积气压 (kPa)	甲烷流量 (sccm)	氢气流量 (sccm)	基片温度 ($^{\circ}\text{C}$)	沉积时间 (h)
A	$>10^{10}$	2600	5.6	8.0	200	846 ± 7	5
B	$6.4 \times 10^6 \sim 10^7$			3.0			

沉积完成后，首先对样品 A 和样品 B 分别进行了表面形貌的 SEM 表征，图 7.9 显示了样品 A 不同区域的表面形貌图。

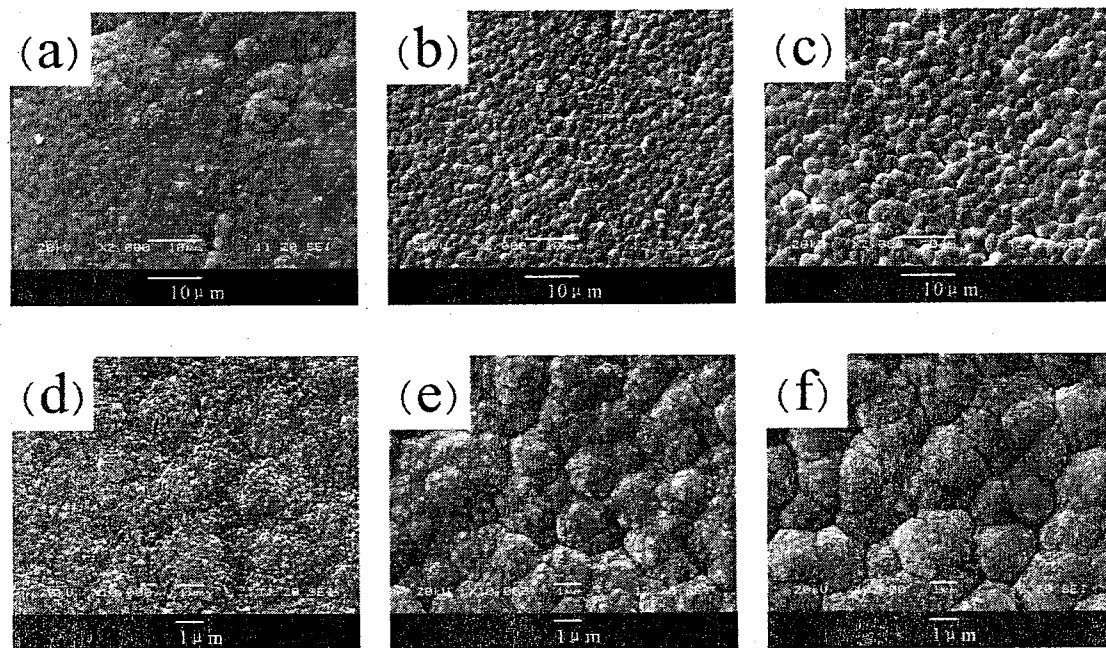


图 7.9 样品 A 不同区域内的表面形貌图：(a) 中央区域，(b) 距离中央区域 25mm，(c) 距离中央区域 45mm；(d)，(e) 和 (f) 分别是 (a)，(b) 和 (c) 所对应区域的高放大倍数的 SEM 照片

从图 7.9 可以看出，样品 A 不同区域内的表面形貌均表现出明显的晶粒团聚现象，且这种现象随离中央区域的距离增加而变得更为明显。这种表面形貌说明，所沉积的金刚石膜具有较高的二次形核，样品的结晶度不高，非金刚石相较多，这与沉积过程中，甲烷浓度与形核密度较高有关。可以观察到，相对于图 7.9(b, c)，图 7.9(a) 的晶粒团聚现象并不明显，在高放大倍数下，图 7.9(d) 中依旧还能观察到晶粒较为细小的晶粒。随着距中央区域的距离增加，图 7.9(c) 比图 7.9(b) 的团聚现象更加明显，且从高放大倍数下的 SEM 照片可以看出，图 7.9(c) 的团聚体大于图 7.9(b) 的团聚体。

从实验过程中可以看出，基片上高温区域与低温区域存在将近 15°C 的温差。导致这种温差的主要原因是，等离子体中央区域的能量大于边缘区域，且腔体中的气体流量也更多的从基片中央区域的抽气口抽出，上述两个原因均增加了基片中央区域的温度，这在一定程度上导致了金刚石膜结晶度的提高。随着距离基片中央区域的距离增加，基片温度逐渐降低，金刚石膜沉积过程中二次形核现象也将更为明显，从而增加晶粒的团聚现象，出现如图所示的表面形貌。但从总体上来说，在所用到的工艺参数下，得到的金刚石膜在不同的区域内保持了表面形貌较好的一致性，均匀性较好。

图 7.10 为样品 B 不同区域的 SEM 照片图。图 7.10(a, b) 分别是基片中央区域与距离中央区域 40mm 的金刚石膜表面形貌图，图 7.10(c, d) 分别是图 7.10(a, b)

所对应的高放大倍数下的 SEM 照片图。

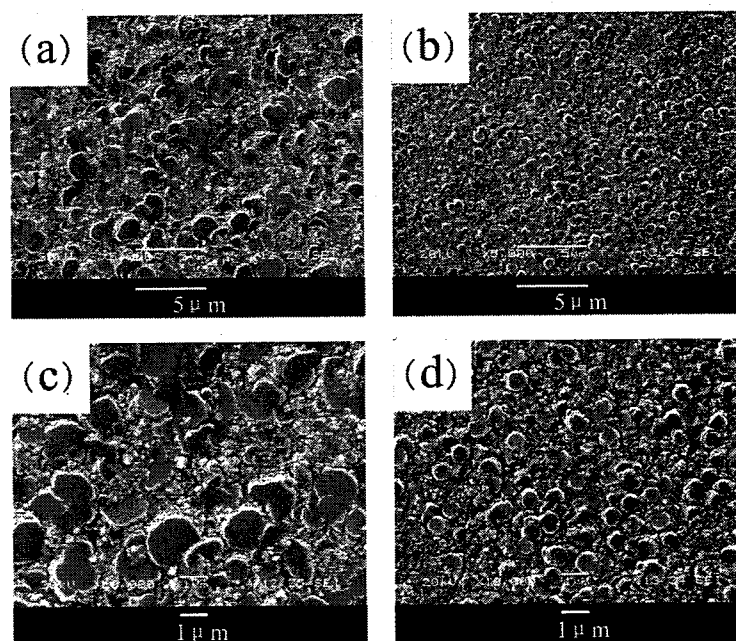


图 7.10 样品 B 不同区域内的表面形貌图：(a) 中央区域，(b) 距离中央区域 40mm；(c) 和 (d) 分别是 (a) 和 (b) 所对应区域的高放大倍数的 SEM 照片

从图 7.10 中可以看出，所获得的金刚石膜的晶粒均有明显的增大，且中央区域与边缘区域所表现出的形貌较为相似。同时可以看出，中央区域的晶粒尺寸较大于边缘区域的晶粒尺寸，其原因可认为是中央区域具有较高的温度和较为集中的含碳气流。但不难看出，虽然甲烷浓度有明显的降低，但金刚石膜的团聚现象与二次形核现象均很明显，且所获得的晶粒也并不规则。这种现象已可以说明，在当前实验条件下，所沉积的金刚石膜的结晶度较差。根据前期研究所得的结论，认为产生上述现象的原因极有可能是，所用的微波功率较低，没有在金刚石膜的沉积环境中产生足够多的有效活化基团，从而使金刚石膜沉积过程中晶粒的长大与生长速率较慢，继而导致沉积过程中 sp^2 结构相的增加，二次形核率的提高。同时，由于较低的微波功率所产生的基片温度较低，不足以抑制金刚石膜沉积过程中的二次形核与晶粒团聚现象，因此所获得的金刚石膜表面形貌较为杂乱。另外，从图 7.10 中不难看出，金刚石膜的晶粒均有较为明显的刻蚀现象，其原因可能是在具有较高温度的沉积环境中，腔体中可能挥发出了含有对金刚石相具有强烈刻蚀的杂质气体。

从总体上来说，前期的实验研究已可以证明，经过改进的 MPCVD 装置已可沉积大面积金刚石膜。

7.4 本章小结

根据前期实验中所遇到的具体问题,对实验室自行研制的 10kW-MPCVD 装置进行了合理的改进,并在其上成功沉积了直径为 100mm 的 CVD 金刚石薄膜。主要研究结果如下:

1. 对装置的天线结构进行了改进。将难于加工的喇叭型结构改成了垂直型结构,并成功发电。实验观测的结果显示,经过改进后,装置能获得能量密度较高的大尺寸等离子体球,能够满足大面积金刚石膜的沉积。

2. 对装置的水冷系统进行了改进。对水冷基片台进行了分区域水冷,使基片台中央区域至边缘区域的水冷效果逐渐降低,从而使基片上获得更为均匀的温度分布。前期的测试结果显示,随着微波功率和沉积气压的上升,基片温度逐渐升高,但基片上中央区域与边缘区域的温差可控制在 20℃ 以内,这在一定程度上保证了大面积 CVD 金刚石膜的均匀沉积。

3. 对腔体内的气体流向进行了改进。通过在腔体内增设石英环的方法,使反应气体能更多的流经等离子体区,提高反应气体的利用效率,在一定程度上可提高金刚石膜的生长速率和沉积质量。

4. 在改进的装置中成功沉积得到了直径为 100mm 的大面积金刚石膜。表征结果显示,所沉积得到的大面积金刚石膜在表明形貌上表现出较好的均匀性。

第八章 全文总结及展望

CVD 金刚石膜因其具有优异的物理化学性能,而被广泛的应用于各领域。特别是高质量光学级大面积金刚石膜,因其优良的光学性能,成为军事领域以及受控核聚变等高新技术领域急需的理想窗口材料。在众多 CVD 制备方法中, MPCVD 法被认为是制备高质量金刚石膜的首选方法。本研究围绕 MPCVD 法制备高质量大面积金刚石膜这一主题,对沉积高质量金刚石膜的工艺参数进行了系统研究,同时对实验室现有的 10kW-MPCVD 装置进行了合理的改进,主要获得了以下几个方面的成果:

一、利用韩国 Woosinent 公司制造生产的型号为 R2.0 的 MPCVD 沉积系统,系统研究了形核密度和氢等离子体处理对金刚石膜沉积的影响。研究表明:在较短的沉积时间下,金刚石薄膜的最终形貌主要受生长工艺参数决定。在合适的工艺参数条件下,随着沉积时间的延长,形核密度较高的金刚石膜也可形成 $\langle 111 \rangle$ 取向,而由较低形核密度沉积得到的金刚石膜可获得 $\langle 110 \rangle$ 取向。同时在较低的基片温度和较低沉积气压下,氢等离子体处理能在使金刚石膜表面含量变化不大的情况下,有效的提高金刚石膜质量。因此为了制备高质量的金金刚石厚膜,可以考虑采用低形核密度进行金刚石膜的沉积。

二、为了制备大面积均匀的金金刚石膜,在实验室自制的 10kW-MPCVD 装置中,探讨了不同功率和沉积气压下,基片温度的变化和分布情况。结果表明:较高的微波输入功率能在增大等离子体球尺寸的同时,产生高密度的等离子体球,这是高速制备大面积高质量金刚石膜的有效途径。同时根据具体的实验情况,设计了一种可提高基片温度均匀性的基片台,利用这种改进的基片台,成功获得了直径为 80mm 的均匀金刚石膜。另外在该装置中,探讨了微波功率,沉积温度,甲烷浓度与生长速率间的关系,其结果再一次证明 MPCVD 法制备大面积金刚石膜的过程中,高功率微波输入的必要性。

三、系统探讨了各项工艺参数对微米级金刚石膜沉积的影响,达到了利用工艺参数的调整,可控性生长微米级金刚石膜的目的。在实验研究过程中发现,基片温度与碳源浓度对金刚石膜的生长存在一种耦合关系,并在甲烷浓度为 1.5% 的情况下详细探究了这种耦合效应,其结果表明:当基片温度从 750℃ 上升至 1020℃ 的过程中,金刚石膜的表面形貌及取向存在五个不同的状态,即当温度分别在 870℃~920℃ 以及在 960℃~1000℃ 时,易于沉积得到 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向的金刚石膜,而基片温度在 810℃~870℃ 和 920℃~960℃ 的范围内时,金刚石膜在表面形貌上存在两个过渡区,在此区间内依旧能获得具有 (100) 面的金刚石膜,

但晶粒排列较为杂乱。当基片温度低于 800℃ 时, 将会易于沉积晶粒无序生长的金刚石膜。而金刚石的质量则会随着基片温度的升高而升高, 但当基片温度高于 960℃ 时, 金刚石膜的质量变化将会变得不明显。

四、研究了氮气的引入对金刚石膜表面形貌和晶粒尺寸的影响, 以达到控制金刚石膜晶粒尺寸, 表面形貌和质量等目的。研究表明, 较高的基片温度下 (980℃), 氮气的引入会明显增加金刚石膜的晶粒尺寸, 但会使方形的 (100) 晶面呈现出圆弧形。随着基片温度的降低, 氮气的引入会使沉积金刚石膜过程中二次形核的现象越来越明显。且随着氮气浓度的增加, 金刚石膜的质量会明显降低。基于上述的实验研究结果, 并结合 XRD 图谱分析, 在氮气浓度为 300ppm~700ppm 的范围内, 获得了晶粒尺寸在 50nm 左右, 结晶度较好的纳米金刚石膜。同时主要通过氮气浓度和基片温度的调整, 连续生长得到了大面积纳米-微米金刚石膜。

五、对现有的 10kW-MPCVD 装置的天线结构, 水冷系统以及腔体内气流的分布等进行了合理的改进, 提高了整个沉积系统的集成度, 使其基本满足了工业化沉积大面积金刚石膜的要求。在改进的装置中放电获得了直径在 150mm 左右的大尺寸等离子体球, 通过前期测试表明, 基片温度的均匀性明显提高, 气流能更集中的流过等离子体区, 从而使大面积金刚石膜可以均匀、高速沉积。利用合适的工艺参数, 获得了直径为 100mm 的均匀大面积金刚石膜。

本研究工作尽管获得了一些有益的实验结果, 但还存在以下几个方面的问题, 需要进行进一步研究:

一、本研究获得了制备大面积金刚石膜可控性生长的工艺参数, 且通过氮气的引入, 实现了对金刚石膜晶粒尺寸的控制, 获得了纳米-微米级金刚石膜, 但所研究的金刚石膜膜厚均较薄, 复合膜的均匀性还有待进一步提高。同时对于长时间沉积的金刚石厚膜时, 所会遇到的问题也需要进一步系统研究。

二、本研究对大面积微波等离子体装置进行了合理的改进, 使其能够基本满足工业化沉积大面积金刚石膜的要求, 但离成功制备高质量光学级大面积金刚石膜还有一段距离, 这就需要对该装置上相应的工艺参数进行系统研究。

论文创新点

本文以制备大面积金刚石膜为主要研究目标，分别在两种不同类型的 MPCVD 装置上对沉积金刚石膜的工艺参数进行了系统研究，并根据实验中所遇到的实际情况，对 10kW 圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 进行了合理的改进，其创新点主要表现在以下几个方面：

1、本研究系统研究了各项工艺参数对金刚石膜均匀性，沉积质量，生长速率等方面的影响。沉积得到了均匀性较好的大面积金刚石膜，同时获得了可控性生长大面积金刚石膜的工艺条件。

2、针对实验过程中出现的问题，对 10kW-MPCVD 圆柱形多模谐振腔式 MPCVD 装置进行了合理的改进。通过前期的实验研究，证明了改进后的装置能满足工业化沉积大面积金刚石膜的基本要求。