

文章编号:1674-2869(2012)06-0049-04

微波等离子体化学气相沉积金刚石光谱分析

马志斌,陶利平,翁国峰,严 垒

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用等离子体光谱分析微波等离子体化学气相(MPCVD)沉积金刚石过程中基团的空间分布及甲烷浓度变化时基团浓度的变化情况.实验过程中分别测量了氢原子的 H_{α} (656.19 nm)、 H_{β} (486.71 nm) 和 H_{γ} (434.56 nm) 谱线,以及基团 CH (431.31 nm)、 C_2 (515.63 nm) 谱线.结果表明:氢原子和基团 CH、 C_2 的浓度沿等离子体柱的径向先增加再减小.随着甲烷浓度逐步增加,氢原子及基团 CH、 C_2 的浓度相应增加,其中 C_2 基团所受影响最大.

关键词:等离子体光谱;金刚石;基团;空间分布;甲烷浓度

中图分类号:TL65

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.012

0 引言

金刚石具有许多优异的性能,如高硬度、高热导率、高红外透过率、宽禁带^[1].其在工具、热学、光学、电子学等领域有诸多应用^[2],如CVD金刚石厚膜工具,金刚石薄膜涂层工具,金刚石热沉散热片,MCM多芯片三维组装,光学窗口,场效应晶体管(FET),辐射探测器,CVD金刚石膜冷阴极发射,金刚石膜表面波(SAW)器件等.金刚石以其独特的性能及广阔的应用前景一直备受瞩目,但是由于其制备成本昂贵,产品质量难以控制,所以难于达到大规模生产应用,至今无法替代硅材料成为主导材料.

国内外研究学者对于金刚石薄膜生长进行过大量研究,大部分集中在装置研发和制备方式以及工艺对金刚石薄膜生长的影响^[3-4].具体到沉积过程的反应机理相关研究较少,其主要原因是金刚石薄膜生长过程物理化学反应复杂.除此之外由于实验装置和检测手段的不同,对于金刚石薄膜沉积机理的研究一直没有统一的结论.如Jingbiao Cui等人认为基团CH与薄膜中无定形碳有关,基团 CH^+ 与金刚石相有关^[4].M. J. Chiang等人认为基团CH与高质量金刚石薄膜有关,基团 C_2 影响金刚石薄膜的透明性,是非晶相的前驱体^[5].H. Baránková等人认为基团 CH^+ 是金刚石薄膜生长的主要因素,基团 C_2 是非金刚石相生长的主要因素^[6].Y. Liao^[7]和王启亮^[8]等人认为基

团 CH_3 、 C_2H_2 才是金刚石生长的前驱体,基团CH、 CH^+ 是无定形碳的前驱体,是形核的关键. Paul C. Redfern等人认为基团 C_2 是金刚石薄膜生长的前驱物^[9].

相对其他沉积金刚石薄膜的方法如DC电弧等离子体喷射CVD和热丝CVD,微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)具有不可比拟的优势,如无极放电、高纯净度、宽气压范围稳定工作等^[10].本文采用MPCVD沉积金刚石薄膜,通过等离子体光谱分析研究在沉积过程中基团在等离子体中的空间分布和随甲烷浓度变化时基团的变化情况,为进一步沉积高质量的金金刚石薄膜提供基础.

1 实验

实验装置采用自行研制的压缩波导式微波等离子体装置,其微波频率为2.45 GHz,最大功率为1 kW.装置主要由微波发生器、反应腔、真空系统、冷却系统以及进气控制系统组成.真空抽气系统主要采用机械泵,冷却系统采用循环水冷,进气流量通过质量流量计控制,如图1.实验过程中采用Mo基底沉积金刚石薄膜.光谱测量采用OceanOptics公司的Maya2000高灵敏度背照式FFT-CCD光谱仪.此光谱仪采用HamamatsuS9840型CCD探测器,最佳光学分辨率可达0.035 nm,测量范围为200~1100 nm,可以较清晰的获得沉积过程中的光谱全貌及基团强度信息.将移动载物台固定于波导侧面,实验过程中沿腔体外波导径向移动以

收稿日期:2012-03-23

基金项目:国家自然科学基金(10875093)

作者简介:马志斌(1968-),男,湖北京山人,教授,博士.研究方向:低温等离子体技术及其应用.

获得反应腔中的光谱信息. 同时聚焦透镜固定于移动载物台上, 通过光纤传输, 将等离子体中光信息传输到电脑记录分析.

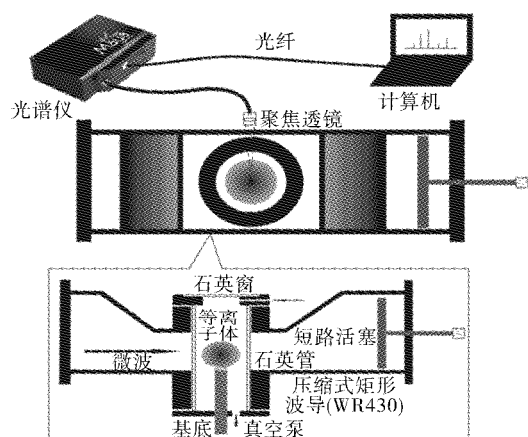


图 1 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

实验过程中反应气体为 CH_4 和 H_2 , 功率控制在 800 W, 气压为 20 kPa. CH_4 流量以 1 sccm (sccm 为标准状况下毫升每分钟, 全文同) 的进度从 1 sccm 递增变到 10 sccm, H_2 流量以 1 sccm 的进度从 199 sccm 递减到 190 sccm, 保持总流量不变. 光谱测量过程中去除暗噪音, 设定积分时间为 1 s. 实验主要研究沉积金刚石过程中沿等离子体柱径向基团的空间分布以及随着甲烷浓度变化时基团浓度的变化情况.

2 结果与讨论

表 1 列举了沉积金刚石薄膜过程中测得的主要是原子氢和基团 CH 、 C_2 的波长及跃迁情况^[7,11-14].

图 2 是甲烷浓度 (甲烷浓度为甲烷体积占总气体量的比例, 下同) 为 2% 距离等离子体中心位置 3 mm 测的光谱图. 从图中可以看出沉积金刚石薄膜过程中的活性粒子主要有 H 、 CH 、 C_2 . 活性粒子 H 主要是 Balmer 线系: H_α (656.19 nm), H_β (486.71 nm), H_γ (434.56 nm); H_2 主要是 Fulcher- α ($\text{d}^3\Pi_u \rightarrow \text{a}^3\Sigma_g$) 线系, 波长范围为 590 nm ~ 640 nm^[13]; CH 主要是 $\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (431.31 nm), $\text{B}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (388.08 nm) 以及 $\text{C}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Pi$ (314.99 nm); C_2 主要是 Swanband ($\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$) 线系, 其中 $\Delta v = +1$ (470.14 nm), $\Delta v = 0$ (515.63 nm), $\Delta v = 1$ (563.10 nm) 以及 C_2 $\text{C}^1\Pi_g \rightarrow \text{A}^1\Pi_u$ 线系 $\Delta v = 1$ (359.3 nm) 和 $\Delta v = -1$ (410.89 nm). 同时 330 ~ 500 nm 宽范围内的背景主要是 C_3 ^[12] 和 C_2H ^[15] 以及 C_4 和 C_5 碳群.

表 1 重要基团特征峰对应的波长和电子跃迁

Table 1 Wavelength and electron transition of important radicals

基团	波长/nm	跃迁
H_α	656.1	Balmer ($n' = 3 \rightarrow n = 2$)
H_β	486.1	Balmer ($n' = 4 \rightarrow n = 2$)
H_γ	434.1	Balmer ($n' = 5 \rightarrow n = 2$)
CH	431.5	$\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$
	387.0	$\text{B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Pi$
	314.0	$\text{C}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Pi$
C_2 Swanband	474.7	$\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$ ($\Delta v = +1$)
	516.5	$\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$ ($\Delta v = 0$)
	563.5	$\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$ ($\Delta v = 1$)
	360	$\text{C}^1\Pi_g \rightarrow \text{A}^1\Pi_u$ ($\Delta v = 1$)
	410	$\text{C}^1\Pi_g \rightarrow \text{A}^1\Pi_u$ ($\Delta v = -1$)
H_2	590 - 640	Fulcher- α ($\text{d}^3\Pi_u \rightarrow \text{a}^3\Sigma_g$)

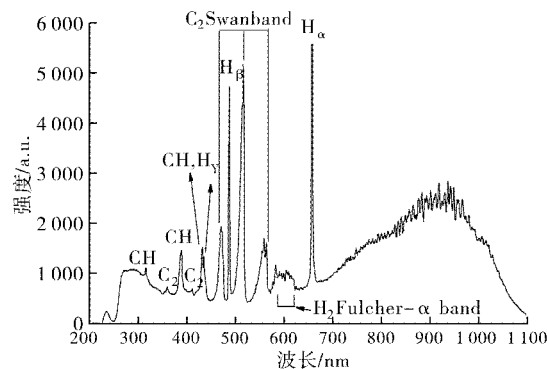


图 2 沉积过程光谱图

Fig. 2 Spectrum of the plasma for diamond deposition

图 3 为甲烷浓度为 0.5% 情况下测得的不同位置光谱图. 测量位置沿腔体外波导径向变化, 分别为距离等离子体中心位置 -4.5、-2、-1、3、4、7 mm 的 6 个位置. 这 6 个位置测得的光谱谱线变化明显, 可以较清楚的反应腔体中基团的变化情况. 比较发现在测量位置靠近反应腔体过程中 H_β 、 H_γ 、 CH 、 C_2 强度逐渐变大, 在远离反应腔体过

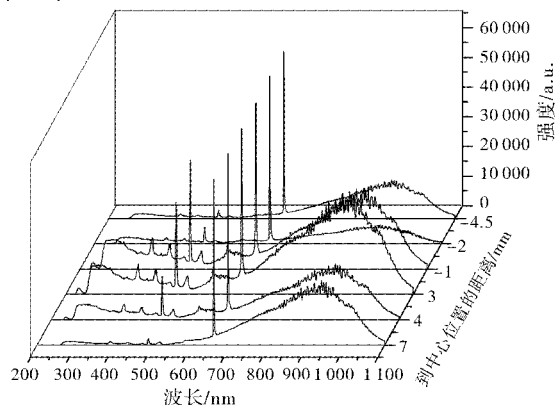


图 3 不同位置光谱图

Fig. 3 Spectrum of the plasma at different positions

程中强度逐渐变小, H_{α} 变化不大, 基本恒定. 实验结果与 Jingbiao Cui 等人报道的靠近基底强度变大, 远离基底强度变小相符^[4], 说明等离子体区能量大, 相应激发的基团浓度增加.

如图4所示, 当甲烷浓度变化时选择强度较大的特征峰 H_{β} (486.17 nm)、 H_{γ} (434.56 nm)、CH (431.31 nm)、 C_2 (515.63 nm) 进行研究. 发现随着甲烷浓度增大, 活性粒子 H_{β} 、 H_{γ} 、CH、 C_2 的强度都相应增大, 其中 C_2 增大最明显. 当甲烷浓度达到5%时 C_2 强度再次迅速增长. 沉积金刚石过程中 CH 随着甲烷浓度增加缓慢增加. 其主要反应链为 $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH$ ^[11], 甲烷浓度直接影响着 CH 的含量, 但由于反应进行所需的能量较高, CH 碰撞截面较小, 所以 CH 含量较少^[16]. 同时 C_2 随着甲烷浓度增加, 氢气浓度减少而急剧增加, 其原因可能是 H_2 含量减少, C_2 与分子态 H_2 的碰撞减少, 反应式为 $C_2 + H_2 \rightarrow C_2H + H$ ^[11].

由图5可知随着甲烷浓度增加, CH/H_{γ} 、 H_{γ}/H_{β} 有所增加但变化不显著, 而 CH/C_2 急剧下降, 说明 C_2 的增长速率远超过 CH, 甲烷浓度对 C_2 基团浓度的影响很大. 同时 CH/H_{γ} 比率一直处于小于1.2的状态, 说明实验选择浓度都在生长金刚石范围内^[5]. 此外 H_{γ}/H_{β} 随甲烷浓度增加而增加, 说明电子平均温度有所增加^[4].

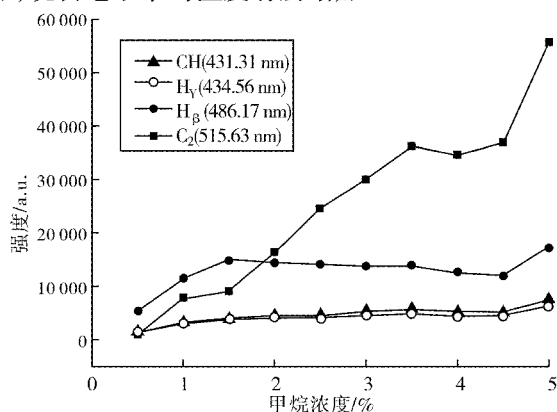


图4 谱线强度随甲烷浓度变化情况

Fig. 4 Variation of the spectrum intensity of H_{β} 、 H_{γ} 、CH、 C_2 with methane concentration

实验过程中发现最强峰主要来自 H、CH、 C_2 等活性粒子和基团, 它们对于沉积金刚石薄膜起着重要的作用. 其中活性粒子 H 在富氢环境中对沉积金刚石起着重要作用. 它刻蚀石墨相和无定形碳相的速率远大于金刚石相, 在原子氢含量较高的情况下可以有效刻蚀掉薄膜中的石墨相和无定形碳相, 而保留住金刚石相^[17-18]. 从图4和5可知 CH 和 C_2 同时随着甲烷浓度增加而增加, 但是 C_2 增加更为显著. 大量文献报道过只有在低甲烷浓度下才能生长出高质量的金金刚石薄膜^[17-19].

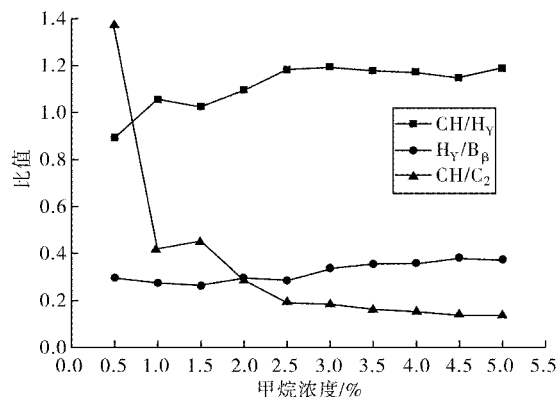


图5 谱线强度比值随甲烷浓度变化情况

Fig. 5 Variation of the intensity ratio between two spectrum line with methane concentration

但是过低的甲烷浓度金刚石薄膜生长缓慢, 不利于形核^[8]; 过高的甲烷浓度, 虽然生长速率提高, 但是原子氢还没来得及刻蚀掉石墨和无定形碳相, 就有新的生长层覆盖, 这样得到的金刚石薄膜非金刚石相较多, 影响膜的质量^[18-19]. 所以一般选择在较高甲烷浓度条件下形核, 在低甲烷浓度条件下生长金刚石, 以求得到高质量的金金刚石薄膜. 据此我们初步认为 CH 是金刚石相的前驱体, 激发所需能量较高, 在沉积过程中含量小. 在功率一定的情况下随着甲烷浓度增加 CH 小幅度增加, 单纯提高甲烷浓度对提高金刚石沉积速率的作用不大. 而 C_2 很有可能是非金刚石相的前驱体, 随着甲烷浓度增加急速增加. 当甲烷浓度超过一定值时 C_2 的量远远超过活性粒子 H 的量, 这时就无法及时刻蚀掉生长层中石墨相和无定形碳相, 这样高浓度的甲烷条件下得不到高质量的金金刚石薄膜.

3 结 语

通过发射光谱研究 MPCVD 沉积金刚石过程发现:

a. 等离子体中的主要活性粒子为原子 H 及基团 CH、 C_2 , 对应谱线为 H 原子 Balmer 线系 H_{α} (656.19 nm), H_{β} (486.17 nm), H_{γ} (434.56 nm); CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), CH ($B^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$); C_2 Swan 带系 ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$).

b. 沿等离子体柱径向测量, 原子氢和基团 CH、 C_2 的浓度先增加后减小, 各基团浓度分布存在着不均匀性.

c. 随着甲烷浓度逐步增加, H_{β} 、 H_{γ} 、CH、 C_2 谱线强度相应增加, 其中 C_2 增加最明显.

参考文献:

[1] Hugh O Pierson. Handbook of chemical vapor deposition

- (CVD) [M]. Second Edition. New York: Noyes Publications, 1999: 194 – 205.
- [2] 李恒德, 马春来. 材料科学与工程国际前沿 [M]. 山东: 山东科学技术出版社, 2003: 328 – 370.
- [3] Seiichiro Matsumoto, Yoichiro Sato, Masayuki Tsutsumi. Growth of diamond particles from methane – hydrogen gas [J]. *Journals of Materials Science*, 1982, 11 (17): 3106 – 3112.
- [4] Jingbiao Cui, Rongchuan Fang. Characterization of the diamond growth process using optical emission spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81 (6): 2856 – 2862.
- [5] Chiang M J, Hon M H. Optical emission spectroscopy study of positive direct current bias enhanced diamond nucleation [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516 (15): 4765 – 4770.
- [6] Baránková H, Bárdoš L. Studies of the optical emission from a hydrogen – hydrocarbon r. f. plasma jet stream during diamond film deposition [J]. *Diamond & Related Materials*, 1993, 2 (2 – 4): 347 – 352.
- [7] Liao Y, Li C H, Ye Z Y, et al. Analysis of optical emission spectroscopy in diamond chemical vapor deposition [J]. *Diamond & Related Materials*, 2000, 9 (9 – 10): 1716 – 1721.
- [8] 王启亮. MPCVD 法制备多晶和单晶金刚石及性质研究 [D]. 吉林: 吉林大学凝聚态物理系, 2009.
- [9] Paul C Redfern. Theoretical studies of growth of diamond (110) from dicarbon [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100 (28): 11654 – 11663.
- [10] J R 罗思. 工业等离子体工程第 I 卷基本原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 318 – 350.
- [11] Zhou Haiyang, Jun Watanabe, Masato Miyake, et al. Optical and mass spectroscopy measurements of Ar/ CH_4/H_2 microwave plasma for nano – crystalline diamond film deposition [J]. *Diamond & related Materials*, 2007, 16 (4 – 7): 675 – 678.
- [12] Luque J, Juchmann W, Brinkman E A, et al. Excited state density distributions of H, C, C_2 , and CH by spatially optical emission in a diamond depositing dc – arcjet reactor [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology. A: Vacuum, Surfaces and Films*, 1998, 16 (2): 397 – 408.
- [13] Vandevelde T, Nesladek M, Quaeysaegens C, et al. Optical emission spectroscopy of the plasma during CVD diamond growth with nitrogen addition [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290 – 291: 143 – 147.
- [14] 翁国峰, 湛玉龙, 陶利平. 高压微波氢等离子体 Balmer 线系的实验 [J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33 (7): 73 – 76.
- [15] Han J C, Chao Ye, Masako suto, et al. Fluorescence from photoexcitation of C_2H_2 at 50 – 106 nm [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1989, 90 (8): 4000 – 4007.
- [16] Deutsch H, Becker K, Matt S. Theoretical determination of absolute electron – impact ionization cross sections of molecules [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 197: 37 – 69.
- [17] 黄元盛, 罗承萍, 邱万奇. 化学气相沉积金刚石薄膜的晶体缺陷和杂质 [J]. *中国表面工程*, 2004 (1): 5 – 9.
- [18] 满卫东, 谢鹏, 汪建华, 等. 甲烷浓度对批量生产金刚石涂层刀片的影响 [J]. *硬质合金*, 2008, 25 (3): 154 – 157.
- [19] 满卫东, 孙蕾, 汪建华, 等. 微波 CVD 金刚石薄膜作 CVD 散热片的制备 [J]. *材料导报*, 2007, 21 (11A): 316 – 318.

Spectroscopic analysis of microwave plasma for chemical vapor deposition diamond

MA Zhi-bin, TAO Li-ping, WENG Guo-feng, YAN lei

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Key of Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430074, China)

Abstract: Optical emission spectroscopy was used to analyse the space distribution and variation with methane concentration of the radicals, which appeared in the microwave plasma for diamond deposition. In experiment, H_α (656.19 nm), H_β (486.71 nm) and H_γ (434.56 nm) of atomic hydrogen and radicals of CH (431.31 nm) and C_2 (515.63 nm) were measured respectively. The results show that the intensities of atomic hydrogen and radicals of CH and C_2 increase and then decrease along the radical direction of the plasma column, the intensities of atomic hydrogen and radicals of CH and C_2 increase with the increasing of the methane concentration, in which the radical C_2 is effected most.

Key words: optical emission spectroscopy; diamond; radicals; space distribution; methane concentration

本文编辑: 龚晓宁