

# 不同等离子体体系中纳米金刚石薄膜制备的研究

李伟<sup>1</sup>, 汪建华<sup>1,2</sup>, 周详<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073;

2. 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

**摘要:**利用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法分别在CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar体系、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体系和C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系中进行纳米金刚石(NCD)薄膜的制备研究。采用原子力显微镜(AFM)和激光拉曼光谱(Raman)等方法对不同体系中制备得到的NCD薄膜的表面形貌及其质量进行了检测。结果表明:在CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>体系中添加O<sub>2</sub>对于促进高平整度NCD薄膜的效果明显优于添加Ar;C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系更有利于制备颗粒更细、金刚石相含量更高的NCD薄膜。利用等离子体CVD技术的相关理论对上述结论进行了理论分析。

**关键词:**纳米金刚石薄膜;微波等离子;化学气相沉积

中图分类号:O539;O484.4

文献标志码:A

文章编号:1006-7086(2013)03-0150-05

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2013.03.006

## DEPOSITION OF NANO-CRYSTALLINE DIAMOND FILMS IN DIFFERENT PLASMA SYSTEMS

LI Wei<sup>1</sup>, WANG Jian-hua<sup>1,2</sup>, ZHOU Xiang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** The growth technique of Nano-Crystalline Diamond (NCD) films was studied on single-crystalline silicon by Microwave Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition (MPCVD) method, which was prepared respectively in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar system, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> system and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub> system. By using Atomic Force Microscope (AFM) and Laser Raman Spectroscopy methods, the morphology and quality of NCD films prepared in different systems had been detected. The results indicated that CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> system with Oxygen was obviously superior to that with Argon in the promotion of high flatness NCD films; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub> system was more conducive to synthesize NCD films with smaller grains and higher diamond phase content. And the conclusions had also been analyzed in theory by using plasma CVD technology related theory.

**Key words:** Nano-crystalline diamond film; microwave plasma; Chemical vapor deposition

### 1 引言

纳米金刚石薄膜与常规金刚石薄膜相比具有突出的特点,如晶粒尺寸非常小,可达7~10 nm<sup>[1,2]</sup>,甚至更小(2~6 nm)<sup>[3]</sup>;表面光滑,摩擦系数可达0.03<sup>[4]</sup>;硬度比常规金刚石低约10%~20%,大大降低了它的抛光强度<sup>[5]</sup>,除此之外纳米金刚石薄膜还具有良好的导电及场发射特性。纳米金刚石的这些优异性能均使其在耐磨材料、电化学电极、光学器件、声表面波器件、场发射、薄膜微传感器、微机电系统(MEMS)等多个领域中得到更为广泛的应用<sup>[6]</sup>。

与生长常规金刚石薄膜不同的是获得纳米金刚石膜有两个关键条件:非常高的形核密度和非常高的二次形核率<sup>[7]</sup>,可以在制备常规金刚石薄膜设备的基础上改进沉积装置、衬底预处理和优化反应物组合等方面来获得大面积的纳米金刚石薄膜。在优化反应物组合这一方面研究人员进行了大量研究工作,如Braga等<sup>[8]</sup>以CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar作为气源,用HFCVD法制备出纳米金刚石膜,实验分析发现氩气的加入有利于纳米金刚石薄膜的沉积;Tang等<sup>[9]</sup>用MPCVD法,在CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>体系中加入N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>,制备出纳米金刚石膜,生长速率达到

收稿日期:2013-04-10.

作者简介:李伟(1987-),男,湖北人,硕士。主要从事低温等离子体及其应用的研究。

2.5 ~ 3.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 并通过实验证明在增加氧气浓度的同时降低氮气的浓度, 将会显著改善所沉积的纳米金刚石膜的质量, 而纳米金刚石的晶粒尺寸的增加量却很微小; Sally 等<sup>[10]</sup> 讨论了氧气浓度对地表面粗糙度纳米金刚石薄膜制备的影响; Sathyaharish 等<sup>[11]</sup> 用 MPCVD 法, 以  $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$  为气源, 在  $n\text{-Si}(100)$  上沉积出纳米金刚石膜; 满卫东等<sup>[12]</sup> 在氢气和甲醇环境下制备了纳米金刚石薄膜, 发现提高甲醇浓度可减小金刚石薄膜晶粒尺寸; H. W. Xin 等<sup>[13]</sup> 采用丙酮和氢气混合物沉积获得晶粒大小为几十纳米的金刚石薄膜。

由以上可看出纳米金刚石薄膜可在不同的等离子体系下制备, 但目前关于各等离子体系影响纳米金刚石薄膜表面形貌的具体机理研究很少, 本研究在上述几类气源中, 分别选取  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  体系、 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$  体系以及  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2$  体系作为研究对象, 对三种体系中制备薄膜的结果进行了比较, 并对其影响机理进行了分析。

## 2 实验

实验装置采用自行设计的 2.45 GHz, 10 kW 不锈钢腔体式微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 系统简要的原理图如图 1 所示。

实验沉积纳米金刚石所用衬底是规格为 10 mm × 10 mm 的镜面抛光的单晶硅, 在三种体系中进行纳米金刚石薄膜的沉积之前, 对镜面抛光的单晶硅硅基片进行了相同的预处理, 首先用纳米金刚石粉在抛光机上用磨砂革抛光垫抛光 2 min, 清洗干净后采用纳米金刚石粉悬浊液超声 3 min, 然后放入丙酮中超声清洗 10 min, 取出晾干后放入腔体进行薄膜的沉积。

实验  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 、 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$  体系纳米金刚石薄膜生长的参数如下表 1 所列:

表 1  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  体系、 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$  体系实验条件

等离子体体系	微波功率 /kW	反应气压 /kPa	沉积时间 /h	甲烷流量 /( $\text{m}^3/\text{s}$ )	总流量 /( $\text{m}^3/\text{s}$ )	氩气(氧气)流量 比重控制
$\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$	2.2	4.5	3	$6.68 \times 10^{-8}$	$1.67 \times 10^{-6}$	1% ~ 5%
$\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$	2.2	4.5	3	$6.68 \times 10^{-8}$	$1.67 \times 10^{-6}$	1% ~ 5%

在研究  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2$  体系中纳米金刚石薄膜的生长情况时, 乙醇溶液在水浴作用下产生蒸气与其他气体混合后进入腔体。水浴温度恒定在 40  $^\circ\text{C}$ , 乙醇与氢气流量分别为  $1.84 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  和  $1.09 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 。

实验采用 AJ-III 型原子力显微镜对沉积得到的纳米薄膜的表面形貌进行测量, 通过对 AFM 数据的分析得到薄膜的平均粒径以及薄膜的表面粗糙度。选用 Renishaw RM-1000 型激光拉曼光谱仪对制备得到的纳米金刚石薄膜的成分进行表征。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同体系中制备的 NCD 薄膜的结果比较

图 2 为在  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  体系中采用不同的氩气流量制备得到的纳米金刚石薄膜的平均粒径及表面粗糙

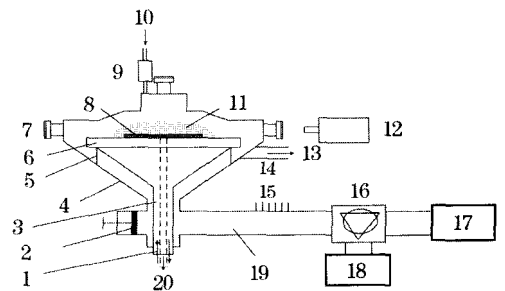


图 1 实验设备原理图

1. 冷却水; 2. 短路活塞; 3. 天线; 4. 水冷反应腔; 5. 石英环;
6. 基片台; 7. 观察窗; 8. 基片; 9. 混气罐; 10. 反应气体;
11. 等离子体球; 12. 红外测温仪; 13. 真空系统;
14. 三螺钉阻; 15. 抗调压器; 16. 环形器; 17. 微波源;
18. 水负载; 19. 波导管

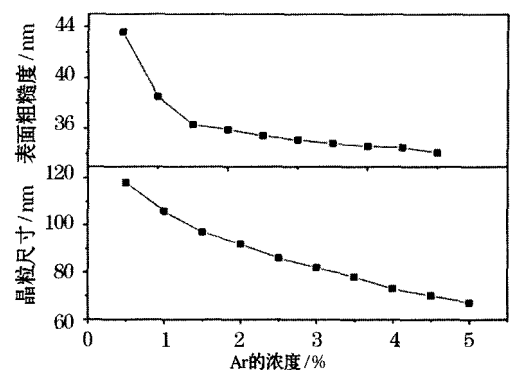


图 2  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  体系中不同氩气浓度沉积的纳米金刚石薄膜表面粗糙度及晶粒尺寸

度曲线,从图中可以看出,随着反应气体中氩气流量的增大,薄膜的平均粒径和表面粗糙度都有一定程度的降低。

在含氩的等离子体系中, $C_2$ 、 $CH_3$ 基团的浓度在纳米金刚石的沉积过程中起着非常重要的作用,普遍认为 $CH_3$ 基团是纳米金刚石薄膜生长过程的重要前驱基团<sup>[14]</sup>,文献中报道 $C_2$ 的浓度对形核非常的重要<sup>[15]</sup>,在沉积晶粒尺寸非常理想的纳米金刚石和超纳米金刚石薄膜的等离子体中都存在比较高的 $C_2$ 的浓度,此外等离子体中 $CH_3$ 基团的浓度和纳米金刚石薄膜的生长过程密切相关,由此可见等离子体系中各种基团的浓度决定了纳米金刚石薄膜的微观结构,晶粒尺寸和生长速率。

Ar气作为一种惰性气体,本身不参入反应,但是适量Ar的加入会促进等离子体系中的含碳基团的离解,最终导致等离子体系中 $C_2$ 和 $CH_3$ 浓度比率的改变进而影响纳米金刚石薄膜的晶粒尺寸和表面粗糙度。Rishi Sharma<sup>[14]</sup>认为生长过程中等离子体系中高的 $C_2$ 浓度会导致纳米金刚石薄膜的表面粗糙度和晶粒尺寸以及生长速率减小,对比图2所示可以推断在Ar浓度在1%~5%的变化过程中,等离子体中 $C_2$ 基团的百分比是增高的。

图3所示给出了在 $CH_4/H_2/O_2$ 体系中不同的氧气百分比的条件下沉积所得的纳米金刚石薄膜平均粒径和表面粗糙度的曲线图。该曲线的变化趋势和 $CH_4/H_2/Ar$ 体系的曲线图的变化趋势大致相同。为了进一步的讨论 $O_2$ 和Ar对沉积纳米金刚石薄膜的影响我们比较了在两种气体体系的条件下纳米金刚石薄膜的沉积速率分别和 $O_2$ 、Ar浓度的关系如图4所示,可以看出在通入同等含量 $O_2$ 的条件下纳米金刚石薄膜的沉积速率的变化明显比通入Ar的快。由此可见,在实验气体浓度的变化范围内氧气的加入对于纳米金刚石薄膜生长的影响效果强于氩气。

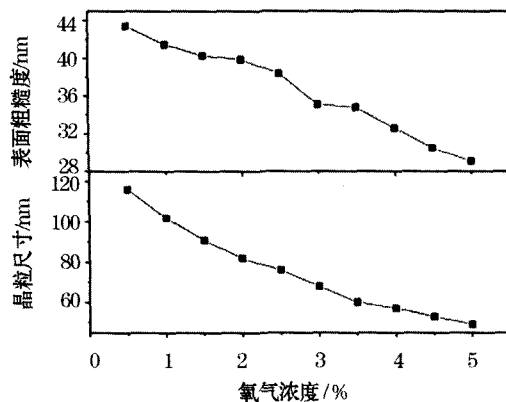


图3  $CH_4/H_2/O_2$ 体系中不同氧气浓度沉积的纳米金刚石薄膜表面粗糙度及晶粒尺寸

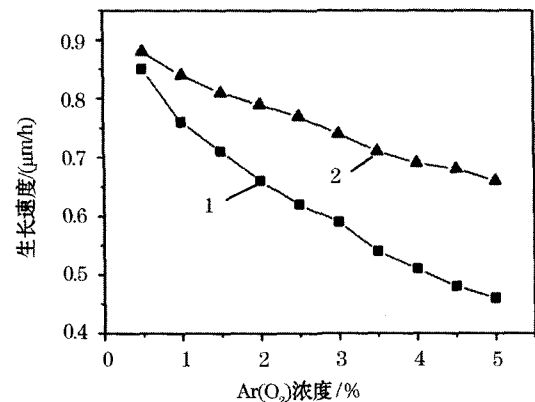
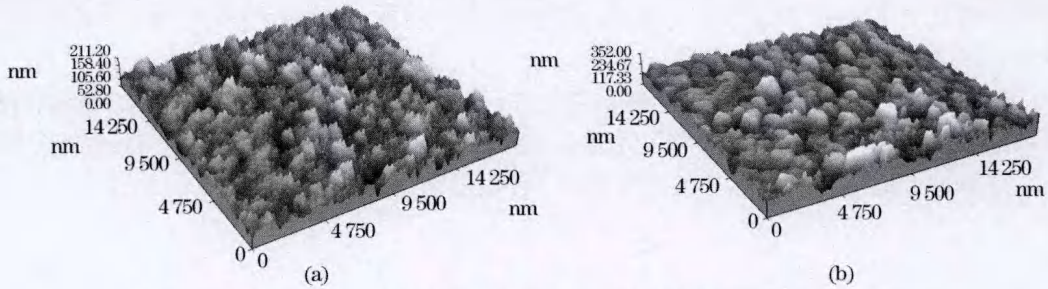


图4 不同氩气和氧气对纳米金刚石薄膜生长速率的影响  
1.  $CH_4/H_2/Ar$ 体系 2.  $CH_4/H_2/O_2$ 体系

在 $CH_4/H_2/O_2$ 体系中,由于氧原子的刻蚀能力要强于氢原子,故其对甲烷的离解能力要强于氢原子,从而使得等离子体中有效的含碳基团浓度有一定程度的提高<sup>[15]</sup>,这样会造成薄膜的快速沉积,但是等离子体中氧原子的加入将会极大地提高等离子体的刻蚀能力,沉积的金刚石相及石墨相更容易被刻蚀,因此通过调节反应气体中氧气的浓度,可以控制等离子体的刻蚀能力,以使最终的动态平衡朝金刚石生长的方向进行。氧原子的强刻蚀能力可以抑制金刚石晶粒的长大,以保证最终得到的金刚石晶粒尺寸为纳米级的。

对于 $C_2H_5OH/H_2$ 体系和 $CH_4/H_2/O_2$ 体系得到的纳米金刚石薄膜的AFM图片如图5所示, $C_2H_5OH/H_2$ 体系沉积的纳米金刚石薄膜的平均粒径为21.7 nm,表面粗糙度为24.9 nm, $CH_4/H_2/O_2$ 体系沉积的纳米金刚石薄膜的平均粒径为23.5 nm,表面粗糙度50 nm,二者相比 $C_2H_5OH/H_2$ 体系沉积得到的纳米金刚石薄膜的质量更好。

为了进一步对 $CH_4/H_2/O_2$ 体系中2%  $O_2$ 下沉积的纳米金刚石薄膜以及 $C_2H_5OH/H_2$ 体系沉积的纳米金刚石薄膜进行Raman分析,其结果如图6所示。从图中比较可以看出, $C_2H_5OH/H_2$ 体系中沉积纳米金刚石薄膜的金刚石特征峰( $1332\text{ cm}^{-1}$ )相对强度明显强于前者,说明金刚石相的含量高于前者。 $1550\text{ cm}^{-1}$ 处的

图5 纳米金刚石表面 AFM 图片(a: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系, b: CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)

拉曼峰是石墨 sp<sup>2</sup>结构的特征峰(G 峰)比较样品 1,2 的 G 峰的强度可以得出:样品 1 中非金刚石的碳含量比样品 2 要少,这就表明了样品 1 的纳米金刚石膜的质量比样品 2 要好。此外比较 1400 cm<sup>-1</sup>处的拉曼峰(纳米金刚石的特征峰)的强度可以看出纳米级别的金刚石晶体的含量在样品 1 中含量更高。

从上述结果比较可以看出,在 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>体系中添加氧气的效果明显优于氩气,而 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系更有利于对薄膜中金刚石颗粒进行细化,并提高薄膜中金刚石相的含量。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系与 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体系的最大区别是等离子体中提供的基团不同。在 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体系中,主要存在的是含碳基团、氧原子和氢原子,其中存在的有利于金刚石生长的主要反应有<sup>[16]</sup>:



而在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系中,存在的基团则是含碳基团、氢原子和羟基,其主要反应除反应式 3、4 外,还包括原子氢对乙醇的离解,其基本机理如图 7<sup>[17]</sup>所示。

相同的能量条件下,乙醇中 C-C 键的键能(347 kJ/mol)比甲烷中的 C-H 键的键能(413 kJ/mol)低,因此在 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系中能够获得有效含碳基团的数量将会远大于 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体系。

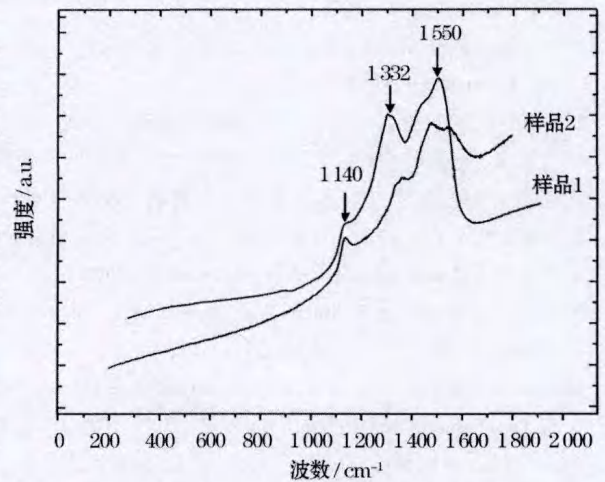
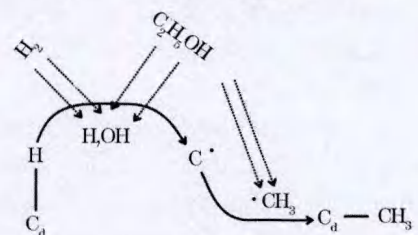
造成两种体系薄膜沉积差异的主要因素还有 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体系中的氧原子还存在对甲基的氧化反应:



上述氧化过程易产生 HCHO 和 CO 等稳定化合物,与 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体系相比, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系能够获得更高浓度的有效含碳基团,这样更有利于薄膜的沉积。此外, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系中有一定浓度的 OH<sup>\*</sup>的存在,能够有效抑制金刚石晶粒的长大,以保证得到的金刚石晶粒尺寸是纳米级的。

#### 4 结论

利用 MPCVD 分别选取不同的等离子体体系沉积纳米金刚石薄膜,分析比较了不同等离子体体系对纳米金刚石薄膜表面形貌及质量的影响,并对其影响机理进行了研究,结果表明:

图6 两种体系中制得薄膜 Raman 光谱图比较  
样品 1: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系; 样品 2: CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体系图7 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>体系中主要反应的原理示意图

(1) 在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  体系中由于添加氩气可遏制金刚石晶粒的长大,并最终得到晶粒细小的纳米金刚石薄膜;添加氧气的效果与氩气类似但明显优于氩气。

(2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2$  体系则更有利于对金刚石晶粒进行细化,并提高纳米金刚石薄膜中金刚石相的含量。

通过本实验的进行,对以上三种等离子体体系所制备的 NCD 薄膜特点有了一定的了解,为以后在不同情况下制备 NCD 薄膜时等离子体体系的选取提供了实验指导和理论支持。

#### 参考文献:

- [1] Xin H W, Zhang Z M, Ling X, et al. Composite films with smooth surface and the structural influence on dielectric properties[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(2): 228-233.
- [2] Jiang N, Sugimoto K, Eguchi K, et al. Reducing the grain size for fabrication of nanocrystalline diamond films[J]. *Journal of Crystal Growth*. 2001, 222(3): 591-594.
- [3] Lee S T, Peng H Y, Zhou X T, et al. A Nucleation site and mechanism leading to epitaxial growth of diamond films[J]. *Science*, 2000, (287): 104-107.
- [4] Hollman P, Wanstrand O, Hoqmark S, et al. Friction properties of smooth nanocrystalline diamond coatings[J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, (7): 1471-477.
- [5] 朱利兵, 唐元洪, 林良武. 纳米金刚石薄膜的合成、表征及应用[J]. *人工晶体学报*, 2004, 33(6): 1052-1056.
- [6] 张志明, 莘海维, 戴永兵, 等. 热丝 CVD 法生长纳米金刚石薄膜的研究[J]. *微细加工技术*, 2003, 20(1): 27-33.
- [7] 王兵, 熊鹰, 黎明, 等. 不同反应气源对制备纳米金刚石膜的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2010, 18(1): 96-100.
- [8] Braga N A, Cario C A A, Almeida E C, et al. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(11): 1891-1896.
- [9] Tang C J, Neves A J, Grácio José, et al. A new chemical path for fabrication of nanocrystalline diamond films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(2): 261-265.
- [10] Eaton S C, Sunkara M K, Ueno M, et al. Modeling the effect of oxygen on vapor phase diamond deposition inside micro-trenches[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(12): 2212-2219.
- [11] Jeedigunta S, Xu Z Q, Hirai M, et al. Effects of plasma treatments on the nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(12): 1994-1997.
- [12] Man W D, Wang J H, Wang C X, et al. Nanocrystalline diamond films deposited with methanol and hydrogen mixtures in microwave plasma CVD reactor[J]. *Materials Review*, 2000, 20(1): 126-131.
- [13] 满卫东, 汪建华, 王传新, 等. 微波 CVD 法低温制备纳米金刚石薄膜[J]. *武汉化工学院学报*, 2006, 28(4): 57-61.
- [14] Gruen D M, Liu S, Krauss A R, et al. Positional diamondoid mechano-synthesis[J]. *Appl. Phys*, 1994, 75(175).
- [15] Goodwin D G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry[J]. *Appl Phys*, 1993, 74: 6888.
- [16] Rishi Sharma, Nicolas Woehrl. Effect of microwave power and  $\text{C}_2$  emission intensity on structural and surface properties of nanocrystalline diamond films[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 5(19): 7632-7633.
- [17] Jun WENG, Liwei XIONG, Jianhua WANG, et al. Effect of Gas Sources on the Deposition of Nano-Crystalline Diamond Films Prepared by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Plasma Science and Technology*, 2010, 12(6): 1-4.