

反应气压对 MWPCVD 金刚石膜中 非金刚石相碳含量的影响

舒兴胜¹⁾ 邬钦崇 梁荣庆
(中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

Influence of Gas Pressure on the Content of Non-diamond Carbon in MWPCVD Diamond Films

Shu Xingsheng, Wu Qinchong, Liang Rongqing
(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031)

Abstract Influence of gas pressure on the content of non-diamond phase carbon in diamond films, grown in CH_4/H_2 gas mixture by microwave plasma chemical vapor deposition (MWPCVD), was studied. We found that microwave input power and gas pressure may affect the content of the non-diamond phase carbon. At low microwave input power, the content monotonously decreases with the increase of gas pressure, whereas at higher microwave input power, as the gas pressure increases, the content first decreases and then slowly increases.

Keywords MWPCVD, Diamond films, Gas pressure, The content of non-diamond carbon

摘要 在水冷反应室式 MWPCVD 装置中以 CH_4 和 H_2 为反应气体进行了金刚石膜的沉积实验,研究了反应气体的压强对金刚石膜中非金刚石相碳含量的影响。实验发现,当微波输入功率较小时,随着反应气压的上升,沉积膜中非金刚石相碳的含量单调下降;当微波输入功率较大时,沉积膜中非金刚石相碳的含量先随着反应气压的上升而降低,后又随着反应气压的上升而稍稍增加。

关键词 微波等离子体化学气相沉积 金刚石膜 气压 非金刚石相碳含量

中图分类号:TB 43 文献标识码:A 文章编号:0253-9748(2001)02-0162-04

20 世纪 70 年代,随着薄膜制备技术的发展,金刚石膜的低温低压化学气相沉积(CVD)得以实现^[1],为金刚石材料开辟了崭新的应用领域,获得了广泛的重视和研究。微波等离子体化学气相沉积(MWPCVD)法作为一种新的薄膜制备工艺^[2],具有无电极材料污染、基体外形适应性强和沉积薄膜质量高等优点,特别适用于制备高质量金刚石膜。

用 MWPCVD 法制备金刚石膜过程中使用最多的反应气体为甲烷和氢气的混合气体。由反应气体激发生成多种含碳活性基团和原子氢,在合适的工艺条件下,含碳基团中的金刚石前驱体以 $\text{C } sp^3$ 杂化键沉积于特定的基片表面形成金刚石膜。在这一

过程中,原子氢起着十分重要的作用:选择性地刻蚀以 $\text{C } sp^2$ 杂化键沉积于基片表面的碳^[3],甚至促使基片表面的 $\text{C } sp^2$ 杂化键转化成 $\text{C } sp^3$ 杂化键^[4]。然而在 MWPCVD 条件下,金刚石是碳的亚稳相,而石墨等非金刚石相碳才是碳的稳定相,原子氢也并非能完全刻蚀 MWPCVD 金刚石膜中的非金刚石相碳,因此在用 MWPCVD 法制备金刚石膜时,伴随着金刚石的沉积,非金刚石相碳或多或少也会沉积出来,即沉积膜中亦含有非金刚石相的碳。决定 MWPCVD 金刚石膜中非金刚石相碳含量的一个重要工艺参数是反应气压,本文就反应气压对非金刚石相碳含量的影响进行讨论。

收稿日期:2000-06-05

基金项目:863 计划资助项目(863-715-002-0020)

1)通讯联系人

1 实验过程

沉积金刚石膜实验在自行研制的水冷反应室式 MWPCVD 装置上进行^[5]。反应气体是用 H₂ 稀释的 CH₄。基片为镜面抛光的 n 型(100)取向的单晶硅片,其尺寸大约为 8 mm × 8 mm。鉴于金刚石极难以在表面光滑的非金刚石衬底上成核,故在沉积之前,必须首先对硅基片进行预处理,以大大增强金刚石的成核密度。基片预处理的具体步骤为:先用粒度为 0.5 μm 的金刚石粉研磨,使硅片表面产生细微而均匀的划痕,接着置于粒度为 0.5 μm 的金刚石粉的酒精悬浮液中超声 30 min,然后取出用去离子水进行漂洗。基片经预处理后,一方面表面活化能降低,另一方面表面又粘附大量金刚石微粒,从而极大地提高了金刚石的成核密度。

选择两种微波输入功率(800 和 1800 W)进行金刚石膜的沉积实验,分别研究反应气压对沉积膜中非金刚石相碳含量的影响。其他工艺参数如下:CH₄ 流量为 1.0 cm³/min(STP);H₂ 流量为 99 cm³/min(STP);反应气压为 6.0~10.5 kPa;沉积时间为 12 h;基片受等离子体自加热,温度在 695~1140 ℃ 之间。实验中,CH₄ 和 H₂ 的流量由北京建中机

器厂生产的气体质量流量控制器测控,基片温度由中国科学院自动化研究所研制的 CIT 型红外测温仪测量。

对沉积出的薄膜用 Spex-1403 型喇曼分析仪进行激光喇曼(Raman)谱分析,以确定沉积膜中是否含有金刚石,及确定膜中非金刚石相碳含量的变化趋势。

2 结果与分析

图 1 为微波输入功率为 800 W 时不同反应气压下所沉积的 4 种样品膜的 Raman 谱,其中均出现十分明显的位于 1332 cm⁻¹ 处的金刚石特征峰,表明沉积膜均为金刚石膜。另外,各 Raman 谱中也均于 1550 cm⁻¹ 处出现一个宽峰,这是由畸变的 sp² 和 sp³ 杂化键混合构成的具有非晶结构的非金刚石相碳的特征峰,说明沉积的金刚石膜中含有一定量的非金刚石相碳。

比较图 1(a),(b),(c),(d) 4 条谱线可以看出,随着反应气压的上升,相对于金刚石特征峰,非金刚石相碳的特征宽峰的强度单调降低,意味着在微波输入功率为 800 W 时,反应气压升高,将降低

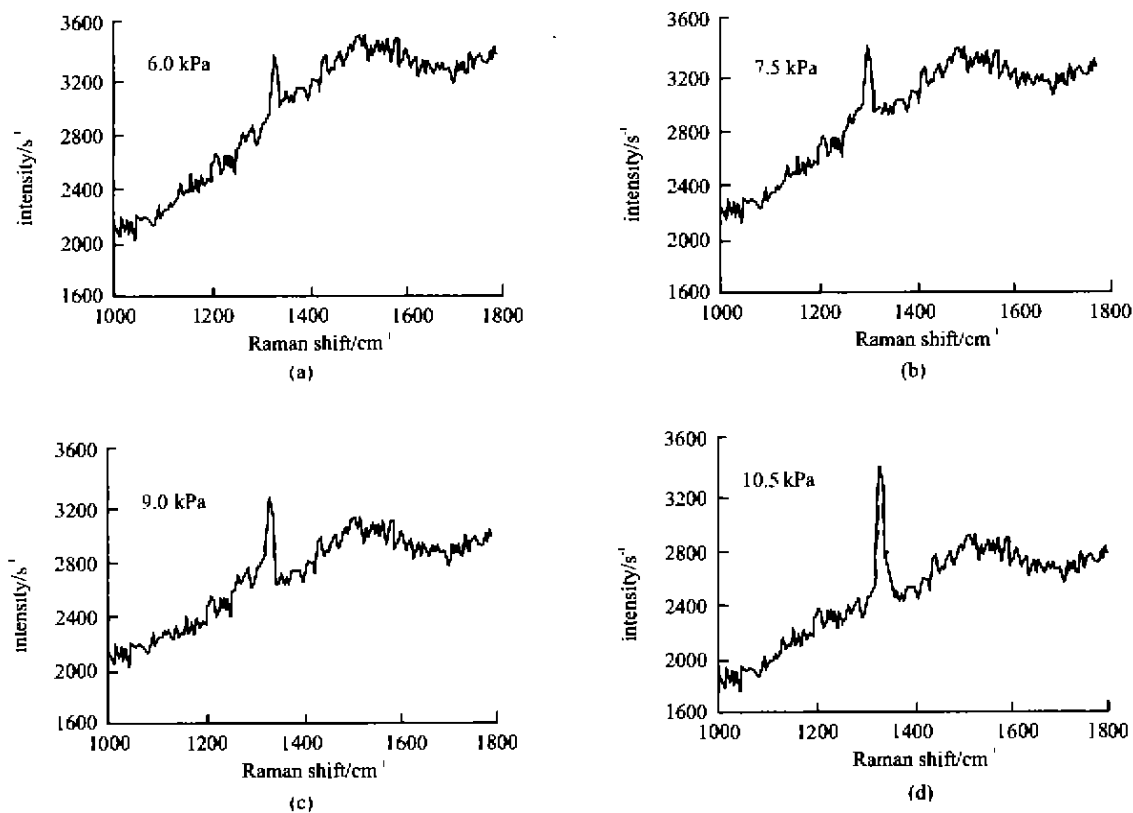


图 1 微波输入功率为 800 W 时沉积膜的 Raman 谱

Fig.1 Raman spectra of the films deposited at a microwave input power of 800 W

MWPCVD 金刚石膜中非金刚石相碳的含量。

在 CH_4 和 H_2 的混合气体中,金刚石膜的 MW-PCVD 制备是等离子体激发生成的各种含碳基团(如 CH_3 , CH_2)和原子氢(H)共同作用的结果。碳的过饱和度提供了形成金刚石、非金刚石相碳的驱动力,而原子氢抑制或选择性地刻蚀了非金刚石相碳^[5],并使 $\text{C } sp^2$ 键部分地转化为 $\text{C } sp^3$ 键^[4]。在这一过程中原子氢起着十分重要的作用,反应气压的大小对该过程有着明显的影响。当反应气压较低时,如 6.0 kPa,原子氢浓度较小^[6],因此原子氢对非金刚石相碳的刻蚀速率也就很小。另外,基片温度的高低对金刚石膜的 MWPCVD 制备过程亦有显著的影响。在 MWPCVD 装置中,基片受等离子体自加热,而无其他的加热或冷却措施。在微波输入功率一定的情况下,反应气压升高,等离子体球体积缩小,其中的重粒子温度升高^[7],因此由等离子体球加热的基片温度亦跟着上升。在 800 W 的微波输入功率作用下,当反应气压由 6.0 kPa 上升到 10.5 kPa 时,基片温度由 695 °C 上升到 830 °C。在较低的基片温度下,原子氢的活性较低^[8],原子氢对非金刚石相碳的刻蚀作用较弱。上述两种因素决定了在

微波输入功率为 800 W,反应气压为 6.0 kPa 时,沉积的金刚石膜中含有大量的非金刚石相碳,其 Raman 谱如图 1(a)所示。

随着反应气压的上升,一方面原子氢的浓度显著增加^[6];另一方面,原子氢的活性也随着基片温度的升高而增强^[8]。这两方面的因素促使原子氢对非金刚石相碳的选择性刻蚀速率随着反应气压的上升不断提高,从而使得沉积出的金刚石膜中非金刚石相碳的含量不断降低。

图 2 为微波输入功率为 1800 W 时不同反应气压下所沉积的 4 种样品膜的 Raman 谱。从图中可以看出,在反应气压低于 9.0 kPa 之前,随着反应气压的上升,沉积膜的 Raman 谱中非金刚石相碳特征宽峰的强度亦相似地有所下降,表明反应气压对沉积膜中非金刚石相碳的含量的影响同微波输入功率为 800 W 时有相同的规律。但在反应气压升高到 10.5 kPa 时,沉积膜的 Raman 谱中非金刚石相碳的特征宽峰又开始增强,说明此时金刚石膜中的非金刚石相碳的含量又有所增加,反应气压对非金刚石相碳含量的影响出现了同微波输入功率为 800 W 时不同的特点。

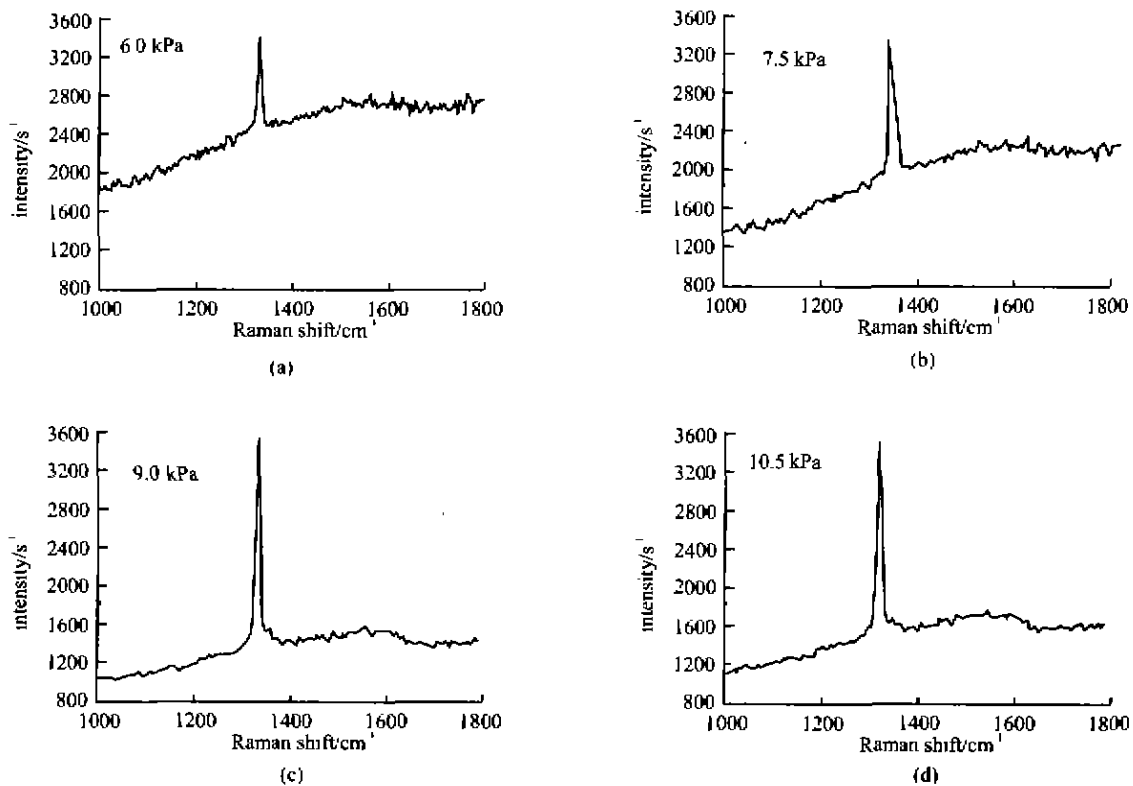


图 2 微波输入功率为 1800 W 时沉积膜的 Raman 谱

Fig.2 Raman spectra of the films deposited at a microwave input power of 1800 W

出现这种现象的原因是:在本装置中,基片受等离子体自加热,较大的微波输入功率和较高的反应气压的影响使得基片温度急剧上升。在微波输入功率为 1800 W,反应气压为 10.5 kPa 时,对应的基片温度为 1140 ℃。过高的基片温度一方面使原子氢的活性过度增强,引起其在强烈刻蚀非金刚石的 C sp^3 杂化键的同时亦显著刻蚀金刚石的 C sp^3 杂化键,即反而使原子氢对非金刚石相碳的选择性刻蚀作用有所减弱;另一方面也会使 C sp^3 杂化键因畸变而转变成 C sp^2 杂化键(即石墨化趋势)^[9]。两者决定了在较大的微波输入功率和较高的反应气压下沉积出的金刚石膜中反而会含有较多非金刚石相碳。而在 800 W 这样较低的微波功率作用下,即使反应气压升高到 10.5 kPa,基片温度也不过高,继续升高气压将引起等离子体球体积急剧缩小,导致装置无法正常工作,因此观察不到这种现象。

3 结论

在水冷反应室式 MWPCVD 装置中,反应气压对沉积出的金刚石膜中含有的非金刚石相碳的多少有很大的影响。反应气压的变化引起原子氢浓度和基片温度的变化,从而影响金刚石膜中非金刚石相碳的含量。在微波输入功率为 800 W 时,随着反应气压的上升,非金刚石相碳的含量单调下降;在微波输入为 1800 W 时,随着反应气压的上升,非金刚石相碳的含量先有所下降,然后又开始回升。实验结果表明,为尽可能降低 MWPCVD 金刚石膜中非金

刚石相碳的含量,单纯依靠升高反应气压来增加原子氢浓度的方法难以做到,必需在升高反应气压的同时再控制基片温度,有关工作将进一步报道。

参 考 文 献

- 1 Derjaguin B V, Fedoseev D B. The Synthesis of Diamond at Low Pressure. *Sci Am*, 1975, 233(5):102
- 2 Kamo M, Sato Y, Matsumoto S *et al*. Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma. *J Crystal Growth*, 1983, 62(3):642
- 3 Frenklach M. The Role of Hydrogen in Vapor Deposition of Diamond. *J Appl Phys*, 1989, 65(12):5142
- 4 Shah S I, Walls D J. Plasma Assisted Conversion of Carbon Fibers to Diamond. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(22):3355
- 5 吕庆敦, 邬钦崇. 微波等离子体化学气相沉积装置的工作原理. *真空与低温*, 1997, 3(2):74
- 6 Barshilia H C, Vanker V D. Concentration of Atomic Hydrogen in the Ground State in CH₄-H₂ Microwave Plasma. *J Appl Phys*, 1996, 80(7):3694
- 7 Hassouni K, Leroy O, Farhat S *et al*. Modeling of H₂ and H₂/CH₄ Moderate-pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1998, 18(3):325
- 8 Vietzke E, Flaskamp K, Philipps V. Hydrocarbon Formation in the Reaction of Atomic Hydrogen with Pyrolytic Graphite and the Synergistic Effect of Argon Ion Bombardment. *J Nucl Mater*, 1982, 111/112:1825
- 9 俞世吉, 丁振峰, 马腾才等. 基片位置对 MWPCVD 制备金刚石薄膜的影响. *真空科学与技术*, 2000, 20(2):131

(上接第 136 页)

92 Φ公司资料, 1999

93 Schuhmacher M. *真空科学与技术*, 1998, 18(增刊):209~215

94 Tao R, Horreard F. Abstract Book of Asia-Pacific Surface and Interface Analysis Conference, Beijing, Oct, 2000:129

95 Hillion F, Daigne B, Girard F *et al*. Proceedings of Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X, John Wiley &

Sons, 1997:979~982

96 Niehuis E, Heller T, Bendel C *et al*. Proceedings of Secondary Ion Mass Spectrometry XI, John Wiley & Sons, 1998:779~782

97 Reich D F, Schueler B W, Register R A *et al*. Proceedings of Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XI, John Wiley & Sons, 1998:767~770