

HFCVD 生长金刚石薄膜中气体状态参数空间场模拟计算 *

宋贵宏^{1,2)} 孙超¹⁾ 黄荣芳¹⁾ 闻立时¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110015

2) 沈阳工业大学材料工程系, 沈阳 110026

摘要 本文对 HFCVD 过程中的气体状态参数空间场进行了模拟计算. 结果表明, 气体的温度, 体密度, 速度和质量流密度场是空间位置的函数, 在合适的位置, 可获得均匀的温度和质量流密度. 这些结果可为制备大面积均匀金刚石薄膜时的工艺参数选择提供理论依据.

关键词 热丝化学气相沉积, 金刚石薄膜, 形核, 均匀生长, 空间场, 模拟计算

中图分类号 TB43, TG174.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)06-0648-06

THE SIMULATION OF THE SPACE FIELDS OF GAS PHYSICAL PARAMETERS DURING HFCVD DIAMOND FILMS

SONG Guihong^{1,2)}, SUN Chao¹⁾, HUANG Rongfang¹⁾, WEN Lishi¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

2) Department of Material Engineering, Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110026

Correspondent: SONG Guihong, lecturer, Tel: (024)23843531-55292

Manuscript received 1999-03-04, in revised form 1999-04-05

ABSTRACT The space field of gas physical parameters was simulated during the hot-filament chemical vapor deposition of diamond films. The results showed that the temperature, volume density, velocity and mass flow density of gas varied as space function in chamber and nearly uniform temperature and mass flow density of gas existed in certain space. The results also provide a basis for selecting the technological parameters to obtain uniform diamond films over a large area.

KEY WORDS hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD), diamond film, nucleation, uniform growth, space field, simulation

热丝化学气相沉积 (HFCVD) 金刚石薄膜技术, 由于其设备简单, 易于大面积生长, 适合生产化应用, 正在被深入地研究. 金刚石大面积生长所遇到的主要问题是生长的不均匀以及生长速率较低, 这两个问题都与气体状态参数空间场分布有关. 金刚石的化学气相生长是一个物质输运过程, 它在衬底上某位置的形核和生长, 除了与该位置的衬底温度有关外, 还要受单位时间内到达该位置活性基团的数量和能量等因数制约, 反应物质的供给速率可以控制形核密度和生长速率. 由于受粘滞力和热阻力的作用, 射入反应腔内的气流的速度、温度和体密度等不再均匀, 这极大地影响着金刚

石的沉积过程. 目前一些生长过程的模拟计算, 一般是以整个反应体系平均参量为表征进行的^[1-5]. 其中, 有关衬底温度场计算仅考虑辐射加热而忽略流体的对流换热^[6]. 从气相反应过程状态参数空间场分布观点, 对薄膜大面积形核和生长的工艺研究至今报道的较少. 本文通过对 HFCVD 生长金刚石薄膜过程中气体状态参数空间场的模拟计算来研究生长大面积均匀金刚石膜所需要的工艺参数.

1 数学模型和计算方法

本文模拟的实验条件如图 1 所示, 在金刚石膜 HFCVD 过程中, 气体从配气腔入射到一个长为 14 mm, 宽为 30 mm 无限厚的方型腔体内, 在距配气腔 4 mm 处 (与实际一致), 固定有中心相距 10 mm 的两根热丝, 其工作温度 $T_w=2535.0$ K, 热丝半径为 0.9 mm. 由于在实际沉积时, 衬底常处在距离热丝 6—7 mm 处, 故需要对 6—7 mm 处的空间状态参数进行研究. 入射气体以一定温度 T_0 、压强 p_0 、密度 ρ_0

* 国家自然科学基金 85 重大攻关项目 59292800 和辽宁省科委资助项目

收到初稿日期: 1999-03-04, 收到修改稿日期: 1999-04-05

作者简介: 宋贵宏, 男, 1965 年生, 讲师, 博士生

和速度 u_0 , 垂直入射腔体内, 腔体两侧以恒温 T_1 或绝热作为边界条件, 入射气体在流动过程中, 由于粘滞力和热丝高温的作用, 气体状态参数, 如温度、速度、质量流密度和体密度将发生变化. 计算表明, 在金刚石沉积压强的全部范围内都符合连续介质条件, 可以利用连续介质理论进行分析. 气体流动过程中, 换热过程包括: 气体由热丝辐射和对流换热而被加热; 气体沿流动方向和垂直流动方向热传导; 侧壁与气体的对流换热 (略去辐射作用).

由于 H_2 对辐射是透过体, 而 CH_4 含量极微, 可略去气体辐射受热作用. 为了简化, 采用二维直角坐标系处理, 并假定流体的粘滞系数 μ , 热导率 λ , 气体的定压比热 c_p 为常数. 在本系统中气体体密度为 ρ , 近似认为流体速度很慢, 在整个流动过程中压强近似不变. 由理想气体状态方程得密度 $\rho=p/RT$ 来确定, 其中 p, T 和 R 分别为气体的压强、温度和气体普适常数. 计算时, 先由热传导理论计算气体静止 (不流动) 时的温度分布, 再由上式确定 ρ 的分布, 作为开始计算时的常量.

根据流体力学和传热学的理论, 在忽略了重力和耗散热影响时, 定态下的动量微分方程 (Navier-Stokes 方程) 和能量微分方程为

$$\rho u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + \rho u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \right)$$

$$\rho u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + \rho u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} \right)$$

$$\rho c_p u_x \frac{\partial T}{\partial x} + \rho c_p u_y \frac{\partial T}{\partial y} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)$$

其中 u_x 和 u_y 分别为气体沿着入射方向 (x 方向) 和垂直入射方向 (y 方向) 的速度, T 和 p 分别为气体的温度和压强. 由气体状态方程 $p = \rho RT$ 把压强 p 转化密度 ρ 和温度 T 的函数. 这样, 上述方程变成一个关于 u_x 、 u_y 和 T 三个未知量的微分方程. 采用 Galerkin 方法构造有限元, 使之转化为非线性代数方程组 [7], 并利用 Newton-Raphson

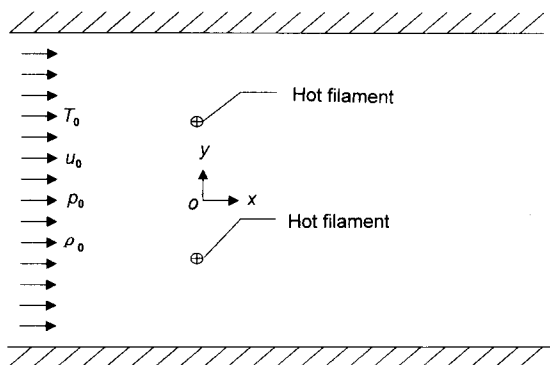


图 1 热丝在腔体内排列位置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the arrangement of hot filaments in chamber

法求解该非线性方程组 [8]. 最后气体的体密度又由气体状态方程求解 (假定气体压强在入射时和流动后不变).

2 计算结果和分析

2.1 气体温度的空间分布

图 2 是保持两侧壁温度 $T_1=400$ K, 气体入射时温度 $T_0=300$ K, 入射时速率 $u_0=2.14 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下, 气体温度空间分布. 各点箭头的长短代表该处温度高低. 沿着流动方向 (x 方向), 靠近热丝, 沿 y 方向温度分布呈两峰状, 正对着热丝位置, 气体温度较高. 两峰在 $x=0.0$ mm 处 (热丝位置) 达到最大, 远离热丝, 气体温度下降, 峰高下降, 分布渐渐平缓. 在 $x=5.0$ mm 处, 两峰消失. y 值在 -5.0 至 $+5.0$ mm (两热丝) 之间, 温度分布较均匀. 图 3a, b 和图 4a, b 分别是垂直和沿着流动方向断面的温度分布. 从这些图中也能反映上述变化. 在流动中心区域, 热丝前方, 温度急剧上升, 温度梯度很大, 通过热丝以后, 气体温度缓慢下降, 温度梯度变小, 这与实际情况一致. 从图 2,3 和 4 可看出, 为满足均温区的要求, 衬底面至少要远离热丝 5.0 mm, 这与实际均匀膜沉积位置一致.

2.2 气体体密度的空间分布

图 5 是体密度的空间分布. 体密度与温度有着对应关系, 因此, 体密度分布在中心区域低而在两侧较高, 这正是热绕流 (热阻力) 现象的体现.

2.3 气体速度的空间分布

图 6a, b 是气体速度矢量的空间分布. 由图可见, 气体速度在热丝附近位置远大于其它位置, 流体大部分沿 x 轴方向流动, 从数据上观察, y 方向速度至少小于 x 方向两个数量级, 在靠近两壁的气体稍有向内流动趋势. 在垂直流动方向各断面上, 流速的大小也在变化, 靠近热丝有两个峰, 到达热丝变为三个峰. 速率的变化是粘滞力和温度共同作用的结果. 远离热丝, 两侧峰渐渐降低, 最后转变为一个峰,

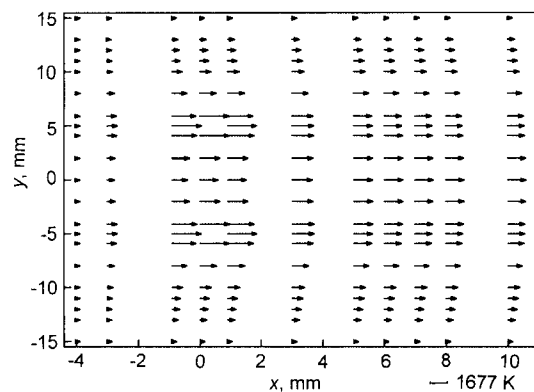


图 2 气体温度沿空间位置的分布

Fig.2 The temperature distribution of flow gas along space. The size of arrow stands for the size of gas physical parameter. Hot-filaments are located at (0, -5) and (0, 5). Following is similar

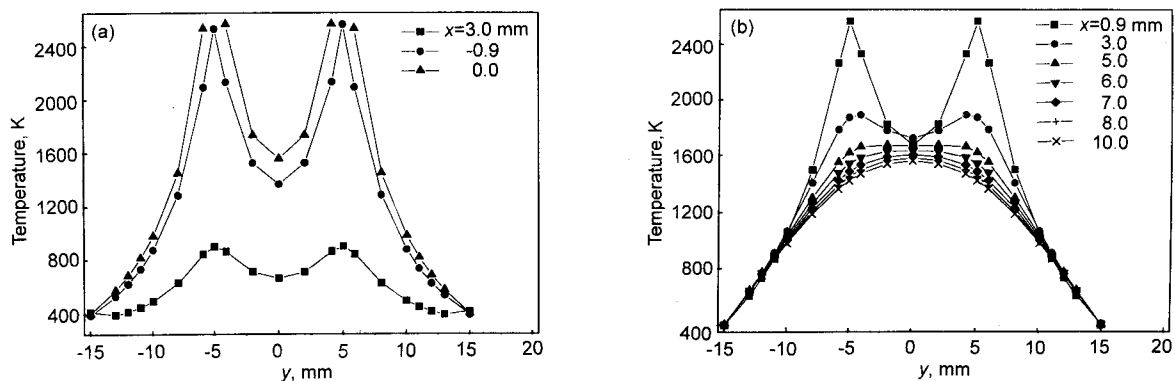


图3 气体在流动方向(x方向)不同横断面上沿y方向的温度分布

Fig.3 The temperature distribution of gas along the y direction on the different cross-sections of flow direction (x direction)

$$T_0=300 \text{ K}, T_1=400 \text{ K}, u_0=2.14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

(a) $x \leq 0$ (b) $x > 0$

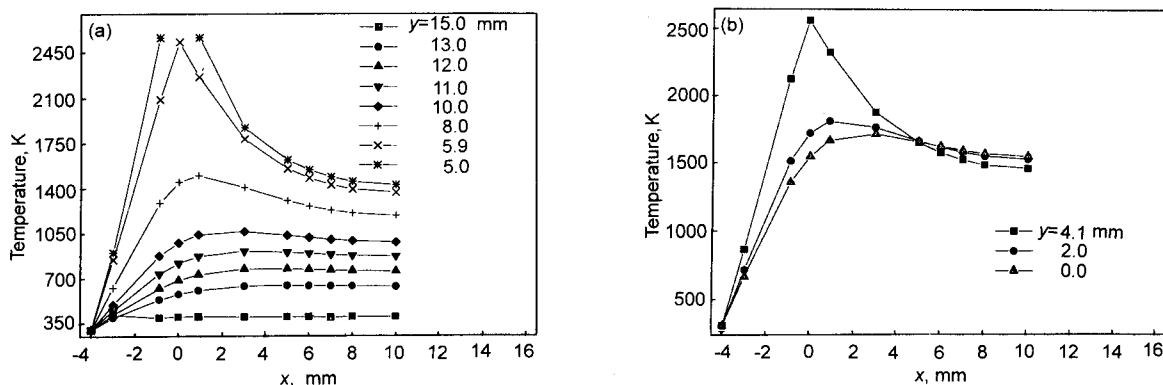


图4 气体沿入射方向(x方向)部分断面的温度分布

Fig.4 The partial temperature distribution of gas along flow direction (x direction)

$$T_0=300 \text{ K}, T_1=400 \text{ K}, u_0=2.14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

(a) $y=5.0 - 15.0$ (b) $y=-4.1 - 4.1$

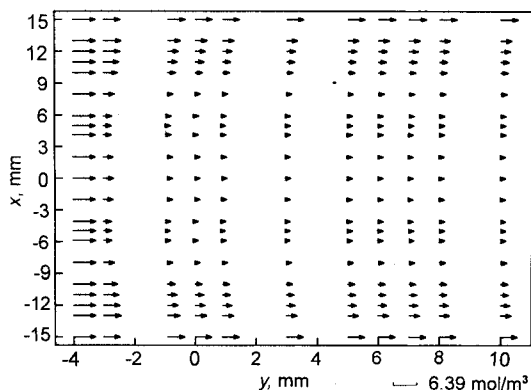


图5 流动气体的体密度在空间位置的分布

Fig.5 The space distribution of volume density of flow gas

此时,粘滞力对速度的影响占主要方面.

2.4 气体质量流密度的空间分布

图 7a, b 是气体质量流密度的空间分布. 因为质量流密度是速度和体密度之积, 尽管中心区域体密度较小, 但流速较大, 综合起来其质量流密度也很大. 在每个截断面上, 其大小有波动, $x=8.0 \text{ mm}$ 处, 波动消失; y 值在 -11.0 至 11.0 mm 范围内, 质量流密度较大且均匀. 换一句话, 尽管有热阻力存在, 但在单位时间内, 大部分气体仍由中心区域通过, 沉积膜出现在气体入射正对着的中心区域, 这与实验结果一致. 同时也发现, 在每个截断面上, 质量流密度最大的位置除在中心外, 也在偏离中心的两侧. 如果考虑冷气流入射会使基底中心区域温度略低于偏离中心的四周, 这一计算结果正好说明了 Schaefer 等^[9] 观察到的大面积 HFCVD 中心区生长速率低于靠近中心区的原因.

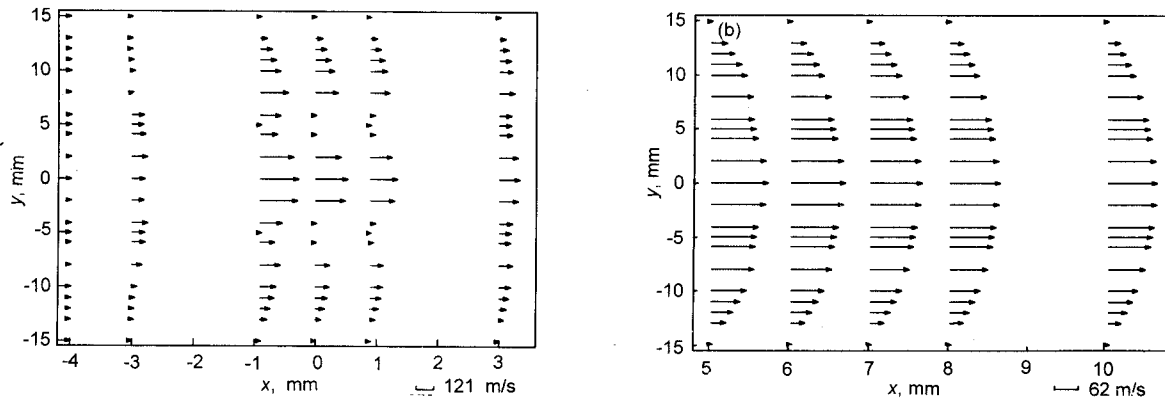


图 6 气体流动速度矢量在空间位置的分布

Fig.6 The space velocity distribution of the flow gas. The size and direction of the arrow stand for the size and direction of the flow rate

(a) nearby hot-filaments (b) far away hot-filaments

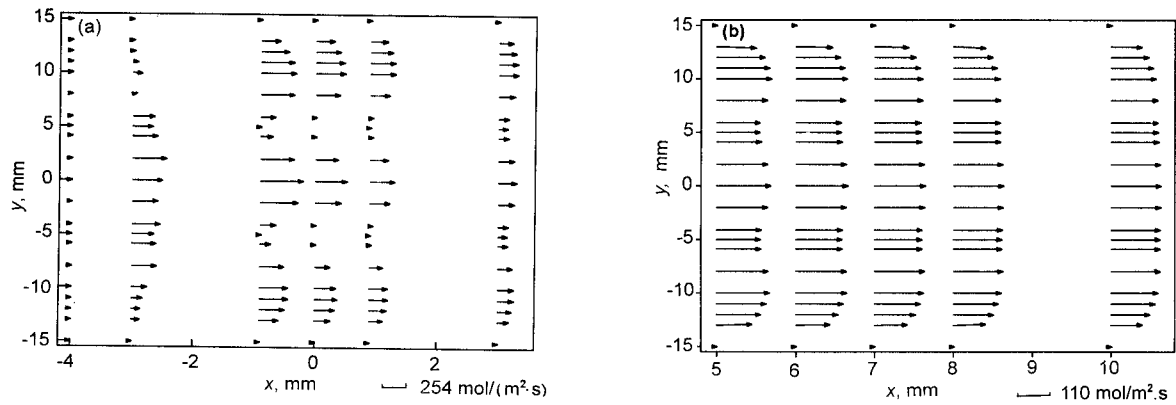


图 7 气体的质量流密度在空间位置的分布

Fig.7 The mass flow density space distribution of the flow gas. The size and direction of the arrow stand for the size and direction of the mass flow density

(a) nearby hot-filaments (b) far away hot-filaments

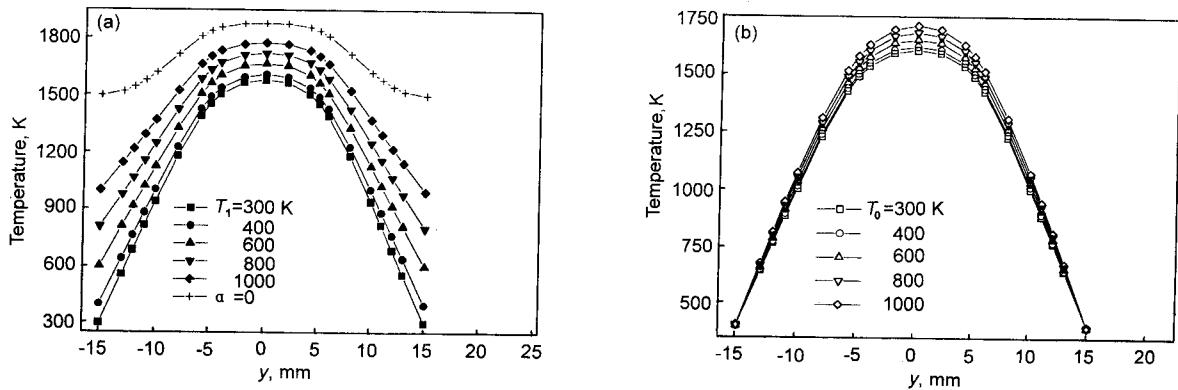


图 8 侧壁温度 T_1 和气体入射时温度 T_0 对气体温度在 $x=7.0$ mm 处, 沿 y 方向分布的影响

Fig.8 The influence of the two side boundary temperature T_1 and the initiation temperature of jet gas T_0 on the temperature distribution of gas at $x=7.0$ mm along the y direction, $u_0=2.14$ m·s⁻¹

(a) $T_0=300$ K (b) $T_1=400$ K

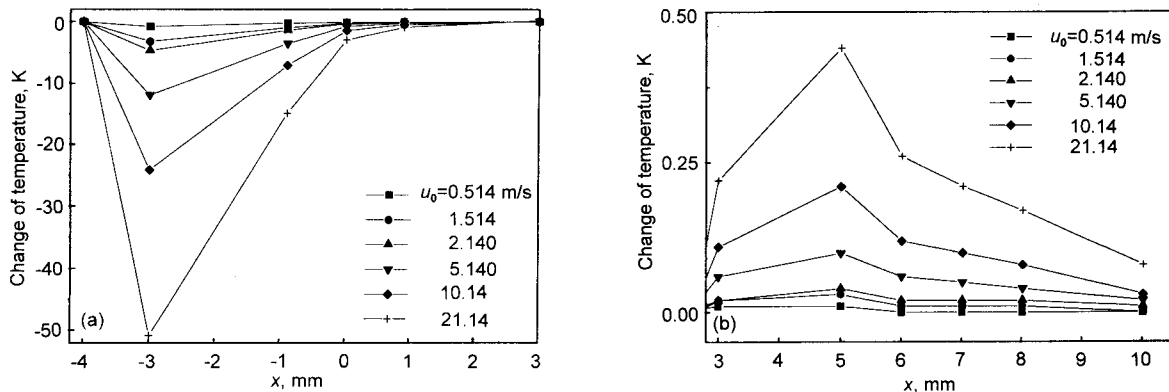


图9 入射气体初速度对 $y=0.0$ mm 处气体温度, 沿 x 方向分布的影响 (和 $u_0=0.214$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下的差值)

Fig.9 The influence of the initiation temperature of jet gas on the temperature distribution of flow gas at $y=0.0$ mm along x direction (the change of temperature compared with the condition that u_0 is 0.214 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). $T_0=300$ K, $T_1=400$ K

(a) front of hot-filaments

(b) back of hot-filaments

2.5 侧壁温度 T_1 和入射气体温度 T_0 对气体温度的影响

图 8a 是 $T_0=300$ K, $u_0=2.14$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 在 $x=7.0$ mm 处, 不同侧壁温度条件下, 沿着 y 方向的温度分布. 其中 $\alpha=0$ 是侧壁为绝热条件. 由图可见, 随着 T_1 的增加, 温度分布没有大的变化, 只是整个曲线上移. 绝热条件时, 气体温度明显增加, 温度梯度减小. 可见绝热条件优于其它等温条件. 图 8b 是 $T_1=400$ K, $u_0=2.14$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 在 $x=7.0$ mm 处, 不同入射气体温度时, 沿着 y 方向的温度分布. T_0 的增加, 可提高中心区域的气体温度, 但增加的幅值较小. 由于侧壁边界条件束缚, 曲线变成两端点固定而中心上移.

2.6 入射气体速度 u_0 对气体温度的影响

图 9a,b 是 $T_0=300$ K, $T_1=400$ K, 不同 u_0 时, 在 $y=0.0$ mm 处 (两热丝中间位置), 沿着 x 方向的温度变化分布 (和 $u_0=0.214$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下的差值). 改变 u_0 , 气体温度变化甚小. 在热丝之前, 增加 u_0 , 温度下降; 在热丝之后, 温度反而略上升. 这可能由于在通过热丝之前, 流动的是“冷气”, 故流速越快, 温度下降愈大. 通过热丝之后, 气体被加热, 这时流动的是“热气”, 故流速增加, 温度略有上升.

2.7 入射气体入射速度 u_0 对气体质量流密度的影响

图 10 是在不同 u_0 条件下, $x=7.0$ mm 处, 沿 y 方向的质量流密度分布. u_0 增加, 曲线上移, 波动加大.

3 讨论

欲获得大面积均质金刚石膜, 则要求产生大面积的均温区. 从计算结果可以看出, 改变侧壁温度和气体入射温度, 均不能增加垂直于气体入射方向截面均温区的面积. 在绝热条件下, 可降低气体在上述方向的温度梯度, 增加均温区的面积, 优于等温条件. 增加热丝排列根数, 可望增大均温

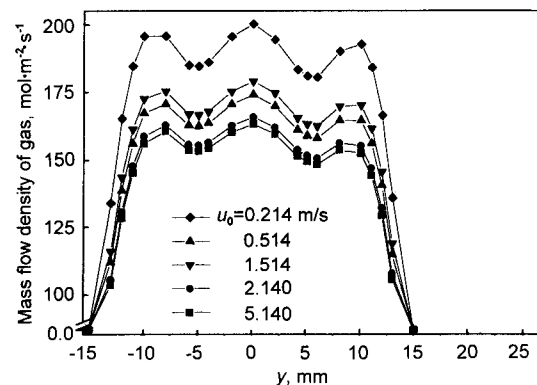


图10 气体入射初速度 u_0 对气体质量流密度在 $x=7.0$ mm 处, 沿 y 方向空间分布的影响

Fig.10 The influence of the initiation velocity of jet gas u_0 on the mass flow density of flow gas at $x=7.0$ mm along the y direction

$T_0=300$ K $T_1=400$ K

区面积. 同时, 沿着气体入射方向, 在 $x=6.0$ mm 以后, 温度变化平缓, 温度梯度较小.

质量流密度的大小反映气体质量运输的快慢, 影响膜的形核和生长, 质量流密度在沉积面分布均匀, 膜厚均匀. 因此, 在选择沉积空间时, 在满足其他条件下, 应尽量保证质量流密度均匀.

在 HFCVD 过程中, 外传质过程和质量作用定律均对生长速率起了决定性作用. 提高反应物质入射流速, 可以强化外传质, 保证有足够的质量供给, 增加沉积区的质量流密度, 提高膜的生长速率. 这也说明在文献 [10] 中, 改变送入反应气体的速率, 得到了金刚石生长速率随气体质量流量增

加而上升的关系曲线的原因.

4 结论

(1) 气体的温度、速度、体密度和质量流密度随空间位置不同而变化,但在某些空间内,温度和质量流密度变化不大,可作为膜的生长位置.在本条件下,当 $x \geq 5.0$ mm, y 值在 -5.0 至 5.0 mm 区间内,温度较均匀.当 $x \geq 7.0$ mm, y 值在 -11.0 至 11.0 mm 区间内,质量流密度较均匀.

(2) 改变侧壁温度和入射气体温度,均不能增加垂直于入射气体方向断面均温区的面积,绝热条件优于等温条件.

(3) 提高入射气体速率,增加沉积区的质量流密度,可提高膜的生长速率.

感谢黄成江博士和陈猛博士在本工作中给予的极大帮助.

参考文献

- [1] Kondoh E, Ohta Y, Mitomo T, Ohtsuka K. *J Appl Phys*, 1992; 72: 705
- [2] Matsui Y, Yabe H, Hirose Y. *Diamond Related Mater*, 1993; 2: 7
- [3] Gicquel A, Hassouni K, Farhat S, Breton Y, Scott C D, Lefebvre M, Pealat M. *Diamond Related Mater*, 1994; 3: 581
- [4] Dandy D S, Coltrin M E. *J Mater Res*, 1995; 10: 1993
- [5] Shen M R, Wang H, Ning Z Y, Ye C, Ren Z X. *J Phys Condensed Mater*, 1996; 8: 8953
- [6] Wolden C, Mitra C, Gleason K K. *J Appl Phys*, 1992; 72: 3750
- [7] Kong X Q. *The Applications of the Finite Element in Heat Transfer*. 3rd ed., Beijing: Science Press, 1998: 480 (孔祥谦. 有限元法在传热学中的应用 (第三版). 北京: 科学出版社, 1998; 480)
- [8] Zhang B Z. *The Infinite Element Methods in Fluid Dynamics*, Beijing: Mechanical Industry Press, 1986: 281 (章本照. 流体力学中的有限元方法. 北京: 机械工业出版社, 1986: 281)
- [9] Schaefer L, Sattler M, Klages C P. In: Tzeng Y, Yoshikawa M, Murakawa M, Feldman A eds., *Proc 1st Int Conf on the Applications of Diamond Films and Related Materials*, New York: Auburn, AL, 1991: 453
- [10] Yu J, Huang R F, Wen L S, Shi C X. *Mater Lett*, 1997; 32: 143