

HFCVD 金刚石薄膜温度场的数值研究 *

汪爱英 孙超 邹友生 黄荣芳 闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 热丝化学气相沉积 (HFCVD) 生长金刚石膜过程中, 在热丝相关工艺参数取优化值的前提下, 对热辐射平衡体系中衬底表面辐照度和衬底温度的空间分布进行了模拟计算, 探讨了衬底横向热传导对衬底温度分布的影响. 结果表明, 在绝热边界和 1000 K 恒温边界条件下, 热传导都使衬底温度的空间分布均匀性明显优于纯热辐射下的温度分布. 这些计算结果为大面积高质量金刚石膜的生长进一步提供了理论基础.

关键词 金刚石膜, 辐照度, 温度场, 热传导, 热丝化学气相沉积

中图分类号 TB115, O781 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)11-1228-05

NUMERICAL STUDY OF TEMPERATURE FIELD IN HFCVD DIAMOND FILMS

WANG Aiyong, SUN Chao, ZOU Yousheng, HUANG Rongfang, WEN Lishi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Aiyong, Tel: (024)83978231, E-mail: aywang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 59292800), Science and Technology Committee of Liaoning Province Foundation

Manuscript received 2002-02-01, in revised form 2002-04-28

ABSTRACT When the relative parameters of hot filaments were fixed at the optimal values, the irradiance distribution and the temperature distribution of substrate were simulated during the growing process HFCVD diamond films. Considering the effect of heat conduction, the substrate temperature distributions under the condition of adiabatic border and 1000 K isothermal border are more uniform than those in pure heat radiation system. All these results may provide the basis for the growth of diamond films in HFCVD.

KEY WORDS diamond film, irradiance, temperature field, heat conduction, HFCVD

目前, 人们已成功发展了多种低压气相沉积金刚石薄膜的技术, 并对其材料特性、生长机理和器件应用等进行了大量的研究^[1-5]. 随着金刚石薄膜的产业化推广, 大面积、高质量金刚石膜的获得成为急需解决的问题之一. 热丝化学气相沉积 (HFCVD) 技术以其成膜质量好、装置简单及易于大面积生长等优点, 在大面积金刚石膜的合成方面有着十分有利的条件. 大量实验研究发现, 虽然在 HFCVD 体系中碳源浓度、气体压力、灯丝温度、衬底温度、衬底与灯丝间距及衬底的预处理等众多参数对膜的生长速率、形貌、结构和性能都有不同程度的影响, 但衬底温度的影响最为显著^[6-9]. 在 HFCVD 生长金刚石膜过程中, 金刚石的沉积主要分为两个阶段: 形核和生长. 在

形核阶段, 衬底温度的分布将影响活化粒子或粒子团在衬底表面的扩散、凝聚及形核的临界尺寸, 从而决定形核的均匀性. 在生长阶段, 衬底温度的分布直接关系到金刚石表面各种活化粒子的能量状态和分布, 并影响金刚石膜的最终生长. 因此, 对衬底温度的数值研究将会为大面积、高质量金刚石膜的获得提供更有利的理论基础. 以前对衬底温度的初步模拟都是在纯热辐射模型下进行的^[10-12], 研究的主要对象是热丝工艺参数的取值对衬底表面中心线上温度分布的影响. 从计算结果可知, 随热丝相关工艺参数取值的不同, 衬底表面中心线上的温度分布相差较大. 由于衬底表面上温度梯度的存在, 将不可避免的引入热传导的能量传递方式, 它将进一步的改变衬底温度的总体分布. 因此, 为了对衬底表面总体温度的空间分布有更完善的计算结果, 本文在原工作的基础上^[12], 在热丝相关工艺参数取优化值的多丝体系条件下, 分别模拟计算了热辐射平衡体系中衬底表面辐照度和温度的空间分布, 并进一步讨论了衬底表面横向热传导对衬底温度分布的影响.

* 国家自然科学基金八五重大攻关项目 59292800 和辽宁省科委资助项目

收到初稿日期: 2002-02-01, 收到修改稿日期: 2002-04-28

作者简介: 汪爱英, 女, 1975 年生, 博士生

1 数学模型和计算方法

在 HFCVD 生长金刚石膜体系中，热辐射的数学模型见文献 [12]。根据热辐射传热原理，衬底表面上中心坐标为 (X_2, Y_2, H) 的微元面 dA_2 接受来自热丝的辐照度 (即辐射热流密度) 为

$$Q_{f-s} = \sum_{i=-n}^n \varepsilon_f \sigma T_f^4 \int_0^L \int_{\phi_1}^{\phi_2} [H \sin \phi + \cos \phi \cdot (X_2 - D \cdot i) - r] \cdot \frac{(H - r \sin \phi) \cdot d\phi dY_1}{d^4} \quad (1)$$

其中

$$n = \frac{N - 1}{2} \quad (2)$$

$$d = [(X_2 - D \cdot i - r \cos \phi)^2 + (Y_1 - Y_2)^2 + (H - r \sin \phi)^2]^{1/2} \quad (3)$$

式 (1)–(3) 中， N 为热丝根数， ε_f 为热丝的灰度， σ 为 Stefan-Boltzman 常数 ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$)， d 为衬底微元面 dA_2 与热丝微元面 dA_1 (中心坐标为 $(X_1, Y_1, 0)$) 的距离， H 为衬底平面与热丝排列面的间距， T_f, L, D 和 r 分别为热丝绝对温度、长度、间距和半径， i 指第 i 根热丝， ϕ_2 和 ϕ_1 分别是夹角 ϕ 的上下限，可由参数 H, D, r, i 和 X_2 的函数表达式求得。

在反应腔侧壁为绝热条件下，衬底表面在接受热丝辐射的同时，通过上下表面向周围环境中辐射热量。因此，当体系达到热平衡时，衬底表面上微元面 dA_2 的温度 (T_s) 为 [12]

$$T_s = \left\{ \sum_{i=-n}^n \frac{\varepsilon_f}{2} \int_0^L \int_{\phi_1}^{\phi_2} [H \sin \phi + \cos \phi \cdot (X_2 - D \cdot i) - r] \cdot \frac{(H - r \sin \phi) \cdot d\phi dY_1}{d^4} \right\}^{1/4} \cdot T_f \quad (4)$$

从式 (4) 可以看出，衬底的灰度并不影响衬底的温度，即在热辐射场中计算的衬底温度分布结果并不随衬底材料的不同而不同，它具有一定的普遍性。

当热丝相关沉积参数 N, H, r, D, T_f 和 ε_f 分别取优化值 11, 7.0 mm, 0.6 mm, 8.0 mm, 2500 K 及 0.4 时，根据式 (1) 和 (4)，就可分别计算出 HFCVD 生长大面积金刚石膜体系中衬底表面辐照度和温度的空间分布，其中单个热丝参数对衬底温度的具体影响关系见文献 [12]。

如果视热辐射是热丝和衬底之间的唯一能量传递机制，从衬底温度沿 x, y 方向的分布可知 [12]，中心区域的温度要高出边缘区域温度很多，即存在热辐射的“边缘效应”。由于表述对流与传导相对重要性的 Peclet 准数 Pe 为 10^{-4} [10]，对流换热忽略不计，则当衬底温度梯度存在时，热传导必将能量从高温区向低温区传递，从而使得衬底温度分布趋向均匀。

与 HFCVD 生长金刚石膜的热辐射数学模型相对应，热传导中的数学模型如图 1 所示。将 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的单晶 Si 衬底表面沿 x, y 方向都均匀划分 M 等份，其中 $\Delta x = \Delta y = (100/M) \text{ mm}$ ，从而使 $(M + 1) \times (M + 1)$ 个节点构成 $(M + 1)^2$ 的二维差分方程组。同时，在区域离散化中对网格采用外节点法进行离散，即控制容积的交界面位于两节点的正中央，内部节点代表整个控制容积，位于非角顶上的边界节点代表半个控制容积，而角顶上的边界节点则代表四分之一的控制容积。图 1b 中，P, N, E, W, S 表示所研究的节点及它相邻的四个节点，n, e, w, s 表示其相应的交界面，阴影部分为 P 点所在的控制容积。

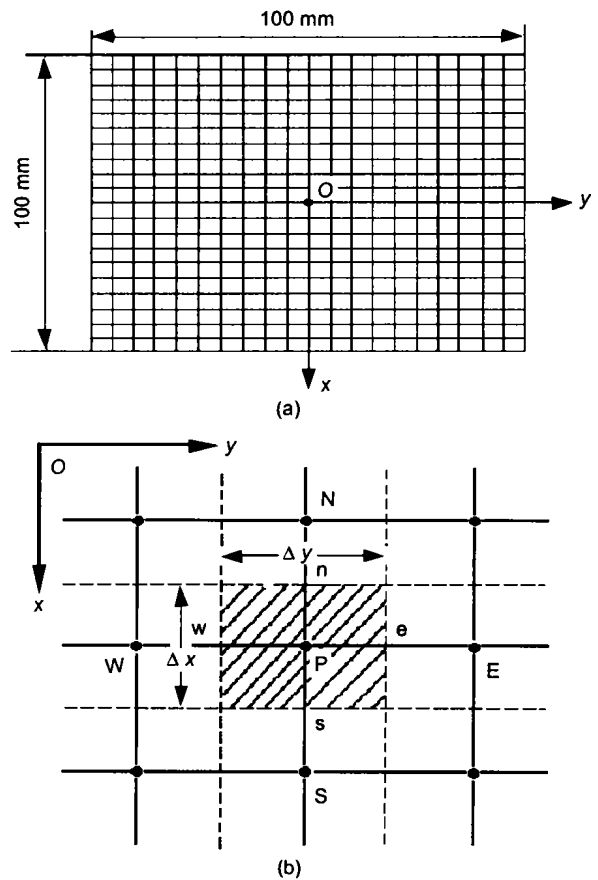


图 1 热传导下的数学模型

Fig.1 Mathematical model of conduction
(a) 2-D mesh grid of substrate surface in FDES
(b) partial mesh grid system

在热传导和热辐射机制下，衬底微元面 dA_2 的热平衡方程为 [13]

$$dQ_c + dQ_i = 0 \quad (5)$$

其中 dQ_c 和 dQ_i 分别表示通过热传导和热辐射传递的能量。根据热传导理论有

$$dQ_c = \left[\frac{\partial}{\partial x} (k_x \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (k_y \frac{\partial T}{\partial y}) \right] \cdot l \cdot dA_2 \quad (6)$$

其中 l 为衬底的厚度 ($l=0.6$ mm), $dA_2 = \Delta x \cdot \Delta y$, k_x 和 k_y 为 x 和 y 方向上与节点对应的导热系数, 在 500 K $< T < 1200$ K 时, $k(T)$ 由下式给出 [14]

$$k(T) = 286.2 - 0.76083T + 9.38125 \times 10^{-4}T^2 - 5.72917 \times 10^{-7}T^3 + 1.40625 \times 10^{-10}T^4 \quad (7)$$

根据稳态的热辐射理论, 衬底的净辐射热流等于衬底表面吸收的热丝辐射热流减去衬底上下表面对周围环境的辐射热流, 所以

$$dQ_i = (\varepsilon(T) \cdot Q_{f-s} - 2\varepsilon(T)\sigma T^4) \cdot dA_2 \quad (8)$$

其中, $\varepsilon(T)$ 表示衬底上与节点相对应的灰度系数, 在 500 K $< T < 1200$ K 时, $\varepsilon(T)$ 与温度的关系为 [10]

$$\varepsilon(T) = -2.8324 + 1.0379 \times 10^{-2}T - 9.653 \times 10^{-6}T^2 + 2.963 \times 10^{-9}T^3 \quad (9)$$

因此, 以 P 节点为例, 采用控制容积积分法对式 (5) 进行离散, 推导可得 [13]

$$a_p T_p = a_e T_e + a_w T_w + a_n T_n + a_s T_s + b \quad (10)$$

其中, $a_e = \frac{\Delta y}{(\Delta x)_e/k_e} \cdot l \cdot dA_2$, $a_w = \frac{\Delta y}{(\Delta x)_w/k_w} \cdot l \cdot dA_2$, $a_n = \frac{\Delta x}{(\Delta y)_n/k_n} \cdot l \cdot dA_2$, $a_s = \frac{\Delta x}{(\Delta y)_s/k_s} \cdot l \cdot dA_2$, $a_p = a_e + a_w + a_n + a_s$, $b = dQ_i \cdot dA_2$. k_e, k_w, k_n, k_s 分别为 P 节点控制容积的 n, e, w, s 交界面上的当量导热系数, 利用调和平均法求得, 如 $k_e = 2k_E k_p / (k_E + k_p)$. 对于不同的边界条件, 边界节点和角顶节点的 a_e, a_w, a_n 和 a_s 的具体值都区别于内部节点值. 因此依据式 (5)~(10), 可得到衬底表面上每个所需求解节点温度的方程组, 再对方程组中的空间微分采用中心差分格式, 即得到可解的二维离散方程组. 采用 Gauss-Seidel 算法对其进行线性迭代求解, 迭代收敛的判别条件如下

$$\left| \frac{T - T_0}{T_0} \right| \leq 10^{-4} \quad (11)$$

其中, T 为当前的计算值, T_0 为前一次的计算值. 采用 $20 \times 20, 30 \times 30, 40 \times 40$ 三种均匀网格进行计算, 发现当网格数目从 20×20 增加到 40×40 时, 衬底表面温度的分布计算结果没有明显变化. 综合 CPU 时间和计算精度, 本文选 20×20 计算网格. 由此, 即可得到在绝热边界和恒温边界条件下, 考虑热传导和热辐射的综合作用时衬底表面温度场的进一步空间分布.

2 计算结果及讨论

在 HFCVD 生长金刚石膜的过程中, 热丝相关工艺参数的取值对大面积均匀温度区的获得影响很大. 根据相关的研究 [12], 将热丝的相关工艺参数 $N, H, r, D, T_f, \varepsilon_f$

分别取优化值 11, 7.0 mm, 0.6 mm, 8.0 mm, 2500 K 及 0.4 时, 在热辐射平衡体系中, 衬底表面辐照度和衬底温度的空间分布如图 2a 和 b 所示. 从计算公式可知, 衬底的温度与衬底表面辐照度的四分之一次方成线性正比的关系, 因此, 衬底的温度分布曲线与衬底的表面辐照度分布曲线相似. 在 x 方向上, 二者均因同方向上热丝空间位置的离散分布呈现弱的恒定温度起伏, 且这种温度起伏并不随时间的变化而变化. 由于衬底表面辐照度与衬底温度成数学关系上的四次方关系, 所以辐照度的起伏程度要比温度的起伏程度明显. 但在 y 方向上, 这种起伏现象因热丝在同方向上相应位置的连续分布而消失, 这与刘德义等人 [11] 的研究结果相符合. 图 2b 中, 衬底表面上各微元面与热丝加热面距离的不同导致了衬底温度分布存在较强的“边缘效应”, 因此, 在衬底均温区 (温度起伏小于 5%) 定义内, 用 80 mm \times 80 mm 的热丝加热面仅获得了 75 mm \times 75 mm 的衬底均温区, 这极大的限制了大面积金刚石膜的沉积. 从金刚石薄膜在衬底表面不同

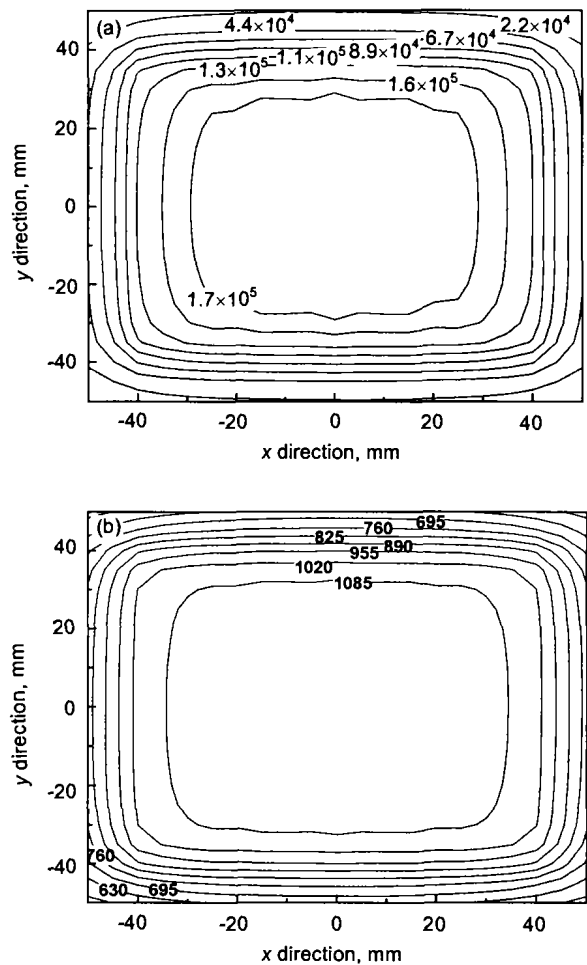


图 2 热辐射平衡体系中衬底辐照度和衬底温度的空间分布
Fig.2 Irradiance space distribution (a) and the temperature space distribution (b) of substrate in radiation field system

区域的生长形貌可以看出^[15]，中央均温区的膜一般生长连续、晶粒清晰，而边缘区域生长的膜不能有效成核、呈现球形或非晶碳的特征。这主要是由于衬底中心与边缘存在较大的温度梯度，从而改变了活性基中碳和原子氢的浓度，引起了金刚石膜生长的不均匀性。因此，要沉积大面积、高质量的金金刚石薄膜，大面积衬底均温区的获得显得十分重要。

图 3a, b 是同时考虑热辐射和热传导的能量传递体系中衬底温度分别在绝热边界和 1000 K 恒温边界条件下的空间分布。根据热传导的 Fourier 定律，传导的热流密度与温度梯度成正比，因此在平行热丝长度方向 (y 方向) 上衬底中大的温度梯度使热传导的作用比在垂直热丝长度方向 (x 方向) 上的作用更显著。与图 2b 相比，具体表现为在图 3a, b 中，当温度相差 50 K 时，等温线间的距离从原来的 2.6 mm 分别增加到 16.9 和 22.6 mm，这比 Wolden 等人^[10] 采用三根丝体系生长金刚石膜时计算得到的间距值 2 mm 增加了许多，同时也进一步说明增加热丝根数可以有效增加衬底的均温区面积。另外，

衬底边缘处的温度也在热传导的作用下有较大幅度的增加。因此，综合考虑衬底表面的横向热传导后，衬底温度的空间分布更加均匀，且随衬底导热系数的增加，温度分布将会更加均匀。另外，随衬底厚度的增加，热传导对衬底均匀化的影响也将越显著^[10]。

图 4a, b 是在不同的平衡体系中衬底表面中心线温度分别在 x 和 y 方向的空间分布比较。其中，曲线 1 代表在热辐射平衡体系中的衬底温度分布，曲线 2 代表在热辐射和绝热边界的热传导综合平衡体系中的衬底温度分布，曲线 550, 600, 700, 800, 900 和 1000 K 分别代表在热辐射和不同恒温边界条件的热传导综合平衡体系中的衬底温度分布。从图中可以看出，当热辐射为唯一能量传递方式时，衬底温度在 x 和 y 方向表现的极不均匀，最高温度和最低温度分别相差 203 和 250 K。当在热辐射和绝热边界的热传导平衡体系中时，热传导对衬底温度的均

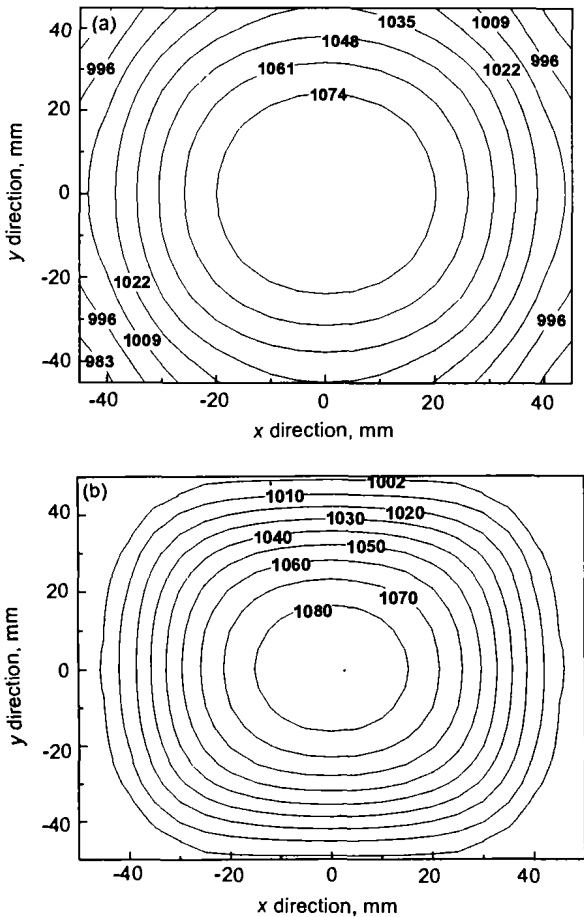


图 3 热辐射和热导体系中，衬底温度的空间分布

Fig.3 Substrate temperature distribution in space under condition of adiabatic border (a) and isothermal border at 1000 K (b) in radiation and conduction system

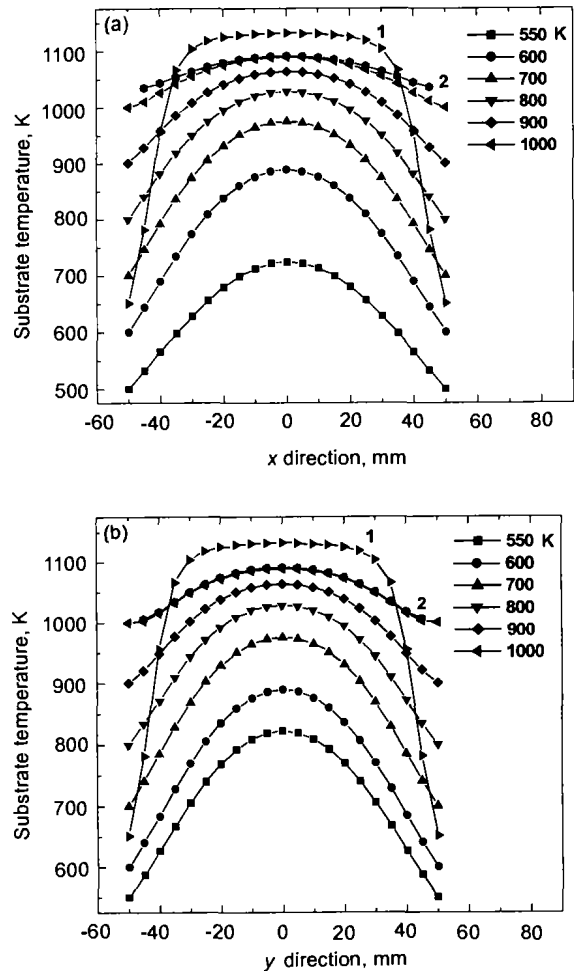


图 4 衬底温度在不同体系中的空间分布沿

Fig.4 Substrate temperature distribution in different systems along x direction (a) and along y direction (b) (curve 1—in heat radiation equilibrium system; curve 2—in heat radiation and conduction equilibrium system)

匀化程度影响显著,最高温度和最低温度的差值分别缩小为 56 和 86 K. 进一步分析在热辐射和不同恒温边界热传导平衡体系的结果发现,恒温边界保持低的温度时,衬底温度总体上呈下降趋势,均温区的面积也相应减少,随着恒温边界温度的增加,衬底温度总体上升,均温区的面积逐渐增加. 当恒温边界保持在 1000 K 时,衬底温度的空间分布与绝热边界条件下的温度分布相似, x 和 y 方向上衬底的最高温度和最低温度差值分别为 85 和 89 K. 与曲线 1 获得的 75 mm×75 mm 衬底均温区面积相比较,曲线 2 和曲线 1000 K 所获得的均温区面积分别增加为 90 mm×100 mm 和 90 mm×92 mm, 即衬底的均温区比(衬底均温区面积占衬底总面积的比例)由原来的 75% 分别增加到了 90% 和 83%, 这为大面积金刚石膜的生长提供了有利的条件.

如果考虑到实际生长过程中碳源气体的存在,则体系的能量传递将不仅仅受热辐射和热传导的控制,还将进一步受到气体对流、扩散和输运的影响. Wolden 等人^[10]分别对 4 kPa 压力下 H₂ 和 He 气氛中的衬底温度进行了研究,发现 He 的引入导致衬底中心温度升高了 20 °C, 而 H₂ 的引入则使温度升高了 90 °C, 其中 (60±5) °C 归结于氢原子的重组, (25±5) °C 归结于气体的热传导. 由于本文的计算结果是在真空状态下进行的,因此,计算结果的数值可能与实际情况有一定的差别,但总体的温度分布与实际情况是一致的^[5]. 以后的工作将对气体在反应腔中形成的温度场、流场和浓度场之间的耦合关系,以及三者与大面积金刚石膜的生长关系进行深入的数值分析和实验研究,希望为大面积、高质量金刚石膜的生长提供更加充分的理论实验依据.

3 结论

在 HFCVD 生长大面积金刚石膜过程中,当热丝相关工艺参数取优化值的前提下,分别对热辐射模型和热传导模型中的衬底表面温度进行计算,结果发现:

(1) 在热辐射平衡体系中,衬底温度的空间分布与衬底表面辐照度的空间分布相似,在 80 mm×80 mm 的热丝加热面下,衬底获得的均温区比仅为 75%.

(2) 在绝热边界下,热传导使衬底温度的空间分布趋

向均匀,衬底均温区比增加为 90%. 在恒温边界下,热传导随边界温度的不同而影响不同. 随边界温度的升高,热传导的作用愈显著,衬底的温度分布愈均匀. 当边界为 1000 K 时,衬底的均温区比增加为 83%. 综合考虑,在衬底表面温度梯度存在的条件下,热传导使衬底表面温度分布更加均匀,这在一定程度上对沉积大面积、高质量的金金刚石膜创造了有利条件.

参考文献

- [1] Angus J C, Hayman C C. *Science*, 1988; 241: 913
- [2] Yarbrough W A, Messier R. *Science*, 1990; 247: 688
- [3] Bachmann P K, Leers D, Lydtin H. *Diam Rel Mater*, 1991; 1: 1
- [4] Jiang X, Schiffmann, Klages C P. *Phys Rev*, 1994; B50: 8402
- [5] Song G H, Sun C, Huang R F, Wen L S. *Surf Coat Technol*, 2000; 18: 860
- [6] Janson F, Machonkin M A, Kuhman D E. *J Vac Sci Technol A*, 1990; 8: 3785
- [7] Mark C M, Wen L H, Michael E C, David S D. *J Appl Phys*, 1994; 76: 7567
- [8] Xu N, Zheng Z H, Zhang X F, Sun Z. *Thin Film Sci Technol*, 1994; 7: 68
(许宁, 郑志豪, 张晓峰, 孙卓. 薄膜科学与技术, 1994; 7: 68)
- [9] Song G H, Sun C, Wang B, Wang A Y, Huang R F, Wen L S. *Mater Lett*, 2001; 48: 8
- [10] Wolden C, Mitra S, Gleason K K. *J App Phys*, 1992; 72: 3750
- [11] Liu D Y, Huang R F, Yu J, Wen L S, Shi C X. *Chin J Mater Res*, 1996; 10: 279
(刘德义, 黄荣芳, 于杰, 闻立时, 师昌绪. 材料研究学报, 1996; 10: 279)
- [12] Wang A Y, Sun C, Wang B, Gong J, Huang R F, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 1217
(汪爱英, 孙超, 王冰, 宫骏, 黄荣芳, 闻立时. 金属学报, 2001; 37: 1217)
- [13] Tao W S. *Numerical Study of Heat Transfer*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1995: 79
(陶文铨. 数值传热学. 西安: 西安交通大学出版社, 1995: 79)
- [14] Glassbrenner G J, Slack G A. *Phys Rev*, 1964; 134: 1058
- [15] Song G H, Sun C, Wang B, Huang R F, Wen L S. *Chinese J Mater Res*, 2000; 14: 609
(宋贵宏, 孙超, 王冰, 黄荣芳, 闻立时. 材料研究学报, 2000; 14: 609)