

# 导致金刚石薄膜不均匀沉积的机理\*

霍 晓 任家烈 鹿安理

(清华大学, 北京 100084)

**摘 要** 以 MPCVD 法合成金刚石薄膜的实验结果为基础, 深入分析了微波等离子体性质对金刚石薄膜沉积过程的影响, 提出了解释金刚石薄膜不均匀沉积现象的新机理, 即由微波等离子体中电子浓度的不均匀分布引起反应气相中过饱和原子氢浓度的不均匀分布所致。

**关键词** 金刚石薄膜, 不均匀沉积, 机理

金刚石薄膜的高透光性和高硬度使其非常适合于作为光学涂层和窗口, 而实现均匀沉积对平滑金刚石涂层或窗口的制备有重要意义. 已有的研究表明<sup>[1,2]</sup>, 采用 MPCVD 法合成金刚石薄膜时, 存在着不均匀沉积现象. 这种不均匀性通常表现在形貌和生长速率两个方面. 一般来说, 在同一沉积条件下, 基片中心区金刚石的结晶性较基片边缘区差, 金刚石薄膜的生长速率也要比基片边缘区低. 然而, 不均匀沉积现象的形成机理目前尚不清楚. 本文力求揭示不均匀沉积现象产生的本质, 为金刚石薄膜制备工艺的优化提供依据.

## 1 金刚石薄膜沉积的不均匀性

沉积金刚石薄膜的实验是在作者研制的微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)系统上进行的<sup>[3]</sup>. 选用 H<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 的混合气体作为反应气体. 基片材料为 YG6 硬质合金和(111)单晶 Si, 沉积前对基片进行了金刚石抛光膏研磨+有机溶液中清洗的预处理. 金刚石薄膜的沉积条件是: CH<sub>4</sub> 浓度: 0.5%, 反应压力:  $5 \times 10^3$  Pa, 基片温度: 850℃, 沉积时间: 14 h.

图 1 a-c 分别是沉积有金刚石薄膜的 YG6 试样外观、试样边缘区和中心区金刚石薄膜的形貌. 它清楚地显示了金刚石薄膜的形貌不均匀性. 图 2 a, b 分别为沉积在同一单晶 Si 基片边缘区和中心区的金刚石薄膜剖面. 它显示了金刚石薄膜生长速率的不均匀性.

## 2 电子浓度和气体温度对金刚石沉积的影响

微波等离子体的建立和维持, 是电离气体吸收输入微波能量的结果. 在沉积金刚石薄膜的工艺条件下, 等离子体处于非平衡等离子体向平衡等离子体的过渡阶段, 等离子体吸收微波能的机制为碰撞吸收和非线性吸收. 此时, 等离子体中电子静电振荡角频率  $\omega_{pe}$  大于微波源角频率  $\omega$ , 微波不能通过等离子体传输, 但可渗入等离子体中一定深度  $\delta$ , 其电场强度将在  $\delta$  深度内减小到  $1/e$  倍, 趋肤深度  $\delta$  可以按下式计算<sup>[4]</sup>

\* 收稿日期: 1996-07-15

本文通讯联系人: 霍 晓, 北京(100084)清华大学机械工程系焊接教研室

$$\delta = c / (\omega_{pe}^2 - \omega^2)^{1/2} \quad (1)$$

其中  $\omega$ —微波源角频率,  $\omega = 2\pi f = 1.5 \times 10^{10}$  rad/s;

$\omega_{pe}$ —等离子体电子静电振荡角频率, 在本实验条件下, 取  $\omega_{pe} \approx 9000 \sqrt{n_e} = 9 \times 10^{11}$  rad/s;

$c$ —真空中的光速,  $c = 3 \times 10^8$  m/s.

将上述各量代入式(1), 可求得  $\delta = 0.33$  mm.

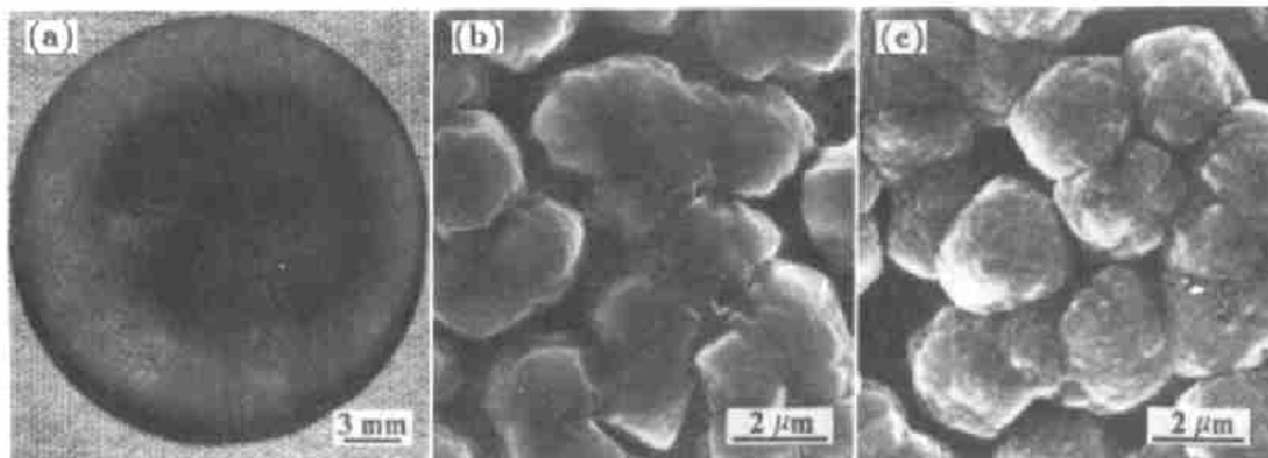


图 1 沉积金刚石薄膜的 YG6 试样形貌

Fig.1 The appearance of YG6 specimen after depositing diamond film (a) and the morphologies of the films in border area (b) and centre area (c)

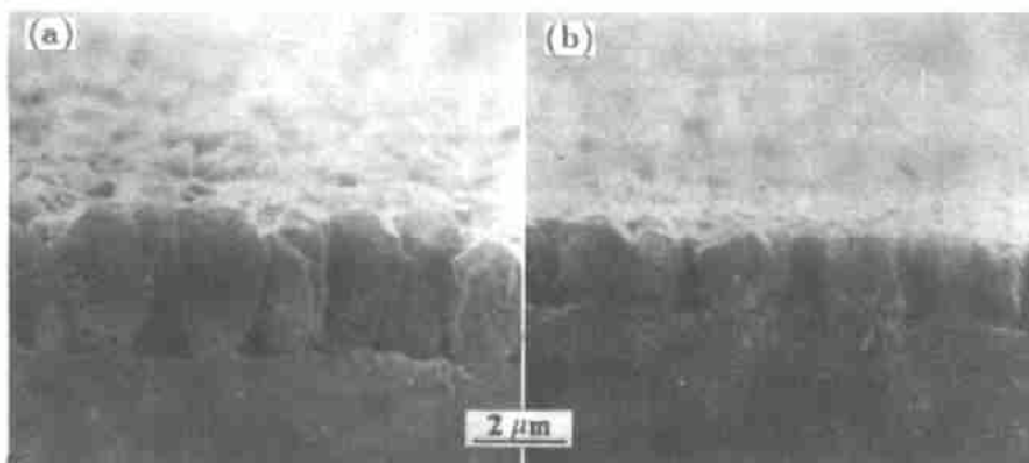


图 2 沉积在单晶 Si 基片边缘区(a)和中心区(b)的金刚石薄膜剖面

Fig.2 The sections of the diamond films deposited on border (a) and centre (b) areas of Si substrate

由此可见: 在微波等离子体表面不足 1mm 深的薄层内, 电场强度便从最大值  $E_{max}$  锐减到  $c^{-1}E_{max}$ . 这说明: 微波能主要损耗在放电管管壁附近的等离子体柱表层. 只要  $\omega_{pe} > \omega$ , 放电管管壁附近的等离子体层就会阻止微波向放电管中心的气体中渗透, 妨碍放电管中心气体电

离,从而使等离子体沿径向的分布不均匀,电子浓度  $n_e$  在放电管中心最低,在放电管管壁附近最高,这已为许多微波等离子体的实验研究所证实<sup>[5,6]</sup>.当采用  $H_2+CH_4$  作为放电气体时,实现优质金刚石薄膜沉积必需的过饱和原子氢主要由等离子体中高能电子与分子氢  $H_2$  相互碰撞产生.由于等离子体中原子氢浓度与电子浓度成正比,以及高温下原子氢寿命  $\leq 0.6 \times 10^{-3}s$ ,放电气体流速对原子氢在放电管中的分布影响很小<sup>[7]</sup>.因此可以认为:在本实验条件下,  $H_2+CH_4$  微波等离子体中过饱和原子氢亦具有在放电管中心浓度最低、在放电管管壁附近浓度最高的分布特征.

微波等离子体的不均匀性不仅表现在电子浓度  $n_e$  的分布上,而且也表现在气体温度  $T_g$  的分布上.等离子体的气体温度  $T_g$  就是其中性粒子或正离子的温度.微波等离子体的气体温度  $T_g$  可以从下列导热方程<sup>[8]</sup>中求得

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r\chi(T_g) \frac{dT_g}{dr}] + Q(r) = 0 \quad (2)$$

其中  $\chi$  为导热系数,  $\chi = AT_g$ .  $Q(r) = P_d[1-\eta(r)]$  是热源分布函数,其中  $P_d$  是单位体积吸收的微波功率,  $\eta(r)$  是不参与气体加热(如等离子体辐射等)的吸收功率分数.假定在微波等离子体中  $\eta(r)$  基本不变,则可认为  $Q(r)$  为常数,这样由式(2)可解得

$$T_g = \sqrt{\frac{Q}{2A}(R^2 - r^2) + T_w^2} \quad (3)$$

其中  $Q$ ——热源分布函数,在本实验条件下为常数;  $A$ ——比例系数;  $R$ ——放电管半径;  $r$ ——离开等离子体或放电管中心的距离;  $T_w$ ——放电管管壁温度.

由式(3)可知:等离子体的气体温度  $T_g$  在放电管中心最高,在放电管管壁附近最低.气体温度  $T_g$  的上述分布特征恰好与电子浓度相反,这亦为微波等离子体的实验研究所证实<sup>[7,9]</sup>.本文采用红外测温仪对合成金刚石薄膜的  $H_2+CH_4$  微波等离子体气体温度进行的测试表明:  $T_g \ll 600^\circ C$ .在如此低的气体温度下,放电气体的热分解几乎不可能发生.因此可以认为:在本实验条件下,微波等离子体中气体温度的不均匀分布不会对 MPCVD 的反应气相成分产生影响.根据热力学理论:只有当反应气相中的碳浓度高于其溶解度极限时,才能实现碳(金刚石、非晶碳或石墨)的沉积.虽然金刚石沉积是在非平衡状态下进行的,但是上述结论同样是适用的.由于 MPCVD 反应气相中的碳浓度仅取决于碳源浓度,而碳在反应气相中的极限溶解度随气体温度的升高而降低,因此碳的沉积速率应当随气体温度升高而增大,微波等离子体中气体温度  $T_g$  的不均匀分布将导致碳的不均匀沉积.

### 3 引起金刚石薄膜不均匀沉积的机理

采用 MPCVD 方法沉积金刚石薄膜时,基片中心区接触的是微波等离子体的中心部位.由前面的分析以及作者对 MPCVD 反应器中气体流场的研究结果可知<sup>[10]</sup>:该部位等离子体的特点是过饱和原子氢浓度低,气体温度高,气体流速低.基片边缘区接触的是微波等离子体的边缘部位,该部位等离子体的特点是过饱和原子氢浓度高,气体温度低,气体流速高.根据上面的分析以及作者就气体流速对金刚石生长速率影响进行的实验研究可知<sup>[10]</sup>:气体温度升高与气体流速降低(或气体温度降低与气体流速升高)对碳沉积速率的影响趋势是相反

的, 故可以认为: 在基片的中心和边缘区, 碳沉积速率的差别不会太大. 事实上, 图 2 的结果表明: 气体温度对碳沉积速率的影响尚不能抵消气体流速的影响, 基片边缘区金刚石薄膜的生长速率仍高于基片中心区. 因此在这种情况下, 气体温度和流速的不均匀分布不应成为金刚石薄膜不均匀沉积的主要原因, 造成金刚石薄膜不均匀沉积的主要机理, 应归结为微波等离子体中电子浓度分布不均匀导致的过饱和原子氢浓度分布不均匀所起的作用. 在基片边缘区, 高浓度原子氢对非金刚石碳的刻蚀速率高, 使得金刚石薄膜中的非金刚石碳含量很低, 这有利于生成结晶性良好的金刚石晶粒; 在基片中心区, 由于过饱和原子氢浓度低, 所以对非金刚石碳的刻蚀速率也低, 有利于生成非金刚石碳含量较高的球状晶粒团(见图 1c). 因此, 金刚石薄膜沉积的不均匀性取决于等离子体中电子浓度以及由此引起的过饱和原子氢浓度的分布特点. 基片上金刚石薄膜的形貌(或者说纯度)主要由过饱和原子氢对非金刚石碳的刻蚀速率  $v_e$  与非金刚石碳的沉积速率  $v_d$  之比控制. 当反应气体中碳源浓度很低时, 即使在基片中心区, 也满足  $(v_e / v_d) > 1$  的条件, 故能生成结晶良好的金刚石晶粒, 在基片边缘区就更是如此了. 随着碳源浓度的提高,  $v_e / v_d$  值减小; 由于前述电子浓度分布的不均匀性, 该比值在基片中心区就显得更小, 当  $(v_e / v_d) = 1$  时, 首先会在基片中心区出现含有非金刚石碳的球状晶粒团, 尽管基片边缘区此时仍为结晶良好的金刚石晶粒. 当碳源浓度进一步提高时,  $v_e / v_d$  值进一步减小, 以致在基片的边缘区, 反应气相也不能满足  $(v_e / v_d) > 1$  的条件, 因此必然生成非金刚石碳含量很高的球状晶粒团, 基片中心区就更是如此了. 由于由微波等离子体中电子浓度决定的过饱和原子氢浓度对金刚石的沉积过程以及生成膜的纯度起决定性作用, 致使在相同的沉积条件下, 基片边缘区碳的沉积速率要稍高于基片中心区. 但只要采用较低的碳源浓度, 就能使基片中心和边缘区同时满足  $(v_e / v_d) > 1$  的条件, 保证在基片中心和边缘区同时沉积出结晶良好的金刚石薄膜.

## 4 结 论

采用 MPCVD 法合成金刚石薄膜时出现的不均匀沉积现象, 主要是由微波等离子体中电子浓度不均匀分布导致的反应气相中过饱和原子氢浓度的不均匀分布引起的.

## 参 考 文 献

- 1 Kobashi K, Nishimura K, Kawate Y, Horiuchi T. *Phys Rev B*, 1988; 38: 4067
- 2 Chow L, Horner A, Sakouri H, Roghani B, Sundaram S. *J Mater Res*, 1992; 7: 1606
- 3 霍 晓, 任家烈, 鹿安理. 航空材料学报, 1994; 14(3): 42
- 4 Spitzer L. 完全电离气体的物理学, 左耀等译, 北京: 科学出版社, 1959: 39
- 5 Rau H, Picht F. *J Phys D: Appl Phys*, 1993; 26: 1260
- 6 甄汉生. 等离子体加工技术, 北京: 清华大学出版社, 1990: 111
- 7 Rousseau A, Granier A, Gousset G, Leprince P. *J Phys D: Appl Phys*, 1994; 27: 1412
- 8 Karoulina E V, Lebedev Y A. *J Phys D: Appl Phys*, 1992; 25: 401
- 9 俞 辉. 中国科学院电子学研究所硕士学位论文, 1987: 68
- 10 霍 晓. 清华大学博士学位论文, 1995: 37, 77

## INVESTIGATION OF THE MECHANISM RESULTING IN THE NONUNIFORM DEPOSITION OF DIAMOND FILM

*HUO Xiao, REN Jialie, Lu Anli (Tsinghua University, Beijing 100084)*

(Manuscript received 1996-07-15)

**ABSTRACT** Based on the experimental results of depositing diamond film by MPCVD method, the effect of the characteristics of microwave induced plasma on the process of diamond deposition is thoroughly analysed. A new mechanism causing nonuniform diamond deposition had been put forward, which considers the main factor to be the nonuniform distribution of supersaturated atomic hydrogen resulted from the nonuniform distribution of electrons in microwave induced plasma.

**KEY WORDS** diamond film, nonuniform deposition, mechanism

---

*Correspondent: HUO Xiao, Welding Division, Tsinghua University, Beijing 100084*