

直流热阴极 CVD 金刚石薄膜生长特性研究

吕江维¹, 冯玉杰¹, 彭鸿雁², 陈玉强²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090; 2. 牡丹江师范学院 物理系 黑龙江 牡丹江 157012)

摘要: 为了获得高质量的金刚石薄膜, 采用直流热阴极化学气相沉积系统分别在不同基片温度和不同碳源气体含量条件下生长金刚石薄膜, 利用 Raman 光谱、SEM 和 XRD 检测方法研究了基片温度和碳源气体含量对金刚石薄膜生长特性的影响。结果表明, 金刚石薄膜与基片 Mo 之间有 Mo₂C 的过渡层存在; 1000 °C 的温度能够促进金刚石晶体的生长, 抑制其他碳杂质的形成, CH₄ 体积分数为 2% 适于快速生长高纯度的金刚石薄膜。

关键词: 金刚石; 直流热阴极; 化学气相沉积

中图分类号: TB43; TQ164 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0299(2010)03-0317-05

Growth characteristic of diamond films prepared by hot cathode DC chemical vapor deposition

LU Jiang-wei¹, FENG Yu-jie¹, PENG Hong-yan², CHEN Yu-qiang²

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. The Physics Dept., Mudanjiang Teachers College, Mudanjiang 157012, China)

Abstract: In order to acquire diamond films with high quality, hot cathode DC chemical vapor deposition system was used to prepare diamond films at various substrate temperatures of 700, 850 and 1000 °C and various carbon source volume fractions of 1%, 2%, 2.5%, 3% and 5% in gas phase, respectively. The influence of substrate temperatures and carbon source volume fractions on the growth characteristic of diamond films was investigated by Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that a Mo₂C inter-layer exists between Mo substrate and diamond film. The enhancement of diamond crystal growth and the inhibition of other carbon phase are found at 1000 °C and CH₄ volume fraction of 2% is favorable for the growth of high quality diamond film at high growing rate.

Key words: diamond; hot cathode DC; chemical vapor deposition (CVD)

自从 20 世纪 80 年代采用低压气相沉积技术人工合成金刚石薄膜取得成功以来, 金刚石薄膜以其优异的力学、电学、热学、声学 and 光学性能受到人们的青睐。目前, 各国的众多研究者都在努力摸索低压气相沉积金刚石膜的规律和开拓金刚石材料的应用领域。采用化学气相沉积法(CVD)制备金刚石薄膜的技术日趋成熟, 已经发展了多种

技术, 主要有热丝 CVD 法^[1]、微波 CVD 法^[2]、直流等离子体射流 CVD 法^[3]、火焰燃烧法^[4]、直流或射频增强 CVD 法^[5]、电子回旋微波 CVD 法^[6]、激光增强 CVD 法^[7]和直流热阴极 CVD 法^[8]等。

直流热阴极 CVD 法是一种能够快速生长高质量的金金刚石薄膜的新方法, 它起源于 Suzuki 等人^[9]建立的直流等离子体 CVD 法, 后经 Hartmann 等^[10]和 Lee 等^[11]分别采用脉冲直流辉光放电和均匀排列多阴极对该方法进行改进。国内金曾孙等^[12]则通过提高阴极温度进一步改进了该方法, 使系统在较高的阴极温度和大电流、高气压的条件下, 辉光放电也能够长时间稳定地维持, 从

收稿日期: 2008-08-22.

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50638020); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放研究基金资助项目(QA200805)。

作者简介: 吕江维(1982-), 女, 博士研究生。

冯玉杰(1966-), 女, 教授, 博士生导师。

联系人: 冯玉杰, E-mail: yujief@hit.edu.cn.

而建立了直流热阴极 CVD 法. 这种方法能够高效率分解反应气体, 实现了高质量金刚石薄膜快速稳定的生长.

对难熔金属基体上金刚石薄膜的生长过程研究发现^[13] 在沉积过程初期, 先在难熔金属基体上形成一层碳化物薄层, 金刚石成核和生长过程就发生在这一层碳化物薄层上. Mo 是金刚石薄膜生长常用的基体材料, Mo 与金刚石薄膜之间钼的碳化物层的形成是影响薄膜附着力、内应力和薄膜结构的主要因素, 特别是在金刚石厚膜的制备过程中, 薄膜的开裂和脱落往往就发生在碳化物的过渡层上. 因此, 如何控制金刚石薄膜的生长工艺来获得具有良好附着力的薄膜是至关重要的.

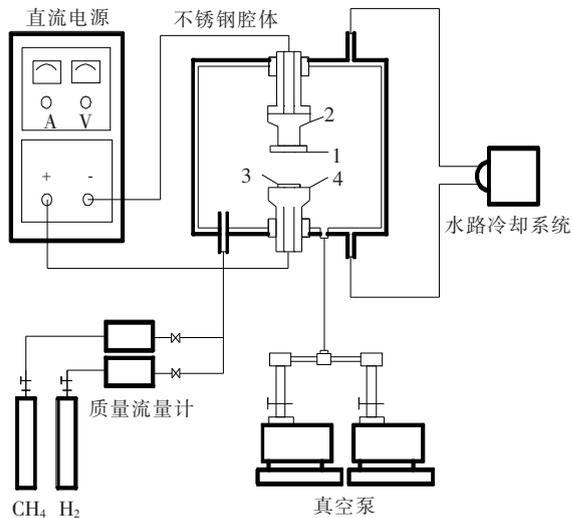
本文采用直流热阴极 CVD 法在 Mo 基体上沉积金刚石薄膜, 研究薄膜生长过程中的主要参数对金刚石薄膜质量的影响, 确定适宜稳定的生长工艺, 并探讨金刚石薄膜生长工艺与碳化物过渡层和薄膜特性的关系.

1 实验

1.1 金刚石薄膜的制备

基体材料为 Mo 圆片, 直径 40 mm, 厚度 3 mm, 沉积前用金刚石研磨膏对其表面进行均匀研磨, 以提高金刚石的形核密度, 而后用酒精清洗掉表面残留的金刚石研磨膏.

采用直流热阴极 CVD 系统制备金刚石薄膜, 反应气体为高纯度的 CH₄ 和 H₂ (体积分数为 99.999%) 其流量由质量流量计精确控制. 实验装置如图 1 所示, 在 Ta 阴极和阳极 (Cu 工作台) 之间的直流电压, 使反应室内的气体放电充分分解, 形成辉光等离子体, 通过调节电压、反应室的



1—Ta 阴极; 2—Cu 柱; 3—基片; 4—Cu 工作台

图 1 直流热阴极 CVD 装置示意图

气压和反应气体的流量, 获得稳定的放电状态, 使基片分别在不同温度和不同碳源气体含量条件下生长金刚石薄膜, 薄膜生长的主要参数如表 1 和表 2 所示.

表 1 不同温度条件下金刚石薄膜生长的工艺参数

CH ₄ / sccm	H ₂ / sccm	基片温度 / °C
4.0	200	700
4.0	200	850
4.0	200	1000

表 2 不同碳源气体含量条件下金刚石薄膜生长的工艺参数

CH ₄ / sccm	H ₂ / sccm	CH ₄ 体积分数 / %
2.0	200	1.0
4.0	200	2.0
5.0	200	2.5
6.0	200	3.0
10.0	200	5.0

1.2 薄膜结构表征

采用 InVia Raman 光谱仪 (英国 Renishaw 公司) 分析所制备金刚石薄膜的结构、成分、纯度及是否含有其他形式的碳 (如非晶碳和石墨相), 激光光源为 Ar⁺ 激光器, 波长 514.5 nm. 采用 S-4800 型场发射扫描电镜 (日本日立公司) 观察所制备薄膜的表面形貌、晶粒尺寸、取向、结晶状态等. 利用 D-max 2200 PC 型 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司) 分析所制备薄膜的主要成分和晶相, 电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 4°/min, 步长 0.02°.

2 结果与讨论

2.1 温度对金刚石薄膜生长的影响

基片温度对金刚石薄膜的生长起至关重要的作用. 实验发现当温度低于 600 °C 时, 基片表面没有金刚石薄膜生长, 说明温度过低不利于金刚石的生长. 温度达到 700 °C 以上时, 基片表面开始有薄膜形成. 图 2 是在基片温度为 700、850 °C 和 1000 °C 的条件下生长金刚石薄膜的 Raman 光谱, 可以看出 700 °C 和 850 °C 生长薄膜在 1557.44 cm⁻¹ 出现了类金刚石的散射峰, 并伴有其他非晶碳微弱的散射峰, 且类金刚石散射峰的强度随着温度的升高而有所降低, 在这两个温度下都没有出现明显的金刚石晶体的特征峰, 薄膜的成分以类金刚石为主. 进一步提高温度至 1000 °C, 类金刚石的散射峰完全消失, 在 1337.99 cm⁻¹ 出现了金刚石的特征峰, 这说明生长的薄膜是结晶度良好、纯度很高的金刚石晶体.

与金刚石的标准特征峰 1332.5 cm^{-1} 相比,薄膜的特征峰向高频方向移动,表明薄膜中存在一定的压应力,这可能是生长结束冷却过程中,基体 Mo 和金刚石薄膜的热膨胀系数的差异导致的。

图 3 是不同温度生长金刚石薄膜的表面形貌,可以看出,700、850 °C 生长的薄膜颗粒较小,未形成良好的金刚石晶体,主要是一些菜花状形态的类金刚石和非晶碳膜。1000 °C 时,生长薄膜是紧密排列的金刚石晶体,晶体棱角清晰,部分晶面能看到明显的生长螺纹,说明高温条件下更利于金刚石晶体的快速生长。

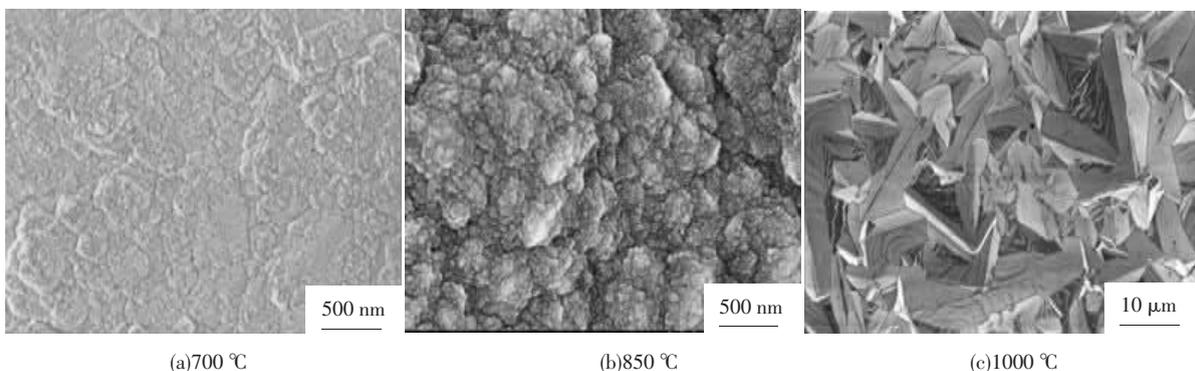


图 3 不同温度生长金刚石薄膜的 SEM 照片

从图 4 的 XRD 谱可以看出,主要的衍射峰是金刚石、 Mo_2C 和基体 Mo 的衍射峰。基体 Mo 属于难熔金属衬底,Mo 与固体碳、碳-氢化合物和一氧化碳在 $1100 \sim 1200\text{ °C}$ 时才形成 Mo_2C ,超过 1655 °C 条件下才会生成 MoC [13]。而在 DC-PCVD 系统中,在直流等离子体的作用下, CH_4 分解形成的活性碳基团与基体 Mo 在 $700 \sim 1000\text{ °C}$ 时即形成 Mo_2C ,但没有生成 MoC 。Mo 基体上生长金刚石薄膜过程中,在沉积初期,气相中的碳逐渐渗入 Mo 基体,在 Mo 基体表面形成一层 Mo_2C 过渡层,然后,金刚石在过渡层上生长。随着生长温度的升高,金刚石和 Mo_2C 的衍射峰强度都明显增加,而基体 Mo 的强度下降,说明高温条件下更利于生成结晶度良好的金刚石,金刚石晶体以 (111) 晶相为主,同时也增强了碳向基体的扩散,形成了较低温条件更厚的 Mo_2C 过渡层。Mo、 Mo_2C 和金刚石的热膨胀系数分别为 6.7×10^{-6} 、 4.4×10^{-6} 、 $5.0 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (1200 K), Mo_2C 和金刚石的热膨胀系数比较接近,都小于基体 Mo 的热膨胀系数,在冷却到室温的过程中基体的收缩程度要大于薄膜的收缩程度,会导致 1000 °C 生长的薄膜中存在压应力,这与图 2 的 Raman 光谱得到的结果相一致。利用金刚石薄膜和基体材料之间的这一热应力特性可以制备金刚石厚膜,使薄

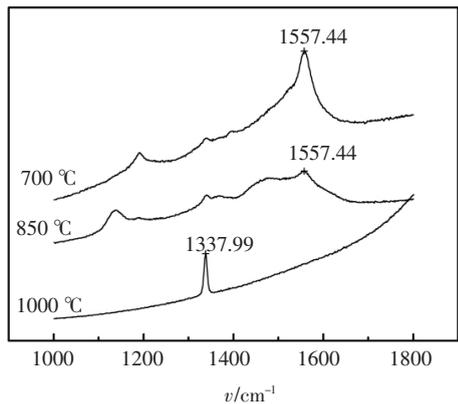


图 2 不同温度生长金刚石薄膜的 Raman 光谱

膜整体自动剥离基体,形成自支撑金刚石薄膜,但制备厚膜需要延长生长时间并控制基体温度的均匀性,防止应力不足或应力不均匀导致薄膜局部剥落破裂。

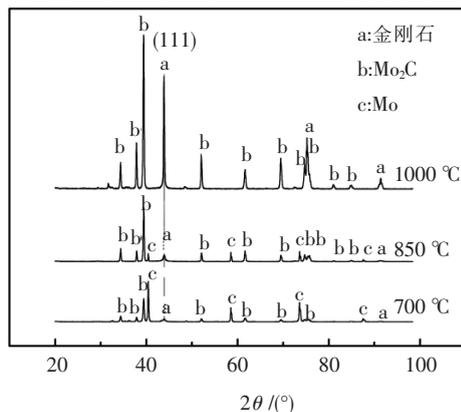


图 4 不同温度生长金刚石薄膜的 XRD 谱

在直流热阴极 CVD 系统中,主要通过调节系统放电直流电压和反应室气压来控制基片的温度。为了维持较高的基片温度,通常,系统放电的直流电压和气压也较高。一方面,高电压利于反应气体 CH_4 、 H_2 的充分分解生成含碳基团和原子态氢,大量的含碳基团到达基片后能够快速生长薄膜,同时高浓度的原子态氢对薄膜中的石墨和非晶碳等有强烈的刻蚀作用,将金刚石相保留下来,

另一方面 较高的基片温度能够提供充足的化学能 利于表面金刚石生长的反应发生. 这两方面的作用共同促进了金刚石相的生长而抑制了石墨和非晶碳等杂质的形成. 从实验结果来看 温度对金刚石薄膜的生长有显著影响, 高温利于金刚石晶体的形成, 基片温度 1000 °C 适于生长高质量、结晶度良好的金刚石薄膜.

2.2 碳源气体含量对金刚石薄膜生长的影响

不同 CH₄ 体积分数生长金刚石薄膜的 Raman 光谱如图 5 所示, CH₄ 体积分数 2% 是金刚石薄膜质量变化的临界点. 低于此值, 只出现了金刚石的特征峰, 峰位 1337.99 cm⁻¹, 金刚石薄膜的纯度较高. 高于此值时, 除金刚石的特征峰外, 还在 1576.85 cm⁻¹ 处出现了较宽的石墨散射峰, 由于石墨相的生成, 金刚石薄膜的质量变差.

不同 CH₄ 体积分数生长金刚石薄膜的表面形貌差别很大(图 6). 1% 时金刚石晶体结晶良好 结构完整, 由于生长过缓没有完全覆盖基体. 2%

时形成了金刚石致密连续的薄膜. 2.5% 时薄膜的晶体结构开始变差, 薄膜表面呈球状结构的堆积. 3% 和 5% 时薄膜形貌相似, 是不规则的小颗粒堆积. 薄膜表面形貌的变化与 Raman 光谱的结果相一致, 在低 CH₄ 体积分数下, 金刚石晶体结构明显, 质量较好; 提高 CH₄ 体积分数后, 薄膜逐渐转变成以石墨相为主的球状和不规则的结构.

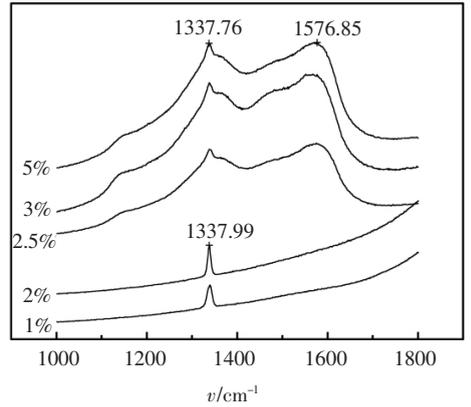


图 5 不同 CH₄ 体积分数生长金刚石薄膜的 Raman 光谱

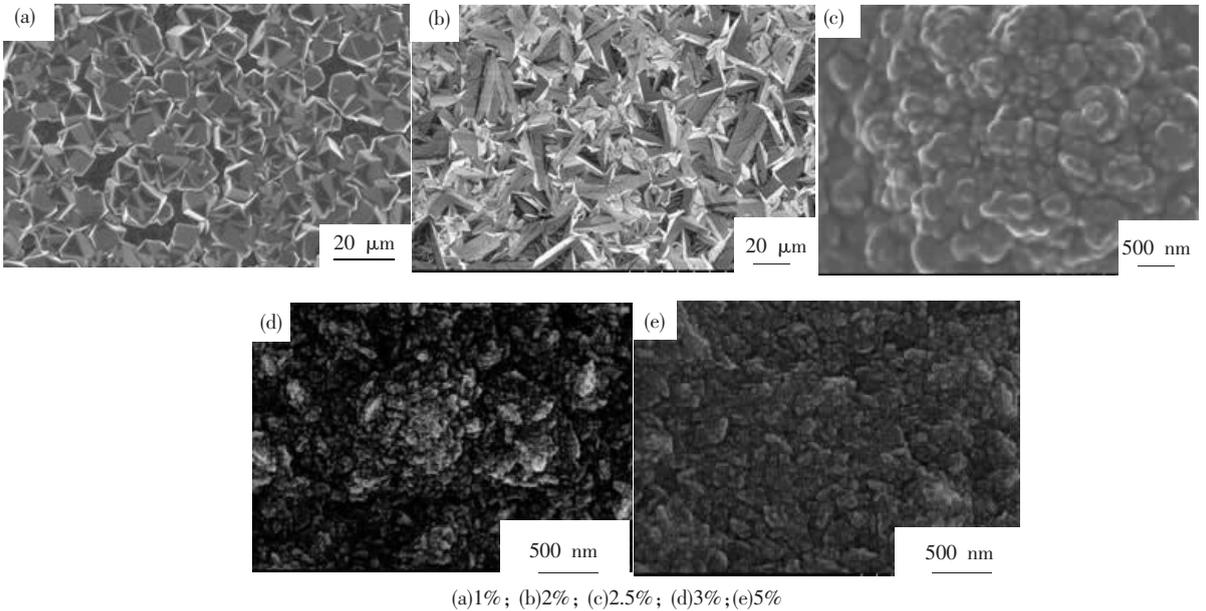


图 6 不同 CH₄ 体积分数生长金刚石薄膜的 SEM 照片

XRD 测试结果(图 7)显示, 金刚石的衍射峰强度在 CH₄ 体积分数 2% 时最高, 1% 次之, 2.5%、3% 和 5% 时最弱, 说明 CH₄ 体积分数 2% 最适于形成良好结晶度的金刚石晶体, 高于或低于此值不利于金刚石晶体的生长. 而过渡层 Mo₂C 的衍射峰强度大小的顺序是 1% > 2% > 2.5% ≈ 3% ≈ 5%, 即低 CH₄ 体积分数条件下生成较厚的过渡层, 而高 CH₄ 体积分数条件反而减弱了过渡层的厚度. 通常, 金刚石在金属基体上的核化和生长过程主要可以分成 3 个步骤^[3]: 1) 碳化物或低价碳化物的形成; 2) 在碳化物或低价碳化物上形

成金刚石晶核; 3) 金刚石晶核的生长过程. 从实验结果来分析, 在 Mo 基体上薄膜的生长初期, 低 CH₄ 体积分数有利于碳向基体内扩散使表面 Mo 充分碳化形成 Mo₂C 薄层, 而高 CH₄ 体积分数, 即 CH₄ 体积分数大于 2.5% 时, 更倾向于在基体表面形成金刚石晶核而减弱了碳向基体内的扩散, 这与在微波等离子体化学气相沉积系统^[4]得到的结果一致. 这是因为在高 CH₄ 体积分数条件下, 基体表面能先达到金刚石晶核形成所需要的碳含量, 碳向基体扩散的较弱, 从而降低了过渡层 Mo₂C 的厚度.

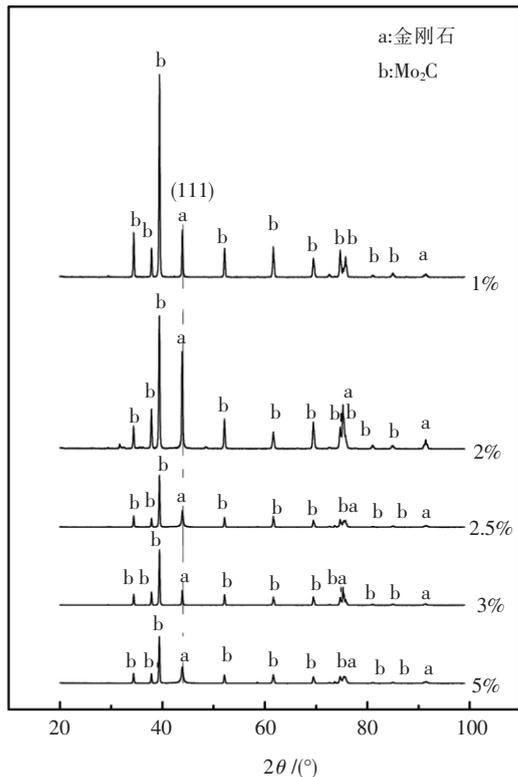


图7 不同 CH_4 体积分数生长金刚石薄膜的 XRD 谱

对于金刚石薄膜的生长,低碳源气体含量容易获得高质量的金金刚石薄膜,但往往生长速率较慢;而高碳源气体含量能够快速生长金刚石薄膜,但却可能造成薄膜的石墨化或生成非晶碳等杂质,导致薄膜质量变差.因此,应当选择一个适宜的碳源气体含量,使金刚石薄膜既能够快速生长又不会降低薄膜的质量,从本实验的结果来看,在直流热阴极 CVD 系统中, CH_4 体积分数 2% 是薄膜质量由好变差的临界点,因此,该值也是金刚石薄膜生长最适宜的条件.

3 结 论

1) 基片温度对直流热阴极 CVD 金刚石薄膜的生长影响显著.较低的温度(700 °C 和 850 °C)主要生长类金刚石薄膜,高温(1000 °C)才能形成良好的金刚石晶体.在金刚石薄膜生长过程中,首先在基片 Mo 表面形成 Mo_2C 的过渡层,而后,在过渡层上继续生长金刚石晶体.

2) 碳源气体含量对金刚石薄膜的质量有较大影响,低碳源气体含量容易获得高质量的金金刚石薄膜,高碳源气体含量导致薄膜质量变差.在本实验采用的直流热阴极 CVD 系统中, CH_4 体积分数 2% 是薄膜质量由好变差的临界点,也是快速生长高纯度金刚石薄膜的最佳体积分数.

参考文献:

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. (编辑:吕雪梅)

optical emission spectroscopy study of the plasma generated in the DC HFCVD nucleation of diamond [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(8): 4051-4059.

- [2] MIYAKE M, OGINO A, NAGATSU M. Characteristics of nano-crystalline diamond films prepared in $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ microwave plasma [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(9): 4258-4261.
- [3] CHEN G C, LAN H, LI B, *et al.* Growth feature of layered self-standing diamond films by DC arc plasma jet CVD [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 309(1): 86-92.
- [4] TAKEUCHI S, MURAKAWA M. Synthesis and evaluation of high-quality homoepitaxial diamond made by the combustion flame method [J]. Thin Solid Films, 2000, 377: 290-294.
- [5] GUZDEK T, SZMIDT J, DUDEK M, *et al.* NCD film as an active gate layer in chem FET structures [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4-8): 1059-1061.
- [6] SUN C, ZHANG W J, LEE C S, *et al.* Nucleation of diamond films by ECR-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition [J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8(8-9): 1410-1413.
- [7] HARA T, YOSHITAKE T, FUKUGAWA T, *et al.* Ultrananocrystalline diamond prepared by pulsed laser deposition [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(4-8): 649-653.
- [8] BAI Y Z, JIN S S, LV X Y, *et al.* Influence of cathode temperature on gas discharge and growth of diamond films in DC-PCVD processing [J]. Diamond and Related Materials, 2005, 14(9): 1494-1497.
- [9] SUZUKI K, SAWABE A, YASUDA H, *et al.* Growth of diamond thin-films by DC plasma chemical vapor-deposition [J]. Applied Physics Letters, 1987, 50(12): 728-729.
- [10] HAETMANN P, HAUBNER R, LUX B. Deposition of thick diamond films by pulsed dc glow discharge CVD [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(6-8): 850-856.
- [11] LEE J K, BAIK Y J, EUI K Y, *et al.* Properties of diamond films deposited by multi-cathode direct current plasma assisted CVD method [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3-7): 552-556.
- [12] 白亦真,金曾孙,姜志刚,等.热阴极辉光放电对金刚石膜沉积的影响[J].材料研究学报,2003,17(5): 537-540.
- [13] 周东晨,赵国权.金刚石合成工艺[M].北京:机械工业出版社,1998.
- [14] 马志斌,汪建华,鄢钦崇. CVD 条件对金刚石薄膜/钼基体界面层的影响[J].武汉化工学院学报,2001,