

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171018002

# 氢气流量对大面积金刚石膜沉积的影响

孙祁<sup>1,2</sup>, 汪建华<sup>1</sup>, 刘繁<sup>1</sup>, 翁俊<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 中国船舶重工集团公司第七一九研究所, 武汉 430064)

**摘要:**为了实现大面积金刚石膜的高速均匀沉积,在新型多模微波等离子体装置中,利用微波等离子体(Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)技术,对大面积金刚石膜沉积过程中气体流场、电子密度和温度、基团分布及金刚石膜质量进行研究。流场模拟结果表明,多模 MPCVD 装置在高气体流量下依旧保持良好的流场稳定性。等离子体光谱结果表明,随着氢气流量的上升活性基团的强度上升。氢气流量在 400 cm<sup>3</sup>/min 以内时,活性基团可在基底表面对称均匀分布。电子密度和电子温度随着氢气流量的上升先上升后下降,在 500 cm<sup>3</sup>/min 达到最大,分别为  $2.3 \times 10^{19}/\text{m}^3$  和 1.65 eV。在氢气流量为 300 cm<sup>3</sup>/min 时可在直径为 100 mm 的钼基底上实现大面积金刚石膜的均匀沉积,金刚石膜中心和边缘处拉曼光谱 FWHM 值为 4.39 cm<sup>-1</sup> 和 4.51 cm<sup>-1</sup>,生长速率为 5.8 μm/h。

**关键词:**微波等离子体化学气相沉积;等离子体光谱;金刚石膜;大面积;均匀沉积

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)02-0075-10

## Effects of Hydrogen Flow Rate on Deposition of Large Area Diamond Films

SUN Qi<sup>1,2</sup>, WANG Jian-hua<sup>1</sup>, LIU Fan<sup>1</sup>, WENG Jun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430070; 2. No. 719 Research Institute, China Shipbuilding Industry Corporation, Wuhan 430064)

**Abstract:** In order to achieve the uniform deposition of large area diamond films with the high growth rate, the gas flow field, electron density, electron temperature, the species distribution and the quality of the diamond film were investigated by the microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) method in a novel self-built overmoded MPCVD device. The gas flow field results indicate that the overmoded MPCVD presents good stability of the gas flow field even at a high gas flow rate. The optical emission spectroscopy (OES) results indicate that the intensities of all chemical radicals increase with the increase of the hydrogen flow rate. The chemical radicals can be systematically distributed along the substrate surface when the gas flow rate is within 400 cm<sup>3</sup>/min. The electron density and electron temperature first increase and then slightly decrease when the gas flow rate keeps increasing. The maximum values of the electron density and electron temperature are  $2.3 \times 10^{19}/\text{m}^3$  and 1.65 eV, respectively, when the hydrogen flow rate is 500 cm<sup>3</sup>/min. The uniform diamond film is deposited on the molybdenum plate of 100 mm diameter when the hydrogen flow rate is 300 cm<sup>3</sup>/min. The FWHM value is 4.39 cm<sup>-1</sup> and 4.51 cm<sup>-1</sup> for the center and verge place of the diamond film, respectively, and the growth rate is 5.8 μm/h.

**Keywords:** microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD); optical emission spectroscopy (OES); diamond film; large area; uniform deposition

收稿日期: 2017-10-18; 修回日期: 2018-02-02

网络出版日期: 2018-03-07 12:52; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180307.1252.006.html>

通讯作者: 汪建华(1955—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 等离子体技术及应用研究; E-mail: WangJianhuawit@163.com

基金项目: 湖北省教育厅基金(W20151517)

Fund: Supported by Project of Hubei Provincial Department of Education (W20151517)

引文格式: 孙祁, 汪建华, 刘繁, 等. 氢气流量对大面积金刚石膜沉积的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 75-84.

SUN Q, WANG J H, LIU F, et al. Effects of hydrogen flow rate on deposition of large area diamond films[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 75-84.

## 0 引言

微波等离子体法 (Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD) 具有等离子体密度较高、无极放电、无污染等优点，是制备高质量大面积金刚石膜的首选方法<sup>[1]</sup>。微波功率、沉积气压、基底温度和碳源浓度被认为是影响 MPCVD 金刚石质量和生长速率的重要参数，并得到了广泛研究<sup>[1-3]</sup>。

气体流量的改变也会对 MPCVD 金刚石膜表面形貌、质量和生长速率产生影响。Celii 等人<sup>[4]</sup>研究表明，改变氢气流量，金刚石膜质量和晶粒取向会明显改变，同时等离子体内的活性基团的含量也会明显改变。Ralchenko 等人<sup>[5]</sup>研究表明，氢气流量过高或过低都不利于金刚石膜的生长，在中间氢气流量下，300 cm<sup>3</sup>/min 时，金刚石膜质量最佳。Chen 等人<sup>[6]</sup>研究表明，氢气流量的改变对金刚石膜的质量、表面形貌和生长速率都会产生明显影响。Su 等人<sup>[7]</sup>则在一种新型穹顶型单模 MPCVD 装置中对气体流量改变产生的影响进行了研究，并提出了一个“two-folded”理论对金刚石膜质量和生长速率的变化进行了解释，在氢气流量为 100 cm<sup>3</sup>/min 时金刚石膜质量最佳。不同研究者所得的结果不同，主要是由于所使用的微波等离子体装置不同。

金刚石膜的质量和均匀性受沉积表面基团种类、含量和能量高低直接影响。Sternschult 等人<sup>[8]</sup>所得等离子体质谱结果表明，基片温度较低时金刚石生长的主导基团为 CH<sub>x</sub>，而基片温度较高时金刚石生长的主导基团为 C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>。Jie Ma 等人<sup>[9]</sup>的红外激光吸收谱结果表明，CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在富氢环境中离解和转换的机理不同，主要受 H 原子含量和能量影响。马志斌等人<sup>[10]</sup>采用发射光谱技术对金刚石生长进行了研究，结果表明 CH<sub>4</sub> 浓度上升可促进等离子体离解，但活性基团空间分布均匀性下降。因此生长条件的变化会对金刚石膜表面基团种类和分布造成影响，目前还没有关于氢气流量的改变对金刚石膜生长面活性基团影响的系统报道。

文中使用新型多模 MPCVD 装置对氢气流量改变对等离子电子密度、温度大小及活性基团的分布进行相关研究，以期实现直径 100 mm 的大面积金刚石膜的高速均匀沉积。

## 1 试验

### 1.1 试样制备

使用频率为 2.45 GHz 微波等离子体装置进行大面积金刚石膜的沉积，图 1 为 MPCVD 装置示意图。MPCVD 装置由实验室自主研发，腔体尺寸如图 1 所示。MPCVD 装置最高输出功率为 10 kW，可产生最大直径 200 mm 的等离子体球。MPCVD 装置采用多模谐振腔设计，通过 TM<sub>01</sub> 和 TM<sub>02</sub> 两种电磁场在沉积基底上互相叠加产生大面积等离子体球，以实现大面积金刚石膜的沉积。使用直径为 100 mm，厚度为 3 mm，表面粗糙度为 0.2 μm 的钼片作为沉积基片。

试验前对 Mo 基片进行预处理：首先，在丙酮和酒精中分别进行超声处理，各 15 min；然后，将 Mo 基片放入金刚石粉（直径 0.5 μm）悬浮液中进行 1 h 的超声处理；最后，分别使用酒精和去离子水进行超声处理，各 10 min，使用氮气吹干，再放入沉积腔体中。所使用的反应气体为纯度为 99.999% 的氢气和 99.99% 的甲烷。研究中，只改变氢气的流量，其它工艺参数保持不变，具体如表 1 所示。

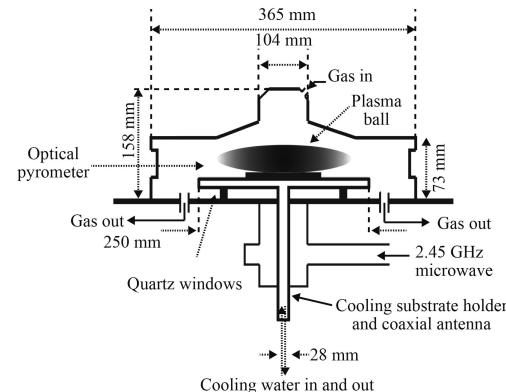


图 1 多模 MPCVD 装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the overmoded MPCVD device

表 1 大面积金刚石膜的沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters for the large area diamond films

Parameters	Value
Microwave power / kW	5.0
Gas pressure / kPa	15.0
Substrate temperature / °C	980
CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	0.02
Hydrogen flow rate / (cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> )	50~800
Time / h	5

## 1.2 表征与分析

采用计算机模拟对 MPCVD 装置内的气体流场进行模拟。采用 Ocean Optics 公司制造, Maya2000 型高灵敏度背照式 FF-CCD 光谱仪进行等离子体光谱 (Optical emission spectroscopy, OES) 的测量, 光谱仪测量范围为 200~1 100 nm, 最佳光学分辨为 0.035 nm, 测试积分时间为 100 ms。使用扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM, JSM-5510LV, Japan) 对金刚石膜的表面形貌进行表征, 测试中扫描光斑直径保持在 16~24 μm。使用拉曼光谱 (Raman, DXR, USA) 对金刚石膜的质量进行表征, Ar 激光为测试激光, 波长为 633 nm。

## 2 多模 MPCVD 装置流场模拟结果与讨论

利用 navier-stokes 方程 (1) 和 (2) 对多模 MPCVD

装置进行气体流场模拟:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) + \rho u \cdot \nabla u + \nabla p = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (2)$$

其中,  $\mu$  为流体黏度,  $u$  为流体速度,  $\rho$  为流体密度,  $p$  为压力。由于混合气体中甲烷浓度较低, 因此采用纯氢组分作为模拟气体, 气体温度为 3 000 K, 腔壁温度为 20 °C。边界条件为: ①腔壁为无滑移边界; ②出口边界的无流动静压 10 Pa。

图 2(a)(b)(c) 分别为气体流量为 100、300 和 500 cm<sup>3</sup>/min 时多模 MPCVD 装置内的气体流速分布图。从图 2 可知, 气体进入腔体后均匀对称的到达基底表面, 然后离开腔体。气体流量上升提高了气体流速, 流场分布没有改变, 说明多模 MPCVD 装置具有较好的流场稳定性。

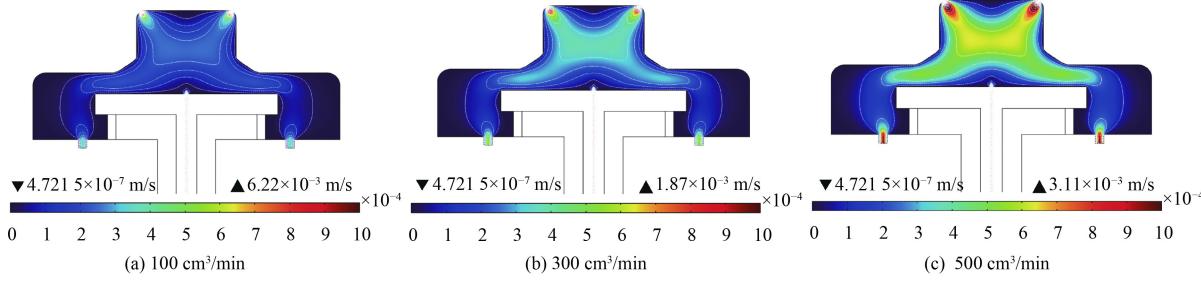


图 2 多模 MPCVD 装置气体流速模拟图

Fig.2 Simulation images of the gas flow field distribution

## 3 结果与讨论

### 3.1 氢气流量对等离子体活性的影响

图 3 为等离子体光谱全谱图, 插图为 400~500 nm 范围内 OES 放大图, 从插图中可更好的区分 CH 和 H<sub>γ</sub> 峰。图中可分辨的基团谱线为: H<sub>α</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>γ</sub>, H<sub>2</sub>, CH 和 C<sub>2</sub><sup>[11-13]</sup>。从图中可知, 氢气流量的上升可提高活性基团的谱线强度。

图 4 为基团谱线强度与氢气流量的关系。从图中可知: 当氢气流量从 50 cm<sup>3</sup>/min 上升至 500 cm<sup>3</sup>/min 时, H<sub>α</sub> 和 C<sub>2</sub>(516.08 nm) 谱线强度明显上升, H<sub>β</sub>, C<sub>2</sub>(471.06 nm) 和 C<sub>2</sub>(360 nm) 谱线强度平缓上升, H<sub>γ</sub> 谱线强度微弱上升。当氢气流量超过 500 cm<sup>3</sup>/min, C<sub>2</sub> (516.08 nm) 谱线强度上升依旧明显, 其它基团谱线强度缓慢上升。

氢气流量上升, 等离子体的电子密度 (Electron density,  $N_e$ ) 和电子温度 (Electron temperature,

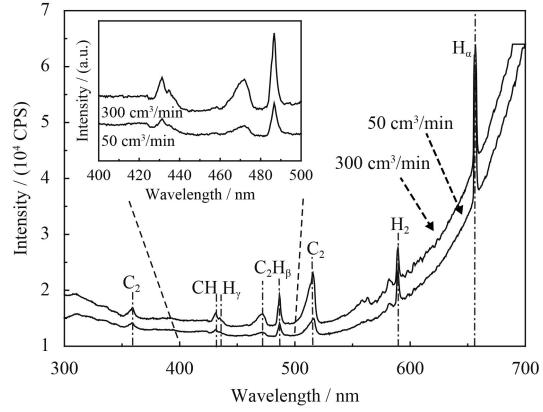


图 3 等离子体光谱全谱 (插图为波长 400~500 nm 的放大图)

Fig.3 Full OES spectra obtained at different gas flow rate (the inset was the magnified image of the OES spectra when the wavelength was 400 to 500 nm)

$T_e$ ) 也会发生改变。 $N_e$  和  $T_e$  是描述等离子体的两个重要参数, 可通过 OES 光谱直接测量计算得到<sup>[14]</sup>。

其中  $N_e$  通过等离子体光谱中不同谱线的 Stark

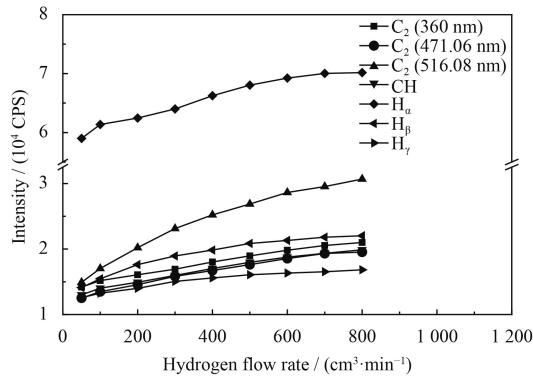


图 4 不同氢气流量下等离子体光谱活性基团强度

Fig.4 Chemical emission intensity of OES at different hydrogen flow rate

展宽获得<sup>[15]</sup>。其中,  $H_\alpha$  谱线更独立, Stark 展宽更宽, 且无自吸收现象<sup>[15]</sup>。因此使用  $H_\alpha$  谱线的 FWHA 值 (Full width at half area, FWHA), 利用公式 (3)<sup>[16]</sup>计算电子密度:

$$N_e \left( \text{cm}^{-3} \right) = 10^{17} \times [\text{FWHA}(\text{nm}) / 0.549]^{1.4713} \quad (3)$$

从图 5 电子密度与氢气流量关系可知: 当气体流量由  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 电子密度由  $0.8 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  上升至  $2.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , 提高了一个数量级。气体流量持续上升, 电子密度开始缓慢下降, 在  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$  时为  $1.8 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ 。对比图 3 和图 4 可知: 在气体流量从  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$  过程中,  $H_\alpha$  谱线强度和电子密度同步上升, 说明电子密度值与  $H_\alpha$  谱线强度呈正比, 和其他研究者的结果一致<sup>[17]</sup>。但当气体流量继续上升时,  $H_\alpha$  谱线强度几乎保持不变, 但电子密度开始缓慢下降。气体流量超过  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 除  $C_2$  基团以外, 其它基团强度的上升速率都

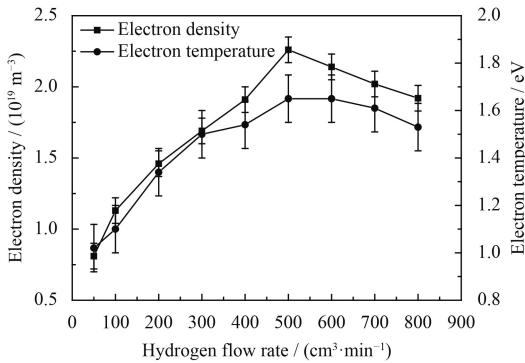


图 5 不同氢气流量下等离子体电子密度和电子温度

Fig.5 OES electron density and electron temperature at different hydrogen flow rate

明显变缓, 说明过高的气体流量更有利子等离子体内  $C_2$  基团的形成。这是由于与  $H$  原子 (13.6 eV) 及  $H_2$  分子 (15.4 eV) 相比,  $C_xH_y$  的离化能更低、离化面积更大<sup>[14]</sup>, 更容易被离化从而消耗大量电子, 因此电子密度下降。

在等离子处在热力学平衡态 (Thermal equilibrium, TE) 时, 采用 Balmer-alpha 和 Balmer-beta 两条谱线参数, 利用方程 (4)<sup>[18]</sup>进行等离子体电子温度的计算:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp \left[ -\frac{E_1 - E_2}{k T_e} \right] \quad (4)$$

其中,  $I$  是谱线强度,  $\lambda$  为波长,  $A$  为跃迁几率,  $g$  为统计权重,  $E$  为激发能量,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T_e$  为电子温度。

电子温度与氢气流量的关系如图 5 所示。结果表明, 随着氢气流量的上升, 电子温度的变化趋势与电子密度的一致。气体流量从  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 电子密度由  $1.02 \text{ eV}$  上升至  $1.65 \text{ eV}$ ; 氢气流量上升至  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 电子温度微弱下降至  $1.53 \text{ eV}$ 。电子温度大小主要受等离子体内粒子的反应和生成所影响, 当有大量电子和离子生成时等离子电子温度上升<sup>[14]</sup>。因此, 在氢气流量上升初期, 活性基团含量上升, 电子温度上升。当  $H_2$  流量超过  $500 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 等离子体内粒子碰撞频率过高, 活性基团含量下降, 电子温度开始下降。过高的氢气流量代表单位时间内进入谐振腔内的气体分子数量过多, 电子与其它粒子的碰撞频率大幅上升, 降低了平均自由程, 无法充分加速从而没有足够的能量实现高能级离子化, 因此电子温度和电子密度都在氢气流量过高的时候下降。

等离子功率吸收密度和等离子体内电子有效碰撞频率的关系可为等离子体电子密度和电子温度的变化提供理论支撑。等离子体内能量的传递主要依靠加速电子与分子的碰撞实现。假设微波电场与等离子体间的相互作用满足经典力学的要求, 则等离子对微波能量的吸收密度则可通过方程 (5) 进行求解:

$$P_{\text{abs}} = \frac{N_e q^2}{2m} \frac{v_m}{v_m^2 + \omega^2} E^2 \quad (5)$$

其中,  $P_{\text{abs}}$  为等离子微波电场功率吸收密

度;  $q$  为电子电荷;  $m$  为电子质量;  $v_m$  为电子与其它粒子间碰撞的碰撞频率, 由于金刚石膜沉积过程中的主要气体为氢气, 因此  $v_m$  可用方程(6)代替:

$$v_m = n_0 \sigma_0 \sqrt{\frac{kT_e}{m}} \quad (6)$$

其中,  $n_0$  代表电子密度,  $\sigma_0$  代表碰撞截面,  $T_e$  为电子温度,  $k$  为玻尔兹曼常数;  $\omega$  为微波角频率, 2.45 GHz 微波频率时  $\omega=1.5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。

经解析,  $P_{\text{abs}}$  和碰撞频率与微波角频率比值( $v_m/\omega$ )的大小直接相关, 其关系如图6所示。从图中知,  $v_m/\omega$  值上升初期,  $P_{\text{abs}}$  快速上升, 在  $v_m/\omega$  值为 1 时获得最大值; 当  $v_m/\omega$  继续上升,  $P_{\text{abs}}$  开始快速下降。 $v_m$  值较小时, 电子与气体分子碰撞频率较低, 等离子体从微波电场中所获得的能量较低;  $v_m$  值上升, 则碰撞频率上升, 等离子体从微波电场中所获得能量上升;  $v_m$  值过高时, 电子与气体分子的碰撞过于频繁, 则电子无法获得足够的能量, 因此  $P_{\text{abs}}$  开始下降。 $P_{\text{abs}}$  与  $v_m$  变化关系为基团强度、电子密度和电子温度随气体流量变化而变化提供了理论解释和支撑。

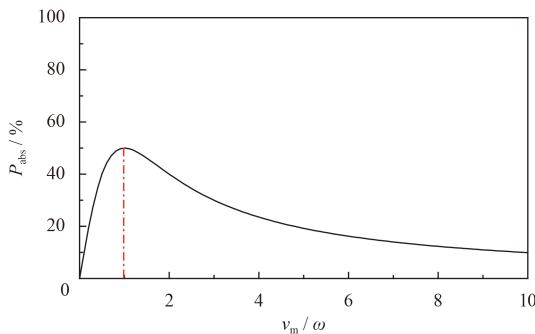


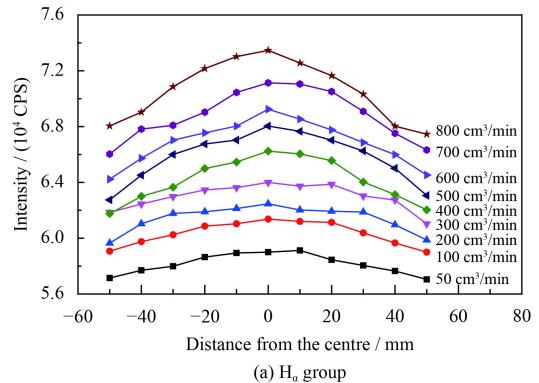
图 6 等离子体功率吸收密度与  $v_m/\omega$  值的关系

Fig.6 Relationships between the OES microwave power absorption density and  $v_m/\omega$  value

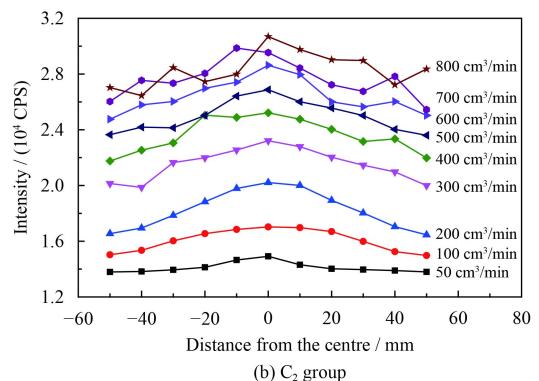
### 3.2 氢气流量对活性基团分布的影响

以基底上方 2 mm 中心处作为零点, 对  $\text{H}_a$ ,  $\text{C}_2$  (516.08 nm) 和 CH 基团的强度进行测量, 结果如图7所示。从图中可知, 所有基团在基片中心处具有最高强度值。氢气流量从  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 基团强度上升明显; 而氢气流量从  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 基团强度上升较慢。氢气流量较低时, 基团在基底表面呈对称分布。氢气流量由  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,

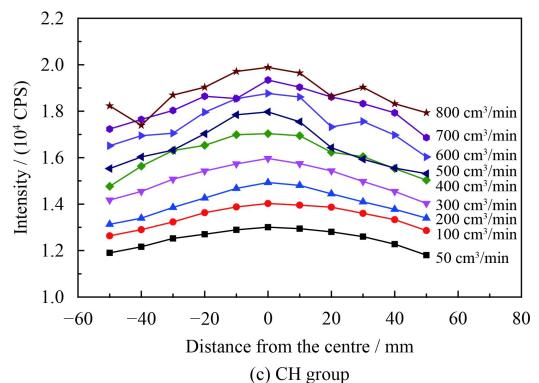
$\text{H}_a$  基团最高值与最低值之差由  $1.9 \times 10^3$  上升至  $6.0 \times 10^3$ ,  $\text{C}_2$  基团最高值与最低值之差由  $0.12 \times 10^3$  上升至  $4.2 \times 10^3$ ,  $\text{CH}$  基团最高值与最低值之差由  $1.2 \times 10^3$  上升至  $2.6 \times 10^3$ , 说明基团分布的均匀性变差。当氢气流量超过  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 各基团的最高强度值依旧在基片中心处, 但基团出现不对称分布。其中  $\text{C}_2$  基团最为明显,  $\text{CH}$  较轻,  $\text{H}_a$  最弱。说明更重的含碳基团对氢气流量改变更敏感, 更容易受到其改变的影响。F.G. Celii 等人<sup>[4]</sup>最早提出: 基团的分布是基团扩散及气体对流共同作用的结果。研究中结合数值模拟和等离子体光谱测量 2 种方式对这一设想进行了证实。



(a)  $\text{H}_a$  group



(b)  $\text{C}_2$  group



(c)  $\text{CH}$  group

图 7 不同氢气流量下基底表面活性基团的分布

Fig.7 Chemical distribution along the substrate surface with different hydrogen flow rate

### 3.3 氢气流量对金刚石表面形貌的影响

图8为金刚石膜表面中心处和距中心45 mm处的SEM形貌。在氢气流量为50 cm<sup>3</sup>/min时，基底无法被金刚石膜完整覆盖，金刚石晶粒为正六面体形，5 h后，金刚石膜依旧处在初期形核状态。比较图8(a<sub>1</sub>)(a<sub>2</sub>)可知，中心区域的金刚石晶粒密度为 $1.1 \times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$ ，是边缘区域金刚石晶粒密度( $3.5 \times 10^{-3}/\mu\text{m}^2$ )的3倍。说明低氢气流量下大面积

积金刚石膜生长速率较低同时无法均匀生长。当氢气流量为300 cm<sup>3</sup>/min，沉积基底被有效覆盖，中心与边缘区域没有明显不同，平均晶粒尺寸为8 μm。当气体流量为500 cm<sup>3</sup>/min时，中心区域晶粒取向杂乱，晶粒大小不一，平均晶粒尺寸为2 μm，较图8(b<sub>1</sub>)中晶粒尺寸明显降低。图8(c<sub>2</sub>)表明，在氢气流量为500 cm<sup>3</sup>/min时，金刚石膜的边缘区域由更细小的金刚石颗粒组成，中心与边缘区域

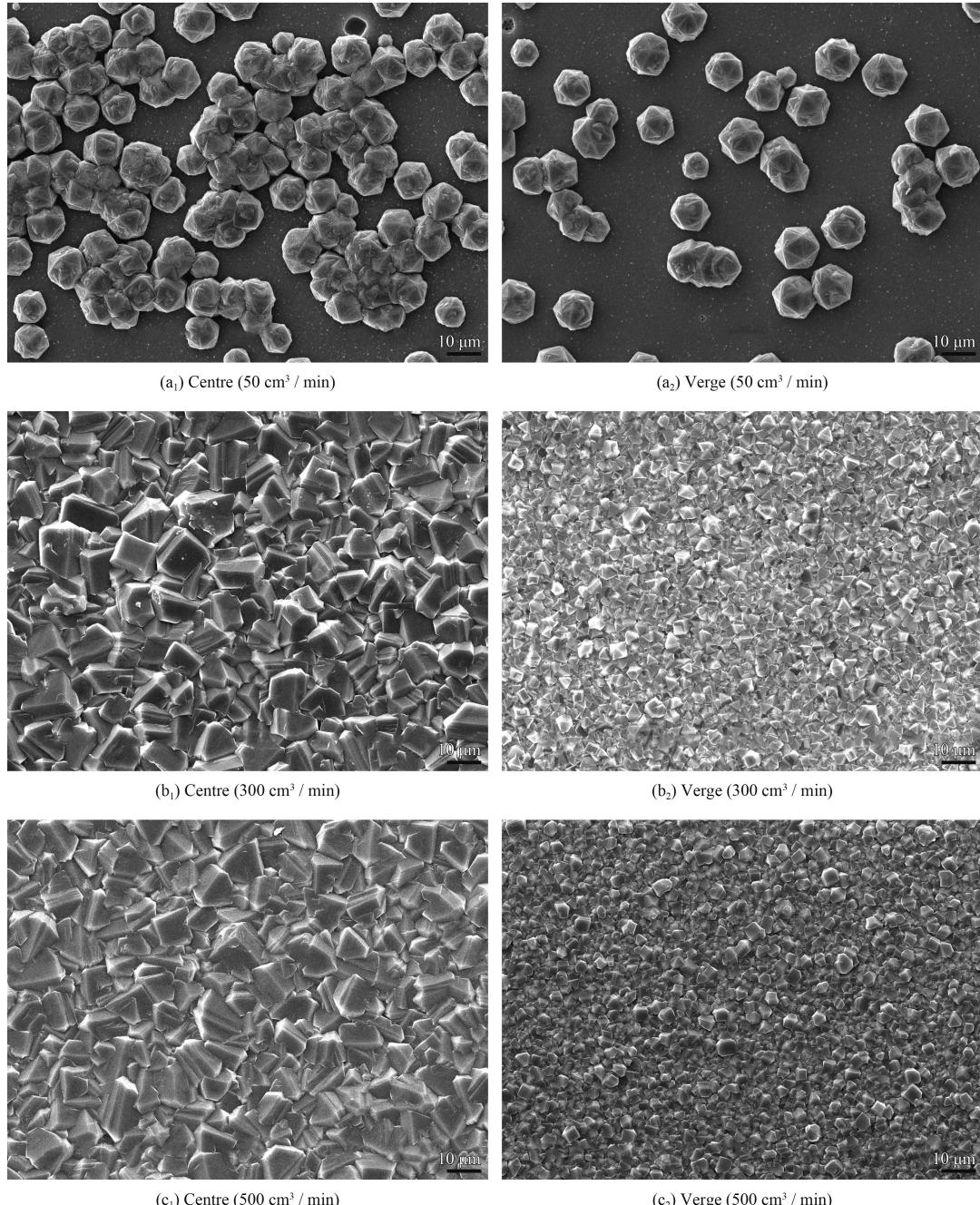


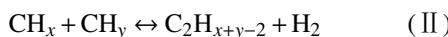
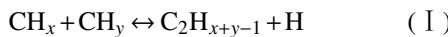
图8 不同氢气流量下金刚石膜中心及边缘的表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of the deposited diamond films at the centre films and verge place with different hydrogen flow rate

再次出现不均匀生长现象。

金刚石膜表面形貌及均匀性主要与生长表面的基团分布相关, 用肉眼观察到的等离子体区域并不是大面积金刚石膜沉积的真正有效区域<sup>[19-20]</sup>。图4和图7表明: 低氢气流量下, 基团分布具有较好的对称性; 高氢气流量时, 活性基团数目提高, 基团在基片上方的均匀对称性分布被破坏。Derkaoui等人<sup>[14]</sup>对等离子体的2-D模拟结果表明,  $C_1H_x$  ( $x=0\sim 4$ ) 基团在等离子体中心区域的浓度比边缘区域浓度高1~2个数量级;  $C_2H_y$  ( $y=0\sim 6$ ) 基团在等离子体中心区域浓度比边缘区域浓度高5个数量级; H原子在等离子体中心浓度比边缘浓度高1个数量级。Mankelevich等人<sup>[21]</sup>研究表明, 活性等离子体在反应过程中存在A、B、C3个区域。其中, 区域A为等离子体中心区域, 温度较高; 区域B和区域C为等离子体外围区域, 温度较低。3个区域由于温度不同所发生的化学反应也不同:

区域A:



区域B:



区域C:



过程I和II的主要产物为 $C_2H_y$ , 97%为 $C_2H_2$ , 与过程III的产物一样。过程IV则是过程III的逆反应, 但过程III在反应中每次消耗4个H原子, 过程IV在反应过程中并不消耗H原子。由此可知, 等离子体内的基团分布存在天然的不均匀性, 但激发后由于粒子碰撞、加速以及扩散等物理运动, 使得不同区域所生成的活性基团可通过以上物理运动达到基片表面的不同区域, 从而实现大面积金刚石膜的均匀沉积。氢气流量上升初期, 提高电子密度加强等离子体离解, 提高电子温度加强等离子体活性之余, 还能加速活性粒子的运动, 提高大面积金刚石膜的均匀性; 继续提高氢气流量, 等离子体的总体活性下降, 活性粒子的能量及扩散能力下降, 使得大面积金刚石膜的均匀性下降。

### 3.4 氢气流量对金刚石膜质量的影响

图9为金刚石膜中心和边缘区域的拉曼光谱图, 可分辨的拉曼峰为:  $1140\text{ cm}^{-1}$  处反式聚乙炔拉曼峰,  $1332\text{ cm}^{-1}$  处金刚石拉曼特征峰和 $1560\text{ cm}^{-1}$  处不定型碳拉曼峰。在气体流量为 $50\text{ cm}^3/\text{min}$  时, 拉曼光谱除金刚石特征峰外, 还存在反式聚乙炔峰, a-1反式聚乙炔峰强度高于a-2, 说明边缘区域反式聚乙炔含量比中间区域高。反式聚乙炔的存在是由于含碳基团无法有效离解吸附于金刚石晶粒表面所造成, 通常在碳源气体浓度较高情况下出现<sup>[22]</sup>。但研究中所使用的甲烷浓度较低, 反式聚乙炔的出现是由于气体流量过低, 电子与分子的碰撞频率很低, 能量传递效率低, 即使在甲烷浓度很低时, 也无法有效离解, 于是在晶粒表面产生反式聚乙炔。同时在氢气流量为 $50\text{ cm}^3/\text{min}$  时, 金刚石膜仍处在初级形核状态, 大量晶界暴露, 因此a-1和a-2拉曼光谱图中存在不定型碳峰。气体流量为 $300\text{ cm}^3/\text{min}$  时, 反式聚乙炔峰和不定型碳峰消失, 拉曼光谱中只存在金刚石特征峰。气体流量上升, 加强了电子和分子的碰撞频率, 提高等离子体的微波能量吸收密度, 使含碳基团被更好的离解。氢气流量为 $500\text{ cm}^3/\text{min}$  时, 不定型碳石墨峰再次出现, 这是由于氢气流量过高, 单位时间内进入沉积腔体的气体量明显上升, 原子与分子的碰撞频率过高, 等离子体功率吸收密度下降, 离解能下降, 不定型碳拉曼峰再次出现。

金刚石膜拉曼光谱图中金刚石特征峰的半高宽值(Full width at half maximum, FWHM)

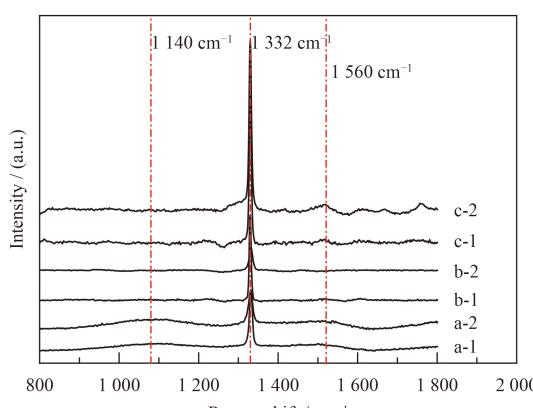


图9 不同氢气流量下金刚石膜不同区域拉曼光谱

Fig.9 Raman spectra at different areas of the deposited diamond films with different hydrogen flow rate

是表征金刚石膜质量的重要指标之一<sup>[1]</sup>, FWHM 值越小则金刚石膜越好。图 10 为不同氢气流量下金刚石拉曼光谱半高宽值。从图中可知, 随着氢气流量由  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ , FWHM 值先下降后上升, 在  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  时达到最低, 为  $5.89 \text{ cm}^{-1}$ 。图中误差棒的长度代表中间区域与边缘区域的 FWHM 值的差值, 长度越短则中间与边缘区域的金刚石膜质量越接近, 金刚石膜的均匀性越好; 长度越长则代表中间与边缘区域金刚石膜的质量相差越大, 均匀性越差。氢气流量在  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  以内时, 误差棒的长度较短, 金刚石膜均匀性较好, 当氢气流量超过  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 误差棒的长度随着气体流量的上升而变长, 说明金刚石膜的均匀性下降。由图 9 和图 10 可知: 大面积金刚石膜的质量和均匀性都随着氢气流量的上升先上升后下降, 在  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  时为最佳, 这与等离子体基团分布及 SEM 表征结果一致。

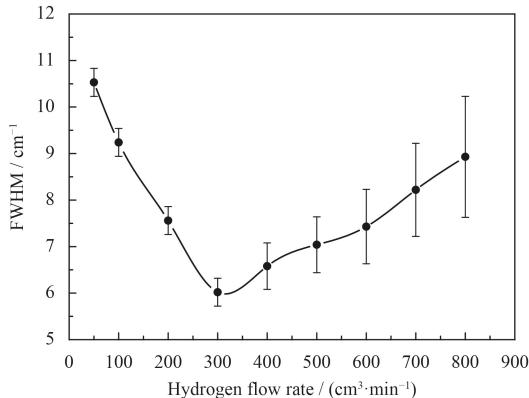


图 10 不同氢气流量下金刚石拉曼光谱半高宽值

Fig.10 FWHM value of the deposited diamond films at different hydrogen flow rate

### 3.5 氢气流量对生长速率的影响

图 11 为金刚石膜中心和边缘区域与氢气流量的关系。由图可知: 氢气流量由  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 中间和边缘生长速率都随氢气流量的上升而上升。当氢气流量由  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  上升至  $800 \text{ cm}^3/\text{min}$  时, 金刚石膜中间区域的生长速率微弱下降, 但边缘区域则随着氢气流量的上升而直线下降。中间与边缘生长速率的变化不同是由于等离子体中心与边缘的基团浓度不同所造成<sup>[14]</sup>, 是导致金刚石膜中心与边缘区域生长速率不同的主要原因。生长速率的不同说明边缘区域对氢气流量的改变更为敏感, 这与氢气流量的模拟结果一致。

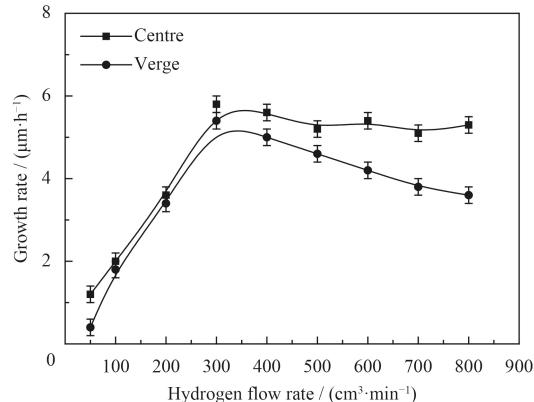


图 11 金刚石膜中心和边缘处生长速率与氢气流量的关系  
Fig.11 Relationships between growth rate of the diamond film at the centre and verge place

### 3.6 大面积金刚石厚膜的沉积

在微波功率  $5.0 \text{ kW}$ , 气压  $15.0 \text{ kPa}$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  值为  $2\%$  的条件下, 在直径  $100 \text{ mm}$  的钼基片上进行金刚石厚膜的沉积, 沉积时间为  $100 \text{ h}$ 。图 12(a)(b) 分别为大面积金刚石厚膜中心和边缘的 SEM 形

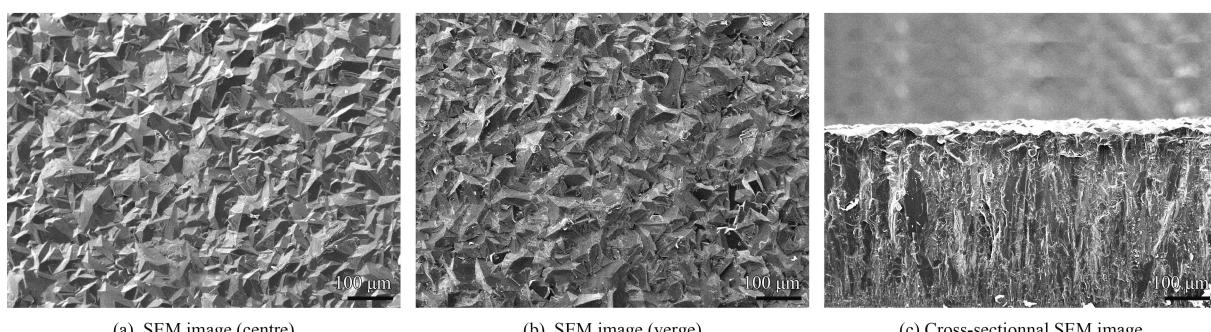


图 12 大面积金刚石膜的 SEM 形貌

Fig.12 SEM images of the large area diamond films

貌, 图中显示金刚石膜表面晶粒排列致密, 中心和边缘的表面形貌一致。图 12(c)为金刚石厚膜断面, 金刚石膜断面表现出明显断面生长模式, 膜厚为 580  $\mu\text{m}$ , 则金刚石膜生长速率为 5.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

图 13(a)(b)为中心和边缘处的拉曼光谱, 图

中只在 1332  $\text{cm}^{-1}$  处存在尖锐的金刚石峰, FWHM 值分别为 4.39  $\text{cm}^{-1}$  和 4.51  $\text{cm}^{-1}$ 。图 13(c)(d) 分别为中心和边缘处金刚石膜 XRD 图谱, 结果表明: 中心和边缘处金刚石膜 XRD 图谱主要由 (220) 衍射峰组成, 同时存在微弱的 (311) 和 (400) 峰。

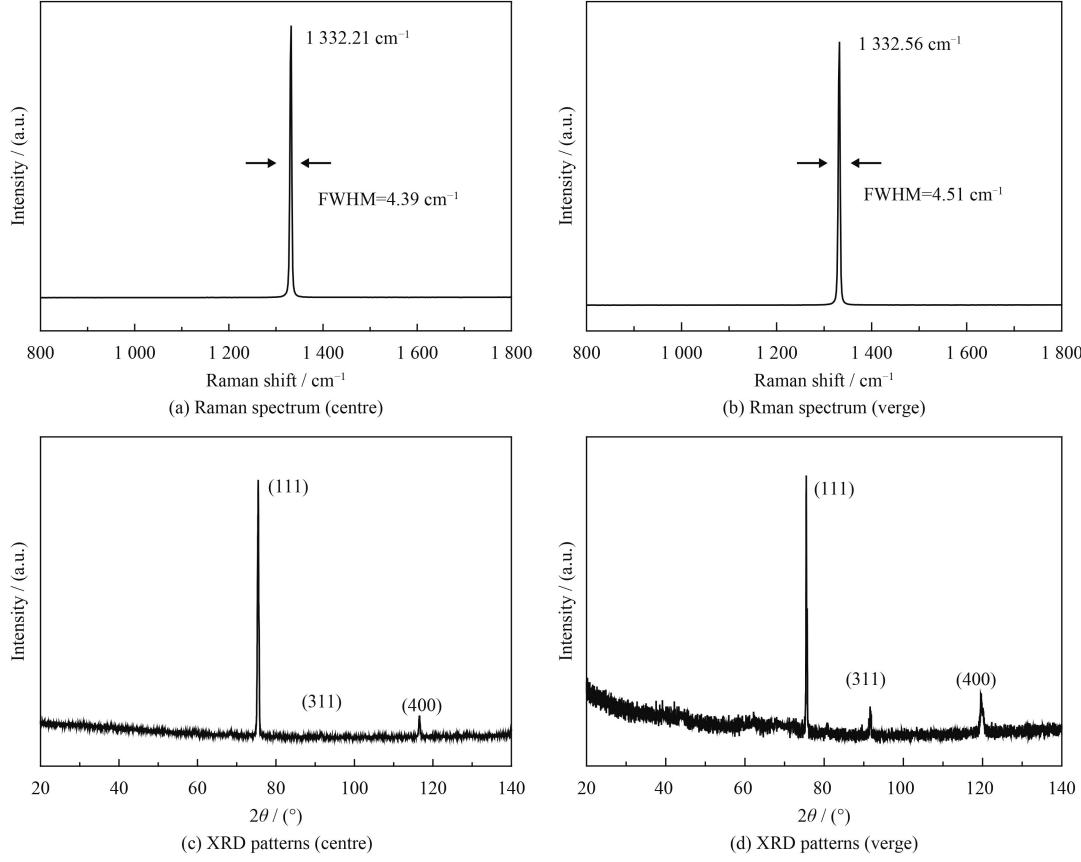


图 13 大面积金刚石膜的拉曼光谱及 XRD 图谱

Fig.13 Raman spectra and XRD patterns of the large area diamond films

## 4 结 论

(1) 新型多模 MPCVD 装置具有良好的流场稳定性, 在高流量下气体依旧保持层流模式, 在基底上方对称, 均匀分布。活性基团的强度随着氢气流量的上升而增强。氢气流量在 400  $\text{cm}^3/\text{min}$  内时, 所有活性基团可在基底表面对称, 均匀分布。

(2) 氢气流量增加, 等离子体离解能量上升; 氢气流量过高, 等离子体离解能力下降。电子密度和温度随着氢气流量的上升先上升后缓慢下降, 在 500  $\text{cm}^3/\text{min}$  时达到最大, 分别为  $2.3 \times 10^{19}/\text{m}^3$  和 1.65 eV。

(3) 氢气流量在中间值, 300  $\text{cm}^3/\text{min}$  时, 金刚石膜中心和边缘表面形貌一致。随着氢气流量

的上升, FWHM 值先下降后上升, 在 300  $\text{cm}^3/\text{min}$  时最低。氢气流量超过 300  $\text{cm}^3/\text{min}$  后, 中心和边缘处 FWHM 差值随氢气流量上升明显快速上升, 金刚石膜均匀性下降。

(4) 沉积 100 h 后, 在直径 100 mm 钨基片上得到均匀的大面积金刚石厚膜。中间与边缘表面形貌一致, FWHM 值分别为 4.39  $\text{cm}^{-1}$  和 4.51  $\text{cm}^{-1}$ , 生长速率为 5.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

## 参考文献

- [1] MAY P W. Diamond thin films: A 21st-century material[J]. Philosophical Transactions Mathematical Physical & Engineering Sciences, 2000, 358(1766): 473-495.
- [2] WENG J, WANG J H, DAI S Y, et al. Preparation of dia-

- mond films with controllable surface morphology, orientation and quality in an overmoded microwave plasma CVD chamber[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276(276): 529-534.
- [3] TALLAIRE A, KASU M, UEDA K, et al. Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films[J]. *Diamond & Related Materials*, 2008, 17(1): 60-65.
- [4] CELII F G, JR D W, PURDES A J. Deposition of smooth, oriented diamond films using microwave plasma chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 1992, 212(1-2): 140-149.
- [5] RALCHENKO V, SYCHOV I, VLASOV I, et al. Quality of diamond wafers grown by microwave plasma CVD: Effects of gas flow rate[J]. *Diamond & Related Materials*, 1999, 8(2-5): 189-193.
- [6] CHEN W, LU X, YANG Q, et al. Effects of gas flow rate on diamond deposition in a microwave plasma reactor[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1970-1975.
- [7] SU J, LI Y, LIU Y, et al. Revisiting the gas flow rate effect on diamond films deposition with a new dome-shaped cavity type microwave plasma CVD reactor[J]. *Diamond & Related Materials*, 2017, 73: 99-104.
- [8] STERN SCHULTE H, BAUER T, SCHRECK M, et al. Comparison of MWPCVD diamond growth at low and high process gas pressures[J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, 15(4): 542-547.
- [9] MA J, CHEESMAN A, ASHFOLD M N R, et al. Quantum cascade laser investigations of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> interconversion in hydrocarbon/H<sub>2</sub> gas mixtures during microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(3): 113304-581.
- [10] 马志斌, 吴建鹏, 陶利平, 等. MPCVD 等离子体的发射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2562-2565.  
MA Z B, WU J P, TAO L P, et al. Optical emission spectroscopy of MPCVD plasma[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(9): 2562-2565 (in Chinese).
- [11] HEMAWAN K W, HEMLEY R J. Optical emission diagnostics of plasmas in chemical vapor deposition of single-crystal diamond[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2015, 33(6): 1-6.
- [12] MALLIK A K, BYSAKH S, DUTTA S, et al. Correlation between optical emission spectra and the process parameters of a 915 MHz microwave plasma CVD reactor used for depositing polycrystalline diamond coatings[J]. *Sadhana*, 2014, 39(4): 957-970.
- [13] MA J, ASHFOLD M N R, MANKELEVICH Y A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub> plasmas used for diamond chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(4): 1489-581.
- [14] DERKAOUI N, ROND C, GRIES T, et al. Determining electron temperature and electron density in moderate pressure H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2016, 47(20): 205201.
- [15] SHERBINI A M E, SHERBINI T M E, HEGAZY H, et al. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(12): 1573-1579.
- [16] SHERBINI A M E, HEGAZY H, SHERBINI T M E. Measurement of electron density utilizing the H $\alpha$ -line from laser produced plasma in air[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, 61: 532-539.
- [17] BOLSHAKOV A P, RALCHENKO V G, YUROV V Y, et al. High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar gas mixtures in presence of intensive soot formation[J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 62(1395): 49-57.
- [18] NAVEED M A, REHMAN N U, ZEB S, et al. Langmuir probe and spectroscopic studies of RF generated helium-nitrogen mixture plasma[J]. *European Physical Journal D*, 2008, 47(3): 395-402.
- [19] BRINKMAN E A, STALDER K R, JEFFRIES J B. Electron densities and temperatures in a diamond-depositing direct-current arcjet plasma[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(3): 1093-1098.
- [20] MAHONEY E J D, TRUSCOTT, ASHFOLD M N R, et al. Optical emission from C<sub>2</sub>-anions in microwave-activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasma for chemical vapor deposition of diamond[J]. *The Journal of Physical Chemical A*, 2017, 121: 2760-2772.
- [21] MANKELEVICH Y A, ASHFOLD M N R, MA J. Plasma-chemical processes in microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition reactors operating with C/H/Ar gas mixtures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(11): 473.
- [22] SUN Q, WANG J, WENG J, et al. Surface structure and electric properties of nitrogen incorporated NCD films[J]. *Vacuum*, 2017, 137: 155-162.

(责任编辑: 黄艳斐)