

沉积工艺条件对金刚石薄膜红外 椭偏光学性质的影响*

苏青峰 刘健敏 王林军 史伟民 夏义本†

(上海大学材料科学与工程学院, 电子信息材料系, 上海 200072)

(2005 年 10 月 25 日收到, 2005 年 12 月 13 日收到修改稿)

采用红外椭圆偏振光谱仪对不同工艺条件下制备的 CVD 金刚石薄膜在红外波长范围内的光学参量进行了测量, 分析了工艺条件对金刚石薄膜红外光学性质的影响, 获得了最佳的沉积工艺参数, 优化了薄膜的制备工艺. 结果表明薄膜的折射率和消光系数与薄膜质量密切相关, 当温度为 750 °C, 碳源浓度为 0.9% 和压强为 4.0 kPa 时, 金刚石薄膜的红外椭偏光学性质最佳, 折射率平均值为 2.385, 消光系数在 10^{-4} 范围内, 在红外波段具有良好的透过性.

关键词: 薄膜光学, 红外光学性质, 工艺条件, 金刚石薄膜

PACC: 0765G, 7865, 7820D, 8170G

1. 引 言

CVD 金刚石薄膜是近年来得到广泛重视和迅速发展的新型功能材料之一, 由于具有极高的热导率, 很高的机械强度, 良好的耐磨性和化学稳定性, 以及优越的光学特性, 从远红外区到深紫外区具有高透过性, 使得金刚石薄膜成为最理想的高密度、防腐耐磨光学窗口材料、掩膜材料和光学部件涂层材料^[1-4]. 金刚石独特的光学性能使其可应用于某些特定条件下的光学器件中, 尤其在恶劣环境中作为红外光学的保护涂层, 如军事上可用作飞机及导弹前面的雷达罩, 民用方面可用作恶劣环境下(如冶金、化工等)工作的红外在线监测和控制仪器的光学元件涂层^[3]. 目前, 传统的红外窗口材料, 尤其在 8—12 μm 的波长范围内(例如 ZnS, ZnSe 和 Ge 等), 虽然具有优异的红外透过性, 但是由于脆而易损坏的缺点, 使用寿命受到一定的限制, 如果在其表面沉积一层薄的 CVD 金刚石薄膜保护层就可弥补这一不足, 既可以起到保护膜的作用, 同时又能起到增透膜的作用^[3, 4]. 低压化学气相沉积(CVD)生长金刚石薄膜技术的开发成功, 使得 CVD 金刚石薄膜的应

用范围进一步推广. 由于热丝 CVD 法具有设备简单, 投资小, 生产过程易于控制, 金刚石薄膜容易大面积化和曲面化等优点, 因而被广泛使用^[5-7]. 对于光学应用来说, 金刚石的复折射系数($n-ik$, 这里 n 是折射率, k 是消光系数)是一重要的光学参量, 它与薄膜的微结构也密切相关^[8], 同时, 由于 CVD 金刚石薄膜通常是多晶膜, 包含一些共沉积的氢和非金刚石相, 对薄膜的光学性质有一定的影响, 并且金刚石薄膜的光学参量强烈地依赖于制备方法和工艺条件, 因此研究不同工艺条件对 CVD 金刚石薄膜光学特性的影响相当必要.

椭圆偏振光谱法是一种测定光与样品相互作用后偏振状态变化的非破坏性光谱技术, 可用于多种固体材料的光学性质研究和分析, 可将实验中所测量到的椭偏参量与光学常数等联系起来. 由于具有较高的精度和灵敏度, 测试简单方便, 并且测试过程中对样品无损伤, 在光学薄膜的研究中受到极大的关注^[9-13]. 本文采用红外椭圆偏振光谱仪对不同工艺条件下(衬底温度, 碳源浓度和反应室压强)所制备金刚石薄膜的红外光学性质进行了测试并分析了工艺条件对薄膜红外光学性质的影响, 同时根据实验结果优化了金刚石薄膜的制备工艺.

* 国家自然科学基金(批准号: 60577040), 上海市纳米专项(批准号: D452nm051), 上海应用材料研究与发展基金(批准号: D404)和上海市重点学科(批准号: T0101)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: ybxia@staff.shu.edu.cn

2. 实 验

金刚石薄膜是通过热丝化学沉积方法沉积而成,以 n 型 (100) 硅片为衬底材料,反应混合气体为氢气和乙醇,其中乙醇的体积比为 0.45%—1.75%,反应室压强为 3.0—5.0 kPa,衬底温度维持在 650—850 °C.成核阶段偏压为 -150 V.详细实验条件请见文献 [14].薄膜沉积后,在 500 °C 氮气保护气氛中退火 45 min,以改善薄膜质量.

利用 NS-IRSE-1 型红外椭圆偏振光谱仪对不同条件下制备的金刚石薄膜样品进行测试,仪器的工作波长为 2.5—12.5 μm ,分辨率为 4 cm^{-1} ,入射角为 68°,入射角控制精度优于每脉冲 0.001°,样品的准直度优于 0.01°.

3. 结果与讨论

红外椭圆偏振光谱测量可直接测出材料红外波段的光学常数,同时也能拟合计算出薄膜的折射率、消光系数和厚度等参数.椭圆测量的基本公式为^[11,13]

$$\rho = R_p/R_s = \tan\Psi \exp(i\Delta), \quad (1)$$

其中, R_p 和 R_s 分别为偏振光平行和垂直入射面方向的反射系数.通过测量反射光的偏振状态就可以确定椭圆参数 Ψ 和 Δ .根据材料的性质采用适当的光学常数拟合模型就可以确定椭圆偏振参数.由于薄膜材料与相应体材料的光学性质存在一定的差异,不能直接利用文献报道值作为初始参数.因此,为了确定与体材料有较大差异特殊层的光学参数,采用 Braggeman 等效介质近似方法 (effective medium approximation, EMA) 来拟合薄膜的表层情况^[15],即

$$0 = \sum_j f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon}{\epsilon_j + 2\epsilon}, \quad 1 = \sum_j f_j, \quad (2)$$

其中, ϵ_j 和 f_j 分别表示各组分的介电常数和质量百分比, ϵ 表示整体材料所表现出的总介电常数.

采用三层结构模型 [硅 | 金刚石 | (金刚石 + 空位)]^[12],对不同工艺条件下制备的金刚石薄膜的椭圆参量进行了拟合计算.样品 (温度 750 °C,碳源浓度 0.9% 和压强 4.0 kPa) 椭圆参量的拟合结果如图 1 所示,可以看出对于金刚石薄膜,该模型所获得的计算值与实验测量值吻合的非常好.其他样品的测量结果采用该模型拟合后,椭圆参量的计算值与实

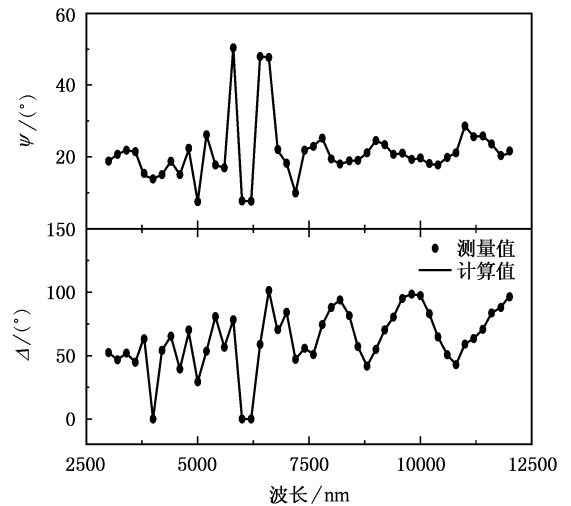


图 1 金刚石薄膜椭圆参数 Ψ 和 Δ 计算值与测量值的比较

验测量值也十分吻合.

3.1. 温度的影响

图 2 是三个不同温度 (分别为 650 °C, 750 °C 和 850 °C) 样品的折射率和消光系数随波长的变化曲线.从图 2 可以看出,不同温度下所制得薄膜样品的折射率均低于天然金刚石的值 2.417,其中 750 °C 样品的折射率最佳,平均值为 2.385 接近天然金刚石的值. Lee 等人研究表明金刚石薄膜的折射率和消光系数与 sp^3 键的含量密切相关^[16].由于多晶金刚石中存在大量的晶界和缺陷,晶界通常是非金刚石相和杂质原子 (H, O) 聚集的地方,会严重影响薄膜的光学性质,同时晶界对入射光会产生一定的色散效应,从而使得多晶金刚石的折射率值有一定的变

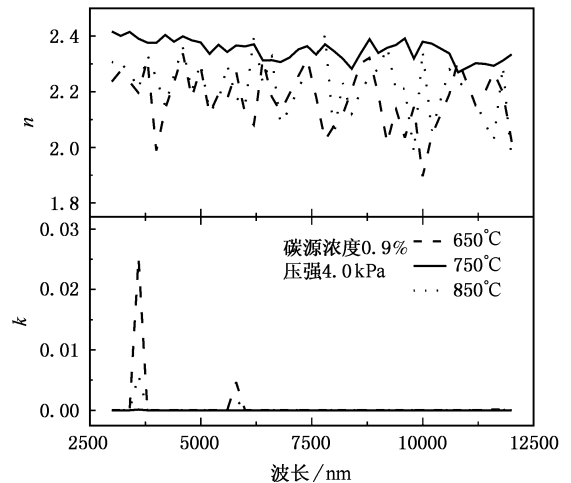


图 2 不同温度下金刚石薄膜折射率和消光系数随波长的变化曲线

化.在 2.5—12.5 μm 波长范围内,三个样品的消光系数在 3.6 μm 处出现一个较强的吸收峰,对应于 C—H 键的伸缩振动吸收频率.在 5.7 μm 处出现一个吸收峰,对应于 C=C 双键的振动吸收频率.其中由于 750 $^{\circ}\text{C}$ 样品的消光系数较小,两个吸收峰在图中不是很明显.除了以上特征峰之外,三个样品的消光系数都非常低 ($< 10^{-3}$),特别是 750 $^{\circ}\text{C}$ 样品在整个波段消光系数都在 10^{-4} 范围内,即金刚石薄膜在红外波段具有良好的透过性.图 3 给出了 750 $^{\circ}\text{C}$ 样品的红外透射谱,由图可知,在中红外波段薄膜透射率超过 54%,随着波数的减小而增大.在 2900 cm^{-1} 和 1800 cm^{-1} 附近的吸收^[17],分别与图 2 中消光系数在 3.6 μm 和 5.7 μm 附近出现的吸收峰相对应.对于高频段,干涉极大值的强度随频率增加而衰减,归因于表面粗糙度引起的散射效应的影响^[18].

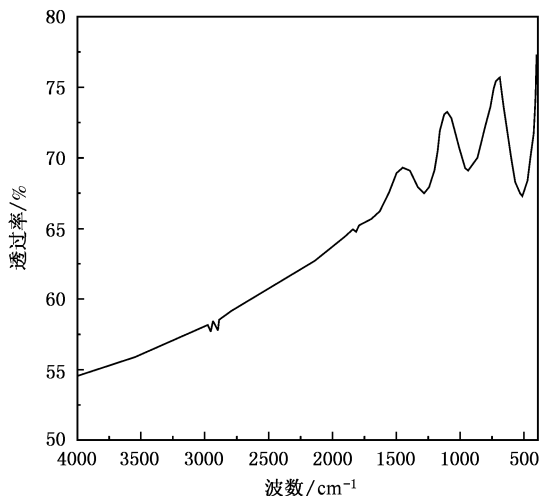


图 3 金刚石薄膜的红外透射谱

众所周知,在金刚石薄膜生长过程中,活性原子氢的主要作用是钝化金刚石薄膜表面的悬挂键,稳定薄膜表面和刻蚀非金刚石相^[5,19-23].Angus 等人证实了原子氢对石墨的刻蚀速率比对金刚石大 500 倍^[24].薄膜的生长过程是各类活化自由基在生长表面发生一系列的扩散、徙动、迁移和聚集的过程.温度较低时,活性原子氢的作用不明显,同时石墨等非金刚石相成分气化不彻底且脱氢不完全,从而使得薄膜中含有较多的石墨相和无定形碳相,于是金刚石薄膜的品质较差^[22].随着衬底温度适当升高(750 $^{\circ}\text{C}$ 左右时),自由基扩散、徙动和迁移加强的同时,活性氢原子的刻蚀作用也得到增强^[25],使得金刚石生长速率增加^[26].CVD 金刚石薄膜中非金刚石

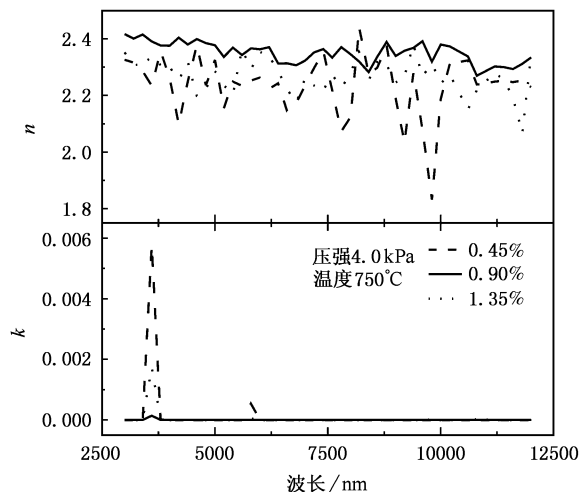


图 4 不同碳源浓度下金刚石薄膜折射率和消光系数随波长的变化曲线

碳等杂质浓度降低,因此薄膜结构的完整性及品质都得以提高^[27].但是如果衬底温度过高^[19,21],由于扩散、徙动和迁移的进一步加剧,反而又不利于自由基的聚集和聚集体的稳定,使得蒸发过程加剧,此时氢原子也不易被吸附在基片表面,其刻蚀作用也被减弱,薄膜结构完整性变差,石墨相及无定形碳相含量增加,从而导致薄膜的质量降低,严重影响薄膜的光学性质.

3.2. 碳源浓度的影响

图 4 是三个不同碳源浓度(分别为 0.45%, 0.90% 和 1.35%)样品的折射率和消光系数随波长的变化曲线.从图 4 可以看出,不同碳源浓度下所制得薄膜样品的折射率同样均低于天然金刚石的值,0.90% 样品的折射率最佳平均值为 2.385.在 2.5—12.5 μm 波长范围内,三个样品的消光系数与 3.1. 中讨论的结果非常相似,消光系数都非常低 ($< 10^{-3}$).0.90% 的样品在整个波段消光系数在 10^{-4} 范围内,在红外波段具有良好的透过性.

Kobashi 等人研究表明^[23]:碳源浓度过低(小于 0.4% 时),薄膜质量不高;碳源浓度在 1% 左右时,金刚石薄膜的质量最佳;当碳源浓度超过 1.2% 时,薄膜质量和表面完整性都随碳源浓度的增加而降低.如果碳源浓度过低,金刚石薄膜的生长速率过慢且薄膜质量不高,使得薄膜实用性降低;如果碳源浓度过高,活性碳粒子浓度增大,使得活性碳粒子脱氢难度增加,以 sp^3 键合成金刚石结构的程度下降,薄膜中非金刚石相增加的趋势越来越大^[21,22],从而使

得金刚石薄膜质量下降.碳源浓度增加的同时,反应气体中氢气的含量相对减小,原子氢和离子氢的浓度也随之下降,使得活性氢原子的刻蚀作用减弱,从而加剧了金刚石薄膜结构完整性的变差,导致膜的品质降低影响薄膜的光学质量.

3.3. 压强的影响

图5是三个不同压强(分别为3.0 kPa, 4.0 kPa和5.0 kPa)样品的折射率和消光系数随波长的变化曲线.从图5可以看出,不同压强下所制得薄膜样品的折射率同样均低于天然金刚石的值,压强为4.0 kPa时样品的折射率最佳.在2.5—12.5 μm 波长范围内,三个样品的消光系数与3.1.中讨论的结果也非常相似,消光系数都在 10^{-3} 范围内.4.0 kPa的样品在整个波段消光系数都在 10^{-4} 范围内,在红外波段具有良好的透过性.

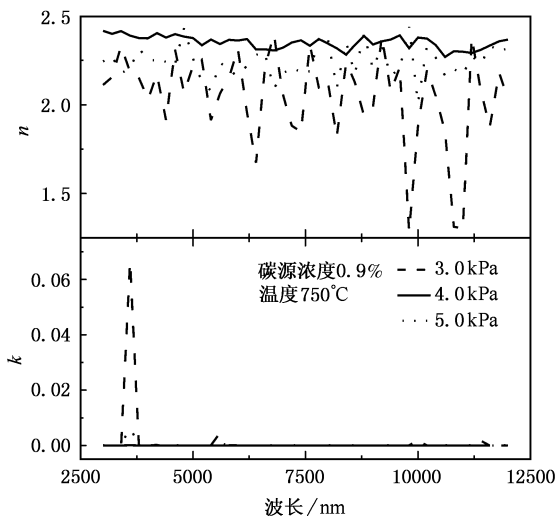


图5 不同压强下金刚石薄膜折射率和消光系数随波长的变化曲线

在乙醇-氢气沉积系统中,在原子氢和大量含碳基团共同作用下沉积得到金刚石薄膜.其中原子氢

的浓度约为 10^{14} — 10^{16} cm^{-3} ,并且原子氢的浓度随着系统压强的增大而显著增加,原子氢浓度的变化对金刚石薄膜沉积质量的影响较为明显.在沉积过程中,原子氢对含碳基团具有刻蚀作用,对 sp^2 键选择性刻蚀效果更明显.原子氢浓度的提高显然会使得刻蚀作用得以加强,进一步抑制石墨相及非晶态碳的形成,从而促进以 sp^3 键结合的金刚石晶粒沉积下来.如果系统压强较低(小于3.0 kPa),原子氢浓度下降,使得其刻蚀石墨和无定形碳的效率大大降低,导致薄膜中石墨及非晶态碳含量增加.适当增加系统压强(4.0 kPa左右),金刚石薄膜的沉积速率增大^[26],基片表面对氢原子的吸附能力增强,活性原子氢对石墨等非金刚石相的刻蚀效率提高^[28],使得金刚石薄膜品质以及结构完整性都得以提高.但是如果系统压强太高,反应室内粒子密度很大,使得气体粒子不能充分解离,并且由碰撞产生的正离子能量降低,致使大部分含碳基团处于低激发的 sp^2 态或 sp^1 态^[21],结果薄膜中含有大量的石墨或无定形碳,从而严重影响了薄膜的光学质量.

4 结 论

在不同的工艺条件下,使用热丝CVD方法在硅衬底上制备了金刚石薄膜.采用红外椭圆偏振光谱仪在红外波长范围内对金刚石薄膜的光学参量进行了测试.通过对不同条件下所制备薄膜的折射率和消光系数的分析表明,薄膜的折射率和消光系数与薄膜质量密切相关,要获得高质量的光学薄膜,必须优化金刚石薄膜的制备工艺条件.当温度为750 $^{\circ}\text{C}$,碳源浓度为0.9%和压强为4.0 kPa时,金刚石薄膜的红外椭圆偏振光学性质最佳,折射率平均值为2.385,消光系数在 10^{-4} 范围内,在红外波段具有良好的透过性.

[1] Werner M, Locher R 1998 *Rep. Prog. Phys.* **61** 1665
 [2] Paolo D, Alessandro N, Daniele C *et al* 1998 *Applied Optics* **37** 5731
 [3] Miller A J, Reece D M, Hudson M D, Brierley C J, Savage J A 1997 *Diamond Relat. Mater.* **6** 386
 [4] May P W Phil. 2000 *Trans. R. Soc. Lond. A* **358** 473
 [5] Liao K J, Wang W L, Feng *Acta Phys. Sin.* **47** 514 (in Chinese) [廖克俊、王万录、冯斌 1998 物理学报 **47** 514]

[6] Liu C Y, Liu C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1479 (in Chinese) [刘存业、刘畅 2003 物理学报 **52** 1479]
 [7] Fang Z J, Xia Y B, Wang L J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1028 (in Chinese) [方志军、夏义本、王林军等 2003 物理学报 **52** 1028]
 [8] Gupta S, Weiner B R, Morell G 2001 *J Appl. Phys.* **90** 1280
 [9] McMarr P J, Vedan K, Narayan J 1986 *J Appl. Phys.* **59** 694
 [10] Cong Y, Collins R W, Epps G F *et al* 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58**

- 819
- [11] Xu B , Chen L Y , Wang Y *et al* 1998 *Acta Phy. Sin.* **47** 835 (in Chinese) [许 波、陈良尧、王 昱等 1998 物理学报 **47** 835]
- [12] Shen H J , Wang L J , Fang Z J *et al* 2004 *Acta Phy. Sin.* **52** 2009 (in Chinese) [沈沪江、王林军、方志军等 2004 物理学报 **53** 2009]
- [13] Ma J H , Meng X J , Sun J L *et al* 2005 *Acta Phy. Sin.* **54** 3900 (in Chinese) [马建华、孟祥建、孙 兰等 2005 物理学报 **54** 3900]
- [14] Su Q F , Lu J F , Wang L J *et al* 2005 *Solid-State Electronics* **49** 1044
- [15] Bruggeman D A G 1935 *Ann. Phys. Lpz.* **24** 636
- [16] Lee J , Collins R W , Veerasamy V S *et al* 1998 *Diamond Relat. Mater.* **7** 999
- [17] Kulisch W , Ackermann L , Sobisch B 1996 *Phys Stat Sol (a)* **154** 155
- [18] Yin Z , Tan H S , Smith F W 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 1490
- [19] Spitsyn B V , Bouilov L L , Derjaguin B V 1981 *J Cryst. Growth* **52** 219
- [20] Angus J C , Hayman C C 1988 *Science* **241** 913
- [21] Spear K E 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 171
- [22] Frenklach M , Wang H 1991 *Phys Rev B* **43** 1520
- [23] Kobashi K , Nishimura K , Kawate Y *et al* 1988 *Phys Rev B* **38** 4067
- [24] Angus J C , Will H A , Stanko W S 1968 *J Appl. Phys.* **39** 2915
- [25] Rakov E G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2370
- [26] Sakaguchi I , Nishitani-Gamo M , Loh K P *et al* 1999 *J Appl. Phys.* **84** 1306
- [27] Guo H , Alan M 1992 *Thin Solid Films* **212** 173
- [28] Wang J J , Lu F X 1996 *Chin. Phys. Lett.* **13** 473

Effects of deposition conditions on infrared spectroscopic ellipsometry of CVD diamond films^{*}

Su Qing-Feng Liu Jian-Min Wang Lin-Jun Shi Wei-Min Xia Yi-Ben[†]

(School of Materials Science and Engineering , Shanghai University , Shanghai 200072 , China)

(Received 25 October 2005 ; revised manuscript received 13 December 2005)

Abstract

Diamond films deposited by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) under different deposition conditions are characterized using spectroscopic ellipsometric measurements in infrared region of 2.5—12.5 μm . Effects of deposition conditions on infrared spectroscopic ellipsometry of diamond films are investigated. The optical properties of diamond films depend strongly on its quality. The refractive index increases and the extinction coefficient decreases monotonically with increasing sp^3 C content. High quality optical diamond films are obtained under reactor pressure of 4.0 kPa when substrate temperature and carbon concentration are 750 $^{\circ}\text{C}$ and 0.9% , respectively. Refractive index and extinction coefficient of diamond film of high transparency are 2.385 and of the order of 10^{-4} , respectively.

Keywords : film optics , infrared optical properties , deposition conditions , diamond films

PACC : 0765G , 7865 , 7820D , 8170G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60577040) , the Nano-Technology Projects of Shanghai (Grant No. 0452nm051) , Shanghai Foundation of Applied Materials Research and Development (Grant No. 0404) and Shanghai Leading Academic Disciplines (Grant No. T0101).

[†] Corresponding author. E-mail : ybxia@staff.shu.edu.cn