

## CVD 金刚石中的氮对等离子体刻蚀的影响\*

吴俊 马志斌<sup>†</sup> 沈武林 严垒 潘鑫 汪建华

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

(2012年10月25日收到; 2012年11月7日收到修改稿)

采用非对称磁镜场电子回旋共振等离子体分别对沉积过程中掺氮和未掺氮的化学气相沉积金刚石膜进行了刻蚀研究, 结果表明: 掺氮制备的金刚石膜的刻蚀主要集中在晶棱处, 经过 4h 刻蚀后其表面粗糙度由刻蚀前的  $4.761\ \mu\text{m}$  下降至  $3.701\ \mu\text{m}$ , 刻蚀对金刚石膜的表面粗糙度的影响较小; 而未掺氮制备的金刚石膜的刻蚀表现为晶面的均匀刻蚀, 晶粒坍塌, 刻蚀 4h 后其表面粗糙度由刻蚀前的  $3.061\ \mu\text{m}$  下降至  $1.083\ \mu\text{m}$ . 刻蚀导致表面粗糙度显著降低. 上述差别的主要原因在于金刚石膜沉积过程中掺氮导致氮缺陷在金刚石晶棱处富集, 晶棱处电子发射加强, 引导离子向晶棱运动并产生刻蚀, 从而加剧晶棱的刻蚀. 而未掺氮金刚石膜, 其缺陷相对较少且分布较均匀, 刻蚀时整体呈现为 (111) 晶面被均匀刻蚀继而晶粒坍塌的现象.

**关键词:** 掺氮, 金刚石膜, 刻蚀, 非对称磁镜场

**PACS:** 52.40.Hf, 61.72.-y

**DOI:** 10.7498/aps.62.075202

## 1 引言

化学气相沉积 (CVD) 金刚石膜由于其优异物理化学性质而广受关注, 但是由于其较大的粗糙度而引起的一系列问题, 如较强的光的散射, 较低的光的透过率等, 这些不足严格限制了其应用范围, 且其超高硬度, 使得刻蚀抛光金刚石膜成为一项技术难题. 为此, 研究者们开发出了多种刻蚀抛光方法, 如机械抛光法<sup>[1]</sup>、化学辅助机械抛光法<sup>[2]</sup>、热化学抛光法<sup>[3]</sup>、激光抛光法<sup>[4]</sup>、离子束抛光法<sup>[5]</sup>、等离子体抛光法<sup>[6]</sup>等. 在众多方法中, 等离子体抛光法作为一种新型的抛光方法, 由于其能降低对金刚石膜的污染, 并能对非平面表面进行原位刻蚀, 且其操作温度低而备受青睐, 相继有研究者采用电子回旋共振 (ECR) 等离子体<sup>[7-9]</sup>、微波等离子体<sup>[10]</sup>、直流等离子体<sup>[11]</sup>等方法对金刚石膜进行了刻蚀抛光研究, 并对其机理进行了分析. 然而, 众多研究者主要集中在对刻蚀方法和刻蚀效率的研究, 而对于金刚石膜本身的特性, 如金刚石的掺杂, 对刻蚀的影响鲜有报道.

本文采用了一种新型的非对称磁镜场 ECR 等离子体抛光方法<sup>[12]</sup>, 结合表面粗糙度仪、X 射线电子能谱仪 (XPS) 和扫描电子显微镜 (SEM) 三种表征手段, 分别对沉积过程中掺氮和未掺氮的金刚石膜进行了刻蚀研究, 建立了相应的刻蚀模型, 对刻蚀机理进行了详细的阐述.

## 2 实验

## 2.1 实验装置

图 1 为本研究中用于刻蚀实验的微波 ECR 等离子体装置结构简图, 微波通过石英窗口馈入到真空室内. 空间所需磁场是由四组线圈提供, 线圈电流由三台直流电源提供, 线圈电流大小和线圈轴向距离可调. 本实验是采用 LakeShore410 型高斯计测量反应腔轴心 ( $z$ ) 的磁场强度, 通过调节磁场线圈的工作电流可以得到不同的磁场分布形态. 本实验中各组线圈的工作电流分别为: A 组线圈为 280 A, B, C 两组线圈均为 130 A, D 组线圈为 380 A. 所产生的非对称磁镜场磁场位形如图 2 所示. 该装置的真空系统是由机械泵和复合式分子泵组成, 实

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10875093) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: mazb@mail.wit.edu.cn

验中本底真空为  $6.4 \times 10^{-4}$  Pa, 所采用的工作气体为氧气, 充分利用了碳与氧的反应所生成的气体产物易被真空泵抽走这一特点<sup>[13]</sup>. 以石英窗口为原点 ( $z = 0$  cm), 直径为 5 cm 的金属基片台被安放在

$z = 56$  cm 轴心位置处, 基片台与共振腔相连, 腔体接地. 此外, 在腔体上游装有一阳极圆筒, 阳极圆筒上可施加正偏压, 用于提高系统内的离子温度, 并促进离子向下游输运<sup>[12,14]</sup>.

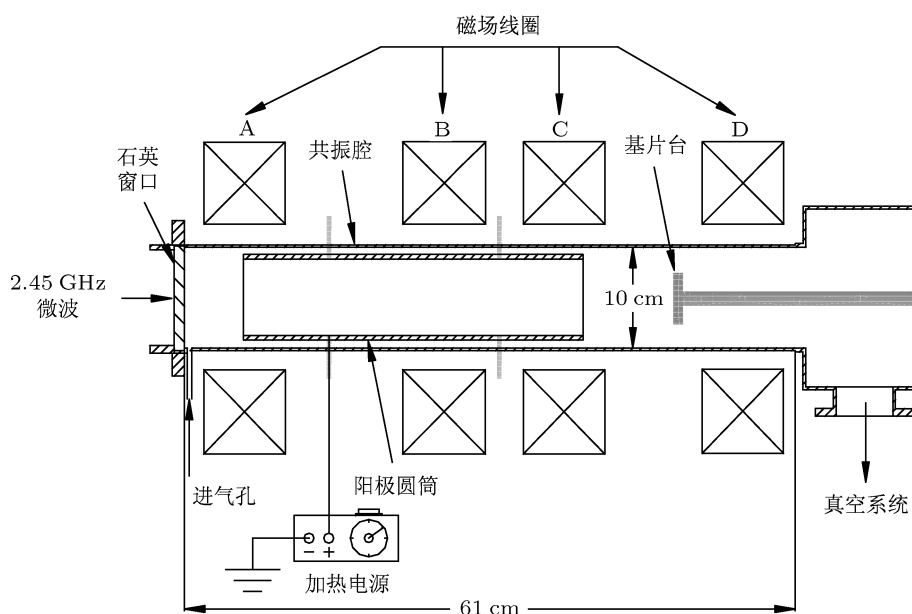


图1 微波 ECR 等离子体装置结构简图

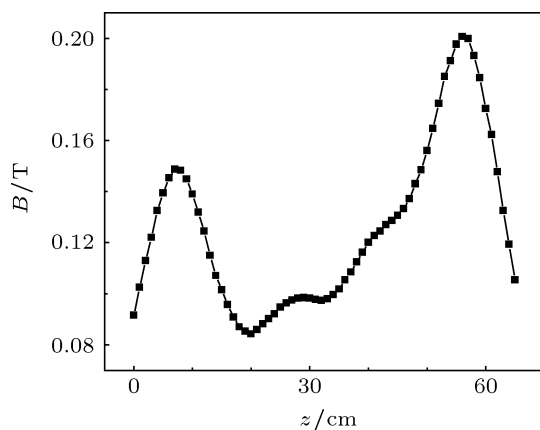


图2 ECR 非对称磁场中心轴向磁场位形图

## 2.2 刻蚀实验

本实验所用 CVD 金刚石膜是采用实验室自制的压缩波导式谐振腔结构的 MPCVD 装置制备, 在直径为 1 cm 的钼基底上沉积制备得到多晶金刚石薄膜样品, 制备工艺参数如表 1 所示. 分别将上述样品进行刻蚀, 两个样品刻蚀参数相同, 均为微波功率 800 W, 氧气流量  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 磁电加热电压 200 V, 工作气压  $2 \times 10^{-3}$  Pa, 基板未加热.

采用 MULTILAB2000 型 X 射线电子能谱仪

(XPS) 测量了掺氮金刚石膜的氮含量以及氮和碳的键合结构, 利用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了样品刻蚀前与刻蚀 2 h 和 4 h 后的表面形貌和结构, 采用 TR200 型粗糙度仪测量了样品的表面粗糙度, 测量十个位置并求其平均值得到表征粗糙度  $R_a$ .

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 掺氮金刚石膜的氮含量和键合结构

采用 XPS 测量得到了掺氮金刚石膜的氮含量约为 1.01%. 进一步拟合得到金刚石膜 C1s 和 N1s 电子 XPS 谱图, 其结果如图 3 所示. C1s 谱中位于 285.0 eV 和 283.6 eV 附近的特征峰分别对应于金刚石中  $\text{sp}^3\text{C}-\text{C}$  键和非晶碳的  $\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$  键, 而位于 285.9 eV 附近区域的特征峰应归属为  $\text{sp}^2\text{C}-\text{N}$  键; N1s 谱中位于 399.8 eV 和 401.2 eV 附近的特征峰分别归属于  $\text{sp}^2\text{N}-\text{sp}^2\text{C}$  键和  $\text{sp}^3\text{N}-\text{sp}^2\text{C}$  键<sup>[15]</sup>. 上述结果表明了氮在金刚石膜内部的存在, 并说明氮不是以吸附形式存在于金刚石膜表面, 而是与碳键合形成了化合物.

表 1 金刚石膜制备工艺参数

样品类别	未掺氮	掺氮
功率/W	800	800
沉积温度/°C	1000	1000
沉积气压/kPa	18	18
气源	V(H <sub>2</sub> ):V(CH <sub>4</sub> )=200:3	V(H <sub>2</sub> ):V(CH <sub>4</sub> ):V(N <sub>2</sub> )=200:3:0.3
样品厚度/μm	200	200

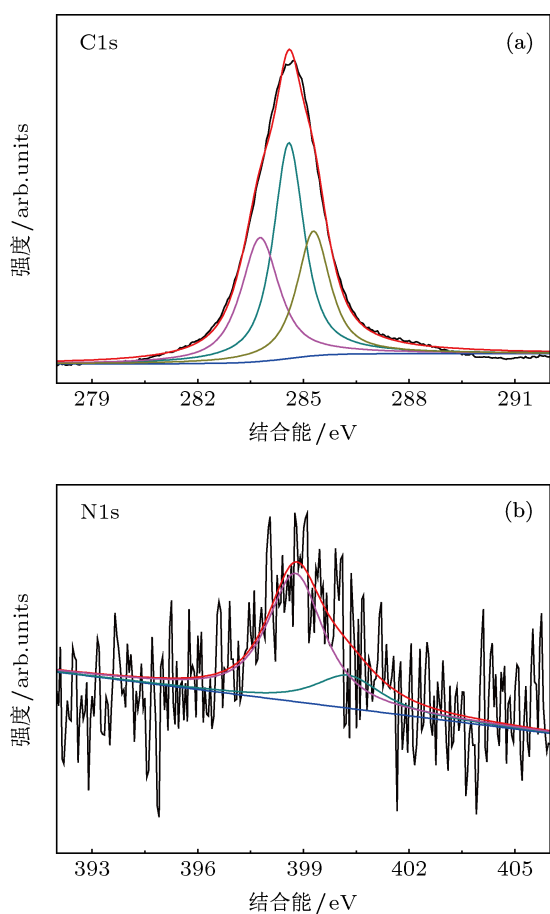


图 3 掺氮金刚石膜 C1s 和 N1s 谱图

### 3.2 刻蚀前后表面形貌和粗糙度

图 4 所示为未掺氮 CVD 金刚石膜刻蚀前后的 SEM 图. 图 4(a) 所示为刻蚀前的 SEM 图, 由图可知, 该样品为 (111) 晶面, 晶棱上无明显缺陷, 形貌结构完整. 图 4(b) 所示为刻蚀 2 h 后的 SEM 图, 其晶粒结构相对完整, 晶面上出现了大量刻蚀坑, 而晶棱上出现的刻蚀坑则相对较大. 随着刻蚀时间的延长, 晶棱和晶面上的刻蚀差异逐渐消失. 如图 4(c) 所示为刻蚀 4 h 后的 SEM 图, 晶面消失, 晶粒坍塌. 该样品经刻蚀 2 h 和 4 h 后, 其表面粗糙度先由刻

蚀前的 3.061 μm 下降至 2.385 μm, 进一步下降至 1.083 μm.

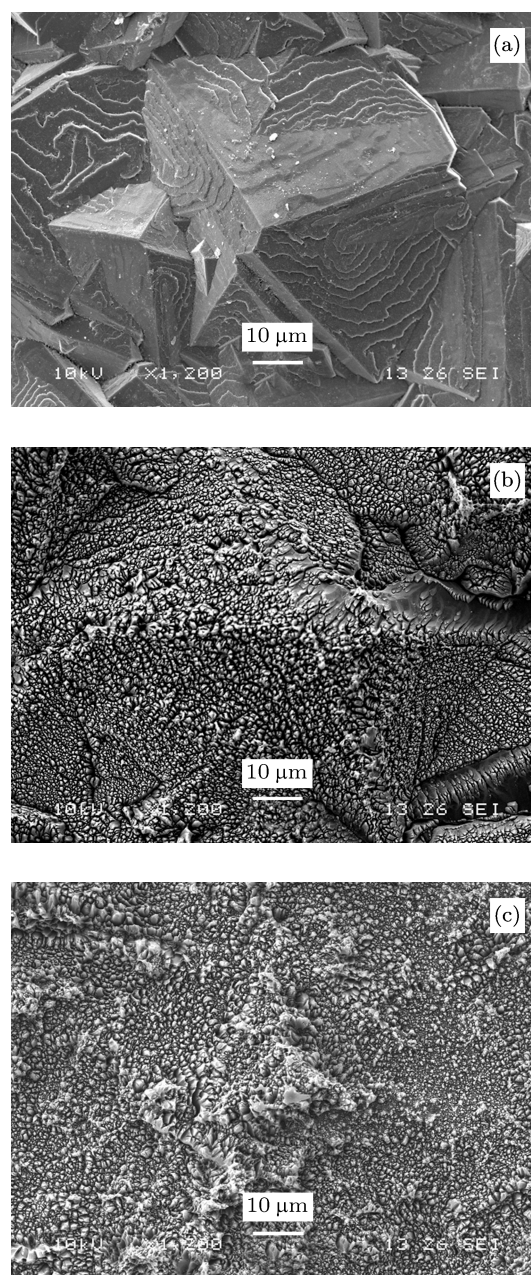


图 4 未掺氮 CVD 金刚石膜刻蚀前后 SEM 图

图 5 所示为掺氮 CVD 金刚石膜刻蚀前后的 SEM 图. 图 5(a) 所示为刻蚀前的 SEM 图, 由该图可知, 该样品呈现为 (111) 晶面, 然而在晶棱上有显著的缺陷, 结构相对不完整. 图 5(b) 所示为刻蚀 2 h 后的 SEM 图, 该样品晶棱处出现了明显的沟槽, 晶面上出现了刻蚀坑, 晶粒保留着大致的轮廓. 图 5(c) 所示为刻蚀 4 h 后的 SEM 图, 晶棱处的沟槽宽度扩大, 深度加深, 晶面的破损十分显著, 晶粒的完整性受到了较大程度的破坏. 该样品经刻蚀 2 h 和 4 h 后, 其表面粗糙度由刻蚀前的  $4.761 \mu\text{m}$  下降至  $4.389 \mu\text{m}$ , 最后降至  $3.701 \mu\text{m}$ .

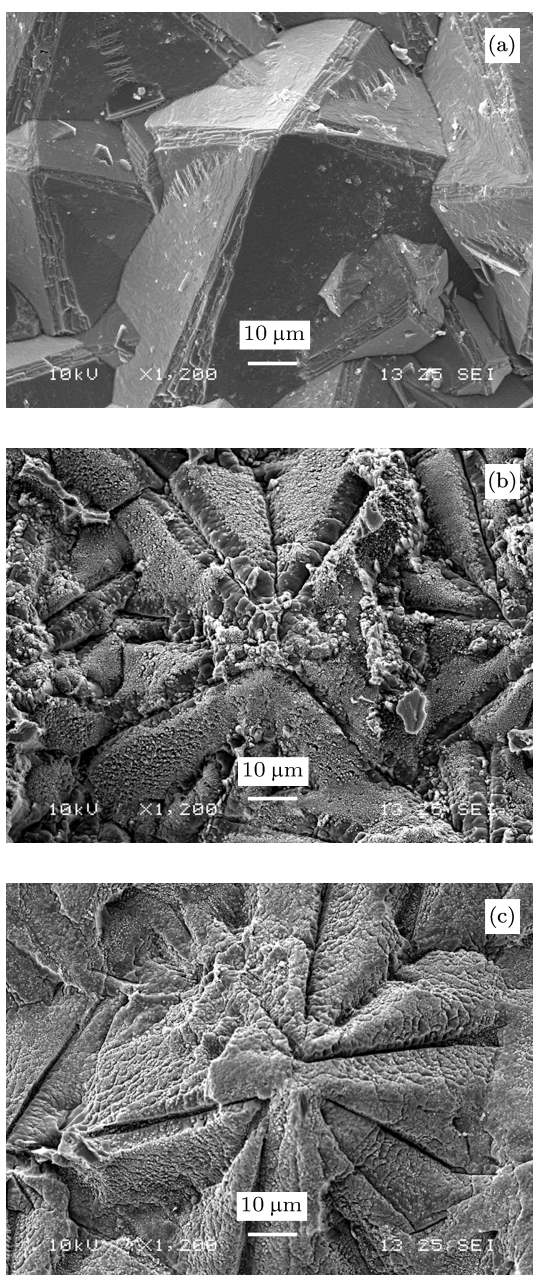


图 5 掺氮 CVD 金刚石膜刻蚀前后 SEM 图

### 3.3 刻蚀机理分析

#### 3.3.1 电场的作用

由于电子运动速度比较快, 会优先到达金刚石膜表面, 而基板接地, 会形成指向金刚石膜表面的电场, 如图 6 所示. 由于晶棱处曲率半径较小, 易于引起电子的富集, 使得晶棱处电场畸变, 如图 7 所示, 晶棱处电场较强, 吸引离子向晶棱运动, 继而轰击晶棱.

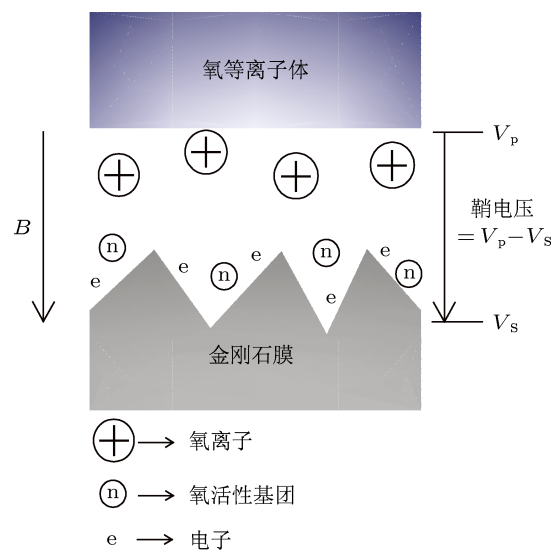


图 6 鞘层电荷分布图

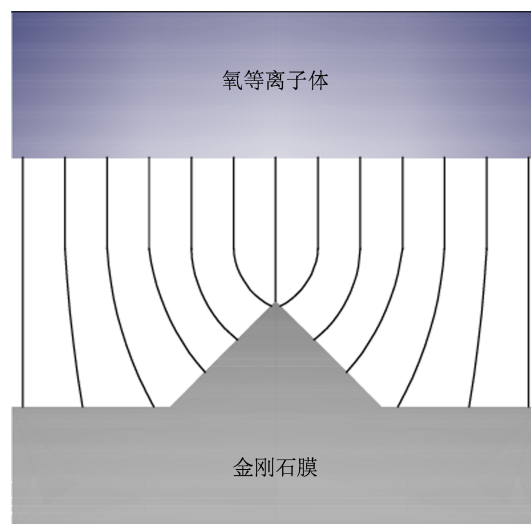


图 7 晶棱处电场分布图

#### 3.3.2 氮对刻蚀的影响

对于未掺氮金刚石膜, 从图 4(a) 中可见晶棱完整, 刻蚀 2 h 后整个晶粒上布满刻蚀坑, 刻蚀 4 h 后

晶粒坍塌. 这一现象说明沉积过程中未掺氮使得晶棱处未出现缺陷的集中, 而刻蚀过程中晶棱上出现较大刻蚀坑则主要是由于该处曲率半径较小引起离子轰击造成的, 此时离子在磁场和鞘电场的作用下以螺旋的方式向金刚石膜晶粒表面运动<sup>[9,16-19]</sup>, 继而轰击晶面. 而离子的螺旋运动使离子可以轰击金刚石膜的各个晶面, 继而晶粒逐渐缩小以至坍塌, 最终导致金刚石膜的表面粗糙度下降, 且其刻蚀效果显著. 如图 8 所示为离子刻蚀未掺氮金刚石膜的模式.

对于掺氮金刚石膜, 氮的掺入使得金刚石膜质量下降, 非晶相含量增多, 空穴、缺陷较多<sup>[20,21]</sup>, 刻蚀过程中离子的轰击使得金刚石膜的缺陷密度和非晶相的含量进一步增大<sup>[12]</sup>. 由图 5 中出现的刻蚀前晶棱的不完整, 刻蚀 2 h 后晶棱处出现了明显的沟槽, 刻蚀 4 h 后沟槽深度加深、宽度扩大这一现象充分说明了掺氮引起的缺陷主要在晶棱处富集. 而金刚石膜与等离子体之间所构成的结构易于

引起金刚石膜的场发射, 氮在金刚石中作为深层施主, 有效地提高电子隧穿表面势垒的能力, 进一步提高膜的场发射特性, 而电子又易于从晶棱处发射出来<sup>[22-25]</sup>, 晶棱处电子数的增多导致鞘电场增大, 从而提高了金刚石膜的场发射能力, 并抑制等离子体中的电子向金刚石膜表面运动而吸引离子向晶棱运动轰击晶棱, 缺陷的富集使得晶棱位置处相对薄弱, 刻蚀得以能够纵深, 并在该处产生具有一定深度和宽度的沟槽. 如图 9 所示为离子对掺氮金刚石膜晶棱的刻蚀模型. 在刻蚀晶棱的同时, 晶面亦受到离子的轰击, 在离子对晶面刻蚀和晶棱刻蚀的双重作用下, 金刚石膜的表面粗糙度下降. 然而由于受到从晶棱处发射出来电子的影响, 离子在向晶面运动时受到了电子的吸引, 运动方向出现偏移, 由此使得对晶面的轰击作用变弱, 最终导致晶体结构中晶面保留着大致的轮廓, 粗糙度下降幅度相对较小. 图 10 所示为离子对晶棱刻蚀时电子发射示意图.

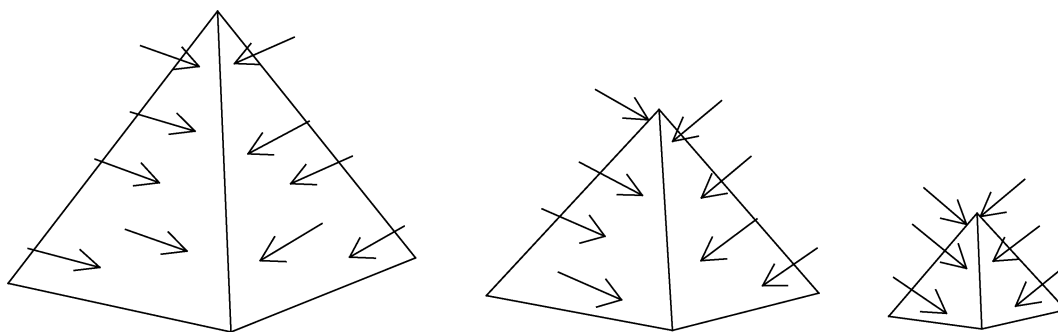


图 8 离子对晶面刻蚀模型

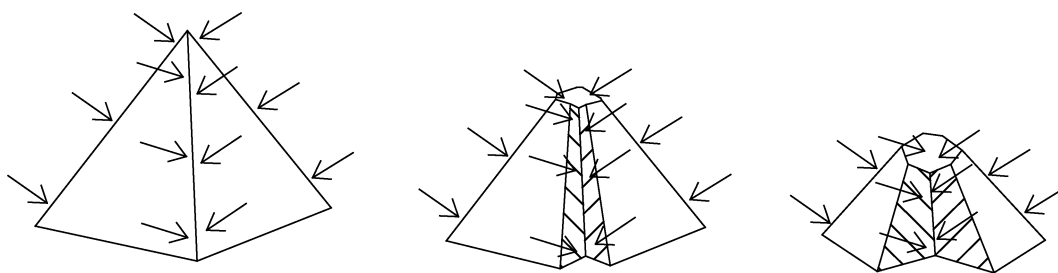


图 9 离子对晶棱刻蚀模型

## 4 结论

采用非对称磁镜场 ECR 等离子体, 对掺氮和未掺氮金刚石膜进行了刻蚀, 根据对刻蚀前后形貌

和结构分析发现:

1. 掺氮金刚石膜的刻蚀优先出现在晶棱处, 继而刻蚀晶面, 而未掺氮金刚石膜则是表现为均匀刻蚀 (111) 晶面, 继而晶粒坍塌. 该现象说明掺氮引起

的缺陷在金刚石膜晶棱处富集,使得对晶棱的刻蚀相对较为容易.

2. 掺氮金刚石膜的表面粗糙度由  $4.761\ \mu\text{m}$  下降至  $3.701\ \mu\text{m}$ , 未掺氮金刚石膜的表面粗糙度由  $3.061\ \mu\text{m}$  下降至  $1.083\ \mu\text{m}$ , 掺氮金刚石膜的刻蚀效果相对较差,这主要是由于掺氮金刚石膜晶棱处电子发射对鞘层中离子的运动产生了干扰,进而离子对 (111) 晶面的轰击作用相对较弱,其表面粗糙度下降幅度相对较小.

3. 根据上述现象,建立了相应的刻蚀晶棱和刻蚀 (111) 晶面的物理模型,阐述了刻蚀机理,该机理的阐述为进一步研究金刚石膜刻蚀抛光的最优化工艺提供了可靠的参考.

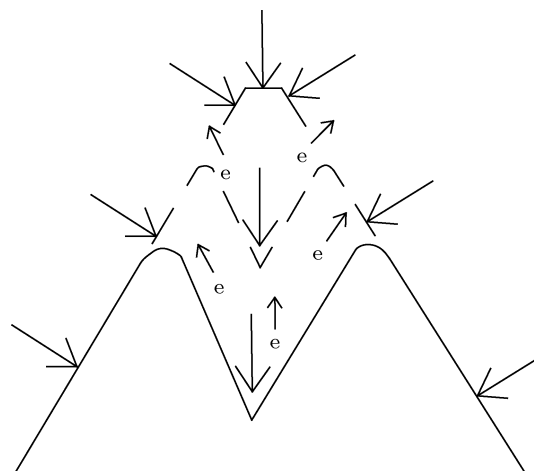


图 10 刻蚀时晶棱处电子发射示意图

- [1] Chen R F, Zuo D W, Lu W Z, Li D S, Xu F, Ji T, Wang M 2008 *Key Engineering Materials* **359-360** 285
- [2] Hocheng H, Chen C C 2006 *Materials Science Forum* **505** 1225
- [3] Zaitsev A M, Kosaca G, Richarz B, Raiko V, Job R, Fries T, Fahrner W R 1998 *Diamond and Related Materials* **7** 1108
- [4] Tokarev V N, Wilson J I B, Jubber M G, John P, Milne D K 1995 *Diamond and Related Materials* **4** 169
- [5] Whetten T J, Angela A 1984 *Journal of Vacuum Science and Technology A* **2** 477
- [6] Kiyohara S, Yagi Y, Mori K 1999 *Nanotechnology* **10** 385
- [7] Buchkremer-Hermanns H, Long C, Weiss H 1996 *Diamond and Related Materials* **5** 845
- [8] Bernard M, Deneuve A, Ortega L, Ayadi K, Muret P 2004 *Diamond and Related Materials* **13** 287
- [9] Tan B S, Ma Z B, Shen W L, Wu Z H 2010 *High Power Laser and Particle Beams* **22** 1887 (in Chinese) [谭必松, 马志斌, 沈武林, 吴振辉 2010 强激光与粒子束 **22** 1887]
- [10] Silva F, Sussmann R S, Bénédic F, Gicquel A 2003 *Diamond and Related Materials* **12** 369
- [11] Zheng X F, Ma Z B, Zhang L, Wang J H 2007 *Diamond and Related Materials* **16** 1500
- [12] Wu J, Ma Z B, Shen W L 2012 *High Power Laser and Particle Beams* **24** 2459 (in Chinese) [吴俊, 马志斌, 沈武林 2012 强激光与粒子束 **24** 2459]
- [13] Kiyohara S, Miyamoto I 1996 *Nanotechnology* **7** 270
- [14] Shen W L, Ma Z B, Tan B S, Wu J, Wang J H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 105204 (in Chinese) [沈武林, 马志斌, 谭必松, 吴俊, 汪建华 2011 物理学报 **60** 105204]
- [15] Li M J, Lü X Y, Sun B R, Li C Y, Li B, Jin Z S 2007 *New Carbon Materials* **22** 183 (in Chinese) [李明吉, 吕宪义, 孙宝茹, 李春燕, 李博, 金曾孙 2007 新型碳材料 **22** 183]
- [16] Ahedo E 1997 *Physics of Plasmas* **4** 4419
- [17] Stangeby P C 2000 *The Plasma Boundary of Magnetic Fusion Devices* (London: Institute of Physics Publishing) p98
- [18] Zou X, Liu H P, Gu X E 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5111 (in Chinese) [邹秀, 刘惠平, 谷秀娥 2008 物理学报 **57** 5111]
- [19] Devaux S, Manfredi G 2008 *Plasma Physics and Controlled Fusion* **50** 025009
- [20] Show Y, Matsukawa T, Ito H, Iwase M, Izumi T 2000 *Thin Solid Films* **377-378** 214
- [21] Boettger E, Bluhm A, Jiang X, Schäfer L, Klages C P 2008 *Journal of Applied Physics* **77** 6332
- [22] Xu N S, Tzeng Y, Latham R V 1993 *Journal of Phys. D: Applied Physics* **26** 1776
- [23] Geis M W, Twichell J C, Lyszczarz T M 1996 *Journal of Vacuum Science and Technology B* **14** 2060
- [24] Li J J, Wu H H, Long B Y, Lü X Y, Hu C Q, Jin Z S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1447 (in Chinese) [李俊杰, 吴汉华, 龙北玉, 吕宪义, 胡超权, 金曾孙 2005 物理学报 **54** 1447]
- [25] Masuzawa T, Sato Y, Kudo Y, Saito I, Yamada T, Koh A T T, Chua D H C, Yoshino T, Chun W J, Yamasaki S, Okano K 2011 *Journal of Vacuum Science and Technology B* **29** 02B119

# Influence of nitrogen in diamond films on plasma etching\*

Wu Jun Ma Zhi-Bin<sup>†</sup> Shen Wu-Lin Yan Lei Pan Xin Wang Jian-Hua

(School of Material Science and Engineering, Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Technology  
Wuhan 430073, China)

(Received 25 October 2012; revised manuscript received 7 November 2012)

## Abstract

Nitrogen-doped and undoped diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition (CVD) were etched by electron cyclotron resonance (ECR) plasma with asymmetric magnetic mirror field. The influences of nitrogen doping on the etching characteristic of CVD diamond films are studied by scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and surface roughness measuring instrument; and the etching mechanism is explicated in detail by etching models. It is found that the crystal edges are dramatically etched for the nitrogen-doped diamond film, while the (111) facets are etched and crystalline grains collapse for the undoped diamond film. And after etching by ECR plasma for 4 h, the nitrogen-doped diamond film surface roughness decreases from 4.761  $\mu\text{m}$  to 3.701  $\mu\text{m}$ , while the surface roughness of the undoped film decreases from 3.061  $\mu\text{m}$  to 1.083  $\mu\text{m}$ . The results indicate that nitrogen doping has great influence on the etching characteristic of the CVD diamond films. Nitrogen-doping deteriorates the film quality and increases the defect density in the crystallites. And the defects distributed in the crystal edge lead to dramatically etching of the crystal edge. Compared with the nitrogen-doped diamond film, the defect density in undoped diamond film is relatively low and the distribution of defects is comparatively uniform, resulting in the fact that (111) facets would suffer from oxygen cyclotron ion beams bombardment and so grains of the film collapse. The reason why the surface roughness of nitrogen-doped diamond film decreases less than the undoped diamond film is that the movement of ions is affected by the electrons emitting from crystal edge, which weakens the ion bombardment on (111) facets.

**Keywords:** nitrogen doping, diamond film, etching, asymmetric magnetic mirror field

**PACS:** 52.40.Hf, 61.72.-y

**DOI:** 10.7498/aps.62.075202

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10875093).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: mazb@mail.wit.edu.cn