

金刚石薄膜的光学透射率研究

毛敏耀 亢昌军 王添平 解健芳 章熙康[†] 谭淞生 王渭源

(中国科学院上海冶金研究所传感技术国家重点实验室, 上海 200050)

[†] (中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

金 晓 峰

(复旦大学李政道物理综合实验室和应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

庄 志 诚

(上海交通大学物理化学中心, 上海 200030)

(1994年4月17日收到)

以直流偏压增强的微波等离子体化学汽相沉积(CVD)为成核手段,在未经金刚石粉研磨处理的抛光硅片上获得了 10^{10}cm^{-2} 的金刚石高密度成核。在成核条件相同的情况下,研究了微波等离子体CVD生长金刚石薄膜工艺中甲烷浓度 n 、衬底温度 T 、沉积气压 P 等生长参数对金刚石薄膜在 $0.2\sim 2.6\mu\text{m}$ 波段内光学透射率的影响。结果表明,甲烷浓度、衬底温度对薄膜透射率有明显影响,而沉积气压的影响不大。同时,对于在 $n=0.7\%$, $T=840^\circ\text{C}$, $P=20\text{Torr}$ 条件下生长的厚度为 $0.85\mu\text{m}$ 的金刚石薄膜样品,获得了在波长为 600nm 处的透射率为 64.5% ,接近金刚石薄膜透射率的理论值(71%)。

PACC: 7865

1 引 言

金刚石在紫外到红外非常宽的波段($225\sim 2500\text{nm}$)都有相当高的透射率^[1,2],结合它还具有热导率高、硬度大、抗辐射、耐腐蚀、耐摩擦等优良性能,它是一种不可多得的光学窗口材料。由于天然金刚石尺寸小且加工困难,长期以来,金刚石窗口未能得到充分应用。近年来,低压气相沉积(LPCVD)金刚石膜技术的巨大成功,使之成为可能。国际上已开始了金刚石多晶薄膜光学窗口的研究^[3-5]。

金刚石多晶薄膜的透射率取决于膜的纯度、致密度、晶粒度和表面粗糙度等因素,而这些因素与沉积工艺条件有密切关系。1990年,Windischmann等^[3]用微波等离子体CVD,结合金刚石微粉细磨衬底技术,在 $7\sim 13\text{Torr}$ 这样低于常规的气压下(常为 $30\sim 100\text{Torr}$),在硅衬底上制备高透射率金刚石薄膜。

本文采用直流偏压增强的微波等离子体CVD,在未经研磨的抛光硅片上直接高密度成核,以改善膜的致密度和表面粗糙度。并研究了成核以后金刚石薄膜生长过程中,甲烷浓度、气压、温度等沉积条件对膜的光学透射率影响,因为这些因素都可能引起透射率的变化,而至今尚未见这方面的报道。实验结果表明,即使在人们通常接受的用以沉积金

金刚石薄膜的参数范围内,光学透射率却存在明显变化,而且不同的工艺参数如 T, P, n 等的影响也不同,这些结果对于搞清金刚石薄膜的生长机理以及制备实用化高质量光学窗口有重要的实际意义。

2 实验方法

本实验所用方法是微波等离子体 CVD, 所有实验制备都在如图 1 所示的可以加直流偏压的直立石英管式微波等离子体 CVD 装置上进行。石英反应腔外径为 48mm, 内径为 45mm。直流电压加在钨网(上电极)与石墨样品台(下电极)之间。在本实验中, 上电极与波导上平面齐, 下电极浸没于等离子体中, 上下电极间距为 5.5cm, 偏压可调范围为 $-300 \sim 300\text{V}$ 。微波频率为 2.45GHz, 输出功率可调范围为 500—5000W。通过反应腔顶端的观察窗口, 采用辐射式光学高温计测量衬底温度。

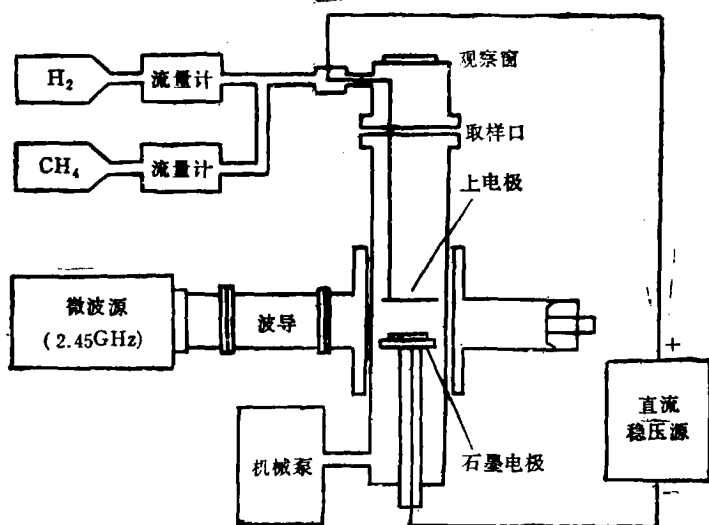


图1 直流偏压增强的微波等离子体 CVD 装置示意图

样品制备所用衬底是未经研磨的〈111〉抛光硅片, 经 HF 清洗去除自然氧化层后, 放入微波等离子体系统中, 先用氢等离子体清洗 5min, 然后进行成核处理。本文所采用的样品均在相同条件下成核, 其主要参数为: 氢气为 200sccm, 甲烷为 8.0sccm, 气压为 20Torr, 衬底温度为 $870 \pm 20^\circ\text{C}$, 直流偏压为 -150V , 时间为 15min。

成核结束后马上改变条件, 开始正常的金刚石生长, 这时不加偏压。本实验着重研究在相同的成核情况下, 生长条件(甲烷浓度 n , 衬底温度 T 和沉积气压 P)变化对膜光学透射率的影响。具体方案如下:

- (1) T, P 不变, n 变化 $T = 860^\circ\text{C}$, $P = 20\text{Torr}$, $n = (0.3 \sim 2.0)\%$ 。
- (2) P, n 不变, T 变化 $P = 20\text{Torr}$, $n = 0.7\%$, $T = 780 \sim 950^\circ\text{C}$ 。
- (3) T, n 不变, P 变化 $T = 860^\circ\text{C}$, $n = 0.7\%$, $P = 15 \sim 40\text{Torr}$ 。

以上参数皆在人们通常所接受的一些标准参数范围内。

膜的厚度由生长时间控制,根据已定出的生长速率随 n, T, P 的变化关系,不难确定薄膜厚度。这里所有样品都有基本相同的厚度 ($0.85 \pm 0.05 \mu\text{m}$)。

所得样品做背面光刻、腐蚀,在硅衬底上开出 $\Phi 6\text{mm}$ 的孔,制成金刚石薄膜窗口。其中掩膜为光刻正胶或石蜡, Si 腐蚀液为: 硝酸: 氢氟酸: 醋酸 = 2: 2: 1 (体积比)。然后,进行紫外-可见-红外光 ($0.2-2.6 \mu\text{m}$) 透射光谱分析。

3 结果与讨论

样品的成核密度测量结果表明,在 Si 上为 10^{10}cm^{-2} ,在有 SiO_2 掩膜的衬底上为 10^7cm^{-2} 。利用这个结果,结合其它辅助工艺,我们已成功地实现了金刚石在未经研磨处理的抛光硅片上的精细选择性生长^[5]。

用直流偏压增强的微波等离子体 CVD, 实现金刚石的高密度成核, 是 1991 年以来国际上发展的一种新方法^[6,7], 其基本思想是: 用直流负偏压加速等离子体中正离子和碳氢基团, 提高其能量, 增强其在衬底表面的附着和迁移, 从而有利于成核。但实际过程和现象比较复杂, 成核机理目前还未完全清楚。我们采用该方法系统地研究了金刚石在 Si, SiO_2 , Si_3N_4 等衬底上的成核规律。在 Si 上的成核结果表明, 成核密度与甲烷浓度 n 、偏压、衬底温度及处理时间有密切关系, n 越大, 可达到的成核密度越大, 但晶形质量也相应变差 (由于这部分内容已超出本文范畴, 其详细结果将另文发表)。这里所采用的成核条件是成核密度为 10^{10}cm^{-2} 时, 本实验所能采用的最低甲烷浓度所对应的工艺条件。

图 2 给出本实验中一张典型的光学透射率测量谱图 (曲线 a), 其生长条件为 $n = 0.7\%$, $T = 840^\circ\text{C}$, $P = 20\text{Torr}$, 生长速率为 $0.45 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, 实际上它还是本实验中所获得的最大透射率所对应的工艺条件。经测定, 该样品表面平均晶粒度为 $0.1 \mu\text{m}$, 粗糙度为 $0.06 \mu\text{m}$ (峰峰值)。这样的表面平整度是一般在研磨处理衬底上生长金刚石薄膜的方法所很难达到的。

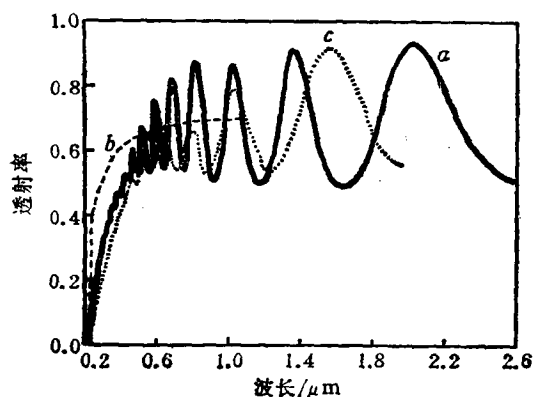


图 2 金刚石透射光谱 曲线 a 为本实验制备的金刚石薄膜的透射谱; 曲线 b 为优质 IIa 型天然金刚石 (厚度 1mm) 的透射谱^[3]; 曲线 c 为文献 [3] 报道的最好金刚石光学薄膜的透射谱

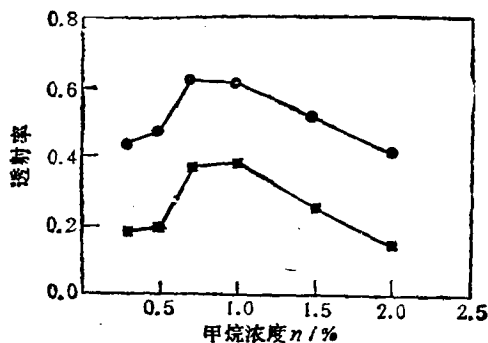


图 3 在相同成核情况下, 入射光波长为 350 (■) 和 600nm (●) 处的透射率与薄膜生长时甲烷浓度 n 的关系 ($T = 860^\circ\text{C}$, $P = 20\text{Torr}$ 不变)

为了比较所得结果的大致水平,还分别给出厚度为 1mm 的 II a 型天然金刚石透射谱(图 2 曲线 b)^[2],以及目前国际上已报道的最好 CVD 多晶金刚石光学薄膜(膜厚度为 $0.80 \pm 0.05 \mu\text{m}$)^[3]的透射谱(图 2 曲线 c)。由图 2 可见,我们的结果已基本达到了目前国际上在这方面的最好水平。这个结果显示,用偏压增强的微波等离子体 CVD 在抛光硅衬底上实现高密度成核的方法,对于金刚石薄膜光学透射率的提高是很有效的。

图 2 中曲线 a 显示,当入射光波长为 $\lambda > 0.4 \mu\text{m}$ 时,透射谱发生振荡,这是由于膜厚与入射光波长相近时所发生的干涉现象,实际透射率应取其平均值。当 $\lambda > 0.8 \mu\text{m}$ 时,平均透射率趋近于 70% (理论值为 71%^[3]),而且本实验中所有样品都有类似的结果,这说明 n 的变化对红外光透过影响不大。但在可见光,尤其是紫外光波段,透射率呈现较快下降,至吸收限 $\lambda = 0.225 \mu\text{m}$ 处降为 0。吸收限附近透射曲线的陡峭度是标征膜光学质量的重要判据。

下面以紫外光波长为 $\lambda = 350 \text{nm}$ 和可见光波长为 $\lambda = 600 \text{nm}$ 处的平均透射率为例,分析透射率随 n, T, P 的变化关系。

图 3 给出 $n = (0.3-2.0)\%$ 范围内透射率随 n 的变化曲线,其中 $T = 860^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{Torr}$ 。它表明,薄膜对紫外光和可见光的透射有相似的行为。当 $n > 1.0\%$ 或 $n < 0.7\%$ 时,曲线快速下降。通常,在金刚石薄膜的制备中, n 取 $(0.5-1.0)\%$ 都是正常的,但由图 3 可见,其光学透射率存在明显变化,最好的条件在 $(0.7-1.0)\%$ 。并且,透射率最大值两边曲线下降是不对称的, $n < 0.7\%$ 的一段比 $n > 1.0\%$ 的那段下降得更快些。对于这一现象,可以通过如下的分析来解释。

根据金刚石膜的 CVD 生长特点,当 n 较大时,膜中所含的石墨和无定形碳等非金刚石成分将相应增加,从而引起较大吸收;而当 n 过小时,金刚石纯度虽然提高,杂质吸收减小,但同时晶粒度增大。晶粒的增大导致晶界和表面粗糙度的增大,从而引起表面和膜中晶界的光散射增强,也会使透射率下降。 n 的变化引起的另一现象是晶形的变化。当 n 很小时,晶粒多为三角形的 $\langle 111 \rangle$ 取向,随着 n 增大,方形的 $\langle 100 \rangle$ 取向增多,膜趋向致密,表面趋于平滑, n 继续增大时,逐步变成菜花状(由极小的晶粒簇拥而成),这时膜非常致密光滑。

综上所述, n 变化时引起的杂质含量、晶粒大小、晶形等变化,都会影响膜的透射率,而且对于不同的 n 值,其影响程度也不同。当 n 很小($< 0.7\%$)时,膜中杂质已非常少,因而当 n 继续减小时,由杂质吸收减弱而改善透射率的效果已非常微弱,这时透射率主要受晶粒大小的影响。而当 n 较大时($> 1.0\%$),杂质吸收变得严重,但同时晶粒度和晶形的变化有利于膜透射率的改善,此两者效果相反。因此,在这一范围,透射率随 n 的变化要比 $n < 0.7\%$ 时的缓慢。这就解释了透射曲线的不对称性。

这一分析已为这组样品的 X 射线衍射谱、Raman 谱、表面粗糙度以及颗粒度的微台阶仪和扫描电子显微镜的分析结果所证实(这部分的详细结果将另文发表)。另外,对膜的观察,也可作为一个佐证。 $n = 0.7\%$, 1.0% 制备的膜无色透明; $n = 0.3\%$, 0.7% 的膜白色略感混浊;而 $n = (1.5-2.0)\%$ 的膜光洁,但呈褐色。

图 4 是透射率随衬底温度 T 的变化曲线,其中 $n = 0.7\%$, $P = 20 \text{Torr}$ 。极大值出现在 $T = 840^\circ\text{C}$ 附近,当 $T > 860^\circ\text{C}$ 或 $T < 800^\circ\text{C}$ 时,透射率下降较快,且不对

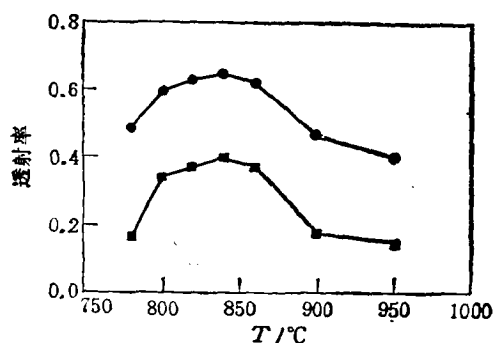


图4 在相同成核情况下,入射光波长为 350 (■)和 600nm (●) 处的透射率与薄膜生长时衬底温度 T 的关系 ($P = 20\text{Torr}$, $n = 0.7\%$ 不变)

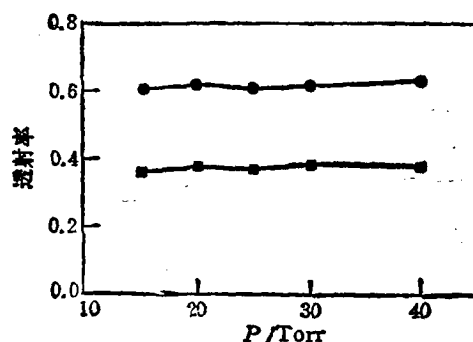


图5 在相同成核情况下,入射光波长为 350 (■)和 600nm (●) 处的透射率与薄膜沉积气压 P 的关系 ($n = 0.7\%$, $T = 860^\circ\text{C}$ 不变)

称。一般认为,微波 CVD 金刚石膜的生长温区为 $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ ^[8,9],而图 4 表明,光学薄膜对衬底温度相当敏感,高透射薄膜的生长温区比较窄。

由于石英管式微波等离子体 CVD 方法中的样品加热完全靠等离子体完成,因此衬底温度对膜生长的影响比较复杂。这里,从衬底表面原子 H 浓度变化的角度来分析衬底温度对膜透射率的影响。实验证明,原子 H 对石墨和无定形碳有比对金刚石强得多的刻蚀作用,正是由于这种选择性刻蚀,导致了金刚石的非平衡气相生长^[10,11]。衬底温度低时,生长表面原子 H 浓度也较低,这导致膜中保留较多的非金刚石成分,从而使杂质吸收增强。而衬底温度较高时,原子 H 浓度较高,杂质减少,晶形趋于完整,同时晶粒增大,从而使膜的表面和晶界散射增强。这两者都导致膜透射率的下降。与图 3 的分析类似,当衬底温度高于一定值时,膜中杂质成分已很少,继续提高温度,降低杂质吸收对透射率的改善已很微弱,而衬底温度低时,杂质和晶粒度对透射率的影响并存。这就导致图 4 中 $T > 840^\circ\text{C}$ 段透射曲线比 $T < 840^\circ\text{C}$ 段下降得更快。

图 5 给出透射率与沉积气压的关系。由图 5 可见,气压对透射率基本没影响。这说明金刚石薄膜的光学性能更主要地依赖于沉积时甲烷浓度和衬底温度。但沉积气压变化将改变等离子体的密度,从而改变粒子的平均自由程和碰撞时间,进而影响临界成核尺度(决定成核密度)和生长速率。而本实验中成核过程是采用相同工艺独立完成的,这可能是导致 P 对透射率影响不大的主要原因。

值得指出的是,本实验所研究的是,在成核条件完全相同的情况下,生长条件对膜透射率的影响,而实际上,成核密度的变化对光学透射率可能也有很大影响。有关这部分内容的研究正在进行中。通过这一系列生长工艺对薄膜光学透射率影响规律的研究,将有助于有效地控制高透射率金刚石薄膜的生长以及对生长机理的研究。

4 结 论

本文用直流偏压增强的微波等离子体 CVD 方法,在未经研磨处理的抛光硅片上获得了 10^{10}cm^{-2} 的金刚石高密度成核,结果显示,高密度成核能有效地改善膜的致密度和

表面粗糙度,从而提高膜的光学透射率。另外,透射率还依赖于成核以后正常的薄膜生长工艺。在相同的成核条件下,研究了甲烷浓度为 $n = (0.3-2.0)\%$, 衬底温度为 $T = 780-950^\circ\text{C}$, 沉积气压为 $P = 15-40\text{Torr}$ 的范围内,生长参数对金刚石薄膜光学透射率的影响。结果表明,甲烷浓度、衬底温度对薄膜透射率有明显影响,而沉积气压的影响不大。同时,在 $n = 0.7\%$, $T = 840^\circ\text{C}$, $P = 20\text{Torr}$ 的条件下,获得了在可见光(600 nm)处透射率为 64.5% 的高质量金刚石光学薄膜,其可见-红外光透射率接近金刚石薄膜的理论值。

感谢中国科学院上海技术物理研究所章卫祖先生在透射光谱测试方面给予的大力帮助。

- [1] J. Walker, *Repts. Prog. Phys.*, **42**(1979), 108.
- [2] P. Koidl and C. P. Klages, *Diamond and Relat. Mat.*, **1**(1992), 1065.
- [3] H. Windishmann and G. F. Epps, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 5668.
- [4] X. X. Bi, P. C. Eklund, J. G. Zhang and A. M. Rao, *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 81.
- [5] M. Y. Mao, C. J. Kang, X. K. Zhang, S. S. Tan, W. Y. Wang and X. Jin, *Sensors and Materials*, **6**(1994) 311.
- [6] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 1036.
- [7] X. Jiang, R. Six and C. P. Klages, *Diamond Relat. Mater.*, **2**(1991), 407.
- [8] W. Zhu *et al.*, *Proc. IEEE*, **79**(1991), 621.
- [9] Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer and R. Messier, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 631.
- [10] B. V. Spitzin, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, **52**(1981), 219.
- [11] B. Lux and R. Haubner, *Int. J. Refractory Metals and Hard Materials*, **9**(1989), 158.

OPTICAL TRANSMISSION STUDIES OF DIAMOND THIN FILMS PREPARED BY MICROWAVE PLASMA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

MAO MIN-YAO KANG CHANG-JUN WANG TIAN-PING XIE JIAN-FANG

ZHANG XI-KANG TAN SONG-SHENG WANG WEI-YUAN

(*State Key Laboratory of Transducer Technology, State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, Shanghai 200050*)

JIN XIAO-FENG

(*Fudan T. D. Lee Physics Laboratory and Surface Physics, Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

ZHUANG ZHI-CHENG

(*Center of Physics & Chemistry, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030*)

(Received 17 April 1994)

ABSTRACT

Diamond thin films are deposited on mirror-polished Si substrates using microwave plasma chemical vapour deposition (MPCVD), wherein, the substrates were first treated for nucleation by DC bias-enhanced MPCVD, and diamond nucleation density as high as 10^{10} cm^{-2} has been achieved. Under the same density of nucleation, the relationships between optical transmittance and deposition parameters such as methane concentration (n), substrate temperature (T) and gas pressure (P) are established. The results show that the transmittance strongly depends on the methane concentration and substrate temperature, but hardly depends on the gas pressure. With the parameters of $n = 0.7 \%$, $T = 840^\circ \text{C}$ and $P = 20 \text{ Torr}$, a highest transmittance at visible light ($\lambda = 600 \text{ nm}$) reaches to 64.5% , which is very close to the theoretical transmission limit of diamond film.

PACC: 7865