

直流弧光放电化学气相沉积(CVD)法制 备金刚石薄膜及其等离子体的光发射 谱原位测量

张仿清 张亚非 杨映虎 李敬起 陈光华

兰州大学物理系, 兰州, 730001

蒋 翔 六

北京市科学技术研究院, 北京, 100044

1990年2月23日收到

应用直流弧光放电分解 CH_4 和 H_2 混合气体成功地实现了高速生长多晶金刚石膜. 应用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、Raman 谱仪对所得样品进行检测和分析. 为了弄清楚金刚石膜的生长机理, 在实际生长环境下“原位”测量了不同条件下直流弧光等离子体的光发射谱. 结果发现: 高速生长金刚石膜的关键是该气相反应中有大量的原子 H 存在.

PACC: 6860; 8115H

一、引 言

自1981年 Spitsyn^[1] 小组用 CVD 法成功地合成金刚石薄膜之后, 人造金刚石薄膜制造技术迅速得到发展. 1982年 Matsumoto^[2] 小组首先用热丝协助等离子体 CVD 法生长出好的金刚石薄膜, 该方法设备简单、价格低廉, 很快得到推广和改善, 已实现大面积沉积. 目前国际上已合成直径为 150mm 的金刚石薄膜, 它的缺点是生长速度慢. 随后一些作者先后报道了用等离子喷射法^[3]、直流弧光放电等离子体 CVD 法^[4]合成金刚石膜, 使生长速度大大提高 (130—250 $\mu\text{m}/\text{h}$), 膜的质量也不断改善, 晶粒尺寸不断增大, 这些方法的缺点是衬底温度难以控制. Bachmann^[5] 等小组用微波等离子体 CVD 法在更温和的条件下合成高质量的金剛石膜, 这种方法容易控制, 但生长面积受到限制. 目前, 人们虽然发展了许多种 CVD 合成金刚石的技术, 但还有很多问题没有解决, 生长机理还不完全清楚. 最近, 我们用弧光放电等离子体 CVD 法高速合成出质量优良的金剛石膜^[6], 为了得到一些生长方面的信息, 在成核的环境下, “原位”测量了直流弧光放电等离子体中的光发射谱, 结果表明: 该方法含有大量的原子 H, 这大量的原子 H 是该方法生长速率高的关键之一.

二、实 验

本工作用直流弧光放电分解 CH_4 和 H_2 的混合气体, 成功地实现了高速生长金刚石薄膜。用一对W电极作为弧光放电的阴极和阳极, 弧光放电电流为 4—5A, 放电电压为 200—300V。混合气体 CH_4 和 H_2 的流量比为 0.5% 和 1%。反应室气压为 $(2.4—2.7) \times 10^4 \text{Pa}$ 。衬底温度控制在 800—1000℃。衬底分别用 (100), (111) 面的 Si 单晶和 Mo 片。该方法不同于文献[4]报道, 他们是用 $(\text{H}_2 + \text{Ar})$ 的混合气体携带乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 完成的。本实验所得样品用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD), Raman 谱仪分别进行检测和分析。光发射谱是在实际生长条件下, 用光导纤维把信号引到由透镜、单色仪、光电倍增管等组成的测试系统中完成的。

三、结果与讨论

所得样品晶粒尺寸很大, 用肉眼可以直接看到金刚石晶粒, 用低倍显微镜即可清晰的观察到金刚石晶粒的形貌。由 SEM 测量结果表明: 晶粒尺寸为 40—60 μm , 晶粒大多为十二面体和八面体(见图 1, 图版 I)。平均生长速率为 40—60 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

图 2 给出 CH_4/H_2 流量比分别为 0.5% 和 1% 的两个样品的 Raman 谱图。两条谱线在 1332cm^{-1} 处均有一尖锐的金刚石特征峰, 与文献 [7] 报道的天然金刚石的峰位一致。 CH_4/H_2 流量比为 0.5% 的样品没有出现石墨和非晶碳的散射信号, 可以认为该样品是纯的金刚石膜。而当 CH_4/H_2 流量比为 1% 时, 在 1550cm^{-1} 附近还有一个很宽的 Raman 散射包, 相应于石墨的散射, 但由于石墨的一级 Raman 散射强度比金刚石高两个数量级, 由图 2 所呈现的石墨成分是很少的, 可以忽略。

图 3 给出 CH_4/H_2 流量比为 1%, 衬底为 (100) 面的 Si 单晶金刚石膜的 X 射线衍射谱图, 图 3 中 2θ 为 $43^\circ 94'$, $75^\circ 22'$, $91^\circ 42'$ 和 $119^\circ 58'$ 的衍射峰分别为金刚石晶体 (111), (220), (311) 和 (400) 晶面的特征峰, 该实验得到的特征峰的相对强度、晶面间距

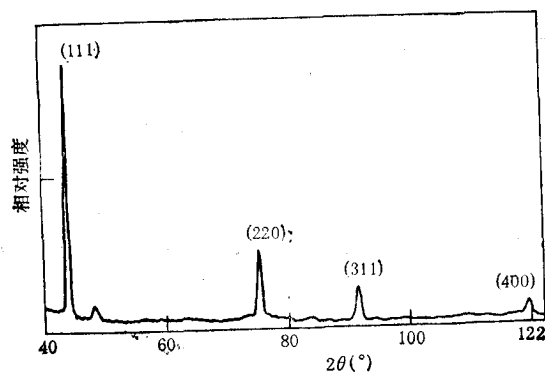


图 3 X 射线衍射图

与天然金刚石的标准数据（ASTM6 卡）基本上一致，如表 1 所示。从表 1 中可以看出，本实验所得到的样品是具有与天然立方金刚石相同晶体结构的多晶薄膜。另外，从图 3 中还能看到，在 2θ 为 $48^\circ 26'$ 处有一衍射峰，其面间距为 1.884，还从低角度 X 射线测量中发现，在 2θ 为 $35^\circ 62'$ 和 $31^\circ 47'$ 处还有面间距为 2.520 和 2.847 的衍射峰，可以认为这些衍射峰为碳化钨（WC）的特征峰，这可能由于本实验所用电极钨棒引起的污染，意味着金刚石膜有 W 的污染存在。关于污染等问题将另文讨论。

表 1 金刚石薄膜样品的 XRD 测量数值与天然立方金刚石的 ASTM6-675 数值比较

样品测量数值		ASTM6-675 数值		晶面指数
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	
2.059	100	2.06	100	(111)
1.262	30	1.261	25	(220)
1.076	15	1.0754	16	(311)
0.891	8	0.8916	8	(400)

上述结果说明本实验制备金刚石膜的方法是有特色的：沉积速率高、石墨和非晶碳的成分少、晶粒大等优点。为了弄清楚弧光放电等离子体的产物，在实际生长条件下测量了光发射谱，如图 4 所示。该谱图与微波等离子体 CVD 法^[1]所得结果类似。在 656nm 处有一很强的氢原子 H_α 光发射峰，在 486, 434nm 处有 H_β , H_γ 氢原子的发射峰，在 422, 389nm 处有碳氢化合物原子团 CH 的发射峰，在 515, 560nm 处有双碳原子团 C_2 的发射峰，在 500—600nm 处有氢分子 H_2 连续的发射带。本实验没有检测到 CH_2 , CH_3 的

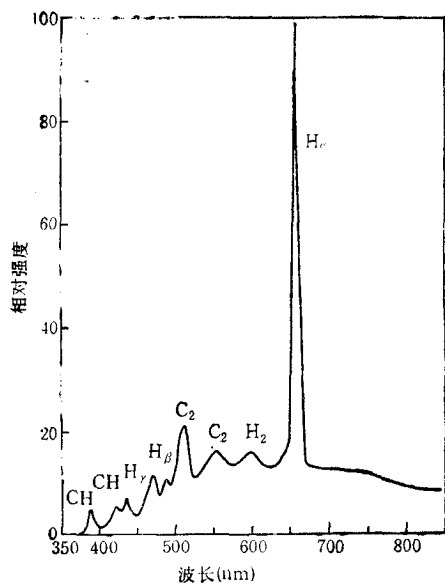


图 4 光发射谱 (CH_4/H_2 流量比为 0.5%)

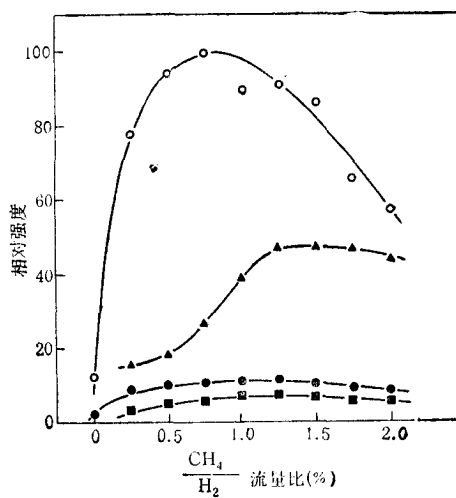


图 5 光发射谱相对强度与 CH_4/H_2 流量比的关系 ○为 H_α ；●为 H_β ；▲为 C_2 ；■为 CH

信号,可能由于它们在等离子体中含量低,光发射测量灵敏度受到限制,文献[8,9]中也没有检测到 CH_2 , CH_3 的原子团。另外,在 477nm 处有一较强的发射峰,可能是 C 原子的贡献。假设光发射峰的相对强度正比于该产物的相对浓度,那么由图 4 看出:等离子体中 H 原子含量极高。这可能由于弧光放电具有很高的温度(约 5000K),当氢气 H_2 和 CH_4 接近弧光区时,几乎大部分分解成 H, CH, C_2 等成分,而使 H 原子含量极高。H 原子可以除去石墨和非晶碳,使生长速率大大提高,这样合成的金刚石膜中石墨、非晶碳成分极少。

弧光放电等离子体 CVD 的工艺条件强烈地影响着金刚石膜晶体生长。因此,还测量了不同 CH_4 含量时的光发射谱。结果表明:原子氢 H_α 的相对强度强烈地依赖于 CH_4/H_2 的流量比,当 CH_4/H_2 流量比较小时, H_α 的相对强度随 CH_4/H_2 的增大而增大,0.75% 时 H_α 的相对强度最大,然后随 CH_4/H_2 的增大而迅速下降,如图 5 所示。另一方面, C_2 (515nm) 发射峰的相对强度随 CH_4/H_2 流量比增加而增加,当 $\text{CH}_4/\text{H}_2 > 1\%$ 时, C_2 的相对强度几乎不变,这样, $\text{C}_2/\text{H}_\alpha$ 的比逐渐增大。 C_2 主要对石墨的形成有贡献。而 CH 的相对强度随 CH_4/H_2 的变化基本不变。这些实验事实与金刚石膜 Raman 谱的测量结果一致,从图 2 看到,当 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.5\%$ 时,没有检测到石墨成分,当 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1\%$ 时,在 1550cm^{-1} 处呈现出石墨的散射包。这个事实说明:要想高速度高质量的合成金刚石膜,必须有大量的非平衡态 H 原子。H 原子清除非金刚石成分,抑制气相中芳香族碳氢化合物的生成,加快气相反应速度,同时稳定生长在衬底表面上的 sp^3 键合的金刚石,还可以对衬底表面状态进行预处理。因此,可以认为 H 原子的存在是高速度高质量合成金刚石的必要条件。

但是,直到目前,金刚石生成过程中衬底表面状态及等离子体 CVD 气相反应的产物还不清楚,金刚石膜生长机理还没有弄明白,这些问题还需要进一步的研究。

- [1] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Peryaguin, *J. Cryst. Growth*, **52**(1981), 219.
- [2] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, **17**(1982), 3206.
- [3] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada and N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 437.
- [4] F. Akatsuka, Y. Hirose and K. Komaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1600.
- [5] P. K. Bachmann, Extended Abstr. of MRS Meeting "Diamond and Diamond-Like Materials Synthesis", Mater. Res. Soc. Pittsburg. (1988), p. 99.
- [6] 蒋期六、张仿清、李敬起、杨斌、杨映虎、陈光华,兰州大学学报(自然科学版),**25**(1989),163.
- [7] S. A. Solin and A. K. Ramada, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 1687.
- [8] Y. Misuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, *J. Mater. Sci.*, **22**(1987), 1557.
- [9] K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1818.

PREPARATION OF DIAMOND FILMS BY DC ARC DISCHARGE AND IN SITU MEASUREMENTS OF THE PLASMA BY OPTICAL EMISSION SPECTRA

ZHANG FANG-QING ZHANG YA-FEI YANG YING-HU LI JING-QI CHEN GUANG-HUA

Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730001

JIANG XIANG-LIU

Beijing Institute of Science and Technology, Beijing, 100044

(Received 23 February 1990)

ABSTRACT

High quality diamond films have been rapidly synthesised by the DC arc discharge plasma CVD in a hydrogen-methane mixture gas. The properties of the films are tested and analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectra. In order to find out the growth mechanism of vapor deposited diamond, in situ optical emission spectra of plasma under practical growth conditions are measured. It is found that the key factor of rapid growth diamond film is the presence of a large number of atomic hydrogen in the plasma.

PACC: 6860; 8115H