

文章编号:1674-2869(2014)07-0024-06

# 辅助气体对分阶段制备金刚石膜的影响

汪建华,刘 聪,熊礼威

等离子体化学与新材料湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074

**摘 要:**采用形核-甲烷/氢气生长-辅助气体/甲烷/氢气生长的新工艺,在镜面抛光的单晶硅片上制备了金刚石膜,并用扫描电子显微镜和激光拉曼光谱等测试方法对薄膜的表面形貌和质量性能进行了表征;研究了添加辅助气体对已有金刚石晶型生长的影响.结果表明:以甲烷/氢气为气源时,金刚石膜生长率一般为  $1.8\ \mu\text{m/h}$ ,当分别加入氧气、二氧化碳、氮气时,其生长率都有所提高,其中加入二氧化碳时,其生长率是甲烷/氢气为气源的 3 倍多,但是加入氩气时,其生长率下降;通过新工艺,在加入氮气或氩气时,第一生长阶段为微米,而第二生长阶段为纳米尺寸,最后制备出具有微/纳米双层复合金刚石膜.

**关键词:**化学气相沉积;金刚石膜;微波等离子体

**中图分类号:**O484

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.07.005

## 0 引 言

传统的化学气相沉积金刚石膜一般采用的气源是氢气和碳氢化合物,而且采用传统气源制备金刚石膜已有几十年历史<sup>[1-2]</sup>.

近年来,国内外学者尝试在传统生长气源  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  中添加辅助气体,如  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ ,通过控制工艺参数,研究了不同辅助气体对化学气相沉积(CVD)金刚石膜织构和性能的影响<sup>[3-5]</sup>.特别是最近十几年,辅助气体  $\text{O}_2$  被大量科研机构所采用,研究表明: $\text{O}_2$  辅助气体能够促进金刚石的生长,同时可以有效的去除金刚石中的石墨碳相等杂质,有利于生长高质量金刚石膜<sup>[3]</sup>.最近几年,有科研机构开始尝试引入  $\text{CO}_2$  辅助气体,冉均国<sup>[5]</sup>等人以  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}_2$  为气源,在微波等离子体装置上研究了碳源体积分数对生长速率的影响,研究得出, $\text{CO}_2$  辅助气体不仅可以有效的提高金刚石沉积速率,而且还能保证沉积出的金刚石膜具有很好的品质.与此同时, $\text{N}_2$  或  $\text{Ar}$  等气体也被作为生长金刚石的辅助气体,据报道, $\text{N}_2$  或  $\text{Ar}$  辅助气体对金刚石颗粒尺寸影响比较明显<sup>[6-7]</sup>.

以上在引入辅助气体时的沉积工艺是:形核-辅助气体/ $\text{CH}_4/\text{H}_2$  生长.这种沉积工艺主要研究辅助气体对金刚石生长过程的影响.而本文通过新工艺,研究了辅助气体对已有的金刚石晶型生长影响,为了更好的说明辅助气体对 MPCVD

分阶段制备多晶金刚石膜的影响,我们选用了多种辅助气体进行对比分析,它们分别为  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  这 4 种辅助气体,并且以传统生长条件  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  为参照组,研究了不同辅助气体对金刚石膜生长的影响.

## 1 实验过程

本实验在型号为 SM840E 微波化学气相沉积装置上进行,最大输出功率为 2 kW,基片具有自加热功能,该装置示意图如图 1 所示.实验中所采用的基片为镜面抛光 p 型(100)取向单晶硅.主要反应气体为  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$ ,引入辅助气体分别为  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  和  $\text{Ar}$ ,其引入体积分数均为 0.8%.

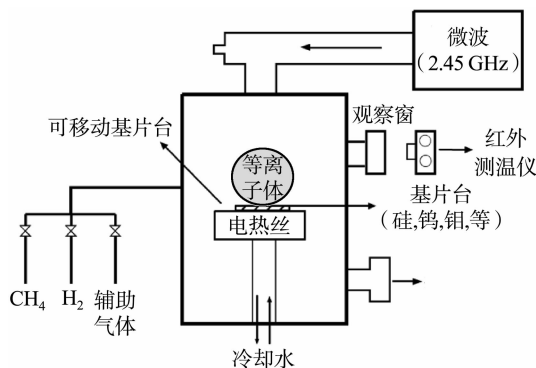


图 1 2 kW 微波等离子装置横截面图

Fig. 1 Cross sectional view of the 2 kW microwave plasma reactor

### 1.1 基片预处理

由于金刚石很难在镜面抛光的硅片上形核,

收稿日期:2014-05-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 11175137)

作者简介:汪建华(1955-),男,湖北武汉人,教授,博士,博士生导师.研究方向:低温等离子体与新材料技术.

所以在沉积之前,首先对基片进行预处理.其预处理的具体步骤为:先用粒径为 500 nm 的金刚石粉进行研磨 35 min,然后将研磨好的硅片依次用丙酮和乙醇溶液进行超声清洗 30 min,最后用去离子水进行漂洗,将清洗干净的硅片进行烘干后放入腔体进行下一步操作.

1.2 形核与生长

在实验过程中,采用新工艺:形核-CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 生长-辅助气体/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 生长,即生长过程为两

个阶段.其具体工艺参数如表 1 所示.实验时采用装置所特有的基片自加热功能,将基片温度稳定在较高温度,这样更有利于等离子活化<sup>[8]</sup>.

实验过程中,基片温度采用红外测温仪通过观察窗进行实时监控所得到.采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5510LV, Japan),以得到沉积膜的表面形貌,晶粒尺寸和断面等信息.对沉积得到的金刚石膜用 RM-1000 型(Raman, DXR, USA)激光拉曼光谱仪进行拉曼谱分析,用来分析样品成分.

表 1 金刚石膜形核及生长工艺参数  
Table 1 Nucleation and growth parameters of the diamond films

形核及生长	参 数					
	V(H <sub>2</sub> ): V(CH <sub>4</sub> )	微波功率/ W	工作气压/ kPa	基片温度/ ℃	沉积时间/ min	辅助气体流量/ (cm <sup>3</sup> /min)
形核	200:8	1 300	3.1	800	35	无
生长 I (#1—#5)	200:4	1 400	3.4	950	300	无
生长 II	200:4	1 400	3.4	940~960	180	O <sub>2</sub> :1.6
						CO <sub>2</sub> :1.6
						N <sub>2</sub> :1.6
						Ar:1.6

2 结果与分析

2.1 辅助气体对金刚石膜 SEM 形貌的影响

图 2 和图 3 是在引入不同辅助气体下金刚石膜 SEM 形貌图.可以明显看到,在未添加辅助气体时[图 2(#1)所示],沉积的金刚石膜颗粒尺寸几乎一致,平均尺寸大约为 0.5 μm,晶粒生长具有高度取向,且取向为(111)面,同时晶粒与晶粒之间有明显晶界存在,晶粒间的空隙较大,生长不够紧密.

图 3(#2)为引入 O<sub>2</sub> 时的 SEM 形貌图,图中晶体表面呈现柱状生长结构,显示出典型台阶状,其颗粒尺寸与没有引入辅助气体相比,尺寸出现大小不一,最大尺寸在 1.2 μm 左右,数量较少,还有大量尺寸在<0.5 μm 左右,生长取向不够明显,比较杂乱,但生长致密,膜面有明显的刻蚀痕迹,且晶界处刻蚀最为明显.表明引入 O<sub>2</sub> 后,对膜层有明显刻蚀作用,可以促使膜层更紧密,使晶粒尺寸变小,这与舒兴胜<sup>[3]</sup>等人研究的 O<sub>2</sub> 对 MPCVD 制备金刚石膜影响结果一致.

在 CO<sub>2</sub> 辅助气体下金刚石膜形貌图如图 3(#3)所示.与 O<sub>2</sub> 下金刚石膜形貌图相比,其生长结构基本一致,为典型台阶状,但可以明显看出,晶体刻蚀强度有所减弱,同时晶面开始变得不规则,晶界也变得模糊不清.对于分别引入 N<sub>2</sub> 和 Ar

时的形貌图如图 3(#4)和(#5)所示.在引入 N<sub>2</sub> 时,沉积的金刚石膜晶型完全发生改变,晶粒致密性有所降低,晶型呈现出“菜花状”结构,晶粒大小几乎一致,在 1 μm 左右,膜面还有比较明显的凹陷状,表明氮气也有刻蚀作用.而在引入 Ar 时,样品晶面变得不干净,而且晶粒形状如同米粒状,晶粒尺寸与前 4 个样品相比较,变得更加细小,大约在几百纳米,说明氩气对晶粒生长具有抑制作用.

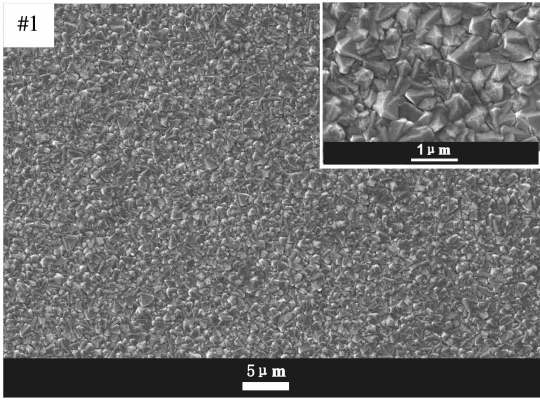


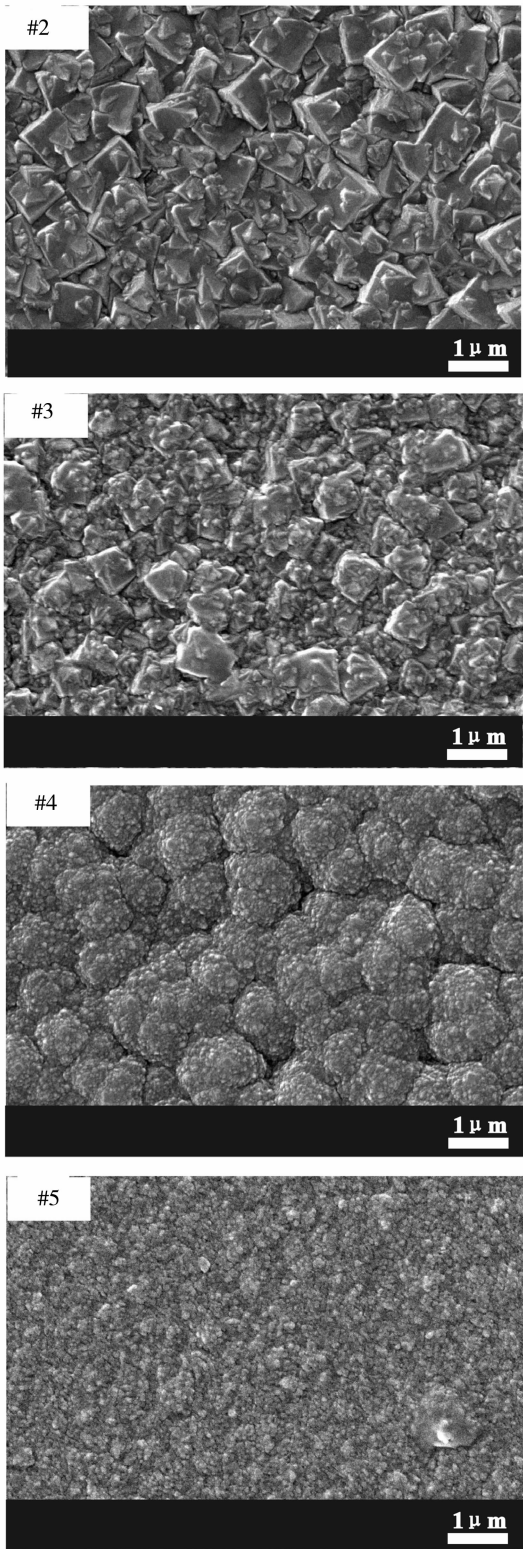
图 2 未添加辅助气体时样品 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM images of the sample deposited at no auxiliary gas

2.2 辅助气体对金刚石膜品质的影响

图 4 为 5 个样品 Raman 光谱图.金刚石特征峰位于 1 332 cm<sup>-1</sup>,称为 D 峰(diamond peak),石墨特征峰位于 1 560 cm<sup>-1</sup>附近,称为 G 峰(graph-

ite peak). 根据 D 峰和 G 峰位置及相对强度,可以从它们的变化判断出金刚石膜的组成和质量优劣,通过图 4 中谱线比较,可以发现,随着引入不同的辅助气体时,D 峰和 G 峰都在各自范围内变化.



(#2)O<sub>2</sub> ; (#3)CO<sub>2</sub> ; (#4)N<sub>2</sub> ; (#5)Ar

图 3 金刚石膜的 SEM 形貌图

Fig. 3 SEM images of the diamond films

图 4(#1)样品为未添加辅助气体时 Raman 光谱图,图中可以看到较尖锐的 D 峰,同时在 G 峰附近出现了一个比较大的波包,表明样品中具有金刚石成分,同时存在非金刚石碳相等杂质. 相比较图 4(#2)样品,D 峰变得更加尖锐,而位于 G 峰附近的波包却消失,表明 O<sub>2</sub> 的引入可以大大提高金刚石膜的纯度,这主要是由于 O 基团对非金刚石相刻蚀作用<sup>[9]</sup>. 而对于引入 CO<sub>2</sub> 辅助气体 Raman 光谱图而言,图中 D 峰变得更高,表明在引入 CO<sub>2</sub> 时,不仅可以保证金刚石膜品质,而且可以提高生长率,其生长率与特征峰强度有关,当特征峰越强,则说明沉积的物质越多,表明在相同时间内,生长率更快<sup>[10]</sup>. 图 4(#4)为氮气辅助气体下沉积的金刚石膜 Raman 光谱图,与前 3 个样品相比,图中在 1 140 cm<sup>-1</sup>附近出现波包,表明膜中存在纳米金刚石生长前驱体(反式聚乙炔相)<sup>[11]</sup>,而且 D 峰有所弱化,G 峰却变得比较尖锐,说明膜品质下降. 当引入氩气时,此现象变得更加明显,1 140 cm<sup>-1</sup>处的波包变得更加明显,说明膜中有大量纳米金刚石相存在,而 D 峰强度很弱,G 峰变得更强,说明引入 Ar 有利于细化颗粒,但会促进非金刚石碳相增加,使膜质量劣化.

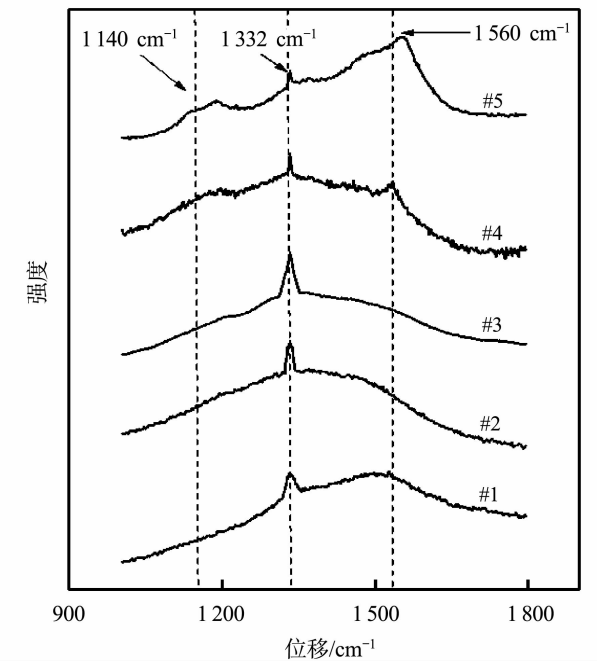


图 4 金刚石膜的 Raman 光谱图

Fig. 4 Raman spectra of diamond films

表 2 为测得样品拉曼峰值经高斯拟合得到的,可以看出,除 N<sub>2</sub>、Ar 辅助气体外,O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 辅助气体 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值比没有引入辅助气体时要高,表明添加 O<sub>2</sub> 或 CO<sub>2</sub> 时可以提高金刚石膜的品质,添加 N<sub>2</sub> 或 Ar 时会使金刚石品质劣化,这与样品拉

曼光谱图结果相一致.

表 2 样品的拉曼峰值					
Table 2 Raman peak of the samples					
样品	峰极值/cm <sup>-1</sup>		峰强度/cm <sup>-1</sup>		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	金刚石峰	石墨峰	金刚石峰(I <sub>D</sub> )	石墨峰(I <sub>G</sub> )	
#1	1 331.9	1 579.9	9 031	13 537	0.67
#2	1 332.5	1 580.3	48 879	24 714	1.98
#3	1 333.2	1 580.6	177 982	100 279	1.77
#4	1 332.7	1 580.1	7 651	13 191	0.58
#5	1 331.8	1 580.5	33 880	78 791	0.43

2.3 辅助气体对金刚石膜生长率的影响

图 5 展示了未添加辅助气体和添加辅助气体时金刚石膜生长率情况,其生长率是根据样品 SEM 断面图得到.从图中可以看出,在没有引入辅助气体时,生长率比较低,在 1.8 μm/h 左右,而分别引入 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 时,生长率几乎成直线上升,特别是在 CO<sub>2</sub> 时,其生长率是传统生长率的 3 倍,这与冉均国<sup>[5]</sup>等人以引入 CO<sub>2</sub> 提高金刚石膜沉积速率的结论一致.由于在 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 等离子体中,会激发产生原子氢和 CH<sub>3</sub> 基团等前驱体<sup>[12]</sup>,其中当

大量的原子氢扩散到基片表面并与之碰撞时,会引起基片表面发生脱氢现象,从而在表面形成悬挂键,当这些悬挂键与 CH<sub>3</sub> 基团结合后就完成了金刚石生长<sup>[3]</sup>.而 O<sub>2</sub> 的引入,可以同时生成原子 O 和 OH 自由基,一方面促进 CH<sub>3</sub> 基团浓度增加,另一方面 OH 会进一步引起基片表面脱氢,所以使得生长率得到提高<sup>[13]</sup>.而引入 CO<sub>2</sub> 时,等离子体中会出现原子 C、原子 H 和 OH 自由基,特别是原子 C 的存在,可以使沉积速率大大提高<sup>[14]</sup>.当分别引入氮气和氩气时,图 5( # 4) 和( # 5)对应的金刚石膜生长率并未提高,并且有下降趋势.这可能是在 N<sub>2</sub> 或 Ar 引入下,即使能离解出更多的 CH<sub>3</sub> 基团,但是原子氢浓度被稀释,从而使表面悬挂键减少,导致生长率减小,另一方面,N<sub>2</sub> 或 Ar 还会对金刚石膜有刻蚀作用,所以会进一步抑制其生长率<sup>[11]</sup>.

另外,图 5( I )和( II )分别为添加 N<sub>2</sub> 和 Ar 下金刚石膜断面图,可以看到,样品在第一沉积阶段为微米,且为典型的柱状生长结构.到第二阶段时,金刚石膜生长由微米过渡到纳米,表明在引入 N<sub>2</sub> 或 Ar 辅助气体后,膜层以纳米尺寸生长,这与图 4 中拉曼光谱图结果相一致.

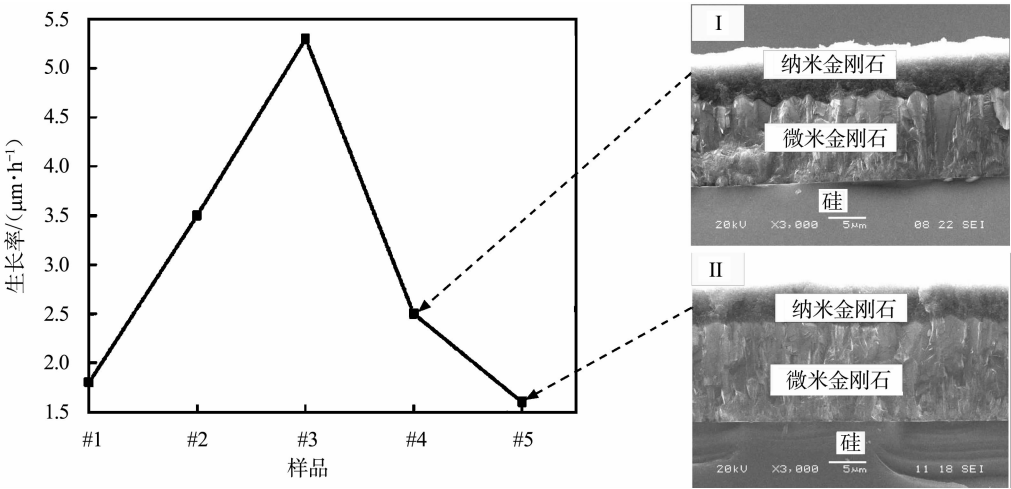


图 5 不同辅助气体下金刚石膜生长率以及分别引入 N<sub>2</sub> 和 Ar 时金刚石膜 SEM 断面图  
Fig. 5 Growth rate of diamond films at different auxiliary gas:( # 1)no auxiliary gas ( # 2)O<sub>2</sub>;( # 3)CO<sub>2</sub> ; ( # 4)N<sub>2</sub>;( # 5)Ar. Two cross section SEM images of the diamond deposited at N<sub>2</sub> and Ar, respectively.

3 结 语

采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术,通过新工艺,分别引入 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 Ar 这 4 种辅助气体,并与传统工艺进行对比,分析了不同辅助气体对生长金刚石膜的影响,得出如下结论:

a. 无辅助气体引入时,金刚石膜显露面以

(111)面为主,晶粒尺寸均匀;当引入 O<sub>2</sub> 时,金刚石膜呈现出典型二维台阶状,膜层致密;引入 CO<sub>2</sub> 时,金刚石膜面与 O<sub>2</sub> 时的较为相似,只是晶界变得模糊;在 N<sub>2</sub> 下金刚石膜呈现出菜花状,膜面有较大凹坑;而掺 Ar 时金刚石膜显现出米粒状,晶粒尺寸减小到纳米尺寸.

b. 当无任何辅助气体引入时,有较多的非金刚石相等杂质存在,而分别在引入 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 时,

非金刚石碳相大大减少,金刚石膜品质较好;当掺入  $N_2$  或 Ar 辅助气体时,金刚石膜品质反而有所下降,且 Raman 光谱图出现  $1\,140\text{ cm}^{-1}$  特征峰,表明膜中存在纳米金刚石生长前驱体(反式聚乙炔)。

c. 单纯以  $CH_4/H_2$  为气源时,其生长率一般为  $1.8\text{ }\mu\text{m/h}$ ,当分别引入  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$  时,其生长率都有所提高,特别是当引入  $CO_2$  时,其生长率是  $CH_4/H_2$  为气源的 3 倍多,但是在引入 Ar 时,其生长率反而下降。

d. 通过新工艺,在分别引入氮辅助气体和氩辅助气体后,从微米金刚石晶型生长过渡到纳米尺寸生长。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅、武汉工程大学对本研究的支持和资助,同时也对武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室在科研方面提供良好的平台表示感谢。

## 参考文献:

- [1] BENEDIC F, BELMAHI M, ELMAZRIA O, et al. Investigations on nitrogen addition in the  $CH_4-H_2$  gas mixture used for diamond deposition for a better understanding and the optimisation of the synthesis process[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 176: 37-49.
- [2] TANG C J, FERNANDES A J, JIANG X F, et al. Simultaneous formation of nanocrystalline and  $\langle 100 \rangle$  textured and  $\{111\}$  facet dominated microcrystalline diamond films using  $CH_4/H_2/O_2$  plasma[J]. Diamond and Related Materials, 2012, 24: 93-98.
- [3] ZHENG Q K, WANG L J, SHI LY, et al. Optimizing hydrogen plasma etching process of preferred (110)-textured diamond film[J]. Surface and Coatings Technology, 2013(228): S379-S381.
- [4] 吴春雷, 郑友进, 朱瑞华, 等. 氩气浓度对氮掺杂金刚石膜的影响[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(6): 1624-1628.  
WU C L, ZHENG Y J, ZHU R H, et al. Influence of Ar concentration on nitrogen-doped diamond film[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(6): 1624-1628. (in Chinese).
- [5] 冉均国, 王灿丽, 苟立, 等. 引入  $CO_2$  提高金刚石薄膜的沉积速率[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 896-899.
- [6] RAN J G, WANG C L, GOU L, et al. Improving growth rate of diamond film by the addition of  $CO_2$  [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(1): 896-899. (in Chinese).
- [7] 赵景辉, 王六定, 沈中元, 等. 辅助气体对 RF-PECVD 制备碳纳米管薄膜形貌的影响[J]. 材料开发与应用, 2012, 42(5): 42-45.  
ZHAO J H, WANG L D, SHENG Z Y, et al. Effect of auxiliary gases on morphology of carbon nanotubes film synthesized by RF-PECVD[J]. Development and Application of Materials, 2012, 42(5): 42-45. (in Chinese)
- [8] YIMING Z, LARSSON F, LARSSON K, et al. Effect of CVD diamond growth by doping with nitrogen[J]. Theor Chem Acc, 2014, 133: 1432-1-1432-12.
- [9] ACHARD J, SILVA F, TALLAIRE A, et al. High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime[J]. J Phys D: Appl Phys, 2007(40): 6175-6188.
- [10] LEECH P W, REEVES G K. Reactive ion etching of diamond in  $CF_4$ ,  $O_2$  and Ar-based mixtures[J]. Journal of Materials Science, 2008, 36(5): 3453-3459.
- [11] 汪建华, 刘鹏飞, 熊礼威, 等. 大面积金刚石膜生长过程中的缺陷和内应力[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(6): 38-41.  
WANG Jian-hua, LIU Peng-fei, XIONG Li-wei, et al. Defect and internal stress of the growth of large area diamond films[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34(6): 38-41. (in Chinese)
- [12] 王明磊, 薛长山, 姜宏伟, 等. 氩气、氮气对纳米金刚石膜形貌及结构的影响研究[J]. 黑龙江科技信息, 2010(28): 39.  
WANG M L, XIE C S, JIANG H W, et al. Effect of argon gas, nitrogen gas on the morphology and structure of nano-diamond film[J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2010(28): 39. (in Chinese).
- [13] 张湘辉, 汪灵, 龙剑平, 等. 氩气对直流弧光放电 PCVD 金刚石薄膜晶体特征的影响[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(1): 130-134.  
ZHANG X H, WANG L, LONG J P, et al. Effect of argon gas on the crystal feature of diamond films deposited by direct current arc discharge PCVD method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2010, 39(1): 130-134. (in Chinese)
- [14] LIU S, LIU J L, LI C M, et al. The mechanical enhancement of chemical vapor deposited diamond film by plasma low-pressure/high-temperature treat-

ment[J]. Carbon,2013,65:365-370.

[14] VARGA M, REMES Z, BABCHENKO O. et al. Optical study of defects in nanodiamond films grown in linear antenna microwave plasma CVD from H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> gas mixture[J]. Phys Status Solidi,2012,249(12):2635-2639.

Influence of auxiliary gas on stage growth of diamond films

WANG Jian-hua ,LIU Cong ,XIONG Li-wei

Hubei Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology) ,Wuhan 430074,China

**Abstract:**Diamond films were deposited on the mirror-polished monocrystalline silicon substrate using a new deposition process of nucleation-methane/hydrogen growth-auxiliary gas/methane/hydrogen growth. The effects of different auxiliary gases on the stage growth of the diamond films were investigated. Scanning electron microscope and Raman spectroscopy were used to detect the surface morphology and the quality of diamond films. The results show that the growth rate of diamond film is 1.8 μm/h using methane/hydrogen mixture; the growth rate of diamond film increases when oxygen,carbon dioxide and nitrogen are added into the methane/hydrogen mixture,respectively,in which the growth rate of diamond film after adding carbon dioxide is over 3 times than that of using methane/hydrogen mixture; but the growth rate of diamond film decreases after adding the argon. Micro-diamond is formed in the first stage of diamond film growth,while the nano-diamond is formed in the second stage of diamond film growth. Finally,a micro-nanocrystalline dual layer diamond film is obtained by using the new process.

**Key words:**chemical vapor deposition;diamond film;microwave plasma

本文编辑:龚晓宁



(上接第 23 页)

Influence of calcinations on performance of silica fume

MAO Jing<sup>1</sup> ,XIANG Hou-kui<sup>2</sup> ,CHEN Wei-ya<sup>1</sup>

1. School of Chemistry and Environmental Engineering,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China;

2. School of Materials Science and Engineering,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China

**Abstract:**The uncalcined and calcined samples were researched by simultaneous thermal analysis,X-ray diffraction,scanning electron microscope,Brunner-Emmet-Teller measurements,whiteness and other tests. As a result,the optimal calcination process is 600 ℃,4 h. The content of free carbon in silica fume drops from 1.96% to 0.65%,and the crystal structure of the main composition-silicon dioxide still is amorphous. The characteristic peak of silicon carbide appears both in uncalcined and calcined ,which shows that the calcination method is just used to remove the free carbon. Microstructure analysis shows that the size of micro particles of the calcined samples grows up and the content of the flake material decreases significantly,but the primary grains do not get bigger. Area results show that the surface area of the samples is not changed. However,the whiteness increases from 31.04 to 70.14.

**Key words:**calcination;silicon fume;free carbon;whiteness

本文编辑:龚晓宁