

文章编号: 1672-8785(2010)11-0011-04

MPCVD 金刚石薄膜的红外椭圆偏光学性能研究

苏青峰^{1,2} 李东敏³ 史伟民¹ 王林军¹ 夏义本¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系, 上海 200072;

2. 上海联孚新能源科技有限公司, 上海 201201;

3. 上海西域机电系统有限公司, 上海 200137)

摘 要: 椭圆偏振光谱法是一种非破坏性光谱技术。为了获得微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 金刚石薄膜的最佳沉积条件, 用红外椭圆偏振光谱仪对 MPCVD 金刚石薄膜的红外光学性能进行了表征测量, 并分析了衬底温度和反应室的压强对金刚石薄膜的红外光学性质的影响。当甲烷浓度不变, 衬底温度为 750 ℃, 反应室的压强为 4.0kPa 时, 金刚石膜的红外椭圆偏光学性质达到最佳, 其折射率的平均值为 2.393。研究结果表明, 金刚石薄膜的光学性能与薄膜质量密切相关, 同时也获得了最佳的金刚石薄膜工艺条件。

关键词: 红外椭圆偏; 光学性能; 折射率; 金刚石薄膜

中图分类号: O484.4+1; TN213 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2010.11.003

Infrared Spectrometric Ellipsometric Properties of MPCVD Diamond Thin Films

SU Qing-feng^{1,2}, LI Dong-min³, SHI Wei-min¹, WANG Lin-jun¹, XIA Yi-ben¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Shanghai Lianfu New Energy S & T Co. Ltd., Shanghai 201201, China;

3. Shanghai Westingarea M & E System Co. Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: Spectroscopic ellipsometry is a non-destructive spectroscopic technique. To find the optimal Microwave Plasma Chemical Vapour Phase Deposition (MPCVD) condition of diamond thin films, the infrared optical properties of diamond thin films are characterized by using an infrared spectroscopic ellipsometric spectrometer. The influence of substrate temperature and chamber pressure on the infrared optical properties of diamond thin films is analyzed. It is found that the optimal infrared spectroscopic ellipsometric properties and an average refractive index of 2.393 can be obtained for the diamond thin films with a constant methane concentration, a substrate temperature of 750 ℃ and the chamber pressure of 4.0kPa. The result shows that the optical properties of diamond thin films are closely related to their quality.

Key words: infrared spectroscopic ellipsometry; optical properties; refractive index; diamond thin films

收稿日期: 2010-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(批准号 60877017); 教育部长江学者与创新团队发展计划 (IRT0739); 上海市教委创新科研项目 (08YZ04); 上海市重点学科 (S30107)

作者简介: 苏青峰 (1978-), 男, 山东乐陵人, 博士, 高级工程师, 博士后, 主要从事光电子材料与器件及其性能的研究。E-mail: qfsu@mail.shu.edu.cn

1 引言

CVD 金刚石膜是近年来迅速发展的新型功能材料,它具有优越的机械强度和良好的光学特性,在从远红外区到深紫外区中具有非常高的透过性。这些特性使金刚石薄膜成了最理想的光学窗口材料、掩模材料和光学部件涂层材料^[1-3]。虽然传统的红外窗口材料在 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 波长范围内(例如 ZnS, ZnSe 和 Ge 等)具有优异的红外透过性,但是由于脆而易损坏的缺点,其使用寿命受到一定的限制。若在其表面沉积一层金刚石薄膜保护层就可弥补这一不足,它既能起保护膜的作用,同时又能起增透膜的作用^[4]。MPCVD 金刚石薄膜技术的成功开发,使金刚石薄膜的质量得到大幅度提高,其应用范围也得以拓宽。对于光学应用来说,金刚石的复折射系数($n-ik$, 其中 n 是折射率, k 是消光系数)是一个重要的光学参量,它与薄膜微结构密切相关^[5]。同时,由于金刚石薄膜是多晶膜,它所包含的共沉积的氢和非金刚石相对其光学性质有一定的影响。另外,金刚石薄膜的光学参量非常依赖于制备方法和工艺条件,因此研究工艺条件对 MPCVD 金刚石薄膜光学特性的影响相当有必要。

椭圆偏振光谱法是一种测定光与样品相互作用后的偏振状态变化的非破坏性光谱技术。通过将其测得的椭圆偏参量与光学常数等联系起来,人们便可以对多种固体材料的光学性质进行研究和分析。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,它在光学薄膜研究中受到了极大的关注^[6,7]。本文用红外椭圆偏振光谱仪对 MPCVD 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。

2 实验与方法

用 MPCVD 方法制备了金刚石薄膜。其中,微波功率为 3kW,衬底材料为 n 型(100)单晶硅片,反应混合气体为高纯氢气(99.9999%)和高纯甲烷(99.995%),甲烷的体积比为 1%,反应室的压强为 3.0kPa $\sim$ 4.5kPa,衬底温度维持在 650 $^{\circ}\text{C}$

$\sim 800^{\circ}\text{C}$,成核阶段的偏压为 -50V。为了改善薄膜质量,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 氮气保护气氛中退火 45min。

我们利用 NS-IRSE-1 型红外椭圆偏振光谱仪对 MPCVD 金刚石薄膜样品进行了测试。仪器的工作波长为 2500nm $\sim$ 12500nm,分辨率为 4cm^{-1} ,入射角为 68° ,入射角的控制精度优于每脉冲 0.001 $^{\circ}$,样品的准直度优于 0.01 $^{\circ}$ 。

MPCVD 金刚石薄膜的表面形貌使用日本日立公司 S-4200 型扫描电子显微镜进行测试;金刚石薄膜的质量使用法国 Jobin-Yvon 公司 HORIBA HR800 UV 型共焦显微拉曼光谱仪来表征。我们在室温下使用 514nm Ar 离子激光器测量了 $1000\text{cm}^{-1} \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 的 Raman 光谱,光斑直径为 $2\mu\text{m}$,可见全谱段的光谱分辨率小于 0.63cm^{-1} ,紫外(325nm)全谱段的光谱分辨率小于 1.5cm^{-1} ,激光器的功率为 20mW,频率为 5kHz,探测器为 CCD,积分时间为 10s,次数为 50 次。

3 结果与讨论

图 1 给出了 MPCVD 金刚石薄膜的表面形貌。可以看出,晶粒非常清晰,均呈规则的正方形,表明金刚石薄膜是沿(001)面生长的。经原子力显微镜测试,薄膜的表面粗糙度为 67nm,相对比较平整。图 2 给出了 MPCVD 金刚石薄膜的喇曼光谱。喇曼光谱测试表明,样品在 1332cm^{-1} 附近出现了明显的金刚石特征峰,并且其半高宽(FWHM)为 7.8cm^{-1} ,这表明金刚石薄膜具有较高的质量。

通过红外椭圆偏振光谱测量,我们可直接测出材料在红外波段的各项光学常数,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^[6,7]

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (1)$$

式中, R_p 和 R_s 分别为偏振光在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,可以确定椭圆参数 Ψ 和 Δ 。根据材料的性质并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,不能直接利用文献中的数值作为初始参数。因此,为了确定与

体材料有较大差异的特殊层的光学参数, 我们采用 Braggeman 等效介质近似方法 (EMA) 来拟合薄膜的表层情况 [8]。即

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

式中, ε_j 和 f_j 分别表示材料中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。

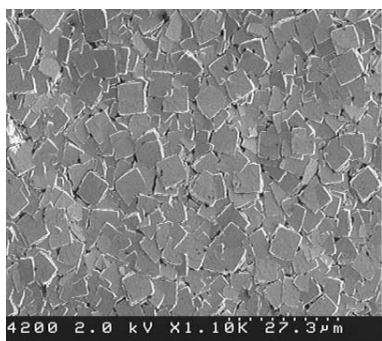


图 1 MPCVD 金刚石薄膜的表面形貌

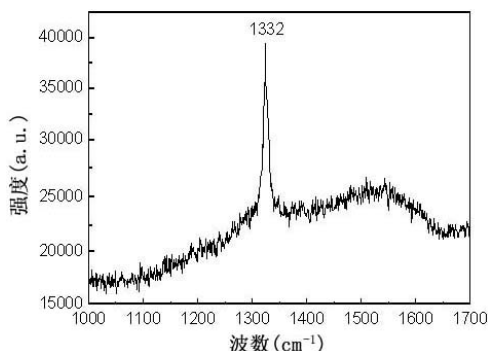


图 2 MPCVD 金刚石薄膜的喇曼光谱

我们采用三层结构模型 [硅 | 金刚石 | (金刚石 + 空位)] [7] 对 MPCVD 金刚石薄膜的椭圆参量进行了拟合计算, 其结果如图 3 所示。从图中可以看出, 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得非常好。对于其它样品的测量结果, 该模型拟合计算的椭圆参量与实验测量值也十分吻合。

3.1 温度的影响

图 4 是不同温度下 (分别为 650 °C、700 °C、750 °C 和 800 °C) 样品的折射率随波长的变化曲线。从图中可以看出, CVD 金刚石薄膜样品的折射率均低于天然金刚石的数值 (2.417)。其中, 在 750 °C 下, 样品的折射率最佳, 平均值为 2.393, 较

接近天然金刚石的数值。Collins 等人的研究表明, 金刚石膜的折射率与 sp^3 键的含量密切相关 [9], sp^3 键的含量代表了金刚石薄膜的质量。由于多晶金刚石薄膜中存在大量晶界和缺陷, 而晶界通常又是非金刚石相和杂质原子 (H,O) 聚集的地方 [10], 这就会严重影响薄膜的光学性质, 从而使多晶金刚石的折射率值发生一定的变化。

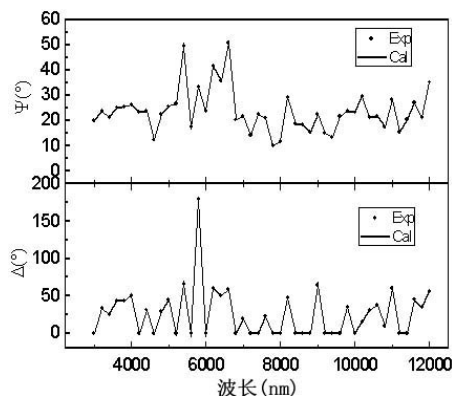


图 3 金刚石薄膜椭圆参数 Ψ 和 Δ 的计算值与测量值的比较

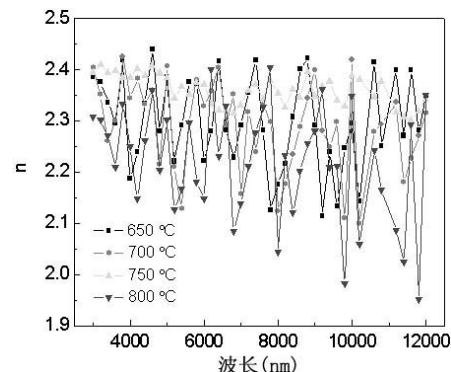


图 4 不同温度下金刚石薄膜的折射率随波长的变化曲线

在 CVD 金刚石薄膜的生长过程中, 活性原子氢的主要作用是钝化金刚石薄膜表面的悬挂键和稳定薄膜表面和刻蚀非金刚石相 [11]。Angus 等人证实原子氢对石墨的刻蚀速率比对金刚石大 500 倍 [12]。金刚石薄膜的生长过程是各类活化自由基在衬底表面发生一系列运动的过程。当温度较低时, 活性原子氢的作用并不明显, 这会使薄膜中含有较多的石墨相和无定形碳相, 导致金刚石膜的品质较差 [13]。随着衬底温度的适当升高 (750 °C 左右时), 各种自由基的扩散、

徙动和迁移加剧, 活性氢原子的运动速率增加, 对非金刚石相的刻蚀作用也显著增强^[14], 使得薄膜金刚石的生长速率增大, CVD 金刚石薄膜中非金刚石碳等杂质的浓度降低, 因此薄膜结构的完整性及品质就得到了提高^[15]。但是如果衬底温度过高, 扩散、徙动和迁移的进一步加剧反而不利于自由基的聚集和聚集体的稳定。此时, 薄膜结构的完整性会变差, 石墨相及无定形碳相的含量会增加, 导致薄膜的质量降低, 从而严重影响薄膜的光学性质。

3.2 压强的影响

图 5 是不同压强 (分别为 3.0kPa、3.5kPa、4.0kPa 和 4.5kPa) 下样品的折射率随波长的变化曲线。从图中可以看出, 在不同压强下制备的薄膜样品的折射率同样低于天然金刚石的数值。当压强为 4.0kPa 时, 样品的折射率最佳。

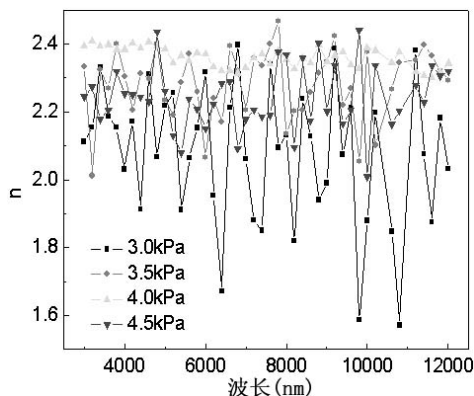


图 5 不同压强下金刚石膜的折射率随波长的变化曲线

在甲烷-氢气沉积系统中, 活性原子氢的浓度会随着系统压强的增大而明显增加。活性原子氢浓度的提高使刻蚀作用得以加强, 进一步抑制了石墨相及非晶态碳的形成, 从而促进以 sp^3 键结合的金金刚石晶粒沉积下来。当系统压强较低 (小于 3.5kPa) 时, 原子氢的浓度会下降, 运动速率会变小, 使得其对石墨和无定形碳的刻蚀效率大大降低, 导致薄膜中石墨及非晶态碳的含量增加。适当地增加系统压强 (4.0kPa 左右) 后, 活性原子的动能会增加, 金刚石薄膜的沉积速率会增加^[14], 基片表面对活性氢原子的吸附能力得到增强, 活性原子氢对石墨等非金

刚石相的刻蚀效率得到增加^[16], 从而可使金刚石薄膜的品质及结构完整性都得到提高。如果系统的压强过高, 反应室内的粒子密度就会变得很大, 这将会使得气体粒子不能充分解离, 使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^[10], 导致薄膜中含有大量的石墨或无定形碳, 从而严重影响薄膜的光学质量。

4 结论

用 MPCVD 方法在硅衬底上制备了高质量的金金刚石膜, 并对金刚石膜的红外光学参量进行了测试表征。通过对 MPCVD 薄膜的折射率和消光系数进行测试分析, 制备出了具有最佳红外椭圆偏光学性质的金刚石膜。该薄膜的折射率平均值为 2.385, 消光系数在 10^{-4} 范围内, 它在红外波段具有良好的透过性。此外发现金刚石薄膜的折射率和消光系数与薄膜质量密切相关。若要获得高质量的光学薄膜, 还必须优化 CVD 金刚石膜的制备工艺条件。

参考文献

- [1] Su Q F, Liu J M, Wang L J, et al. Efficient CVD diamond film/alumina composite substrate for high density electronic packaging application [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2006, **15**(10): 1550-1554.
- [2] Anjum Q, Weng P K, Jimmy L D, et al. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications [J]. *Diamond Relat. Mater.*, 2009, **18**(12): 1401-1420.
- [3] K Tang, L J Wang, J Huang, et al. Diamond film ultraviolet detectors with different diamond grain size [J]. *J. Phys.: Conf. Seri.*, 2009, **152**(1): 012015.
- [4] Su Q F, Liu J M, Wang L J, et al. Effects of activated hydrogen etching on surface roughness and optical properties of diamond films [J]. *Scripta Materialia*, 2006, **54**(11): 1871-1874.
- [5] Gupta S, Weiner B R, Morell G. Ex situ spectroscopic ellipsometry investigation of the layered structure of polycrystalline diamond thin films grown by electron cyclotron resonance-assisted chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(3): 1280-1285.

(下转第 24 页)