

RF-HFCVD 生长高质量纳米金刚石薄膜*

邱东江¹⁾ 吴惠桢¹⁾ 陈奶波¹⁾ 石成儒²⁾

¹⁾浙江大学物理系, 浙江, 杭州, 310028;

²⁾浙江大学中心实验室, 浙江, 杭州, 310028)

摘要 采用射频等离子体增强的热丝化学气相沉积(RF-HFCVD)技术在石英玻璃衬底上制备了高质量的纳米金刚石薄膜. 研究了衬底温度、反应气压及射频功率对金刚石膜的结晶习性和光学性质的影响, 其最佳值分别为 700℃、 $2 \times 133\text{Pa}$ 和 200W. 在该条件下金刚石成核密度达 10^{11}cm^{-2} , 经 1h 生长即获得连续薄膜, 其平均晶粒尺寸为 25nm, 表面粗糙度仅为 55Å, 在近红外区域(800nm 处)的光透过率达 90%.

关键词 纳米金刚石薄膜, 射频等离子体增强热丝化学气相沉积, 光透过率.

HIGH QUALITY NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS GROWN BY RF-HFCVD*

QIU Dong-Jiang¹⁾ WU Hui-Zhen¹⁾ CHEN Nai-Bo¹⁾ SHI Cheng-Ru²⁾

¹⁾Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310028, China;

²⁾Central Laboratory of Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310028, China)

Abstract High quality diamond films were successfully prepared on quartz via the radio-frequency plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition(RF-HFCVD)process. The effects of substrate temperature, reaction gas pressure and RF power on the structural and optical properties of prepared films were studied. The results show that their optimal values are 700℃, $2 \times 133\text{Pa}$ and 200W, respectively. Under the optimal deposition parameters, the achieved diamond nucleation density can be as high as 10^{11}cm^{-2} , and after growth for 1 h, nanocrystalline diamond film can always be obtained with its grain size of about 25nm, its average surface roughness of about 55Å, and its optical transmission of 90% in the infrared region(800nm).

Key words nanocrystalline diamond film, RF-HFCVD, optical transmission.

引言

低压化学气相沉积(CVD)生长的金刚石膜具有宽带隙(~5.5eV)、高硬度、低磨擦系数、高热导率及低电导率等优异的物理特性,在光学、机械、电子等领域具有重要应用. 金刚石膜生长技术主要有微波等离子体 CVD(MWCVD)、电子回旋共振 CVD(ECR-CVD)、热丝 CVD(HFCVD)、激光诱导 CVD 等. 高质量的金刚石膜通常由偏压引入的 MWCVD 和 HFCVD 方法获得^[1~3]. 但是对薄膜的结构和形貌分析表明,由于成核率低以及薄膜通常呈多晶结构,当衬底表面生长成连续的金刚石膜时,晶粒尺寸往往已长大为微米量级,因而薄膜表面十分粗糙. 表

面粗糙的金刚石膜极大地限制了其作为光学窗口涂层和耐磨涂层的应用,因为高粗糙度将使薄膜表面的光散射率大幅提高从而使透过率严重下降,同时大的粗糙度将使薄膜表面的摩擦系数大幅增大. 另一方面,要减小薄膜表面的粗糙度,必需在生长初期有很高的金刚石成核密度,为此人们通常采取的办法是对衬底进行化学腐蚀和金刚砂超声预处理,同时增大沉积时的气压和碳源浓度^[4~6],但这会损伤衬底,引入大量缺陷,或者会在膜中引入大量非金刚石相成分,结果是降低了金刚石膜的结晶度,并导致薄膜的透光性和硬度都显著下降,从而无法在光学窗口和耐磨涂层方面应用. 为使金刚石膜能应用于上述两方面,所制备的薄膜必须表面光滑同时具有

* 浙江省自然科学基金(批准号 596030)资助项目
稿件收到日期 2001-10-26,修改稿收到日期 2002-02-22

* The project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China(No. 596030)
Received 2001-10-26, revised 2002-02-22

很高的晶体质量。

本文采用 RF-HFCVD 技术在石英衬底上成功制备了高质量的,非常适合用于光学窗口材料的纳米金刚石薄膜.表面形貌及光透性测量显示,经 1h 和 3h 生长的薄膜,其表面平均粗糙度分别仅为 55\AA 和 105\AA ,在 800nm 处的光透过率均高达 90%.

1 实验

实验在石英管 RF-HFCVD 系统中进行,即在石英管 HFCVD 系统中配上功率 $0\sim 400\text{W}$ 可调线圈耦合式射频等离子体源(27.12MHz).衬底为光学级抛光过的厚度为 1mm 的石英玻璃,衬底有单独加热装置,并用铂铑热电偶测量其温度.反应气体为 99.999% 的 CH_4 和 H_2 混合气,反应室本底真空度为 $6.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$.沉积时的气压 $0.5 \times 133 \sim 5 \times 133\text{Pa}$,射频功率 $100 \sim 300\text{W}$,衬底温度 $650 \sim 850^\circ\text{C}$,热丝温度 2200°C ,热丝与衬底间距 6mm , CH_4/H_2 为 1.5%.用 S-570 扫描电镜观察薄膜的表面形貌,用 Philips X'pert X 射线衍射仪和 Renishaw 2000 拉曼光谱仪分析膜层的晶体结构.薄膜的表面粗糙由 α -step 200 台阶仪测量,测量时设定扫描长度为 $400\mu\text{m}$.薄膜的光透过率用 U-3400 型紫外-可见-近红外光谱仪上测量.

2 结果和讨论

2.1 薄膜的表面形貌及粗糙度

SEM 观察表明,影响金刚石膜的表面形貌及粗糙度的关键参量是衬底温度、反应气压及射频功率.这些参数太大或太小都会影响到薄膜的纯度、结晶习性或晶面完整性,它们的最佳值分别为 700°C 、 $2 \times 133\text{Pa}$ 和 200W .

图 1(a) 为最佳参数下生长 1h 后的高分辨率 SEM 照片(对应于样品 A),可见经 1h 生长已形成连续薄膜,且表面平滑,晶粒均匀,粒径约 25nm .按图 1(a) 的 SEM 照片推算,其生长初期的晶核成核率在 $10^{11}/\text{cm}^2$ 以上.当参数保持不变,延长生长时间至 3h,我们发现在生长早期形成的晶核已长大成粒径约 150nm 的晶粒,同时在这些晶粒的间隙处又有大量新晶核形成,如图 1(b)(对应于样品 B)所示.可能正是由于在生长初期有高的成核率,并且在旧晶核长大的同时又有新的晶核不断形成(二次成核),因此晶粒长大的速度并不快,并且始终能保持膜面的平整性,如此高的初级成核率及大量的二次成核首先可归因于射频等离子体对反应气体的高离解作

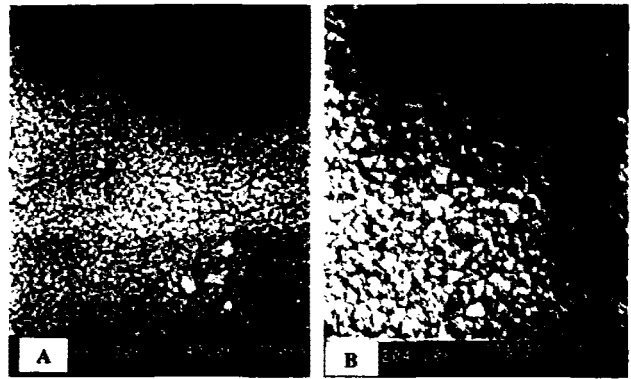


图 1 石英玻璃衬底上纳米金刚石薄膜的 SEM 形貌
(a) 样品 A, (b) 样品 B

Fig. 1 SEM micrograph of nanocrystalline diamond film on quartz
(a) sampl A, (b) sample B

用^[7,8],等离子体的引入使衬底附近的碳氢基、原子 H 和热电子的密度和能量远高于传统 HFCVD 过程所能产生的数量和能量.其次,如此高密度的成核还归因于所采用的低反应气压($2 \times 133\text{Pa}$)^[9,10],远低于传统 MWCVD 或 HFCVD 所采用的 10^3Pa 量级的气压.可见,如同等离子体的引入一样,采用这种低气压对于提高成核率,从而制备高纯度、高光学质量的金刚石膜同样是十分必要的,有利于增大等离子体中的碳氢基、原子 H 和热电子的平均自由程,使其能顺利到达衬底表面,完成成核使命.当然,降低气压在一定程度上会延缓薄膜生长速度.经 1h 和 3h 生长的薄膜厚度分别为 $0.43\mu\text{m}$ 和 $1.15\mu\text{m}$,可见生长速率要比通常的 MWCVD 或 HFCVD 的低.但与生长速度相比,高的晶体质量更为重要.从粗糙度测量来看,生长 1h 和 3h 后获得的薄膜粗糙度分别仅为 55\AA 和 105\AA (长膜前石英衬底的粗糙度为 15\AA).

2.2 纳米金刚石薄膜的拉曼散射及透光特性

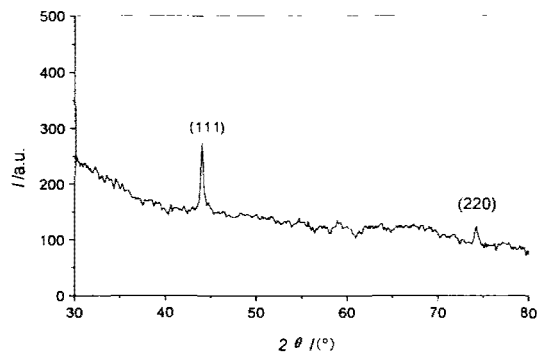


图 2 石英衬底上纳米金刚石膜(样品 A)的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of nanocrystalline diamond film(sample A)

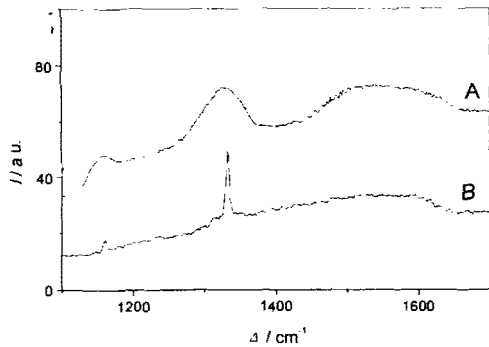


图 3 纳米金刚石膜的拉曼光谱 (生长时间:样品 A—1h,样品 B—3h)

Fig.3 Raman spectrum of nanocrystalline diamond (growth:A—1h,B—3h)

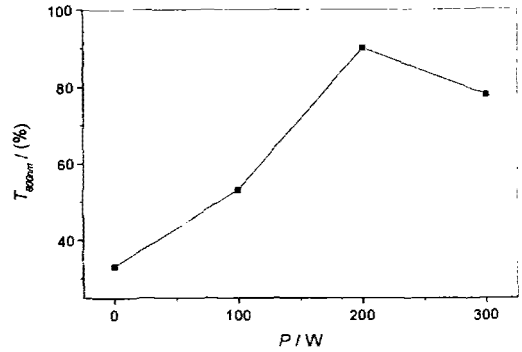


图 5 金刚石膜在 800nm 处的光透过率与射频功率 P 之间的关系(样品生长时间均为 1h)

Fig.5 Optical transmittance T_{800nm} at 800nm of diamond film as a function of power P (growth time:1h)

对样品 A 的 X 射线衍射测量表明, XRD 摇摆曲线上除了位于 43.9° 及 74.2° 处的金刚石(111)和(220)晶面衍射峰外, 无其他晶相如石墨的衍射峰存在, 说明其有很好的晶体质量, 如图 2 所示. 图 3(a) 和(b)是与图 1(a)和(b)相对应的样品 A 和 B 的拉曼光谱, 它们在 1332cm^{-1} 和 1160cm^{-1} 处都存在特征峰, 其中前者对应于金刚石 TO 声子模的散射, 后者则由纳米晶粒金刚石的散射导致^[11,12], 可见两种样品中均含有大量的纳米金刚石晶粒. 此外, 在 $1470\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 均发现有一弱强度的宽峰, 它是由类金刚石和类石墨相的非晶碳成分的散射所导致^[7]. 由于散射峰的强度跟材料的散射截面及吸收系数相关联, 在相同含量情况下, 非晶碳的散射截面和吸收系数要比金刚石相的大许多^[13], 加上这一宽峰的相对强度比金刚石峰弱许多, 因而这些非金刚石相的含量几乎可以忽略, 这也正是 XRD 未检测到非金刚石相成分的衍射峰的原因.

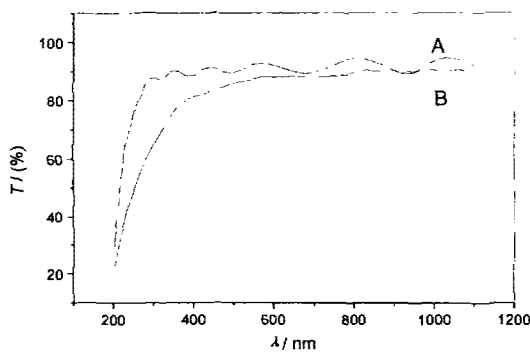


图 4 纳米金刚石膜的透射光谱 (生长时间:样品 A—1h,样品 B—3h)

Fig.4 Optical transmittance spectrum of nanocrystalline diamond film (growth time:A—1h,B—3h)

薄膜的光透过率是衡量其光学性能好坏的一个重要指标. 图 4 是样品 A 和 B 的透射光谱, 可见两种厚度的薄膜样品在波长 300nm 以上的整个波段都有高的透过率, 特别是在近红外区域的透过率要比低波长区的透过率更高, 例如在 $\lambda \geq 800\text{nm}$ 处, 样品 A 和 B 的透过率均达到 90%. 这种高透过率反映了金刚石膜的高纯度和低的杂质及缺陷密度, 用它作红外光学器件的窗口材料将是非常理想的. 在 300nm 以下波段, 样品的透过率下降较快, 这与石英衬底的吸收有关. 另一方面, 由于生长过程中的射频功率因素也影响到膜层内的缺陷密度及金刚石晶面的完整性, 因而它也对薄膜的透光性能产生显著影响.

图 5 给出薄膜在 800nm 波长处的光透过率与射频功率之间的关系, 薄膜生长时间均为 1h. 可见射频功率太大或太小都会导致薄膜光透过率的明显下降, 最佳射频功率约为 200W. 在此功率下, 结合其它的优化参数, 薄膜的光透过率高达 90%.

3 结论

采用 RF-HFCVD 技术在石英衬底上制备了表面平滑、光透过率高的纳米金刚石薄膜. 合适的衬底温度、反应气压及射频功率对获得高质量纳米金刚石膜具有关键作用, 其最佳值分别为 700°C 、 $2 \times 133\text{Pa}$ 和 200W. 在此条件下金刚石的初级成核率高达 10^{11}cm^{-2} , 并且在生长过程中具有高的二次成核率, 因而薄膜的晶粒致密, 缺陷密度低. 分别经 1h 和 3h 生长的 2 种不同厚度的金刚石膜, 其平均粗糙度分别仅为 55\AA 和 105\AA , 在近红外区域的光透过率均高达 90%. 这种高光学质量的金刚石膜是一种理想的红外窗口材料.

REFERENCES

- [1] Kim Yoon-Kee, Han Young-Soo, Lee Jai-Young. The effects of a negative bias on the nucleation of oriented diamond on Si. *Diamond and Related Materials*, 1998, **7**:96
- [2] Lorenz Hans Peter, Schilling Wolfgang. Influence of process parameters on the size of the bias-nucleated area for diamond with plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 1997, **6**:6
- [3] Polo M C, Wang W L, Sanchez G, *et al.* Nucleation and initial growth of bias-assisted HFCVD diamond on boron nitride films. *Diamond and Related Materials*, 1997, **6**:597
- [4] Yang W S, Jung Ho Je. Effects of secondary pretreatments of substrate on the nucleation of diamond film. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**:1787
- [5] Park B S, Baik Y J. Nucleation enhancement behavior of diamond on Si substrate according to surface treatment materials. *Diamond and Related Materials*, 1997, **6**:1716
- [6] Avigal Y, Hoffman A. A new method for nucleation enhancement of diamond. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8**:127
- [7] Pai M P, Musale D V, Kshirsagar S T, *et al.* Effect of coupling of radio-frequency plasma on the growth of diamond films in a hot filament reactor. *Thin Solid Films*, 1998, **322**:167
- [8] QIU Dong-Jing, GU Zhi-Qi, WU Hui-Zhen. Nucleation and growth of oriented diamond films on nickel substrates. *Vacuum Science and Technology* (邱东江, 顾智企, 吴惠桢. 镍衬底上定向金刚石膜的成核与生长. *真空科学与技术*), 2000, **20**(5):340
- [9] Lin Z D, Chen Y, Chen Q J. Very low pressure nucleation of diamond on mirror-smooth silicon in hot filament chemical vapor deposition system. *Chin. Phys. Lett.*, 1996, **13**(10):753
- [10] QIU Dong-Jiang, WU Hui-Zhen, SHI Cheng-Ru, *et al.* Mechanism of diamond nucleation enhancement by filament carbonization in HFCVD process. *Functional Material* (邱东江, 吴惠桢, 石成儒, 等. 热丝碳化促进 CVD 金刚石成核增强的物理机制. *功能材料*), 2002, **33**(1):46
- [11] Zhang Y F, Zhang F, Gao Q J, *et al.* Synthesis of nanocrystalline diamond film in hot filament chemical vapor deposition by adding Ar. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, **18**(2):286
- [12] Marcus B, Fayette L, Mermoux M, *et al.* Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering. *J. APPL. Phys.*, 1994, **76**(6):3463
- [13] Shroder R E, Nemanich R J, Glass J T. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy. *Phys. Rev.*, B, 1990, **41**(6):3738