

放电电流对热阴极等离子体化学气相沉积金刚石膜影响

白亦真^{*1,2}, 金曾孙³, 吕宪义³, 韩雪梅³

(1. 大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024;

3. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 吉林 长春 130023)

摘要:建立了快速沉积高品质金刚石膜的热阴极辉光放电等离子体化学气相沉积新方法. 相对于常规冷阴极辉光放电而言,热阴极辉光放电是一种新型放电形式,具有许多新的特性,其中重要一点是具有较高的放电电流(6.0 ~ 10.0 A). 较高的放电电流既是热阴极辉光放电本身的突出特点,同时对于化学气相沉积金刚石膜工艺也产生重要影响. 实验研究了放电电流于金刚石膜沉积速率、表面形貌和热导率的影响,发现由于放电电流影响辉光放电的等离子体区和阳极区,进而对金刚石膜的沉积速率和品质有很大影响. 特别是通过放电电流的提高,可以有效地提高金刚石膜的品质,这对于制备优质金刚石膜产品有重大意义.

关键词:放电电流;热阴极;等离子体化学气相沉积;金刚石膜

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A

0 引言

直流热阴极辉光放电等离子体化学气相沉积方法,是能够快速沉积高品质金刚石膜的一种新兴方法^[1~7]. 在这种制备方法中,放电电流、系统压强、反应气体的比例与流量、阴极与基片的温度等因素对放电特性及制备工艺都有直接或间接的影响. 这些因素在膜制备过程中的作用,也一直受到研究工作者的关注和重视. 特别是就放电电流这一因素而言,它是热阴极辉光放电区别于常规冷阴极辉光放电的一个重要标志,表现在热阴极辉光放电具有很高的放电电流(本文的电流在6.0 ~ 10.0 A). 在这样高的放电电流下,等离子体区中的物理化学反应过程与低放电电流情况下相比将会明显不同,直流辉光放电本身的特性也会发生改变,这些都直接对金刚石膜的沉积产生

重要影响. 本文实验研究放电电流的改变对于金刚石膜沉积的影响,一方面可以进一步认清大电流辉光放电的工作特性,另一方面对于指导金刚石膜制备工艺的优化,为金刚石膜的产业化应用提供重要依据.

1 实验

热阴极等离子体化学气相沉积系统装置见前期的工作报道^[2~5]. 本文采用的典型金刚石膜制备工艺参数见表1,在保持其他参数不变的条件,放电电流在6.0 ~ 10.0 A间改变.

通过扫描电镜测量金刚石膜的厚度,计算出金刚石膜的沉积速率,研究放电电流对金刚石膜沉积速率的影响. 通过扫描电镜观测金刚石膜表面形貌和金刚石膜热导率的测量,评价放电电

流对金刚石膜品质的影响规律. 本文对于金刚石膜热导率的测量采用 PTDS-2 型热导率测试仪, 检测光为 1 ~ 2 mW 的氦氖激光, 泵光束是 35 mW 的氦氖激光.

表 1 热阴极辉光放电 PCVD 制备金刚石膜的主要参数

Tab.1 Parameters of diamond film deposition by hot cathode glow discharge PCVD

参数	参量	参数	参量
阴极材料	Ta	放电电压	0.8 ~ 1.0 kV
阴极尺寸	φ70 mm	放电电流	6.0 ~ 10.0 A
阴极温度	900 ℃	电极间距	30 mm
基片材料	Mo	工作压力	17.3 kPa
基片尺寸	φ40 mm	氢气流量	200 cm ³ /s
基片温度	1 000 ℃	甲烷流量	3 cm ³ /s

2 结果和讨论

2.1 放电电流对金刚石膜沉积速率的影响

实验得到的沉积速率与放电电流关系见图 1. 图中曲线表明, 沉积速率与放电电流之间的关系曲线不是一个单调曲线, 随着电流的上升, 沉积速率先是逐渐上升, 达到一个最大值后, 再略有降低. 从前期研究分析结果来看, 放电电流对沉积速率的影响, 可以归结为两个方面的因素. 一方面, 从辉光放电正光柱等离子区来看, 放电电流的增加, 意味着施加于气体上的外加电功率增加, 那么在其他条件不改变的情况下, 气体分子的离解率增加, 分解后得到的有效基团数增加, 使得沉积速率上升. 另一方面, 从辉光放电极区角度看, 放电电流的增加, 使得阳极区的电场强度增加^[5], 此电场能抑制有效基团离化后的离子到达基片表面, 同时又加速了 O⁻、OH⁻ 等负离子对基片的轰击, 增强了对膜体的刻蚀作用, 从而会引起沉积速率的下降. 在大电流即放电功率密度比较高的情况下, 等离子体中正负离子的密度均比较高, 阳极电场的影响效应变得更加明显, 于是导致

了在放电电流较大时沉积速率的下降. 上面两个因素共同作用的结果, 导致了实验观察到如图 1 所示的沉积速率先升后降的现象.

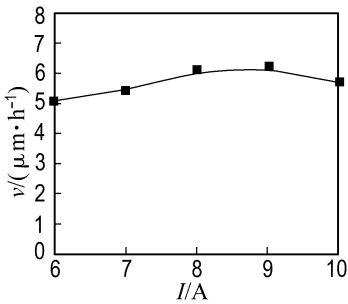


图 1 金刚石膜沉积速率与放电电流关系
Fig.1 Relationship between deposition rate of diamond films and discharge current

2.2 放电电流对金刚石膜表面形貌的影响

图 2 是在不同放电电流下所沉积的金刚石膜的表面形貌 SEM 照片, 由各图的对比可以发现, 金刚石多晶晶粒以 (110) 面取向为主, 电流的变化基本对晶粒取向不产生影响. 但值得注意的是, 当电流较小时, 膜表面晶粒的晶棱不够完整, 随着电流增大, 晶粒棱角越发分明. 可见电流增大可以使晶粒的棱角清晰, 使金刚石晶粒的晶形更加完整.

2.3 放电电流对金刚石膜热导率的影响

金刚石膜以其高热导率的特性使其在热学方面有重要的应用前景, 因而金刚石膜的热导率是衡量其品质的一个重要依据. 本文通过这一特性的测量分析, 讨论放电电流对金刚石膜品质的影响. 图 3 为金刚石膜热导率随放电电流变化的曲线. 由图可以看出, 金刚石膜的热导率是随着电流的增大而升高的. 常温下金刚石是以声子传导热能的, 对于多晶的金刚石膜来说, 影响热传导的主要因素则为晶界以及晶粒内部的缺陷和杂质对声子的散射程度, 即杂质含量少、晶粒较大、晶界密度小的高品质的金刚石膜具有较高的热导率. 由热导率与放电电流的关系可以得到结论: 放电电流的增加明显提高了金刚石膜的品质.

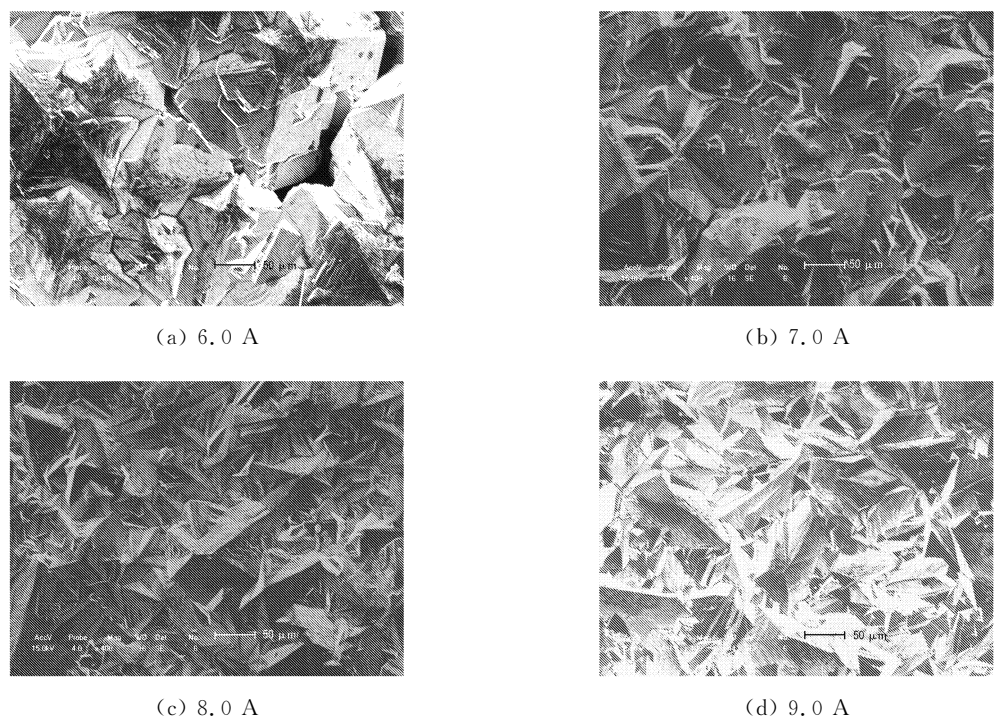


图2 不同放电电流下金刚石膜表面形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM morphologies of diamond films deposited at different discharge current

放电电流的增加使金刚石膜品质提高,也可以归因于两方面原因. 一方面是由于放电电流的增加对于正柱区等离子体来说,意味着功率密度的增加,这样等离子体区中源气体分子的离解率提高. 另一方面,放电电流增加使阳极区电场强度增加,会增强电子和负离子对基片的轰击效应,从而更有效地抑制和刻蚀基片表面上伴随金刚石相形成的非金刚石碳相. 这两方面因素共同作用,使膜品质得到提高.

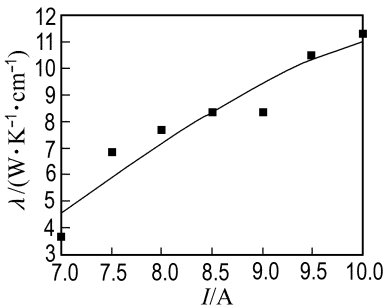


图3 金刚石膜热导率随电流的变化

Fig. 3 Relationship between thermal conductivity of diamond films and discharge current

3 结 论

在热阴极直流辉光放电等离子体化学气相沉积金刚石膜过程中,放电电流起着至关重要的作用. 放电电流的增大会引起气体分子离解率的增加,从而使沉积速率上升,同时也会导致对有效基团到达阳极的抑制作用的增强,从而使沉积速率下降,这两个作用始终共同存在,使得沉积速率呈现先升后降的变化趋势. 关于金刚石膜表面形貌和热导率的两个方面的实验研究,得到放电电流的增加会明显提高金刚石膜品质的重要规律. 这同样是由于放电电流的变化对于辉光放电等离子体区和阳极区产生了重要影响的结果.

参考文献:

[1] 金曾孙, 吕宪义, 姜志刚, 等. 热阴极辉光等离子体化学相沉积制备金刚石膜的工艺: 中国发明专利, ZL94116283.4[P]. 1999-11-03

[2] 金曾孙, 姜志刚, 白亦真, 等. 直流热阴极 PCVD 法制备金刚石厚膜[J]. 新型碳材料, 2002, 17(2): 9-12

[3] BAI Yi-zhen, JIN Zeng-sun, LÜ Xian-yi, et al.

Influence of cathode temperature on gas discharge and growth of diamond films in DC-PCVD processing [J]. **Diamond & Related Mater.**, 2005, **14**: 1494-1497

[4] 白亦真, 吕宪义, 金曾孙, 等. 钽阴极在热阴极辉光放电中的行为与防护[J]. 大连理工大学学报, 2006, **46**(2): 157-159

(BAI Yi-zhen, LÜ Xian-yi, JIN Zeng-sun, *et al.* Behavior and protection of tantalum cathode in a hot cathode glow discharge [J]. **J Dalian Univ Technol.**, 2006, **46**(2): 157-159)

[5] 白亦真. 热阴极辉光放电及其等离子体化学气相沉积金刚石膜研究[D]. 长春: 吉林大学, 2001

[6] BAI Yi-zhen, JIN Zeng-sun, LÜ Xian-yi, *et al.* High rate growth of thick diamond films by high-current hot-cathode PCVD [J]. **J Crystal Growth**, 2005, **280**: 539-544

[7] 白亦真, 吕宪义, 金曾孙, 等. 影响大电流热阴极辉光放电稳定工作的因素[J]. 吉林大学学报(理学版), 2006, **44**(1): 89-92

Influence of discharge current on hot cathode plasma chemical vapor deposition of diamond films

BAI Yi-zhen^{*1,2}, JIN Zeng-sun³, LÜ Xian-yi³, HAN Xue-mei³

(1. State Key Lab. of Mater. Modif. by Laser, Ion and Electr. Beams, Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China;
2. School of Phys. and Optoelectr. Technol., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China;
3. State Key Lab. of Superhard Mater., Jilin Univ., Changchun 130023, China)

Abstract: Hot cathode glow discharge plasma chemical vapor deposition is a new method to deposit high-quality diamond films with high deposition rate. Compared with the conventional cold cathode glow discharge, the hot cathode glow discharge is a new type of gas discharge. It has many new characters, one of which is that the discharge current is quite high — about 6.0-10.0 A. The great discharge current has an important influence on the deposition of diamond films. The influence of discharge current on the deposition rate, surface morphology and thermal conductivity of diamond films is discussed. The experimental results show that the discharge current has critical influence on the deposition rate and quality of diamond films due to its influence on the plasma region and anode region of the discharge plasma. Especially, the increase of the discharge current can increase the film quality effectively, which is quite significant to the production of high-quality diamond films.

Key words: discharge current; hot cathode; plasma chemical vapor deposition; diamond films