

## 高功率 MPCVD 金刚石膜红外光学材料制备

于盛旺<sup>1</sup>, 安康<sup>1</sup>, 李晓静<sup>2</sup>, 申艳艳<sup>1</sup>, 宁来元<sup>1</sup>, 贺志勇<sup>1</sup>, 唐宾<sup>1</sup>, 唐伟忠<sup>3</sup>

(1. 太原理工大学 表面工程研究所, 山西 太原 030024; 2. 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103; 3. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 使用自行研制的椭球谐振腔式 MPCVD 装置, 以  $H_2-CH_4$  为气源, 就高功率条件下  $CH_4$  浓度对金刚石膜的生长速率和品质的影响规律进行了研究, 并在此基础上进行了大面积光学级金刚石膜的沉积。利用扫描电镜、激光拉曼谱仪、傅里叶红外光谱仪对金刚石膜的表面和断口形貌、金刚石膜的品质、红外透过率等进行了表征。实验结果表明, 使用自行设计建造的椭球谐振腔式 MPCVD 装置在高功率条件下通过提高  $CH_4$  浓度会使金刚石膜的生长速率增加, 但当  $CH_4$  浓度达到一定比例后, 金刚石膜的生长速率将不再继续提高。 $CH_4$  浓度在 0.5%~2% 时制备的金刚石膜品质较高; 自行设计建造的椭球谐振腔式 MPCVD 装置能够满足在较高功率下光学级金刚石膜的快速沉积要求。

**关键词:** 椭球谐振腔式 MPCVD 装置;  $CH_4$  浓度; 光学级金刚石膜; 高功率; 生长速率

**中图分类号:** O484 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)04-0971-04

## Preparation of diamond films as an infrared optical material by high power microwave plasma CVD

Yu Shengwang<sup>1</sup>, An Kang<sup>1</sup>, Li Xiaojing<sup>2</sup>, Shen Yanyan<sup>1</sup>, Ning Laiyuan<sup>1</sup>, He Zhiyong<sup>1</sup>, Tang Bin<sup>1</sup>, Tang Weizhong<sup>3</sup>

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. The Ningbo Branch of Ordnance Science Institute of China, Ningbo 315103, China;

3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Polycrystalline diamond films were prepared by using  $H_2-CH_4$  as the source gas in a newly developed ellipsoidal cavity type MPCVD reactor. The influence of  $CH_4$  concentration on the diamond growth and quality was studied in this paper. On the basis of the above research, large area optical grade free-standing diamond film was prepared. Surface and cross-sectional morphology as well as the quality of the diamond films were examined by scanning electronic microscopy and Raman spectroscopy. Furthermore, the infrared transmittance of the samples was measured by Fourier transform spectrometry. The results show that the growth rate of the diamond films increases with the increase of  $CH_4$  concentration. However, when the  $CH_4$  concentration is increased to certain level, the diamond growth rate will no longer increase. High quality diamond films can be prepared when the  $CH_4$  concentration is between 0.5%~2%. The results prove that high quality optical grade diamond films can be obtained by

收稿日期: 2012-08-10; 修订日期: 2012-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(51071106)

作者简介: 于盛旺(1974-), 男, 博士, 主要从事薄膜材料及高功率微波等离子体化学气相沉积金刚石膜技术与装备方面的研究。

Email: bkdysw@yahoo.cn

this newly developed ellipsoidal cavity type MPCVD reactor.

Key words: ellipsoidal cavity type MPCVD reactor;  $\text{CH}_4$  concentration; polycrystalline diamond films; high power; growth rate

## 0 引言

金刚石不仅具有优异的机械性能,其热学性能和光学性能包括热导率、光谱透过范围、抗热震能力等也十分优越。正是由于具有这些优异性能,金刚石成了一种极佳的红外光学窗口材料。以金刚石膜材料制成的光学窗口可以拥有高达  $106\,000\text{ W}(\text{MPa})^{1/2}/\text{cm}$  的抗热震优值,而相比之下,常用于红外光学窗口的 ZnS 的抗热震优值只有  $550\text{ W}(\text{MPa})^{1/2}/\text{cm}$ <sup>[1]</sup>。因此,金刚石膜特别适用于制造在极端恶劣的环境中工作的各种光学窗口。

在金刚石膜的诸多制备方法中,微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)法由于具有沉积过程控制好、无放电电极污染等优点,因此成为制备金刚石膜红外光学材料的首选方法。但 MPCVD 方法最主要的缺点是其金刚石膜的沉积速率低,特别是在制备较大面积的金刚石膜材料时,其沉积速率一般只有  $1\ \mu\text{m}/\text{h}$  左右<sup>[2-3]</sup>。研究表明,提高 MPCVD 装置的微波输入功率,将有助于提高金刚石膜的沉积速率。近年来,该研究组借助于模拟技术,对高功率 MPCVD 金刚石膜沉积装置开展了系列研究<sup>[4-6]</sup>,并相继建立起一台椭球谐振腔式 MPCVD 装置和一台环形天线式 MPCVD 装置<sup>[7]</sup>。文中使用自行研制的椭球谐振腔式 MPCVD 装置,在  $9\text{ kW}$  的高功率条件下进行金刚石膜的生长速率与品质随  $\text{CH}_4$  浓度的变化规律以及光学级金刚石膜红外材料的初步沉积实验研究。

## 1 实验

### 1.1 椭球谐振腔式 MPCVD 金刚石膜沉积装置

图 1 为实验所用的椭球谐振腔式 MPCVD 装置的结构简图。由图所示,装置由波导、微波天线、椭球谐振腔、沉积台、石英钟罩等主要部分组成<sup>[4-5]</sup>。在上述装置中,经天线耦合至谐振腔上焦点处的微波,将由谐振腔聚焦至谐振腔的下焦点处,从而将石英罩

内的反应气体激发为等离子体并实现金刚石膜的沉积。椭球谐振腔式 MPCVD 装置最显著的特点是其对微波电场的聚焦能力强,这使微波能量可被有效地聚集在沉积台的上方。装置中石英钟罩的直径较大,因而它距等离子体较远,可以有效避免等离子体对石英钟罩的刻蚀。

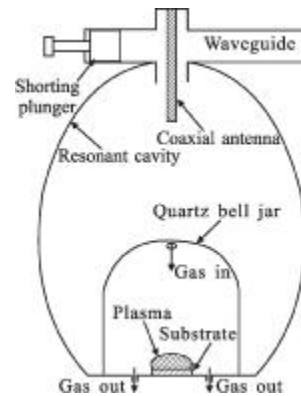


图 1 椭球谐振腔式 MPCVD 装置的结构简图

Fig.1 Schematic of the ellipsoidal cavity type MPCVD reactor

### 1.2 金刚石膜的沉积与表征

金刚石膜的沉积分别使用了直径为  $2.5\text{ inch}$  ( $1\text{ inch}=2.54\text{ cm}$ ), 高度为  $5\text{ mm}$  的 Mo 基片和 Si 基片。在沉积前,先使用粒度为  $40\ \mu\text{m}$  的金刚石粉对基片表面进行研磨,然后在丙酮中对基片进行超声清洗  $15\text{ min}$ ,最后将其用热风吹干。金刚石膜沉积所用的反应气体为纯度为  $99.999\%$  的  $\text{H}_2$  和纯度为  $99.9\%$  的  $\text{CH}_4$ ,气体的总流量为  $600\text{ sccm}$ ,而  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2$  的比例在  $0.5\%\sim 3\%$  之间变化。基片温度和沉积压力的测量分别采用单色红外测温仪和压阻式真空规进行,它们分别被控制在  $(900\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$  和  $19\text{ kPa}\pm 50\text{ Pa}$  的范围内,而微波输入功率保持为  $9\text{ kW}$ 。

采用扫描电子显微镜(SEM)对金刚石膜的表面和断面形貌进行了观察,并由此对金刚石膜的沉积速率进行了估算。采用激光拉曼(Raman)谱仪对金刚石膜的品质进行了表征。采用傅里叶红外光谱仪对金刚石膜的红外透过率曲线进行了表征。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 金刚石膜的生长速率和品质随 CH<sub>4</sub> 浓度的变化规律

为研究金刚石膜的生长速率和品质随 CH<sub>4</sub> 浓度的变化规律,首先在 Mo 基片上进行了金刚石膜的沉积实验。图 2 为在不同 CH<sub>4</sub> 浓度条件下沉积的金刚石膜的表面和断口形貌。由图 2 可以看出,金刚石膜的晶粒尺寸和其厚度明显呈现随 CH<sub>4</sub> 浓度的提高逐渐增加的趋势。通过对比可以发现,CH<sub>4</sub> 浓度为 0.5%~2% 时,金刚石膜致密均匀,晶界间无明显的孪晶等缺陷,而 CH<sub>4</sub> 浓度为 3% 时,金刚石膜中晶界处有明显的空隙,同时也出现了二次形核形成的晶粒。

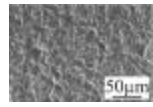
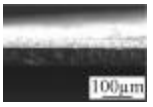
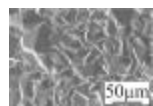
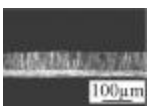
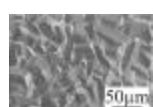
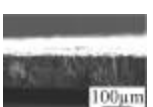
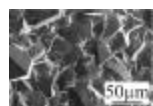
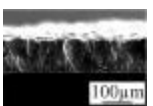
| CH <sub>4</sub> /% | Deposition time/h | Surface morphology                                                                  | Cross-sectional morphology                                                          |
|--------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 0.5                | 50                |  |  |
| 1                  | 30                |  |  |
| 2                  | 30                |  |  |
| 3                  | 30                |  |  |

图 2 不同 CH<sub>4</sub> 浓度条件下沉积的金刚石膜的表面和断口形貌  
Fig.2 Surface and cross-sectional morphology of diamond films deposited at different CH<sub>4</sub> concentrations

图 3 为根据金刚石膜的断口厚度和沉积时间计算得到的金刚石膜的生长速率曲线。由图 3 可以看出,随着 CH<sub>4</sub> 浓度的增加,金刚石膜的沉积速率由 0.5% 时的约 2 μm/h 增加到 2% 时的约 8 μm/h。但浓度由 2% 增加到 3% 时,金刚石膜的沉积速率只增加到 9 μm/h。这表明,CH<sub>4</sub> 浓度的增加会使金刚石膜的生长速率提高,但当 CH<sub>4</sub> 浓度达到一定水平之后,金刚石膜的生长速率将不再显著增加。

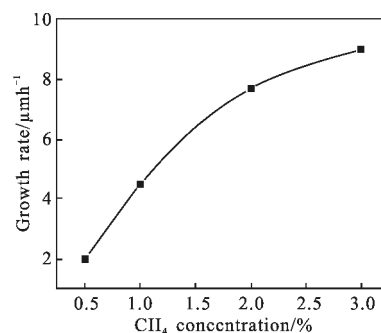


图 3 不同 CH<sub>4</sub> 浓度下金刚石膜的生长速率曲线

Fig.3 Growth rate curve of diamond films deposited at different CH<sub>4</sub> concentrations

图 4 为不同 CH<sub>4</sub> 浓度下制备的金刚石膜的 Raman 光谱。由图 4 可见,CH<sub>4</sub> 浓度为 0.5%、1%、2% 时制备的样品的 Raman 谱中只在 1332 cm<sup>-1</sup> 附近出现了金刚石的特征峰而无明显的石墨或其他杂质的特征峰出现。通过 Gaussian 拟合可以得出上述 3 个样品的金刚石 Raman 特征峰的半高宽分别为 4.7 cm<sup>-1</sup>、3.8 cm<sup>-1</sup> 和 4.3 cm<sup>-1</sup>,这反映了 3 个样品均具有良好的质量。相对比之下,浓度为 0.5% CH<sub>4</sub> 浓度时制备的样品的结晶性稍差,而 1% CH<sub>4</sub> 浓度时制备的样品的品质最好。3% CH<sub>4</sub> 浓度条件下制备的样品的 Raman 谱中除了在 1332 cm<sup>-1</sup> 附近有金刚石的特征峰外,在 1550 cm<sup>-1</sup> 附近还出现了较弱但较宽的漫散峰和较高的背底,这说明这个样品中含有少量的非晶碳相,或者该样品中含有较多的缺陷或杂质。

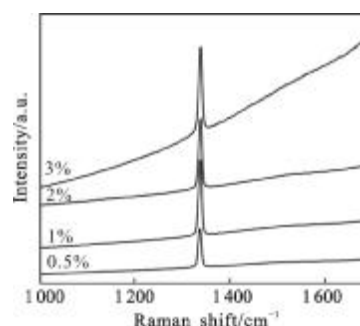


图 4 不同 CH<sub>4</sub> 浓度下金刚石膜的 Raman 谱

Fig.4 Raman spectra of diamond films deposited at different CH<sub>4</sub> concentrations

### 2.2 光学级金刚石膜红外材料的制备

在掌握了金刚石膜的沉积速率与品质随 CH<sub>4</sub> 浓度的变化规律后,在直径为 2.5 inch 的 Si 基片上进行了金刚石膜的沉积实验。为了同时保证金刚石膜的沉积速率和品质,沉积实验选择的 CH<sub>4</sub> 浓度为

1.5%, 沉积时间为 100 h。图 5 为酸洗去除 Si 基片前后金刚石膜样品的照片。由图 5(a)可以看出, 使用椭球谐振腔式 MPCVD 装置在 Si 基片上可实现金刚石膜的均匀沉积, 而图 5(b)显示, 在酸洗去除 Si 基片后, 金刚石膜样品呈现为半透明态, 测得其厚度约为  $630\ \mu\text{m}$ , 即金刚石膜的沉积速率约为  $6.3\ \mu\text{m}/\text{h}$ 。

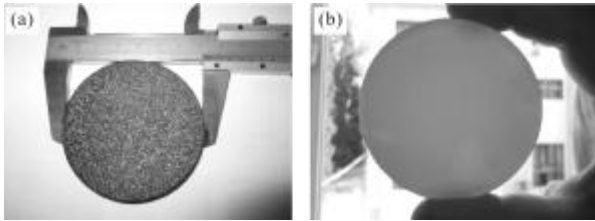


图 5 酸洗去除 Si 基片前后金刚石膜照片

Fig.5 Photographs of a diamond film before and after Si substrate removal

为了进一步分析所制备金刚石膜的品质和红外透过性能, 从酸洗后的金刚石膜上切割了部分样品, 经双面抛光后, 使用傅里叶红外光谱仪对其红外透过率进行了分析。图 6 为抛光后试样的照片以及其红外透过率曲线。由图 6(a)可以看出, 抛光后的金刚石膜有较好的透明度, 其颜色呈现为暗灰色。由图 6(b)可以看出, 抛光后的金刚石膜除了在波长大于  $6\ \mu\text{m}$  的波段范围内, 其平均红外透过率在 65% 以上, 接近 71% 的理论极限。这说明, 所制备的金刚石膜在红外波段有着较好的光学透过性能。

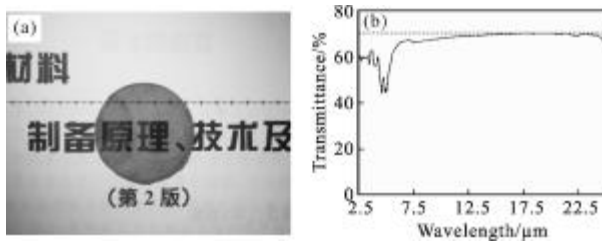


图 6 抛光后的金刚石膜样品及其红外透射光谱

Fig.6 Sample photograph and IR transmittance of polished diamond

### 3 结论

使用自行研制的椭球谐振腔式 MPCVD 装置在

高功率条件下进行了金刚石膜的沉积工艺实验。实验结果表明, 通过提高  $\text{CH}_4$  浓度会使金刚石膜的生长速率增加, 但当  $\text{CH}_4$  浓度达到一定水平后, 金刚石膜的生长速率将不再显著提高。  $\text{CH}_4$  浓度在 0.5%~2% 时制备的金刚石膜的品质较高。自行研制的椭球谐振腔式 MPCVD 装置能够满足在较高功率下光学级金刚石膜的快速沉积要求。

### 参考文献:

- [1] Klein C A, Diamond windows and domes: flexural strength and thermal shock [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(2): 218-227.
- [2] Ando Y, Yokota Y, Tachibana T, et al. Large area deposition of <100>-textured diamond films by a 60-kW microwave plasma CVD reactor [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3-6): 596-600.
- [3] Hemawan K W, Grotjohn T A, Reinhard D K, et al. Improved microwave plasma cavity reactor for diamond synthesis at high-pressure and high power density [J]. *Diamond and Related Materials*, 2010, 19(12): 1446-1452.
- [4] Wang Fengying, Tang Weizhong, Jiang Chunsheng, et al. Ellipsoidal microwave plasma CVD reactor for diamond films deposition and preparation of diamond films [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2009, 34(9): 20-24. (in Chinese)
- [5] Wang Fengying, Guo Huibin, Tang Weizhong, et al. Simulation and comparison of microwave plasma in cylindrical and ellipsoidal microwave plasma chemical vapor deposition cavity [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, 37(4): 895-900. (in Chinese)
- [6] Li Xiaojing, Yu Shengwang, Zhang Sikai, et al. Numerical simulation of plasma in novel plasma reactor for MPCVD diamond film [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2010, 39(4): 867-871. (in Chinese)
- [7] Li X J, Tang W Z, Yu S W, et al. Design of novel plasma reactor for diamond film deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2011, 20(4): 480-484.
- [8] Lu Fanxiu, Tang Weizhong, Lu Jingming, et al. Preparation of large area high optical quality freestanding diamond films at gas recycling mode [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2001, 15(1): 41-48. (in Chinese)