

MPCVD 高功率外延生长单晶金刚石均匀性研究

李廷垟, 刘繁, 翁俊, 张青, 汪建华, 熊礼威, 赵洪阳

(武汉工程大学 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430205)

摘要: **目的** 为了优化单晶金刚石大批量生长的等离子体环境, 开展了高功率微波等离子体环境对单晶金刚石外延生长研究。**方法** 利用实验室自主研发的 915 MHz-MPCVD 装置, 在 15~37 kW 的高功率微波馈入的条件下, 研究了在高功率微波等离子体环境中 CVD 单晶金刚石的均匀生长条件, 利用光学显微镜及激光拉曼光谱对所生长的单晶金刚石进行了形貌质量表征, 利用等离子体发射光谱对高功率微波等离子体环境进行了诊断。**结果** 在保持甲烷体积分数为 5% 时, 当微波功率为 15 kW 时, 等离子体球的尺寸较小, 并不能完全覆盖直径 150 mm 的基片台; 将微波功率从 28 kW 提高到 37 kW, 肉眼所见的等离子体尺寸变化并不明显, 但等离子体的能量分布范围有一定的扩大, 这意味着在一定的范围内活性基团的能量分布更均匀。在较高的微波功率下, 分布于基片台不同区域的单晶金刚石片均能获得较好的层状生长台阶。随着微波功率的提高以及基片温度的增加, 分布于基片台不同区域的微波电磁场强度都有所增强, 提高了单晶金刚石的生长速率和质量。**结论** 在高功率等离子体环境中, 通过大幅度的提高微波功率, 可以有效地活化含碳基团, 在等离子体中产生有利于单晶金刚石高质量高速生长的活性基团。在微波功率为 37 kW、甲烷体积分数为 5% 的情况下, 将基片温度控制在 950 °C 附近, 可以有效地抑制多晶杂质的生成, 实现了 57 片单晶金刚石的批量生长。

关键词: 单晶金刚石; 微波等离子体; 化学气相沉积; 高功率; 均匀性

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0278-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.027

Homogeneity of Single Crystal Diamond under Epitaxial Growth by MPCVD High Power

LI Ting-yang, LIU Fan, WENG Jun, ZHANG Qing, WANG Jian-hua, XIONG Li-wei, ZHAO Hong-yang

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

ABSTRACT: Chemical vapor deposition (CVD) single crystal diamond possess lots of excellent physical and chemical

收稿日期: 2022-01-07; 修订日期: 2022-06-16

Received: 2022-01-07; **Revised:** 2022-06-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51402220); 湖北省教育厅科学研究计划 (Q20201512)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51402220); Research Plan of Hubei Provincial Department of Education (Q20201512)

作者简介: 李廷垟 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微波等离子体。

Biography: LI Ting-yang (1995-), Male, Postgraduate, Research focus: microwave plasma.

通讯作者: 刘繁 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为低温等离子体。

Corresponding author: LIU Fan (1983-), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: low temperature plasma.

通讯作者: 翁俊 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为微波等离子体。

Corresponding author: WENG Jun (1986-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: microwave plasma.

引文格式: 李廷垟, 刘繁, 翁俊, 等. MPCVD 高功率外延生长单晶金刚石均匀性研究[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 278-287.

LI Ting-yang, LIU Fan, WENG Jun, et al. Homogeneity of Single Crystal Diamond under Epitaxial Growth by MPCVD High Power[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 278-287.

properties, and the large production of the CVD single crystal diamond is a hot issue in the growth and the industrial production of CVD single crystal diamond. The work aims to study the homoepitaxial growth of single crystal diamond in high power microwave plasma environment, in order to optimize the plasma environment for the growth of single crystal diamond in bulk. The 915 MHz-MPCVD device independently developed by the laboratory was adopted to study the uniform growth of CVD single crystal diamond in the high power microwave plasma environment with 15-37 kW microwave. The morphology and quality of the grown single crystal diamond were characterized by optical microscope and Raman spectroscopy. The high power microwave plasma environment was diagnosed by plasma emission spectrum. The results indicated that when the methane concentration was 5% and the microwave power was 15 kW, the size of the plasma ball was too small to cover the substrate platform with the diameter of 150 mm completely. When the microwave power was increased to 37 kW from 28 kW and the methane concentration was also kept at 5%, the energy distribution range of plasma was enlarged to some extent although the scale of the plasma size could not be observed by naked eyes. The substrate platform with the diameter of 150 mm was entirely immersed in the plasma ball which was confirmed by the results of the plasma emission spectrum. Meanwhile, the plasma emission spectrum recorded from the center to the edge regions in the plasma also indicated that increase of the microwave power led to more uniform energy distribution of activated groups within a certain range and also implied that the intensity of microwave electromagnetic field distributed in the different areas of the substrate platform was enhanced with the increase of the microwave power and the substrate temperature. When the microwave power was increased from 28 kW to 37 kW, the better step growth condition could be easier obtained for the grown single crystal diamond distributed in different regions of the substrate. Besides, the increase of the microwave power not only increased the substrate temperature and decreased the variation of the temperature among the single crystal diamond substrates, but also increased the growth rate of the single crystal diamond located at different regions of the substrate platform. In the high microwave power plasma environment, the quality of the grown single crystal diamond is improved obviously, which is attributable to the increase of the activated groups generated in the plasma, because these groups are beneficial to the improving of the quality and growth rate of the single crystal diamond, such as C_2 and $[H]$. Based on the results, the batch growth of 57 single crystal diamond is realized under the condition of the microwave power of 35 kW, the methane concentration of 5% and the substrate temperature of about 950 °C and the formation of polycrystalline impurities can also be effectively inhibited in this plasma environment.

KEY WORDS: single crystal diamond; microwave plasma; chemical vapor deposition; high power; homogeneity

高质量 CVD 单晶金刚石的生长技术受到了越来越多的关注, 并成为了当前的研究热点之一^[1]。微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 技术一直被认为是众多 CVD 技术当中, 制备高质量 CVD 单晶金刚石最理想的方法^[2]。提高 CVD 单晶金刚石的生长速率, 增加 CVD 单晶金刚石的厚度以及扩大 CVD 单晶金刚石生长面积是 CVD 单晶金刚石生长研究的 3 个重要方向^[3]。Liang 等^[4]在大约 47 kPa 的腔体气压下, 利用 $CH_4/H_2/N_2$ 作为工作气体, 以 165 $\mu m/h$ 的生长速率制备了 CVD 单晶金刚石。Vikharev 等^[5-6]通过对基片台结构的优化设计, 增强了 CVD 单晶金刚石生长表面的等离子体密度, 保障了 CVD 单晶金刚石快速生长时的质量。Wu 等^[7]通过研究口袋式基片台的深度对 CVD 单晶金刚石生长状态的影响, 有效地控制了 CVD 单晶金刚石边缘多晶环的生长。Yamada 等^[8]设计了一种可移动的基片台, 单次生长得到了厚度 6 mm 的 CVD 单晶金刚石。控制 CVD 单晶金刚石生长时的 α 参数以及马赛克拼接法是扩大 CVD 单晶金刚石的可行方法^[9]。建立均匀稳定的大尺寸等离子体放电区域是实现 CVD 单晶金刚石批量生长的前提条件^[10]。

实验室条件下使用 MPCVD 设备主要配备的是频率 2.45 GHz 的微波源, 该频率的微波由于波长较短, 即便使用多模谐振腔, 所产生的等离子体球直径也难以超过 100 mm^[11]。通过降低腔体气压和提高微波功率, 可以在一定程度上扩大等离子体球的尺寸, 但尺寸扩大的程度依旧有限^[12]。频率为 915 MHz 的微波, 具有更长的波长, 在微波谐振腔中能在更大的范围内产生驻波。当馈入高功率微波时, 可以形成尺寸更大的高功率密度微波等离子体球。因此, 利用 915 MHz 微波运行的 MPCVD 系统被普遍认为是实现大批量生产高质量 CVD 单晶金刚石的理想工具^[13]。

本研究在实验室自主研发的高功率 915 MHz-MPCVD 系统中, 研究了在高功率微波等离子体环境中 CVD 单晶金刚石均匀生长的条件, 并在合适的生长条件下, 实现了 57 片 CVD 单晶金刚石的批量生长。

1 试验

试验主要在实验室自主研发的环形天线多模谐振腔型 MPCVD 系统中进行, 该系统配备有工作频率

为 915 MHz 的 75 kW 微波电源。高功率微波通过模式转换天线馈入到多模谐振腔中^[14], 由 TM_{01} 及 TM_{02} 两种模式的微波相互叠加后激发产生大尺寸的微波等离子体^[15]。通过微波功率及腔体气压的匹配调节, 可将大尺寸微波等离子体球的直径控制在 200 mm 以上^[16]。基于前期研究中关于对基片台水冷结构的设计思路^[17], 在基片台内设计了高效的水冷结构, 以优化基片台不同区域内温度分布的均匀性。同时, MPCVD 系统中的多模谐振腔、模式转换天线、微波传输线等均配有水冷, 以保证系统在高功率馈入下的稳定运行。

所用金刚石籽晶片为实验室自制的生长取向为 $\langle 100 \rangle$, 尺寸为 5 mm×5 mm、7 mm×7 mm、10 mm×10 mm, 厚度为 (1 ± 0.3) mm 的 CVD 单晶金刚石片。CVD 单晶金刚石籽晶片在试验前经过了研磨处理, 表面粗糙度控制在 (50 ± 5) nm。在对 CVD 单晶金刚石片进行同质外延生长时, 均会对 CVD 单晶金刚石片进行预处理, 主要步骤如下: (1) 将 CVD 单晶金刚石片放置于浓硫酸与浓硝酸 (体积比 3:1) 的混合溶液中, 在混合溶液为 150 °C 的条件下清洗 5 h, 以去除 CVD 单晶金刚石片表面存在的金属和有机残留物。(2) 将在浓酸混合液中清洗过后的 CVD 单晶金刚石片, 依次放置于丙酮、无水乙醇及去离子水中, 分别超声处理 10~15 min, 以进一步去除 CVD 金刚石单晶片表面的杂质。(3) 将经过超声处理后的 CVD 单晶金刚石片, 在氮气气氛下风干后, 先在氢等离子体下对 CVD 单晶金刚石片进行表面清洗, 然后在 H_2/O_2 等离子体中刻蚀处理, 以去除 CVD 单晶金刚石片表面及亚表面的缺陷, 具体工艺参数如表 1 所示。表 1 中所测得的温度采集于基片台中央位置 CVD 单晶金刚石籽晶的中央温度。

表 1 籽晶预处理试验步骤

Tab.1 Experimental steps of seed crystal pretreatment

Step	$V(H_2)/V(O_2)$	Substrate temperature/°C	Time/h
1	2 000/0	700	1
2	2 000/20	720	0.5

氢等离子体可以通过对 CVD 单晶金刚石表面或亚表面的轰击或还原反应去除部分杂质^[32], 但纯氢等离子体的刻蚀能力有限, 不能充分刻蚀掉 CVD 金刚石表面因机械抛光而残留的缺陷^[33]。而氢氧等离子体可以充分地对金刚石相金刚石刻蚀作用, 形成有利于 CVD 单晶金刚石同质外延生长的表面, 提高单晶金刚石的生长质量。该试验所用籽晶均为 CVD 外延生长所得, 籽晶表面平整, 质量较好。经过预处理后的 CVD 单晶金刚石片, 在气源组分为 H_2 和 CH_4 的等离子体中进行同质外延生长, H_2 纯度为 7N, CH_4 纯度为 5N。CVD 单晶金刚石片同质外延的具体参数如表 2 所示。

表 2 经预处理后 CVD 单晶金刚石衬底进行生长的具体工艺参数

Tab.2 Specific process parameters of growth of CVD single crystal diamond on substrate after pretreatment

Samples number	Distance from the center of the substrate platfor/mm	Microw ave power/kW	$V(H_2)/V(CH_4)$	Chamber pressure/kPa	Substrate temperature/°C
a	0	28	2 000/100	13.3	900
b	35	28	2 000/100	13.3	850
c	70	28	2 000/100	13.3	780
d	0	37	2 000/100	13.3	930
e	35	37	2 000/100	13.3	880
f	70	37	2 000/100	13.3	820

高功率微波等离子体的状态由等离子体发射光谱仪 (AvaSpec-ULS2048x64-EVO) 进行诊断, 放置于基片台上不同区域的 CVD 金刚石单晶片的生长温度由红外测温仪 (IS-CF1400AD) 进行监测。利用光学显微镜 (MR2000) 对 CVD 单晶金刚石的表面形貌进行表征, 利用台阶仪 (Dektak XT) 对 CVD 单晶金刚石表面粗糙度进行表征, CVD 单晶金刚石的质量由 Raman 光谱 (Renishaw RM-1000) 进行表征。

2 结果及讨论

图 1 显示了输入功率分别为 15、28、37 kW, 沉积气压为 13.3 kPa 时, 激发氢气甲烷混合气体产生的等离子体球的状态。当微波功率为 15 kW 时, 等离子体球的尺寸较小, 并不能完全覆盖直径 150 mm 的基片台, 如图 1a 所示; 当微波功率升高到 28 kW 时,

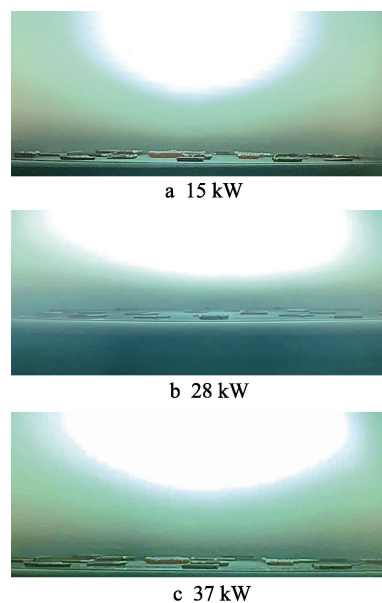


图 1 不同微波功率下等离子体放电的实际状态
Fig.1 Actual state of plasma discharge under different conditions

在同样的沉积气压下, 等离子体球的尺寸有较大的增加, 等离子体球基本能够覆盖到直径 150 mm 的基片台上各个区域的单晶金刚石片, 如图 1b 所示; 当微波功率继续升高至 37 kW 时, 等离子体球的尺寸并不能观察到明显的变化, 如图 1c 所示。

一般认为, 当微波等离子体设备的边界条件一定时, 微波电场的模式及微波电场的强场区在谐振腔中的位置均是确定的^[18]。本试验用到的设备是由 TM_{01} 及 TM_{02} 两种模式叠加后, 在强场区激发产生的盘状等离子体球。当等离子体中的气体组分一定时, 在确定的沉积气压的条件下, 等离子体球的径向尺寸与微波的输入功率成正比。大幅度的提高微波功率, 不仅可以提高谐振腔中强电场区域边缘的电场幅值^[19], 容易提高等离子体的覆盖面积, 还可以激发更多的有利于金刚石生长的活性基团, 改善金刚石生长的质量及速率^[20]。因此, 在高功率微波输入的情况下, 可以观察到等离子体球的尺寸变化, 也需要去探究等离子体中活性基团的种类、相对浓度及其分布状态, 以分析高功率微波对等离子体环境的影响。对此利用等离子体发射光谱对 15、28、37 kW 下的等离子体环境进行诊断, 其结果如图 2 所示。

图 2 显示了在通入纯 H_2 和甲烷体积分数为 5%

时, 在距离基片台中央 0、35、70 mm 位置处微波等离子体的 OES 光谱图。图 2a 显示了当微波功率为 15 kW、腔体气压为 13.3 kPa 时, 通入纯 H_2 时微波等离子体的发射光谱图。从光谱中可以观察到, 从基片台中央到距离基片台中央 70 mm 的范围内, 均能观察到尖锐的 $H\alpha$ (656.5 nm) 和 $H\beta$ (486.1 nm)。同时, 在基片台中央附近的等离子体光谱中还可以观察到微弱的 C_2 基团特征峰 (516 nm) 及 CH 基团特征峰 (430 nm), 这可能是由于沉积在腔壁上的含碳物质在高功率下进入了等离子体中。图 2b—d 显示了在腔体气压为 13.3 kPa, 甲烷的体积分数为 5%, 微波功率分别为 15、28、37 kW 时, 微波等离子体的发射光谱图。当微波功率为 15 kW 时, 等离子体发射光谱的特征与 2.45 GHz、6 kW 微波等离子体的发射光谱特征类似^[37]。位于 516 nm 附近的 C_2 基团的特征峰强度明显低于位于 656.5 nm 附近的 $H\alpha$ 特征峰强度, 如图 2b 所示。同时, 随着离基片台中央区域越远, C_2 特征峰的强度迅速减弱。当微波功率为 28 kW 时, 等离子体发射光谱中位于 516 nm 附近的 C_2 基团的特征峰强度明显增加, 其强度已略低于位于 656.5 nm 附近的 $H\alpha$ 特征峰强度, 如图 2c 所示。从图 2c 中还可以发现, 随着离基片中央区域的距离的增加, C_2 特征峰

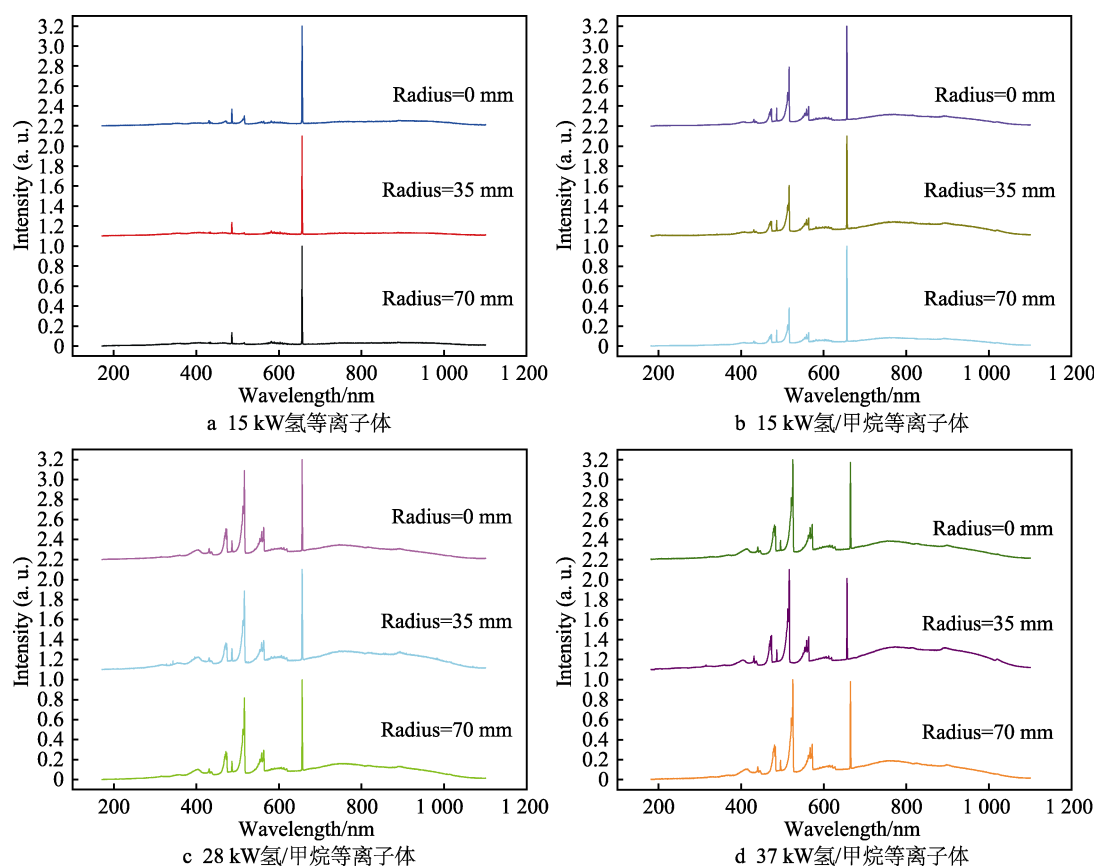


图 2 在气源为 100% H_2 和 $V(CH_4)/V(H_2)=5\%$ 的微波等离子体环境中的 OES 光谱图
Fig.2 OES spectra in the microwave plasma environment with 100% H_2 and $V(CH_4)/V(H_2)=5\%$:
a) H_2 plasma generated at 15 kW; b) H_2/CH_4 plasma generated at 15 kW; c) H_2/CH_4 plasma generated at 28 kW; d) H_2/CH_4 plasma generated at 37 kW

的强度有逐渐减弱的趋势。在距离基片中央区域 70 mm 的等离子体区域中,所探测到的 OES 光谱中 C_2 特征峰的强度已明显低于 $H\alpha$ 特征峰的强度,说明在微波功率为 28 kW 时,等离子体在直径 140 mm 范围内的能量密度分布存在明显的差异。当将微波功率升高至 37 kW 时,在距离基片台中央 0~70 mm 内,等离子体发射光谱中 C_2 基团的特征峰强度相对于 $H\alpha$ 特征峰强度的变化并不明显,如图 2d 所示。

进一步在归一化的条件下对比 C_2 基团与 $H\alpha$ 基团特征峰的比值,结果如图 3 所示。从图 3 的数据可以发现,当微波功率为 15 kW 时,在基片台中央区域, OES 光谱中 C_2 特征峰与 $H\alpha$ 特征峰的强度比值为 0.87,但在距离基片台中央区域 35 mm 处, OES 光谱中 C_2 特征峰与 $H\alpha$ 特征峰的强度比值为 0.78,可见在微波功率为 15 kW 时,微波等离子体并不能在直径 140 mm 的生长范围内激发出分布均匀且具有较高浓度的 C_2 基团;当微波功率升高至 28 kW 时, OES 光谱中 C_2 特征峰与 $H\alpha$ 特征峰的强度有明显的增加,在基片台中央区域, C_2 特征峰与 $H\alpha$ 特征峰的强度比值达到了 0.89,在距离基片台中央 70 mm 处的 OES 光谱显示, C_2 特征峰的强度与 $H\alpha$ 特征峰的强度比值下降到了 0.82;进一步提高微波功率至 37 kW,在基片台中央区域, C_2 特征峰与 $H\alpha$ 特征峰的强度比值达到了 1.03,即使在距离基片台中央 70 mm 处, OES 光谱显示的 C_2 特征峰与 $H\alpha$ 特征峰的强度比值也可以保持在 1.01。这一现象说明提高微波功率显著增加了等离子体中 C_2 活性的含量,同时也使 C_2 基团更均匀地分布在等离子体区域内,同时也在一定程度上说明,虽然在微波功率从 28 kW 升高至 37 kW 的过程中,肉眼所见的等离子体尺寸变化并不明显,但等离子体的能量分布范围有一定的扩大,从而导致在一定的范围内活性基团的能量分布更为均匀。

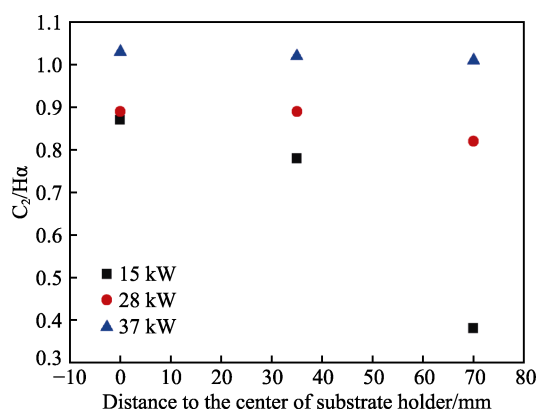


图3 不同微波功率下距离基片台中央 0、35、70 mm 处的拉曼光谱中 $I(C_2)$ 与 $I(H\alpha)$ 比值
Fig.3 Ratio of $I(C_2)$ to $I(H\alpha)$ in Raman spectra at positions 0 mm, 35 mm and 70 mm away from the center of the substrate under microwave power of 15 kW, 28 kW and 37 kW

在微波等离子体的沉积环境中,经等离子体活化的原子 H 可以对金刚石中的金刚石相或非金刚石相产生显著的刻蚀作用^[21]。在 15~37 kW 的等离子体中,无论通入的是纯氢气还是碳氢混合气体,均可以在不同的等离子体区域中探测到强度较强的 $H\alpha$ 基团特征峰,说明在本试验条件下所激发的等离子体可以对大流量的 H_2 进行充分地活化,这有利于提高单晶金刚石的生长质量和速率。 C_2 基团被认为是高速生长高质量单晶金刚石的关键活性基团之一^[22]。在一定的微波功率下,升高碳源浓度或者腔体气压可以增加等离子体中 C_2 基团,但原子氢的数量和能量没有明显的增加,无法及时地刻蚀掉生成的石墨相,因此在这种情况下,难以在较高的生长速率下获得较高质量的金刚石。提高微波功率可以同时提高等离子体中活性基团的种类和数量^[23]。在金刚石生长的等离子体环境中,微波功率的提高主要表现为 C_2 基团和原子氢基团数量和能量的增加。在 6 kW (2.45 GHz) 的微波功率下,只能在较高的腔体气压或碳源浓度下观察到 C_2 基团特征峰占主导的等离子体发射光谱,但在 15 kW (915 MHz) 的微波功率下,即便是在较低的甲烷浓度下,也能在等离子体发射光谱中观察到明显占主导的 C_2 基团特征峰^[24],这被认为是有利于提高金刚石生长速率和质量的等离子体沉积环境^[25]。在本试验条件下,随着微波功率的提高,等离子体中 C_2 基团特征峰的强度也随之升高,这说明大幅度地提高微波功率,应该可以有效地改善单晶金刚石的生长速率和质量。同时,在等离子体不同区域内均能收集到强度较强的 C_2 特征峰,这一现象也说明微波功率的提高可以较为明显地改善等离子体能量分布的均匀性,改善活性碳原子基团在等离子体中的分布状态,提高单晶金刚石批量生长时速率和质量的均匀性。

不同区域基片温度分布状态是决定单晶金刚石可以批量生长的另一个关键因素。一般而言,生长温度对单晶金刚石的生长质量和速率产生影响。当基片的沉积温度过低时,单晶金刚石中会含有较高的石墨相, H_2 分解成的活性氢原子在单晶金刚石表面对石墨相和非金刚石相的刻蚀能力不足,所形成的非晶碳会降低单晶金刚石的结晶度。当基片的沉积温度过高时,由于单晶金刚石表面碳过饱和度的降低,单晶金刚石表面容易因无序形核而产生多晶相^[26],限制单晶金刚石的外延生长。考虑到微波等离子体的能量分布呈现中间区域高边缘区域低的特点,为了进一步提高不同区域单晶金刚石生长温度分布的均匀性,基于前期对基片台结构的研究成果^[27],在基片台内部增设了内直径 70 mm、外直径 120 mm、厚度 1 mm 的石英环垫片。在不同功率下,对不同区域的单晶金刚石的表面温度进行了监测,其结果如图 4 所示。

图 4 显示了输入功率分别为 15、28、37 kW,沉

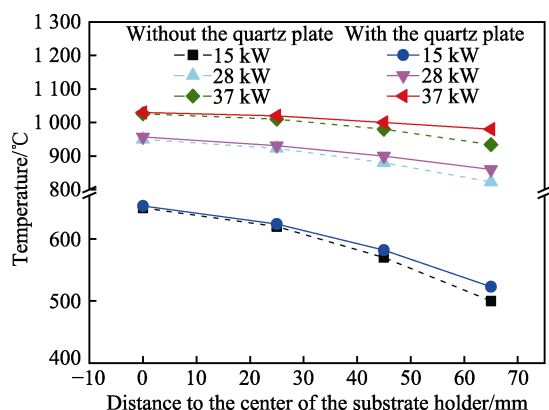


图 4 不同微波功率时 $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)=5\%$ 的情况下距离基片台中央不同位置单晶金刚石的温度分布
Fig.4 Temperature distribution of single crystal diamond at different positions away from the center of the substrate under microwave power of 15 kW, 28 kW and 37 kW at $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)=5\%$

积气压为 13.3 kPa 时, 在距离基片台中央不同位置处的温度分布图。在不同的微波输入功率下, 增设石英环垫片后, 钼基片台表面不同区域温差均有明显减小, 但在微波功率为 15 kW 时, 是否加垫石英环垫片对基片台不同区域的温差改变程度相对较弱, 其原因可能是 15 kW 的微波等离子体球并没有完全覆盖住基片台, 距离基片台中央直径 70 mm 以外的区域, 电场强度太弱, 使得石英垫片较低的热导率也不能弥补弱电场区对基片的加热程度。当微波功率为 28 kW 和 37 kW 时, 加垫石英环垫片对基片台表面不同区域温差状态的改变相对明显。其原因可能在于, 当等离

子体完全覆盖住基片台时, 石英垫片较低的热导率, 弥补了等离子体中相对较弱的电场强度对基片加热的程度。通过基片较低的散热效率提高放置于弱电场区的基片温度, 从而减小放置于基片台不同区域内的基片温差。

图 5 显示了在加垫石英环垫片的情况下, 当微波功率分别为 28 kW 和 37 kW 的条件下, 单晶金刚石的光学显微镜表面形貌。图 5a—c 显示了当微波功率为 28 kW 时, 距离基片中央分别为 0、35、70 mm 的单晶金刚石的表面形貌, 从图中可以看出, 单晶金刚石的生长面虽然都出现了层状生长结构, 但距离基片中央越远, 单晶金刚石表面的生长台阶越不规则, 同时可在台阶处看到无序形核点, 这些形核点有可能在更长时间的外延生长中形成非外延晶粒 (Unepitaxial Crystallites, UC) [36]。当微波功率为 37 kW 时, 放置于距离基片中央 0、35、70 mm 的单晶金刚石表面均呈现出了形态结构规则且均匀的生长台阶, 如图 5d—f 所示。对样品 a—样品 f 的表面粗糙度的表征结果显示, 样品 a—样品 c 的表面粗糙度分别为 78、87、98 nm, 样品 d—样品 f 的表面粗糙度分别为 52、57、62 nm。样品 a—样品 c 的表面粗糙度均高于样品 d—样品 f, 这应该与样品 a—样品 c 不规则的生长台阶有关 [34]。同时可以发现, 随着距离基片台中央距离的增加, CVD 单晶金刚石样品的表面粗糙度也会随之增加, CVD 单晶金刚石的层状生长台阶也会出现不规则的趋势。这与微波等离子体环境中, C_2 活性基团的含量呈现出中央区域高于边缘区域的分布状态有关。

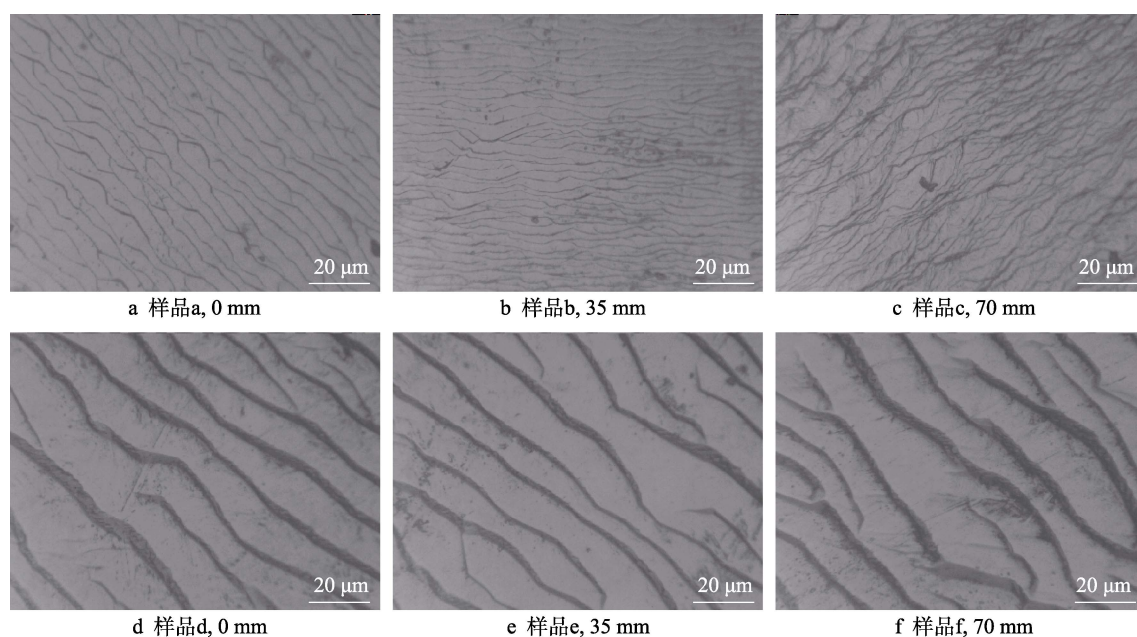


图 5 当微波功率为 28 kW 和 37 kW, $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)=5\%$ 的情况下, 距离基片中央分别为 0、35、70 mm 的各个样品的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of each sample at positions 0 mm, 35 mm and 70 mm away from the substrate center under microwave power of 28 kW and 37 kW at $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)=5\%$: a) sample a, 0 mm; b) sample b, 35 mm; c) sample c, 70 mm; d) sample d, 0 mm; e) sample e, 35 mm; f) sample f, 70 mm

一般认为,活性含碳基团伴随着氢等离子体聚集在衬底表面能量势垒较低处从而形成台阶,当生长层台阶宽度小于表面吸附物质的扩散长度时,碳氢前驱体就能够扩散至下一层台阶,并且在此吸附、堆积,形成稳定的层状生长结构^[28]。若金刚石表面无宏观缺陷,且表面十分平整,单晶在外延过程中可能会始终保持完整的层状生长^[29]。当微波功率为 28 kW 时,距离基片中央 35 mm 和 70 mm 处的单晶金刚石表面所呈现的杂乱的生长台阶,说明经等离子体活化后的含碳混合气体,并不能获得足够的能量在单晶金刚石表面完成层状生长结构,其原因可能与基片表面的温度较低以及距离基片中央较远处的微波电场的强度较弱有关。随着微波功率的提高以及基片温度的增加,分布于基片台不同区域的微波电磁场强度都有所增强,同时基片温度的提高也进一步加速了吸附于基片表面活性含碳基团的扩散效率^[30]。因此,在较高的微波功率下,分布于基片台不同区域的单晶金刚石片均能获得较好的层状生长台阶。

从图 6 中可以看出,在本试验条件下,随着微波功率的增加,分布在基片台不同区域内的单晶金刚石外延生长速率的差异减小。同时,当微波的输入功率为 28 kW 时,在距离基片台中央 0、35、70 mm 处的单晶金刚石外延生长速率分别为 20、17、15 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。当微波的输入功率为 37 kW 时,在距离基片台中央 0、35、70 mm 处的单晶金刚石外延生长速率有了明显的提高,分别为 30、29、28 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

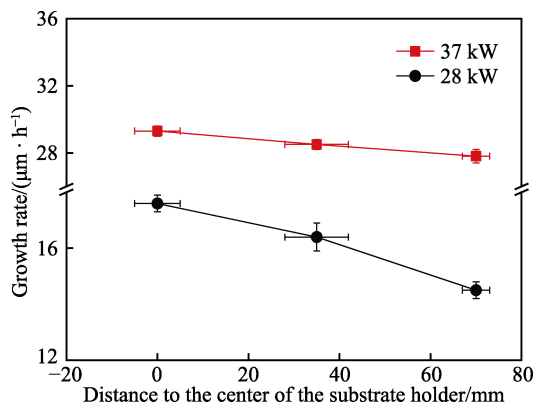


图 6 在微波功率分别为 28 kW 和 37 kW 时放置于基片台不同区域的单晶金刚石外延生长速率

Fig.6 Epitaxial growth rates of single crystal diamond placed in different regions of the substrate under microwave power of 28 kW and 37 kW

单晶金刚石的生长主要依赖于等离子体中电离形成的含碳活性基团以及活化原子氢。提高微波的馈入能量,有利于高效地活化等离子体中的含碳工作气体,使更多活化的含碳基团可以更充分地参与到单晶金刚石的生长过程中。同时,在高功率微波等离子体中,活性基团与基片表面的作用会更激烈,该行为不仅促进了金刚石相的生成,也加速了活性氢对非晶碳

的刻蚀,因而单晶金刚石外延生长速率可以得到有效地提高。但有些文献报道指出,随着金刚石外延生长速率的增加,金刚石的质量会随之下降。因此,进一步对 28 kW 和 37 kW 下单晶金刚石的生长质量进行表征,结果如图 7 所示。

图 7a—c 显示了当微波功率为 28 kW 时,处于基片台中央和分别处于基片台中央 35 mm 及 70 mm 的单晶金刚石样品的 Raman 光谱图。图 7d—f 显示了当微波功率为 37 kW 时,分别处于基片台中央,距离基片台中央 35 mm 及 70 mm 的单晶金刚石样品的 Raman 光谱图。从 Raman 光谱的表征结果可以看出,当微波功率为 28 kW 时,虽然处于基片台不同区域的单晶金刚石均在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处表现出了明显的金刚石特征峰,但随着离基片中央距离的增加,单晶金刚石 Raman 光谱中所表现出的非金刚石特征峰强度也随之增加。这类非金刚石特征峰的出现,说明单晶金刚石中含有一定数量的生长缺陷,其原因可能与含碳活性基团没有获得充分的能量参与到单晶金刚石的同质外延生长过程有关^[31]。随着微波功率升高至 37 kW,处于基片台不同区域的单晶金刚石均在 $1\,332\text{ cm}^{-1}$ 处表现出尖锐的金刚石特征峰,同时单晶金刚石 Raman 光谱中,非金刚石特征峰的强度随离基片台中央的距离的增大,增加得并不明显。该现象可能说明,在高功率微波等离子体环境中,活化产生的含碳活性基团可获得更充分的能量并参与到单晶金刚石的同质外延过程中,从而减少单晶金刚石生长缺陷的形成。为了进一步对 Raman 光谱进行分析,在归一化的条件下对不同沉积环境中生长的 CVD 单晶金刚石的 Raman 光谱中的金刚石特征峰进行了归一化处理分析。金刚石特征峰的峰强及半高宽如表 3 所示。

从表 3 可以看出,当微波功率为 28 kW 时,样品 c 拉曼光谱中的金刚石特征峰的峰强比样品 a 拉曼光谱中金刚石特征峰的峰强下降了 15%;当微波功率升高至 37 kW 时,样品 f 拉曼光谱中的金刚石特征峰的峰强比样品 d 拉曼光谱中金刚石特征峰的峰强仅下降了 9%。同时,随着微波功率的增加,样品 a—样品 f 的拉曼光谱中,金刚石特征峰的半高宽均有明显的降低,且当微波功率为 37 kW 时,在距离基片台中央 35 mm 范围内的 CVD 单晶金刚石也能获得更高的质量。这些试验结果说明,微波功率的提高有利于在更大的生长区域内生长高质量的 CVD 单晶金刚石。

值得注意的是,在利用 MPCVD 技术进行单晶金刚石的同质外延的生长过程中,出现在 $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 处的非金刚石特征峰一般被认为是氮空位缺陷的特征峰^[35],由于腔体漏气或气源中含有的微量氮元素进入到等离子体环境并参与到单晶金刚石的生长过程中,使微量的氮渗入到单晶金刚石中,从而在拉曼光谱中探测到 $[\text{N-V}]^0$ 缺陷中心激发所产生的荧光峰。在本试

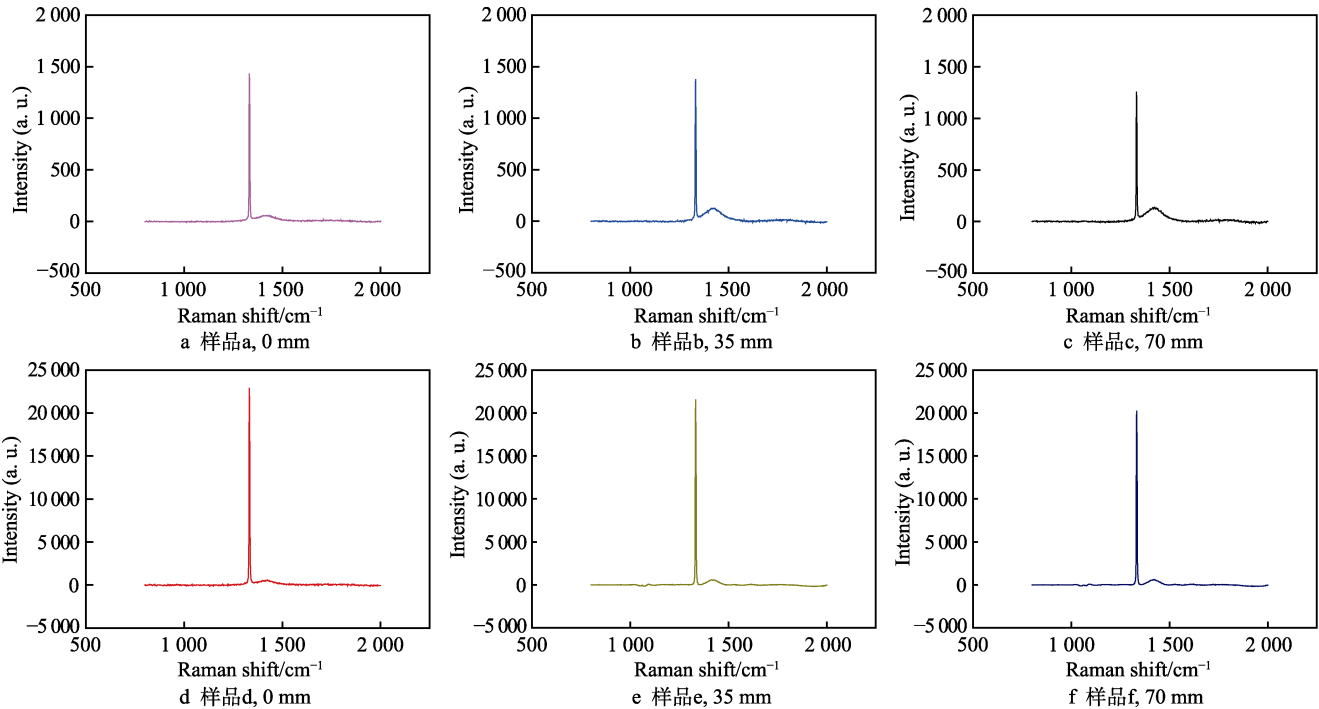


图 7 当微波功率为 28 kW 和 37 kW 时, 在 $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)=5\%$ 的情况下, 距离基片中央不同位置的各个样品的拉曼图
Fig.7 Raman diagrams of each sample at positions 0 mm, 35 mm and 70 mm away from the substrate center under microwave power of 28 kW and 37 kW at $V(\text{CH}_4)/V(\text{H}_2)=5\%$: a) sample a, 0 mm; b) sample b, 35mm; c) sample c, 70 mm; d) sample d, 0 mm; e) sample e, 35 mm; f) sample f, 70 mm

表 3 样品 a—样品 f 拉曼光谱中金刚石特征峰的强度及半高宽
Tab.3 Intensity and full width at half maximum (FWHM) of the diamond peak in Raman spectra for sample a to sample f

Parameter	Sample a	Sample b	Sample c	Sample d	Sample e	Sample f
Intensity (a. u.)	1 389	1 287	1 178	21 869	20 947	19 886
FWHM/ cm^{-1}	3.5	3.6	3.6	3.1	3.1	3.2

验条件下, 拉曼光谱显示提高微波功率虽然可以在一定程度上有效地抑制氮空位缺陷的形成, 但并不能完全抑制单晶金刚石中氮空位缺陷的形成。因为在高功率微波等离子体环境中, 单晶金刚石的竞相生长可能只能减少氮元素进入单晶金刚石形成氮空位缺陷的几率。要从更大程度上限制单晶金刚石中氮空位杂质的形成, 可能需要进一步降低 MPCVD 系统的真空漏气率或提高气源的纯度。本试验结果在一定程度上说明高功率微波等离子体环境可以为高质量高速生长单晶金刚石提供可能。

大幅度地提高微波功率, 不仅可以有效地扩大等离子体的覆盖范围, 还可以提高单晶金刚石同质外延的速率及质量。在基片台下加垫石英环后, 可以进一步改善基片表面温度分布的均匀性, 有效弥补微波电场强度的不均匀性所带来的加热温差, 这为大批量生长单晶金刚石提供了保障。因此, 进一步在微波功率为 37 kW, 并在基片台中有石英环垫片的参与下, 进行了 57 片单晶金刚石的生长试验。

试验用的 57 片单晶金刚石的尺寸为 5 mm×5 mm、7 mm×7 mm 以及 10 mm×10 mm, 生长时间为 100 h, 具体生长参数及温度分布状态如表 4 所示。图 8a 具

体显示了试验过程中样品摆放的示意图。在具体放置 CVD 单晶金刚石籽晶片时, 考虑到 CVD 单晶金刚石籽晶片具有一定的厚度差异, 同时处于等离子体中央区域的 CVD 单晶金刚石生长速率较快, 因此, 主要依据籽晶片厚度对 CVD 单晶金刚石籽晶片进行排布, 主要排布原则是: 将厚度较小的 CVD 单晶金刚石放置于基片台的中央区域, 将较厚的 CVD 单晶金刚石籽晶片放置于基片台的边缘区域, 即随着距离基片台中央的距离越远, CVD 单晶金刚石籽晶片的厚度越大。单晶金刚石的实际生长状态如图 8b 所示。

表 4 单晶金刚石 (57 片) 具体生长参数及温度分布
Tab.4 Specific growth parameters and temperature distribution of single crystal diamond (57 pieces)

Distance from the center of the substrate platfor/mm	Microwave power/kW	$V(\text{H}_2)/V(\text{CH}_4)$	Chamber pressure/kPa	Substrate temperature/ $^{\circ}\text{C}$
0	37	2 000/100	13	950
35				920
70				900

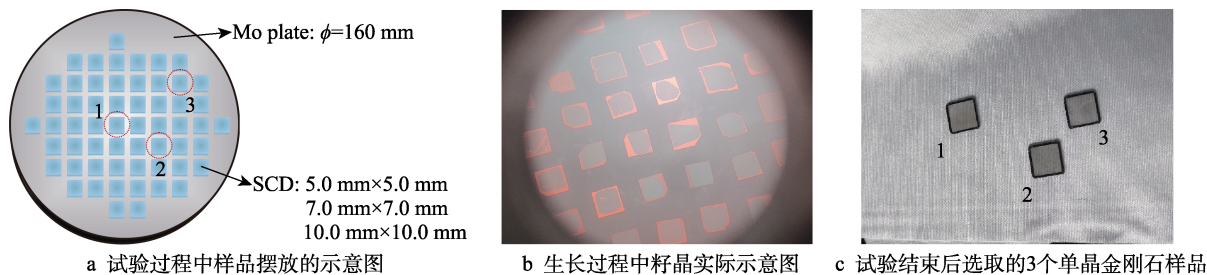


图8 单晶金刚石生长分布图

Fig. 8 Bulk growth distribution of single crystal diamond: a) schematic diagram of sample placement during the experiment; b) actual schematic diagram of seed crystal during growth; c) three single crystal diamond samples selected at the end of the experiment, of which the position are marked by red dotted line in Fig. 8a

从图 8b 中可以看出,有些籽晶的表面温度分布并不均匀,该现象的产生主要有以下两个方面的原因:其一是由于有些 CVD 单晶金刚石籽晶存在研磨面不平整的情况,导致 CVD 单晶金刚石籽晶片中与基片台完美贴合的部分温度会较高;其二是由于 CVD 单晶金刚石籽晶片的边缘在高功率微波等离子体中存在更明显的边缘效应,导致 CVD 单晶金刚石籽晶片的边缘温度比中央区域的温度高。籽晶片生长温度的差异对大批量 CVD 单晶金刚石的均匀生长产生了一定影响,基片表面的温度分布差异影响了 CVD 单晶金刚石籽晶片不同区域的生长状态,基片台不同区域温度的分布差异影响了放置于基片台不同区域的 CVD 单晶金刚石的生长状态,但前者可以通过优化 CVD 单晶金刚石籽晶片的表面平整度进行优化,后者可以进一步通过改进基片台的水冷结构及大尺寸等离子体环境进行优化。图 8c 具体显示了在较高的功率下,分别取基片台中央附近和处于基片台中央 35 mm 附近及 70 mm 附近的单晶金刚石样品。3 个选取的样品的具体位置在图 8a 中用红色虚线标出。该籽晶片未进行激光切割和研磨抛光处理,可以看出不同区域的单晶金刚石生长状态相似,这为后期进行大批量单晶金刚石长时间外延生长奠定了试验基础。

3 结论

1) 在保持甲烷体积分数为 5% 的条件下,当微波功率为 15 kW 时,等离子体球的尺寸较小,并不能完全覆盖直径 150 mm 的基片台。

2) 将微波功率从 28 kW 提高到 37 kW,肉眼所见的等离子体尺寸变化并不明显,但等离子体的能量分布范围有一定的扩大,从而导致在一定的范围内活性基团的能量分布更为均匀。

3) 随着微波功率的提高以及基片温度的增加,分布于基片台不同区域的微波电磁场强度都有所增强,同时基片温度的提高也进一步加速了吸附于基片表面活性含碳基团的扩散效率,提高了单晶金刚石的生长速率。在较高的微波功率下,分布于基片台不同区域的单晶金刚石片均能获得较好的层状生长台阶。

4) 当等离子体完全覆盖住基片台时,加垫石英垫片较低的热导率,弥补了等离子体中相对较弱的电场强度对基片加热的程度。加垫石英环垫片对基片台表面不同区域温差的状态改变得相对明显。

5) 在微波功率为 37 kW、 $V(\text{H}_2)/V(\text{CH}_4)$ 为 2 000/100、腔体气压为 13 kPa 的条件下,实现了 57 片单晶金刚石的均匀批量生长。

参考文献:

- [1] GUISE A, BARRAT S, BAUER-GROSSE E. Quantitative Study of Epitaxial CVD Diamond Deposits: Correlations between Nucleation Parameters and Experimental Conditions[J]. *Diamond and Related Materials*, 2007, 16(4-7): 695-700.
- [2] CHEIN T H, TZENG Y. CVD Diamond Grown by Microwave Plasma in Mixtures of Acetone/Oxygen and Acetone/Carbon Dioxide[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(8-9): 1393-1401.
- [3] LIU Jin-long, LIN Liang-zhen, ZHAO Yun, et al. Homo-Epitaxial Growth of Single Crystal Diamond in the Purified Environment by Active O Atoms[J]. *Vacuum*, 2018, 155: 391-397.
- [4] LIANG Qi, CHIN C Y, LAI J, et al. Enhanced Growth of High Quality Single Crystal Diamond by Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition at High Gas Pressures[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(2): 024103.
- [5] BOLSHAKOV A P, RALCHENKO V G, SHU Guo-yang, et al. Single Crystal Diamond Growth by MPCVD at Subatmospheric Pressures[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101635.
- [6] VIKHAREV A L, LOBAEV M A, GORBACHEV A M, et al. Investigation of Homoepitaxial Growth by Microwave Plasma CVD Providing High Growth Rate and High Quality of Diamond Simultaneously[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 22: 100816.
- [7] WU G, CHEN M H, LIAO J. The Influence of Recess Depth and Crystallographic Orientation of Seed Sides on Homoepitaxial Growth of CVD Single Crystal Diamo-

- nds[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 65: 144-151.
- [8] YAMADA H, CHAYAHARA A, UMEZAWA H, et al. Fabrication and Fundamental Characterizations of Tiled Clones of Single-Crystal Diamond with 1-inch Size[J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 24: 29-33.
- [9] ASMUSSEN J, GROTHJOHN T A, SCHUELKE T, et al. Multiple Substrate Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition Single Crystal Diamond Synthesis[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(3): 031502.
- [10] FÜNER M, WILD C, KOIDL P. Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(10): 1149-1151.
- [11] 曲帅杰, 郭朝乾, 代明江, 等. 物理气相沉积中等离子体参数表征的研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(10): 140-146, 185.
- QU Shuai-jie, GUO Chao-qian, DAI Ming-jiang, et al. Research Progress of Plasma Parameter Characterization in Physical Vapor Deposition[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(10): 140-146, 185.
- [12] DOLLET A. Multiscale Modeling of CVD Film Growth—A Review of Recent Works[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177-178: 245-251.
- [13] FÜNER M, WILD C, KOIDL P. Simulation and Development of Optimized Microwave Plasma Reactors for Diamond Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 116-119: 853-862.
- [14] SEVILLANO E, WILLIAM B. Reactor Development for Microwave Plasma Deposition of Diamond[J]. *Diamond Films Technology*, 1998, 8(2): 73-91.
- [15] 黄晓林, 魏荣华, 林健凉, 等. 等离子体增强磁控溅射制备 TiAlVSICN 涂层的抗冲蚀性能[J]. *表面技术*, 2021, 50(4): 253-259.
- HUANG Xiao-lin, WEI Rong-hua, LIN Jian-liang, et al. Erosion Resistance Properties of TiAlVSICN Coatings Prepared by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(4): 253-259.
- [16] WENG J, LIU F, XIONG L W, et al. Deposition of Large Area Uniform Diamond Films by Microwave Plasma CVD[J]. *Vacuum*, 2018, 147: 134-142.
- [17] JANSSEN G, GILING L J. “Mosaic” Growth of Diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 1995, 4(7): 1025-1031.
- [18] MEGURO T, HIDA A, SUZUKI M, et al. Creation of Nanodiamonds by Single Impacts of Highly Charged Ions Upon Graphite[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(23): 3866-3868.
- [19] TAKEUCHI N, YAMANASHI Y, SAITO Y, et al. 3D Simulation of Superconducting Microwave Devices with an Electromagnetic-Field Simulator[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2009, 469(15-20): 1662-1665.
- [20] DAS D, SINGH R N. A Review of Nucleation, Growth and Low Temperature Synthesis of Diamond Thin Films[J]. *International Materials Reviews*, 2007, 52(1): 29-64.
- [21] MALLIK A K, BYSAKH S, PAL K S, et al. Large Area Deposition of Polycrystalline Diamond Coatings by Microwave Plasma CVD[J]. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2013, 72(4): 225-232.
- [22] SCHRECK M, ASMUSSEN J, SHIKATA S, et al. Large-Area High-Quality Single Crystal Diamond[J]. *MRS Bulletin*, 2014, 39(6): 504-510.
- [23] TALLAIRE A, KASU M, UEDA K, et al. Origin of Growth Defects in CVD Diamond Epitaxial Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(1): 60-65.
- [24] ANDO Y, TOBE S, SAITO T, et al. Enlargement of the Diamond Deposition Area in Combustion Flame Method by Traversing Substrate[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 457(1): 217-223.
- [25] LIU J, HEI L F, SONG J H, et al. High-Rate Homoeopitaxial Growth of CVD Single Crystal Diamond by DC Arc Plasma Jet at Blow-down (Open Cycle) Mode[J]. *Diamond and Related Materials*, 2014, 46: 42-51.
- [26] SAITO Y, MATSUDA S, NOGITA S. Synthesis of Diamond by Decomposition of Methane in Microwave Plasma[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1986, 5(5): 565-568.
- [27] BERTHOU H, FAURE C, HÄNNI W, et al. Morphology and Raman Spectra of Diamond Films Grown with a Plasma Torch[J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(2-5): 636-639.
- [28] [29] AHMED R, SIDDIQUE A, SAHA R, et al. Effect of Precursor Stoichiometry on Morphology, Phase Purity, and Texture Formation of Hot Filament CVD Diamond Films Grown on Si (100) Substrate[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(11): 8597-8606.
- [29] MAY P W. Diamond Thin Films: A 21st-Century Material[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2000, 358(1766): 473-495.
- [30] KAMO M, SATO Y, MATSUMOTO S, et al. Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1983, 62(3): 642-644.
- [31] IVANOV O A, MUCHNIKOV A B, CHERNOV V V, et al. Experimental Study of Hydrogen Plasma Etching of (100) Single Crystal Diamond in a MPACVD Reactor[J]. *Materials Letters*, 2015, 151: 115-118.
- [32] 廖佳, 陈美华, 吴改, 等. 种晶表面粗糙度及边部形态对 MPCVD 法生长单晶金刚石的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(2): 316-322, 328.
- LIAO Jia, CHEN Mei-hua, WU Gai, et al. Influence of Seed Crystal Surface Roughness and Edge Appearance on Synthesizing Single Crystal Diamond by MPCVD[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(2): 316-322, 328.