

# 热丝法化学气相沉积金刚石系统温度分布与薄膜生长关系研究

## Study of the Relationship between Temperature Field and Diamond Film Growth in Hot-filament CVD Reactors

戚学贵, 陈则韶, 王冠中 (中国科学技术大学, 合肥 230027)

QI Xue-gui, CHEN Ze-shao, WANG Guan-zhong  
(University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

**摘要:** 对热丝化学气相沉积金刚石薄膜系统内的三种传热方式 (传导、对流和辐射) 进行了比较分析, 数值计算了气相空间温度分布和衬底表面二维温度分布。采用热丝化学气相沉积工艺制备了金刚石薄膜, 扫描电镜结果显示金刚石薄膜在不同生长区域呈现出与温度分布相关的微观结构与形貌。

**关键词:** 热丝化学气相沉积; 金刚石; 温度场; 薄膜生长

中图分类号: TQ 164. 8; P423 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 11-0031-04

**Abstract:** Heat and mass transfer affect growth rate and properties of diamond films in hot-filament chemical vapor deposition reactors. Thermal transfer in three ways (conduction, convection and radiation) was analyzed and the temperature fields were also numerically calculated in this paper. Conduction is the dominant mechanism in gas-phase thermal transfer, while the temperature field on the substrate surface is determined mainly by radiation from the filament. The growth rate and microstructure of the diamond film prepared by HFCVD method is related to the temperature field on the substrate surface. Large-area temperature field of high uniformity, which benefits to the growth of diamond film in large scale, can be obtained by using multi-filaments.

**Key words:** hot-filament CVD; diamond; temperature field; film growth

金刚石薄膜在力学、热学、声学、光学、电学等各个方面表现出优异的性能, 是一种有着广泛用途和商业前景的功能材料<sup>[1]</sup>。气相合成金刚石薄膜也是材料学科近 20 年来的热点之一, 在此期间人们进行了大量有关金刚石薄膜生长机理和器件应用研究<sup>[2-6]</sup>, 发展了多种金刚石薄膜化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法。热丝 CVD、微波等离子体 CVD、直流等离子体喷射 CVD 和燃烧火焰 CVD 是目前气相生长金刚石薄膜的主要工艺, 其中热丝法因设备简单、成本低廉、膜层质量较好而广为应用。

热丝化学气相沉积金刚石薄膜过程涉及热物理的基本问题: 传热与传质问题。一方面, 气源组分混合、输运和工质在气相反应过程中的扩散与流动是典型的物质输运过程即传质过程。另一方面, 高温热丝裂解反应气体产生含碳活性基团, 气相空间化学反应和表面化学反应都涉及反应温度与反应热。在以往的文献报道中, 人们从多角度探讨了金刚石薄膜生长的影响因素<sup>[6]</sup>, 但还很少系统地传热传质角度对生长机理进行研究。本文对热丝化学气相沉积金刚石薄膜

反应器内的传热进行了系统分析和数值计算, 结合金刚石薄膜实验生长结果, 初步探讨了空间温度分布和衬底表面温度分布对金刚石薄膜生长的影响。

## 1 传热分析与温度分布数值计算

### 1.1 传热学基本概念与原理<sup>[7]</sup>

对于需要借助物质媒介进行的两种方式传热 (传导和对流), 引入无量纲传热贝克列数  $Pe_L$ , 它定义为对流传热项与传导传热项的比值, 即  $Pe_L = \rho u L C_p / k$ , 其中  $L$  为系统特征尺寸,  $u$  为工质流动的平均速度,  $\rho$ 、 $C_p$ 、 $k$  分别为工质的密度、定压比热和导热系数。无量纲传热贝克列数  $Pe_L$  表征了对流传热与传导传热的相对重要性。

对于无内热源的热传导体, 其热扩散方程的一般形式为

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla^2 (kT) = 0 \quad (1)$$

温度为  $T$  的表面所能发射的最大辐射能流密度

由斯蒂芬—波尔兹曼定律给出

$$q = \sigma T^4 \quad (2)$$

其中,  $\sigma$  为斯蒂芬—波尔兹曼常数 ( $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ )。若真实表面的发射率为  $\epsilon$ , 则其发射的辐射能流密度为

$$q = \epsilon \sigma T^4 \quad (3)$$

为计算表面之间的辐射换热, 引入视角系数 (形状系数) 的概念。视角系数  $F_{ij}$  定义为表面  $j$  所拦截的从表面  $i$  离开的辐射的份额。辐照度定义为单位时间内到达单位面积样品表面的辐射能。

## 1.2 气相空间温度场

热丝化学气相沉积系统最基本的物理结构是衬底、平行于衬底的长圆柱体状热丝及反应器壁。反应器内存在传导、对流和辐射三种方式的传热。对于以  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  为气源的典型热丝 CVD 系统, 热丝温度高达 2000K 以上, 气体流动极慢。系统特征尺寸可取为热丝到衬底的距离, 则无量纲传热贝克利数  $Pe_L$  的量级估算为  $10^{-2}$  ( $< 1$ ), 这表明传导是气相传热的主要方式, 是形成气相空间温度场的基本因素。因此本文中计算气相空间温度场时暂不考虑对流传热。

为计算气相空间温度分布, 建立如下简单模型。视热丝为无限长等温圆柱体 (直径  $d_f$ , 温度  $T_f$ ), 距离热丝轴线  $R$  处的环境温度为  $T_0$ , 并作如下假定: ①系统处于稳态; ②常物性参数; ③气体不吸收热辐射; ④气相和表面化学反应对温度分布的影响可忽略。以热丝轴线为  $z$  轴建立圆柱坐标系, 则基于以上分析与假设, 气相空间温度关于  $z$  轴轴对称分布, 是径向距离  $r$  的函数。热扩散方程 (1) 演变为

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = 0 \quad (r_f < r < R) \quad (4)$$

式中,  $r_f$  为热丝半径。边界条件为热丝表面温度  $T|_{r=r_f} = T_f$  和环境温度  $T|_{r=R} = T_0$ 。求解此微分方程得到气相空间温度分布为

$$T(r) = T_f - (T_f - T_0) \ln\left(\frac{r}{r_f}\right) / \ln\left(\frac{R}{r_f}\right) \quad (5)$$

令  $T_n = (T - T_0) / (T_f - T_0)$ ,  $r_n = r / r_f$ , 则无量纲化后的气相空间温度为

$$T_n = 1 - \ln(r_n) / \ln\left(\frac{R}{r_f}\right) \quad (6)$$

无量纲温度  $T_n$  是气相空间温度与热丝温度分别对环境温度取差值后的比, 它在热丝表面 ( $r_n = 1$ ) 处值为 1, 环境处 ( $r_n = R/r_f$ ) 值为 0。取  $R/r_f = 1000$  得到对应的气相空间无量纲温度分布见图 1。气相空间温度随到热丝距离的增大而单调下降, 特别是在热丝附近急剧下降, 这与 Harris 等人<sup>[8]</sup>的实验测量结果是完全一致的, 因此气源工质的裂解反应主要发生在高温热丝表面及其附近区域。热丝温度越高, 则同一空间位

置处工质温度越高。衬底表面上距离热丝投影越远的点  $r_n$  越大, 该点处工质温度越低, 因此衬底表面工质温度关于热丝投影呈对称的峰状分布, 并且热丝到衬底的距离越大, 衬底表面工质温度越低。

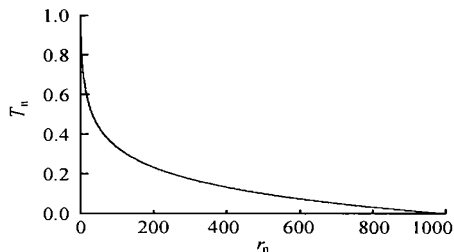


图 1 气相空间无量纲温度分布

Fig. 1 Dimensionless temperature distribution in gas-phase

## 1.3 衬底表面温度分布

在热丝 CVD 反应器内, 衬底与气相工质之间以传导和对流的方式进行换热, 以辐射的方式接受来自高温热丝的辐射能, 同时上下表面均向环境发射辐射能。衬底表面辐照度和温度计算采用图 2 所示模型。

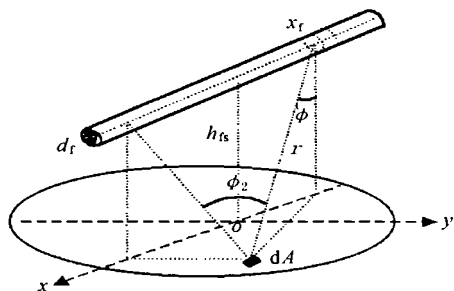


图 2 辐照场计算用模型

Fig. 2 Model for radiation calculation

热丝长为  $L$ , 中心在  $(0, 0, h_{fs})$  的圆柱体 (一般  $L \gg d_f$ , 故可忽略热丝的端头效应)。衬底表面上位于  $(x, y)$  处的微元  $dA$  对热丝  $x_f$  至  $x_f + dx_f$  微元段的视角系数近似<sup>[7]</sup>为

$$F_{dL-dA} = \frac{\cos \phi \cos \phi_2}{\pi^2 r^2} dA \quad (7)$$

其中  $r = [(x - x_f)^2 + y^2 + h_{fs}^2]^{0.5}$ ,  $\cos \phi = h_{fs} / r$ ,  $\cos \phi_2 = (h_{fs}^2 + y^2)^{0.5} / r_0$ 。

令热丝表面发射率为  $\epsilon$ , 则微元  $dA$  接受热丝  $x_f$  至  $x_f + dx_f$  微元段的辐射能流为

$$dq_{dL-dA} = \epsilon \sigma T_f^4 \pi r_f dx_f F_{dL-dA} \quad (8)$$

则单丝沉积系统中, 点  $(x, y)$  处辐照度为

$$q_{fs} = \epsilon \sigma T_f^4 \int_{-L/2}^{L/2} \frac{\cos \phi \cos \phi_2}{\pi r^2} dx_f \quad (9)$$

若该点处衬底的吸收率和发射率分别为  $\alpha$  和  $\epsilon$ , 则基于辐射热平衡得到该点温度为

$$T_s(x, y) = (T_0^4 + \frac{\alpha q_{fs}}{2\epsilon\sigma})^{0.25} \quad (10)$$

衬底表面温度与热丝温度、表面发射率、几何形状、位置和衬底材料等因素有关。假设衬底为吸收率和发射率相等的灰体表面,  $L = 9\text{cm}$ ,  $d_f = 0.1\text{cm}$ ,  $T_f = 2400\text{K}$ ,  $\epsilon = 0.28$ ,  $h_{fs} = 0.8\text{cm}$ ,  $T_0 = 308.2\text{K}$ , 计算得到衬底表面温度分布呈类椭圆形, 见图3。可见衬底中心温度高于外围温度, 并且在  $x$  轴方向(沿热丝方向)变化比较缓和, 而在  $y$  轴方向(垂直热丝方向)随  $y$  绝对值增大而急剧下降。

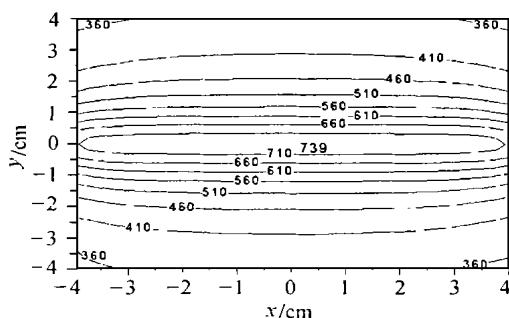


图3 衬底表面辐照温度分布

Fig. 3 Temperature distribution on substrate surface

在一般的热丝 CVD 系统内, 热丝对衬底的近距离辐射导致了衬底中心区域温度很高, 这时与温度梯度成正比的气相传导传热因温差小及气体稀薄等原因而居次要地位。因此衬底表面温度基本上是由热丝的热辐射来决定的。Wolden 等人<sup>[9]</sup>实验测量了热丝 CVD 反应器内的衬底表面温度。在不同气氛环境(真空、同等压力的氢气和氦气)下, 实验测量衬底表面温度均呈现与本文计算结果(图3)相似的类椭圆形分布。在实验中他们还观察到反应器内由真空到填充一定压力的氢气时, 衬底中心温升 90K, 其中  $60\text{K} \pm 5\text{K}$  是衬底表面化学反应的结果, 而只有  $25\text{K} \pm 5\text{K}$  归因于工质的热传导。这也说明了辐射是决定衬底表面温度的基本因素。当然, 在实际的生长系统中, 热丝的碳化、变形、气相化学反应和表面化学反应以及其它一些因素都会影响到气相空间温度分布和衬底表面温度分布, 因此本文的计算结果在数值上与实际情况可能存在出入, 但从温度分布基本特征来看, 与实际情况是一致的。

## 2 金刚石薄膜实验生长与讨论

热丝温度是热丝法化学气相沉积金刚石薄膜的一个关键因素, 生长薄膜必须选择合适的热丝温度。

热丝温度过低, 气源裂解很不充分, 产生不了足够数量的对金刚石薄膜生长有利的含碳活性基团; 热丝温度过高, 则会因热丝碳化、变形和蒸发, 影响参数空间分布的稳定性和成膜品质。同时, 热丝温度的高低还决定了气相空间温度和衬底表面温度的高低。各种气体组分在从热丝向衬底表面输送的过程中发生气相化学反应, 反应速率是温度的函数<sup>[2]</sup>, 因此各组分的浓度随空间位置不同发生变化。崔景彪等人<sup>[10]</sup>实验研究了热丝温度对金刚石薄膜生长的影响, 较高的热丝温度使甲烷分解更充分, 从而产生更多可能对金刚石薄膜生长有利的基团(如  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 从而提高了金刚石薄膜质量和生长速率。

前面的计算已经表明, 衬底表面温度基本上由热丝对衬底的辐射决定。从金刚石成核密度角度看, 当碳源浓度一定时, 衬底温度增加将产生两个作用, 一是提高碳原子向表面内部的扩散深度; 二是提高表面吸附原子的再蒸发速率, 它们对金刚石薄膜的成核密度起着相反的作用, 其中起主导作用的将决定金刚石薄膜成核密度的发展方向。从金刚石薄膜表面缺陷<sup>[11]</sup>角度看, 衬底温度通过对生长速率的影响从而影响金刚石薄膜的孪晶比率和空洞密度, 而它们分别反映了金刚石薄膜的不完整性和不致密性。不同的反应气体系统, 结构生长均对应一定适宜取值范围的衬底温度, 当衬底温度偏离此适宜温度时, 金刚石薄膜生长的综合指标降低。

在单热丝 CVD 系统中, 因为衬底温度分布极不均匀(图3), 导致实验中金刚石薄膜在衬底表面不同区域出现不同的生长结果。利用热丝 CVD 设备与生长工艺得到的金刚石薄膜, 基本外观为类椭圆形, 与衬底温度分布外观形状相似。图4为分别在类椭圆形薄膜中心区域、边缘内部及边缘外取样进行扫描电镜分析的结果。从这些 SEM 照片可看出, 在椭圆形生长区域内, 金刚石薄膜生长较好, 样品表面分布着清晰规则的晶粒(图4a和4b)。相对边缘区域而言, 中心区域温度等参数分布更适宜薄膜生长, 因此晶粒更为清晰与致密, 缺陷少。而边缘外部(图4c)因为衬底表面温度过低等原因, 金刚石无法有效成核并生长。

温度计算和实验结果说明, 单丝沉积系统中衬底表面温度的不均匀分布不适合高速生长大面积高品质的金刚石薄膜。热丝到衬底距离越小, 衬底表面温度的不均匀程度越严重。而受氢原子等活性基团自由程的限制, 热丝到衬底距离不可过大。为满足工业化生产金刚石薄膜的要求, 必须采取措施以期在衬底表面获得大面积均匀温度区。辅助加热器是措施之一, 而多丝沉积系统是目前较常采用的方法<sup>[12, 13]</sup>。一组平行热丝阵列形成较大面积高温加热面, 衬底表面辐照

度是来自所有热丝辐射热流之和。本文计算了热丝数目  $n = 7$  的热丝阵列在不同高度时衬底表面温度沿热丝方向和垂直热丝方向的分布, 参数取值: 热丝间距  $D = 1.0\text{cm}$ ,  $T_f = 2500\text{K}$ ,  $d_f = 0.16\text{cm}$ ,  $L = 9\text{cm}$ , 结果见图 5。当热丝到衬底距离较小时, 在与热丝垂直方向上, 热丝的离散分布阵列导致了该方向温度分布存在与热丝布置相对应的周期性起伏, 在热丝正下方处的温度高于相邻热丝投影的中间位置处的温度。在

Ju. J. H 等人<sup>[12]</sup>的实验中, 当热丝到衬底距离很小时, 温度分布在垂直热丝方向上的周期性变化导致了金刚石薄膜微观结构和厚度的周期性变化。当热丝到衬底距离比较大时, 因为温度分布周期性起伏衰减, 与单丝系统相比, 衬底温度分布均匀性得到明显提高。若热丝温度、间距、沉积距离等工艺参数取值良好匹配, 则可以获得大面积均匀温度区, 从而为在衬底上生长大面积高品质金刚石薄膜创造了有利条件。

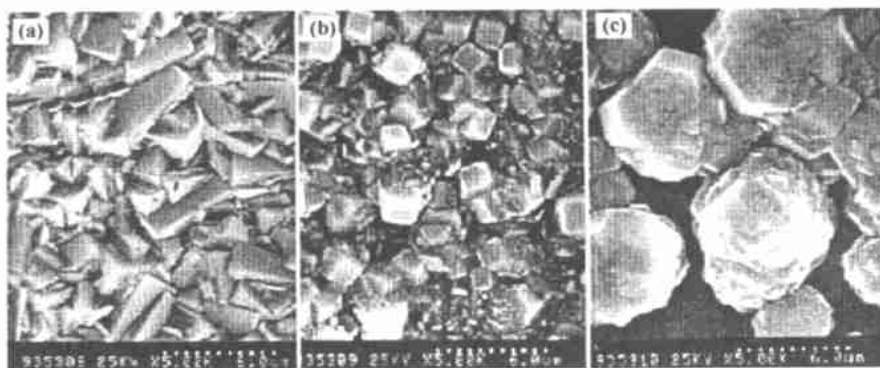


图 4 金刚石薄膜在衬底不同区域的生长形貌 (a) 中心区域; (b) 边缘内; (c) 边缘外

Fig. 4 SEM morphology of diamond film (a) center region; (b) inside edge; (c) outside edge

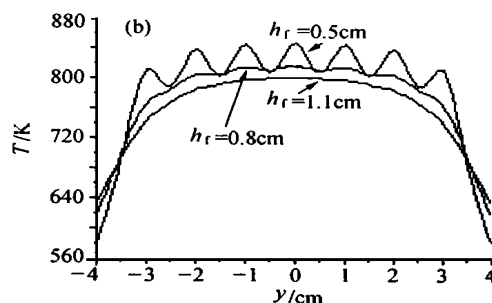
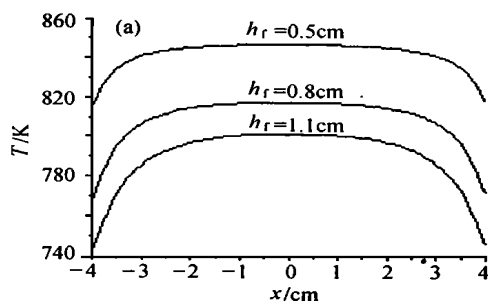


图 5 多丝系统衬底温度分布 ( $n = 7$ ) (a)  $x$  轴向分布; (b)  $y$  轴向分布

Fig. 5 Temperature distribution in multi-filaments CVD (a) along  $x$  axis; (b) along  $y$  axis

### 3 结论

(1) 热丝化学气相沉积系统中, 传导是气相传热的主要方式。气相空间温度随离热丝距离的增大而衰减, 特别是在热丝表面附近温度急剧下降。

(2) 热丝对衬底表面的辐射是决定衬底表面温度分布的基本因素, 传导、对流和表面化学反应不影响衬底表面温度分布的基本特征。

(3) 单丝沉积系统中, 衬底表面温度分布不均匀, 限制了金刚石薄膜的大面积生长。多丝沉积系统能够形成大面积均匀温度区, 创造了大面积生长金刚石薄膜的有利条件。

### 参考文献

- [1] W A Yarbrough, R Messier. Science, 1990, 247: 688—696.
- [2] E Kondoh, T Ohta, T Mitomo, K Ohtsuka. J Appl Phys, 1992, 72 (2): 705—711.
- [3] M C McMaster, W L Hsu, M E Coltrin, D S Dandy. J Appl Phys, 1994, 76 (11): 7567—7577.
- [4] G C Chen, C Sun, R F Huang, L S Wen, D Y Jiang, X Z Yao. J Mater Res, 1999, 14 (8): 3196—3199.
- [5] K Tankala, T DebRoy. J Appl Phys, 1992, 72 (2): 712—718.
- [6] 邵淑敏, 吕向英, 于剑等. 真空, 1998, 4: 17—22.
- [7] F P Incropera, D P Dewitt. 葛新石, 王义方, 郭宽良译. 传热的基本原理 [M]. 合肥: 安徽教育出版社. 1985.
- [8] S J Harris, A M Weiner, T A Perry. Appl Phys Lett, 1988, 53: 1605—1611.

(下转第 16 页)

度几乎完全消失。这主要是合金中存在大量含 Fe 金属间化合物的作用,但是试验温度太高,这些含 Fe 金属间化合物也会发生粗化或溶解,失去了对合金的强化作用,因此温度较高时合金强度有一定程度下降,特别是在温度超过 300 时,合金的强度下降到一个很低的水平,比如 T6 处理合金在 350 抗拉强度仅为 50MPa 左右。

### 3 结论

(1) X 射线相分析表明,快凝 Al-17Si-6Fe-4.5Cu-0.5Mg 合金的挤压态和 T6 态组织主要由 Al, Si, Al<sub>3</sub>FeSi, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>7</sub> 等相组成,相对于铸态合金,基体衍射峰有一定程度宽化,经 T6 处理衍射峰宽化程度有所减弱。

(2) 在扫描电镜下对合金组织进行观察发现,两种状态快凝合金组织特点为基体上分布有大量细小弥散第二相颗粒,经 T6 处理态后这些第二相颗粒有所粗化;在透射电镜下观察,这些颗粒相表现出块状、棒状、鹅卵石状及大小不同的颗粒状等形态特征;相对于挤压态, T6 处理后合金组织除了第二相颗粒有所长大外,还沉淀析出一种在基体上呈一定方向性分布细小针状相,从它的这种分布特征判断这种相与基体保持一定共格或半共格位向关系。

(3) 两种状态快凝合金都具有较高的强度水平,但延伸率并不占优势;相对于挤压态, T6 处理后,合金强度有一定程度升高;随着温度的升高,两状态合金强度都有下降趋势,但在不低于 300 的温度时,合金仍就保持一定的强度水平。

#### 参考文献

- [1] N Amano, Y Odani and Y Takeda. MPR, 1985, 11: 642.
- [2] I Yamauchi, I Ohnaka, S Kawamoto and T Fukusako. Mater Trans JIM, 1986, 27: 187.
- [3] I Yamauchi, I Ohnaka, S Kawamoto and T Fukusako. Mater Trans JIM, 1986, 27: 195.
- [4] N Amano, Y Odani, Y Takeda and K Akechi. MPR, 1989, 3: 186.
- [5] J Zhou, J Duszczyk and M Korevaar. J Mater Sci, 1990, 8: 91.
- [6] P Todeschini, G Champier and F H Samuel. J Mater Sci, 1992, 27: 3539.
- [7] J L Estrada and J Duszczyk. J Mater Sci, 1990, 25: 886.
- [8] J Zhou, J Duszczyk and M Korevaar. J Mater Sci, 1991, 26: 824.
- [9] J Zhou, J Duszczyk and M Korevaar. J Mater Sci, 1991, 26: 3041.
- [10] J Zhou, J Duszczyk and M Korevaar. J Mater Sci, 1992, 27: 3856.
- [11] R M Gomes, T Satot, H Tezuka and A Kamio. Mater Trans JIM, 1998, 39: 357.

- [12] R M Gomes, T Satot and A Kamio. Light Metal, 1997, 47: 90.
- [13] T S Kim, S J Hong, W T Kim and C W Won. 1998 PM World Congress Light Alloys, 1998: 319.
- [14] T S Kim, S J Hong, W T Kim and C W Won etc. Mater Trans JIM, 1998, 39: 1214.

基金项目: 哈尔滨工业大学“百名英才”杰出青年学术带头人基金项目

收稿日期: 2000-09-13; 修订日期: 2001-04-15

作者简介: 孙剑飞 (1962-), 男, 博士, 副教授, 目前主要从事快速凝固微晶及非晶材料方面的研究工作, 联系地址: 哈尔滨工业大学 434 信箱 (150001)

\* \* \* \* \*

(上接第 24 页)

#### 参考文献

- [1] S Kajiwar. Characteristic feature of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A 273-275: 67-68.
- [2] T W Duering. Application of shape memory [J]. Materials Science Forum, 1990, 156-58: 679-692.
- [3] H Tanahashi, T Maruyama and H Kubo. Applications of Fe-Mn-Si Alloy for Pipe Joints [J]. Trans Mat Res Soc Jpn, 1994, 18B: 1149-1154.
- [4] 王四根, 王绪, 花礼先. Fe-Mn-Si 形状记忆合金管接头研究 [J]. 金属热处理, 1997, (8): 8-9.
- [5] K Nagaya, Y Hirata. Analysis of a Coupling Made of Shape Memory Alloy and Its Dynamic Response Due to Impacts [J]. Journal of Vibration and Acoustics, 1992, 114: 297-304.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59801005)

收稿日期: 2000-10-28; 修订日期: 2001-06-26

作者简介: 林成新 (1963-), 男, 副教授 (博士生), 主要研究方向为机械设计、形状记忆合金及应用。已发表论文 20 余篇, 出版书籍 10 部, 获河北省科技进步一等奖一项、专利 2 项、鉴定成果 2 项, 联系地址: 天津市河北工业大学 56<sup>#</sup> (300130)

\* \* \* \* \*

(上接第 34 页)

- [9] C Wolden, S Mitra, K K Gleason. J Appl Phys, 1992, 72 (8): 375-3758: 3750-3758.
- [10] 崔景彪, 马玉蓉, 方容川. 高压物理学报, 1996, 10 (2): 151-156.
- [11] 周灵平, 靳九成, 李绍禄等. 人工晶体学报, 1998, 27 (2): 126-131.
- [12] Ju J H, Mo Y W, Huang X Q, Xia Y B. Journal of Shanghai University, 1998, 2 (4): 337-341.
- [13] J Yu, R F Huang, L Sh Wen, Ch X Shi, Mater Sci Eng (B), 1999, 57: 255-258.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59976038)。

收稿日期: 2000-11-28; 修订日期: 2001-03-09

作者简介: 戚学贵 (1976-), 男, 博士研究生, 联系地址: 安徽合肥中国科学技术大学 323-135 室 (230026)。