

大面积金刚石膜生长环境气氛的计算机模拟

黄天斌 唐伟忠 吕反修 张维敬

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘要 建立了直流电弧等离子体喷射 CVD 大面积金刚石沉积数学模型. 对衬底上方等离子体中的化学环境进行了模拟计算, 并与在相同条件下对等离子体的光谱结果进行对比, 发现计算结果与实验结果基本上吻合. 在模拟条件下 CH 基团可能是促使金刚石生长的主要活化基团. 模拟结果显示 CH 基团沿径向的均匀分布对大面积金刚石膜生长有较大的意义.

关键词 数学模型; 金刚石膜; 大面积; 直流电弧等离子体喷射

分类号 Q242.1; TB43

高功率直流电弧等离子体喷射 (DC Arc Plasma Jet) CVD 由于可以在很大的面积上获得很高的金刚石膜沉积速率, 同时又可以兼顾金刚石膜的质量, 因此是目前最有希望的 CVD 金刚石膜沉积工艺之一. 但是, 获得高功率直流电弧等离子体炬的技术十分复杂, 金刚石膜沉积过程受到许多彼此相关的工艺因素的影响, 而唯有对高温电弧等离子体的性质, 特别是对基片上方金刚石膜生长表面附近的等离子体参数和化学环境的了解才能够有助于增进对金刚石膜沉积机理的认识. 除采用各种诊断技术对等离子体性质进行研究外, 采用数学的方法对等离子体性质及其在空间范围的分布的模拟计算也是一个有效的途径. 然而, 迄今为止研究大都局限于小喷口尺寸的超音速炬的模拟计算^[1,2], 对于可用于大面积金刚石膜沉积的柔性电弧等离子体炬的数学计算的报道尚不多见. 本文针对我们最近研究开发成功的 100 kW 级高功率磁场控制和流体动力学控制的大口径直流电弧等离子体炬^[3,4], 采用流体动力学计算和局部热力学计算相结合的方法, 对大面积高温等离子体性质进行了初步的模拟计算, 并对计算结果进行了讨论.

石膜沉积示意图. 等离子体炬由杆状阴极和环状阳极组成, Ar 和 H₂ 从等离子体炬的上部引入, 在流经等离子体放电通道时被在阴极和阳极之间维持的电弧所加热, 形成高温高速的气流从阳极喷口喷出. 甲烷(或其他碳源气体)一般从炬的下部引入. 基片设置在等离子体炬下方适当位置, 用水强制冷却、喷出. 甲烷(或其他碳源气体)一般从炬的下部引入. 基片设置在等离子体炬下方适当位置, 用水强制冷却.

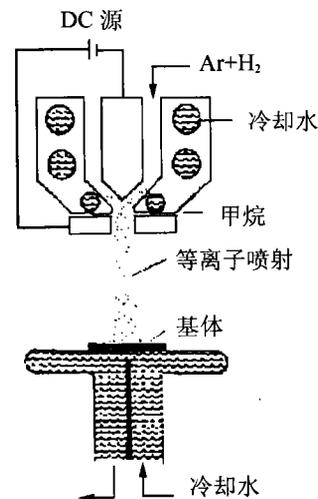


图1 直流电弧等离子体喷射 CVD 示意图

Fig.1 Diagram of DC arc plasma jet

实际应用的高功率直流电弧等离子体炬结构十分复杂. 在等离子体炬内部发生的各种物理、化学过程也很难用数学模型加以描述. 因此已有的关于等离子体炬的数学模型都不考虑炬内部的过程, 而仅仅只从阳极喷口位置开始, 模拟等离子体炬产生的高温等离子体射流. 本文

1 模型的建立

1.1 直流电弧等离子体喷射 CVD

图1为直流电弧等离子体喷射 CVD 金刚

也不例外。

1.2 控制方程

CVD的模拟有许多方面,例如在流体动力学、化学动力学和表面化学模型等角度讨论了CVD过程。本模型在上述过程中加入了气体电离,即分别从热力学、流体动力学和气体电离等几个方面对等离子体喷射CVD过程进行考察。将所研究的区域划分为若干个控制容积^[9],认为在一个控制容积内是热力学平衡的,运动参数相同,电离达到平衡。由于在高温等离子体已不是牛顿流体,必须对物性进行特殊处理。在等离子体与通道壁之间假设有层流边界层;并假设射流中存在着均匀的电场。对于粘度,可用Maxwell-Rayleigh关系式近似处理,并以实验值修正:

$$\frac{\mu}{\mu_0} \approx \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad (1)$$

式中, μ_0 , T_0 为0℃时的粘度和热力学温度值。

等离子体射流的热导率由两部分组成:一部分是由热接触产生的热导率,另一部分是由扩散引起的热导率。

在本模型中忽略重力的作用,对控制容积受力按统计的方法计算。将电压降落沿射流方向分为三部分:阴极压降、弧柱压降、阳极压降。

在流体动力学方面,我们考虑了连续方程、动量方程、能量方程、组分扩散方程和电磁场方程。在热力学方面,考虑了氢和甲烷的分解。在气体电离方面,考虑了氦的电离。

等离子体射流的连续方程为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho v) = 0 \quad (2)$$

式中, ρ 为密度, v 为速度。

对于牛顿流体,控制给定方向上的动量守恒的微分方程可以写成类似线性的形式。但是,高温气体已不是牛顿流体,必须将具体的参数以实验值给出。本模型通过平均运算的方法把不稳定的层流方程转化为对紊流流动的时间平均方程。在进行这种平均运算的时候,可假设:紊流中存在有相对平均值的快速而随机的脉动。

由平均运算所产生的附加项是所谓的雷诺应力、紊流热流密度、紊流扩散流量密度等。紊流模型的任务就是确定用流动的平均性质来表示这些附加量的方法。

许多紊流模型采用紊流粘度或紊流扩散系数的概念来表示紊流应力和流量密度。结果,紊

流的时间平均方程就具有了与层流流动方程相同的形式。但是,诸如粘度、扩散系数以及导热系数这样一些层流交换系数则需要用相应的有效交换系数取代。从计算机计算的观点来看,按照这种格式描述的紊流即相当于具有一个相当复杂的表达式的层流。我们采用的紊流模型是双方程模型。其动能的方程模式为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \text{div}(\rho u k) = \text{div}(D_k \text{grad } k) + G - \rho \varepsilon \quad (3)$$

式中, D_k 是 k 的扩散系数, G 是紊流能量生成率, ε 是动能的耗散率,量 $G - \rho \varepsilon$ 是方程中的净源项。

等离子体射流的动量方程为:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \text{div } P + \sum \rho_i \cdot F_i \quad (4)$$

式中, ρ_i 为等离子体中各粒子的密度, F_i 为各粒子所受的外力, P 为压强。

对于可以忽略粘性耗散作用的稳态低速流,能量方程可以写成:

$$\text{div}(\rho v h) = \text{div}(k \cdot \text{grad } T) + S_h \quad (5)$$

式中, h 是比焓, k 是导热系数, T 是热力学温度, S_h 是单位容积的发热率。根据傅里叶热传导定律,项 $\text{div}(k \cdot \text{grad } T)$ 代表流体中的热传导作用。

令 m_i 代表化学组分 i 的质量分数,当存在有速度场 u 时,可把 m_i 的守恒表示为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_i) + \text{div}(\rho u m_i + J_i) = R_i \quad (6)$$

这里, $\partial(m_i)/\partial t$ 代表单位容积内化学组分 i 的变化率;量 $\rho u m_i$ 是组分 i 的对流流量密度;符号 J_i 代表扩散流量密度,它通常是由 m_i 的梯度引起的。两部分能量密度的散度构成微分方程的第二项。位于方程右侧的 R_i 是单位容积的化学组分 i 的生成率。化学组分的生成系由化学反应所致。

以上的所有的微分方程几乎都可以写成一个通用的形式,即几乎所有的因变量都服从一个守恒原理。如果用 ϕ 表示因变量,那么通用的微分方程就是:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \phi) + \text{div}(\rho u \phi) = \text{div}(D \cdot \text{grad } \phi) + S \quad (7)$$

式中, D 是扩散系数, S 是源项。对于特定意义的 ϕ ,具有特定的量 D 和 S 。

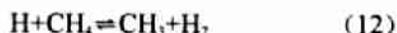
上述通用微分方程中的4项分别是不稳态项、对流项、扩散项和源项。因变量可以代表不同的物理量,如:化学组分的质量分数、焓或温度、速度分量、紊流动能或紊流的长度尺度等。与此相应,对于这些变量的每一个都必须给相对应的扩散系数 D 以及源项赋予适当的意义。

等离子体射流的电磁场方程为:

$$f_e = q \cdot E \tag{8}$$

$$f_m = q \cdot v \cdot B \tag{9}$$

这里, f_e 为运动粒子所受的电场力, q 为运动粒子的电荷, E 为运动粒子所在位置的电场强度, f_m 为运动粒子所受的磁场力, v 为运动粒子的速度, B 为运动粒子所在位置的磁感应强度. 在等离子体中发生的化学反应相当复杂. 为简化计算, 本文只考虑了如下的反应方程:



1.3 边界条件

对基片上部的等离子体环境进行了模拟计算, 工作介质为氩氢等离子体, 氩氢体积比为 1:1.2, 甲烷占氢气的体积的 1%. 给定等离子体功率为 18 kW, 基片的温度为 850°C, 工作腔压为 3 kPa. 等离子体炬喷口处的温度为 4500 $(1 - (r/3R)^2)$ °C, 其中 r 为空间位置距轴线的位置, R 为炬的半径. 炬的放电电压为 120 V, 放电电流为 150 A.

2 控制方程组的数值解法

控制方程组我们无法耦合求解解析解, 必须对方程进行离散. 我们采用了 SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) 算法对等离子体喷射进行离散. 其主要计算步骤是: 估计压力场, 求解动量方程, 解压力修正方程, 对压力进行修正; 利用速度修正公式求解速度, 求解那些通过源项、流体物性等影响流场的物理量, 把经过修正的压力处理成一个新的估计的压力, 返回迭代过程重复全部过程, 直至求得收敛解为止.

在算出等离子体炬喷口外高温等离子体射流的温场和流场后, 依据在衬底位置的径向温度分布, 最后再依据方程(10)至(17), 计算出在衬底上方等离子体中可能存在的各种化学基团浓度及其径向分布.

在所有上述计算中, 忽略了边界层在存在. 无疑, 边界层的性质对于任何 CVD 过程(包括

直流等离子体喷射CVD)都是十分重要的, 但本文的模拟结果至少反应了边界层上部的物理化学环境, 因此同样具有意义.

3 计算结果与讨论

图2为计算的等离子体炬自由射流(在喷口外)的流场. 自由射流在遇到基片时改为水平流动, 在基片位置的流速为零. 在整个区域中流动是很平稳的, 有利于大面积金刚石膜的生长.

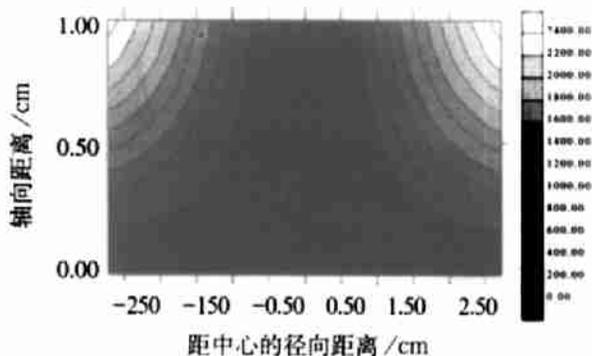


图2 炬外部的流场

Fig.2 Fluid field out of the torch

图3为等离子体炬自由射流的温场, 可以看出中心的温度较高, 这与实际观察是一致的. 这会在一定程度上引起基片温度的不均匀性. 在我们高功率磁控等离子体炬的情况下, 由于电弧的旋转, 实际的温度均匀性远优于图3所示的计算结果.

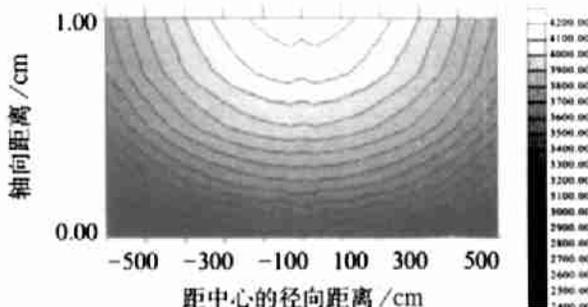


图3 炬外部的温度场

Fig.3 Temperature field out of the torch

图4所示为在基片(衬底)上方等离子体中各种化学基团的平衡摩尔分数的径向分布. 原子氢摩尔分数很高, 约在 0.3~0.4, 远远高于热丝 CVD 或微波等离子体 CVD, 且沿径向缓慢下降. Ar^+ 的径向分布均匀, 摩尔分数稳定在 0.4 左右. Ar^+ 是易电离的单原子气体, 主要作用是维持电弧持续稳定放电. 在各种含碳化学基团中, 唯有 CH 摩尔分数最高, 约 2×10^{-3} , 且沿径向基本均

均匀分布. C基团和 C_2H 基团摩尔分数很低, 沿径向下降趋势明显. CH_3 和 CH_4 基团摩尔分数非常低, 在图4中已和横坐标重叠. 因此从本文的模拟结果可以得出结论, 在我们给出的实验条件下 CH 是促使金刚石生长的主要含碳活化基团. 图5为在模拟条件下对等离子体进行光谱诊断的

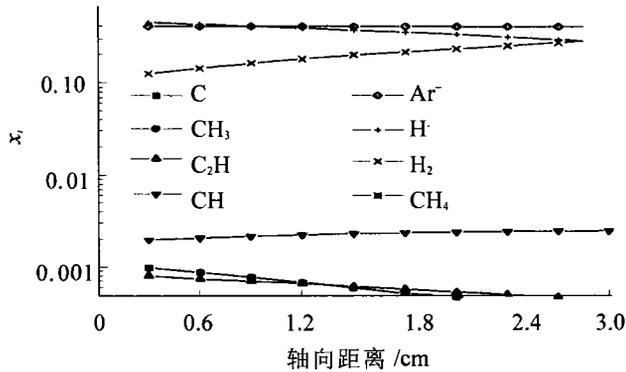


图4 组分分布与轴向距离的关系

Fig.4 Relation between axial distance and constituent distribution

结果. 可见 CH 谱线的确是各种含碳基团中最强的谱线, 说明本文的模拟结果与实验基本是吻合的.

CH 基团浓度的径向均匀性显然对大面积金刚石膜沉积非常有利. 更进一步的研究工作仍在进行之中.

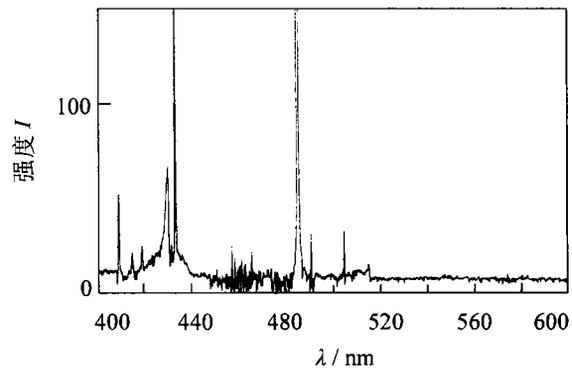


图5 在模拟条件下的等离子体发射光谱

Fig.5 Plasma optical emission spectrum in simulation conditions

4 结论

本文将局部的热力学平衡和电离平衡的假设应用于整体的非平衡射流, 用宏观的方法了解等离子体的一些微观状态, 据此建立了处理直流电弧等离子体 CVD 金刚石膜沉积的数学模型. 应用上述模型对大面积金刚石膜沉积的化学环境进行了模拟, 模拟结果与相同条件下对等离子体的光谱诊断结果基本吻合. 表明在本文的实验条件下 CH 基团可能是促进金刚石膜生长的主要活化基团. 它沿径向的均匀分布对大面积金刚石膜的沉积有重要意义.

参考文献

- 1 Hirata A, Yoshikawa M. Application of Diamond Films and Related Materials. NIST Special Publication, 1995, 885:417
- 2 Addona T, AL ET. Silica Decomposition in a Transferred Arc Reactor. In: C K Wu, ed. 13th International Symposium on Plasma Chemistry. Beijing: Peking University Press, 1997. 1590
- 3 Lu F X, Zhong G F. A New Type of DC Arc Plasma Torch for Low Cost Large Area Diamond Deposition. Diamond and Related Materials, 1998,7(6): 737
- 4 钟国钊. 100 kW 级 DC Arc Plasma Jet CVD 金刚石膜沉积系统研制: [博士论文]. 北京: 北京科技大学, 1997
- 5 陶文铨. 数值传热学. 西安: 西安交通大学出版社, 1986. 123

Numerical Model for Large Area Diamond Film Deposition by DC Arc Plasma Jet Method

HUANG Tianbin, TANG Weizhong, LU Fanxiu, ZHANG Weijing

Materials Science and Engineering School, UST Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT Numerical model for large area diamond film deposition by DC Arc Plasma Jet CVD method is proposed. Chemical environment over the substrate surface during diamond growth were calculated, and was compared with experiment data from optical emission spectrum obtained at similar conditions. It was found that the CH radical may be main active precursor responsible for diamond growth. The overall uniform distribution of CH radical is important for large area deposition of diamond films.

KEY WORDS numerical model; diamond film deposition; large area; DC Arc Plasma Jet