

文章编号:1674-2869(2009)01-0065-04

## 氧等离子体刻蚀 CVD 金刚石膜

吴振辉,马志斌\*,谭必松,郑先锋,汪建华

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘要:**分别采用直流辉光、微波和电子回旋共振3种氧等离子体对CVD金刚石膜表面进行了刻蚀.利用扫描电子显微镜对三种等离子体刻蚀后金刚石膜表面的形貌进行了观察分析.通过对刻蚀后形貌差异的比较,探讨了它们各自的刻蚀机理,并从等离子体鞘层理论出发建立了刻蚀模型.

**关键词:**氧等离子体;CVD金刚石膜;刻蚀机理

**中图分类号:**TQ164

**文献标识码:**A

### 0 引言

化学气相沉积(CVD)的金刚石膜拥有许多卓越的化学和物理性质<sup>[1]</sup>.随着其合成技术的不断进步,CVD金刚石薄膜作为MEMS(微机电系统)中新材料的研究引起了人们极大的兴趣<sup>[2]</sup>.然而由于其极高的硬度和极好的化学稳定性,难以用常规的半导体工艺实现其高精度图形化.因此要使得金刚石膜在MEMS领域取得广泛应用,就必须采用特殊的加工工艺及方法.

等离子体刻蚀是金刚石膜的抛光、切割和图形化等加工过程中一项很重要的技术.在金刚石膜表面施加掩体后,利用等离子体的各向异性刻蚀,可以获得图形化的金刚石微器件<sup>[3-4]</sup>;适当的等离子体刻蚀,可以大大提高传统抛光方法如机械抛光的效率和质量<sup>[5-7]</sup>.因此,研究不同种类的等离子体刻蚀工艺和效果,深入分析各种等离子体的刻蚀机制具有重要意义.

本文分别在直流辉光放电、微波放电和电子回旋共振放电3种等离子体装置上,以氧气为气源,对金刚石膜进行了刻蚀.着重研究各种等离子体的刻蚀对CVD金刚石膜形貌变化的影响,分析了产生这些差异的原因,基于相关理论探讨它们各自的刻蚀机理并建立了刻蚀模型.

### 1 实验

采用5 kW微波等离子体化学气相沉积装置,以氢气和甲烷为工作气体,在钨基体上制备了多

晶金刚石薄膜样品,制备工艺参数见表1.图1为制得的金刚石膜的表面形貌SEM照片.

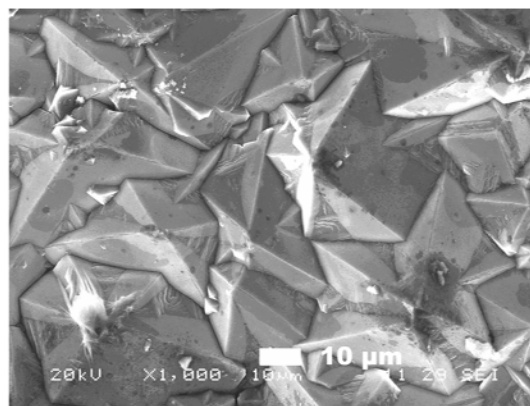


图1 CVD金刚石膜原样的表面形貌SEM照片

Fig. 1 SEM image of CVD diamond film

表1 金刚石膜的制备工艺参数

Table 1 Deposition parameters of diamond films

微波功率/kW	3.2
气源流量比例	H <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> =100:2
工作气压/kPa	13.6
基片温度/℃	1 000
金刚石膜厚度/µm	200

氧等离子体刻蚀实验分别在湖北省等离子体化学与新材料重点实验室的直流辉光放电等离子体装置、石英管式微波等离子体装置和电子回旋共振等离子体装置上进行的.具体的刻蚀工艺参数见表2.利用JSM-5510LV型扫描电子显微镜(SEM)观察了刻蚀前后样品的表面形貌.

收稿日期:2008-06-16

基金项目:国家自然科学基金(10875093)

作者简介:吴振辉(1983-),男,湖北仙桃人,硕士研究生,研究方向:CVD金刚石膜的加工研究.

指导老师:马志斌,男,博士,教授,硕士生导师.研究方向:低温等离子体技术及其应用.\*通信联系人.

表 2 等离子体刻蚀金刚石膜的工艺参数

Table 2 The parameters of the plasma etching

样品	等离子体源	功率/W	气压/Pa	刻蚀时间/min
1	—	—	—	—
2	直流辉光	101	100	20
3	微波	600	4 000	60
4	ECR	600	0.1	90

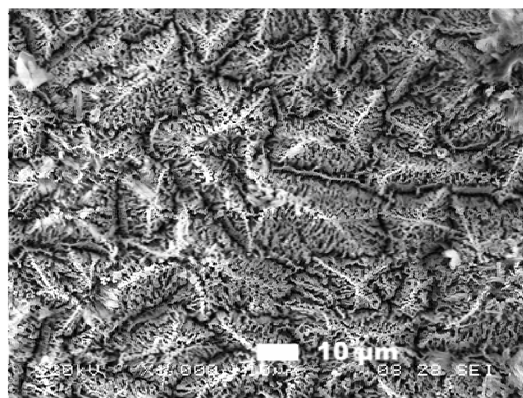
## 2 结果与讨论

从图 1 中可以看到:所沉积的金刚石膜为多晶膜,晶粒完整,棱角清晰可见。

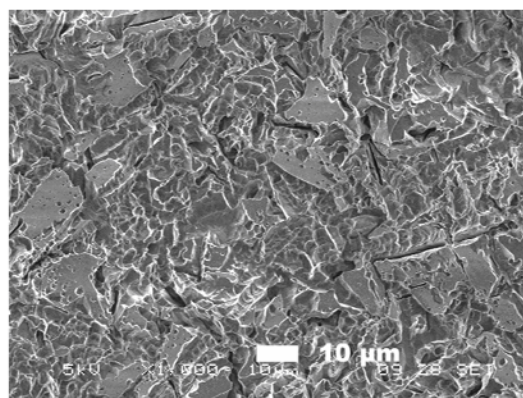
图 2(a)为直流辉光氧等离子体刻蚀后金刚石膜表面的 SEM 照片,经过直流等离子体刻蚀后,金刚石膜晶粒坍塌缩小,原先致密完整的晶面被刻蚀出大量的深坑,晶粒变为含有大量微小孔洞的蓬松结构。刻蚀深坑的出现说明直流辉光等离子体产生了方向性的刻蚀。图 2(b)为微波等离子体刻蚀后金刚石膜的表面形貌,从 SEM 照片可见,微波等离子体刻蚀后金刚石膜表面也出现大量的刻蚀坑,但与直流等离子体刻蚀相比,刻蚀坑明显变大、变浅,这主要是在中气压微波等离子体条件下,离子的自由程比低气压下的直流等离子体中的自由程小,氧离子各向同性刻蚀的结果。图 2(c)为 ECR 放电等离子体刻蚀后金刚石膜的表面形貌,在 ECR 等离子体刻蚀中,没有发现刻蚀坑,刻蚀优先在晶面上发生,晶粒顶端及晶面的刻蚀较晶界明显,晶面上的刻蚀表现出层状刻蚀剥离的特征,这体现了磁场下离子的回旋特征。

上述刻蚀产生的表面形貌的差异主要是由 3 种等离子体的刻蚀机理的不同而引起的。在氧等离子体中包含大量电子、氧正离子和氧中性基团。其中电子温度远大于离子和中性基团的温度,并且电子扩散的速度也远大于离子。这样,浸没于等离子体中的金刚石膜处于一个相对等离子体为负的电位上,在金刚石膜和等离子体之间形成了一个电场方向指向薄膜表面的离子鞘层(见图 3)。该离子鞘在金刚石膜的刻蚀中起着重要作用,本研究中所用的 3 种等离子体因激发方式和运行参数的不同而导致等离子体鞘层有显著差异,直流等离子体因其装置结构的改进获得了较高的电子温度和浓度,形成的鞘电压高达几百伏<sup>[7]</sup>,这比微波和 ECR 等离子体要高得多。而运行参数如气压也对鞘层中离子的运动有着重要的影响。

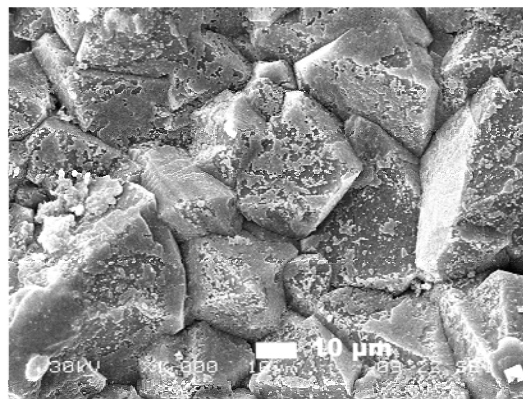
图 4 为根据实验结果分别为直流等离子体、微波等离子体和 ECR 等离子体建立的等离子体鞘及刻蚀模型示意图。



(a) 直流等离子体刻蚀



(b) 微波等离子体刻蚀



(c) ECR 等离子体刻蚀

图 2 不同等离子体刻蚀后金刚石膜的表面形貌

Fig. 2 Scanning electron micrographs of diamond films etched respectively

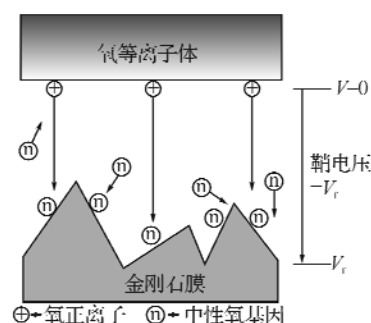
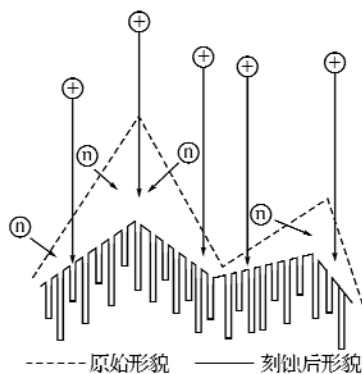


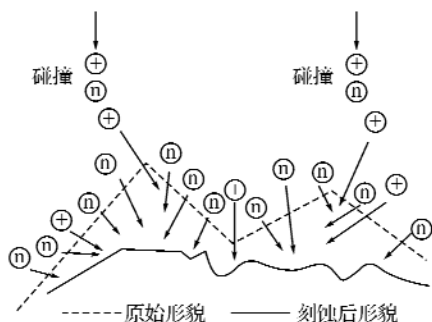
图 3 等离子体鞘层示意图

Fig. 3 Schematic diagram of plasma sheath

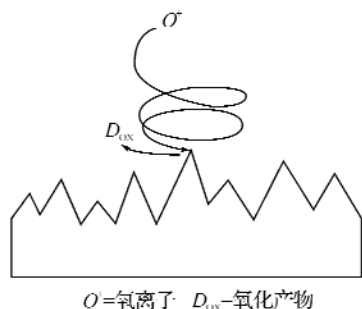
在图 4(a)直流等离子体中,氧正离子基团受直流辉光放电阴极区电场和等离子体鞘电压的双重加速作用,以极高的速率优先从垂直薄膜表面方向对 CVD 金刚石中的位错进行刻蚀<sup>[8]</sup>,它是导致金刚石膜刻蚀深坑和微小孔洞出现的主要原因.而较低能量的中性氧基团,由于不受鞘电场的加速作用,以各向同性的速度扩散到薄膜表面,从而对金刚石膜产生各向同性的刻蚀,它造成金刚石膜表面凸起晶粒以较低速率坍塌和不断缩小.



(a) 直流等离子体



(b) 微波等离子体



(c) ECR 等离子体

图 4 等离子体鞘层及刻蚀模型

Fig. 4 Schematic diagrams of plasma sheath and etching models

微波等离子体中,一方面中性气体的压力与直流等离子体相比提高了 1~2 个数量级,中性氧基团的浓度也大大提高,氧中性基团体的各向同性刻蚀得到加强.另一方面,微波放电电子温度和浓度的降低,导致鞘层电场减小,从而使得受鞘电

场加速的氧正离子基团,在垂直薄膜表面方向的能量降低;而中性气体的压强增大,离子运动的平均自由程减小,由于入射离子在鞘层中的碰撞加强,如图 4(b)所示,离子的运动方向也增加了随机性,垂直薄膜表面的刻蚀减弱,从而导致微波放电各向同性刻蚀的增强,这为微波刻蚀与直流刻蚀相比,产生的刻蚀坑变大、变浅提供了理论依据.

电子回旋共振(ECR)放电产生的是一种低气压、高密度等离子体<sup>[9]</sup>.气压低,中性氧原子基团的各向同性刻蚀减弱;而带电氧正离子基团受鞘电压加速面向金刚石膜表面运动的同时,还沿磁力线作回旋运动,两者的叠加体现出的就是螺旋型运动,如图 4(c)所示.同时,中性气体压强的减小,使得离子运动的平均自由程增大,避免了由碰撞带来的离子运动方向的随机性,离子回旋特性得到加强,在刻蚀中表现出层状刻蚀剥离的特征.

### 3 结 语

以氧气为气源,通过比较直流、微波、电子回旋共振(ECR)3 种等离子体刻蚀 CVD 金刚石膜后表面形貌的差异,探讨了它们各自的刻蚀机理,并从鞘层理论出发建立了刻蚀模型.直流通电和 ECR 放电等离子体的各向异性刻蚀,有利于金刚石刻蚀高选择比的获得,在金刚石膜的图形化应用方面有较广阔的前景;而在金刚石平整化应用中,直流刻蚀和微波等离子体刻蚀产生的大量刻蚀深坑和凹坑,将对后续的抛光处理不利. ECR 等离子体刻蚀比较有望直接用于金刚石膜的抛光,但其离子运动轨迹及受鞘电压的影响还有待进一步解决.

### 参考文献:

- [1] 满卫东,汪建华,王传新,等. 金刚石薄膜的性质、制备及应用[J]. 新型炭材料,2002,7(1):62-70.
- [2] 郭江. CVD 金刚石薄膜在微机电系统(MEMS)中的应用[J]. 功能材料,2003,34(3):349-351.
- [3] Hwang D S, Saito T, Fujimori N. New etching process for device fabrication using diamond[J]. Diamond and Related Materials, 2004 (13): 2207-2210.
- [4] 杭争翔,马学智. 等离子体切割在热切割中的地位[J]. 沈阳工业大学学报,1999,21(6):479-481.
- [5] Sirinenci Gopi M R, Nascem H A, Malshe A P, et al. Reactive ion etching of diamond as a means of enhancing chemically-assisted mechanical polishing efficiency[J]. Diamond and Related Materials.

- 1997,6(8):952-958.
- [6] 王俊峰,汪建华,满卫东,等. 微波等离子体刻蚀 CVD 金刚石膜提高机械研磨效率[J]. 武汉化工学院学报,2005,27(1):56-59.
- [7] Zheng Xianfeng, Ma Zhibin, Zhang Lei, et al. Investigation on the etching of thick diamond film and etching as a pretreatment for mechanical polishing[J]. Diamond and Related Materials,2007,16:1500-1509.
- [8] Bernard M, Dencuville A, Ortega L, et al. Electron cyclotron resonance oxygen plasma etching of diamond[J]. Diamond and Related Materials,2004,13:287-291.
- [9] 陈永生,汪建华. 多晶硅的 ECR 等离子体刻蚀[J]. 武汉化工学院学报,2003,25(1):64-67.

## Etching of CVD diamond films by oxygen plasmas

WU Zhen-hui, MA Zhi-bin, TAN Bi-song, ZHENG Xian-feng, WAN Jian-hua

(Key Lab of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Etchings of CVD diamond films using oxygen plasmas produced by DC glow discharge, microwave discharge and electron cyclotron resonance (ECR) discharge are investigated. The surface morphologies of the diamond films before and after etching by three kinds of plasmas are analyzed using scanning electron microscopy. The etching mechanisms of etching are discussed respectively through comparing the differences of the morphology of the etched diamond films. Finally, etching models are developed according to the theories of plasma sheath.

**Key words:** oxygen plasmas; diamond film; etching mechanism

本文编辑:萧 宁



(上接第 64 页)

- [18] 肖国林,范云鸽,赫连朋丽,等. 强碱阴离子交换树脂合成及热稳定性研究[J]. 离子交换与吸附,2005,21(6):514-521.
- [19] 范云鸽,肖国林. 耐高温强碱阴离子交换树脂研究进展[J]. 离子交换与吸附,2005,21(4):376-384.

## Strongly basic anion exchange resins based on poly(glycidyl methacrylate)

ZHANG Jin-hui, YAN Xin, ZHOU Li-qing, YIN Ji-wei

(Chemistry and Materials Department, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

**Abstract:** A series of macro-porous copolymers from glycidyl methacrylate (GMA) and divinylbenzene (DVB), was synthesized by suspension polymerization using the mixture of cyclohexanol and toluene as porogenic diluents. The chlorine-type resins were prepared by the reaction of the copolymers with trimethylamine hydrochloride and their hydroxy-type resins were also obtained. FT-IR showed the structure features of the resins at different stages. The experimental results show that the whole exchange capacity and strongly basic exchange capacity decrease with increase of the contents of DVB, and the contents of water in the hydroxy-type resins increase with increase of the contents of porogenic diluents. Compared with 717 resin, the exchange capacity of synthesized resins was relatively higher, but the thermal stability is poorer.

**Key words:** anion exchange resin; glycidyl methacrylate; divinylbenzene; porogenic diluent; exchange capacity

本文编辑:萧 宁