

Al₂O₃ 陶瓷衬底碳离子预注入 对金刚石薄膜应力的影响研究*

方志军[†] 夏义本 王林军 张伟丽 马哲国 张明龙

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 201800)

(2002 年 6 月 21 日收到, 2002 年 8 月 9 日收到修改稿)

通过对 Al₂O₃ 陶瓷衬底进行碳离子预注入, 大大降低了 Al₂O₃ 陶瓷衬底上金刚石薄膜的应力, 且金刚石薄膜中的压应力随碳离子注入剂量的增加而线性下降. 通过对 Al₂O₃ 陶瓷衬底注入前后的对比分析表明, 高能量的碳离子注入 Al₂O₃ 陶瓷衬底以后, 并没有产生过渡层性质的新相, 而是大量累积在 Al₂O₃ 晶格的间隙位, 使 Al₂O₃ 晶格发生畸变. 而且, 随着碳离子注入剂量的增加, Al₂O₃ 基体内晶格畸变加剧, 注入层残余压应力也随之上升. 当金刚石薄膜沉积以后, 在降温的过程中衬底这部分残余应力得到释放, 从而部分弛豫了金刚石薄膜中的压应力.

关键词: 金刚石薄膜, 应力, 离子注入, Al₂O₃ 陶瓷

PACC: 8120V, 0630M, 6170T, 8160D

1. 引 言

Al₂O₃ 陶瓷是目前集成电路中最常用的基片材料, 但是由于它的介电常量较大(≈10), 热导率低(≈0.2W/cm·K), 已越来越无法适应当今集成电路发展的需要. 因此寻找一种性能更好的集成电路基片具有非常现实的意义. 夏义本等^[1]提出将 Al₂O₃ 陶瓷与金刚石薄膜复合制成集成电路基片, 可大大改善基片的介电性能和热导率, 是一种廉价可行且颇有应用价值的选择. 但由于 Al₂O₃ 陶瓷与金刚石的晶体结构和热导率存在较大的差异, 使金刚石薄膜与 Al₂O₃ 陶瓷的界面处存在较大的应力, 从而限制了该材料在大面积封装基片中的应用. 因此, 如何有效地降低金刚石薄膜中的应力成为了当务之急. 1994 年, Fan 等^[2]提出在金刚石薄膜与 Al₂O₃ 陶瓷之间加入 TiN 或 TiC 过渡层, 可大大改善薄膜与基体的附着力. 然而, 这种过渡层中引入的 Ti, N 等杂质, 会对金刚石薄膜/Al₂O₃ 陶瓷复合基片的性能产生不利影响. 本文采用无污染的 C 元素作为注入源, 采用离子注入方法对 Al₂O₃ 陶瓷表面进行改性, 大大降低了金刚石薄膜中的应力.

2. 实 验

实验中使用的 Al₂O₃ 陶瓷基片是由上海科达电子陶瓷有限公司提供的, 其主晶相为 α-Al₂O₃, 纯度为 95%, 平均晶粒尺寸约为 2μm. 从基片上切割 5 块大小为 1cm × 1cm 的正方形作为衬底, 并依次编号为 1—5. 为了便于比较, 衬底 1 没有做任何注入处理. 衬底 2—5 都采用了碳离子注入(C⁺), 其工艺参数为: 能量为 75keV, 束流为 20μA·cm⁻², 剂量的变化如表 1 所示.

表 1 衬底 1—5 的碳离子注入剂量

衬底编号	1	2	3	4	5
C ⁺ 剂量/10 ¹⁶ cm ⁻²	0	1.0	2.5	4.0	5.5

为了降低离子注入过程中离子轰击造成的晶格缺陷, 离子注入样品需要在 1050℃ 的氮气保护气氛中退火 30min. 沉积薄膜之前, 5 块样品均被放入金刚石粉末(≈1μm)的丙酮悬浊液中超声 15min, 以提高金刚石在 Al₂O₃ 陶瓷上的成核密度. 实验中采用热丝化学气相沉积(HFCVD)方法在 Al₂O₃ 陶瓷上沉

* 上海应用材料研究与发展基金(批准号 0006)资助的课题.

[†] 联系人. Tel: 021-69982305(o). E-mail: kevenfang@163.com

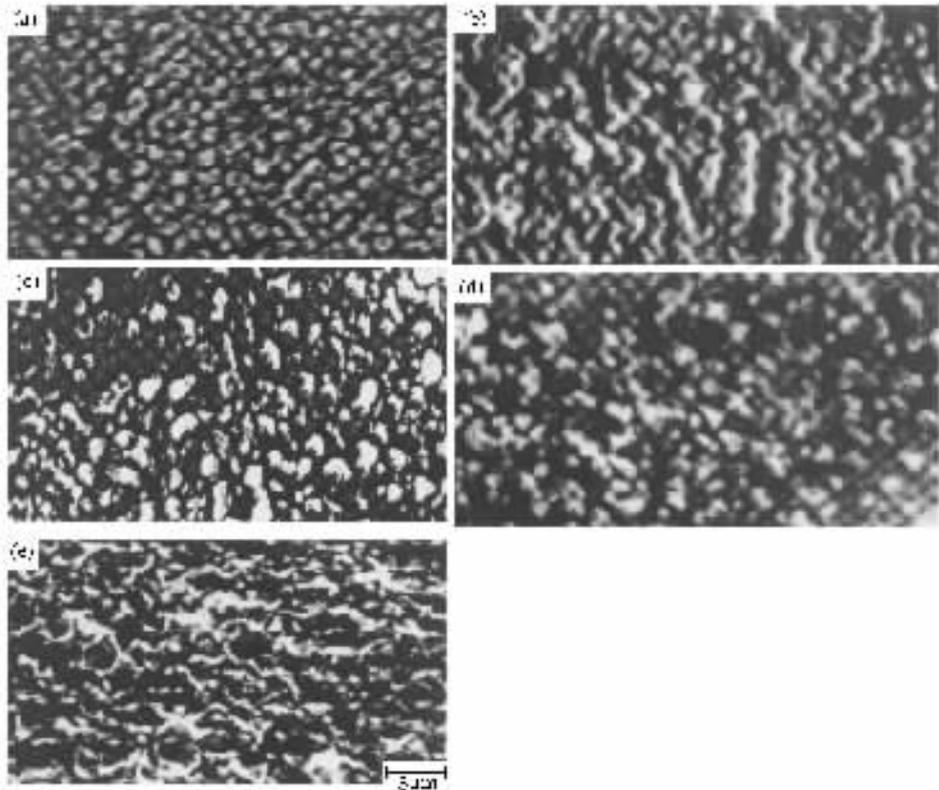


图 1 (a)–(e) 为 Al_2O_3 陶瓷衬底 1–5 的扫描电子显微镜 (SEM) 照片

积金刚石薄膜. 该装置以 6 根直径为 0.4mm 的钨丝作为加热源, 钨丝与衬底间距离为 8mm. 反应气体采用氢气携带乙醇, 乙醇浓度为 0.8%, 反应压力保持在 4.0kPa. 反应过程中 Al_2O_3 基片的温度由置于基片底部的 Ni-(Ni-Cr) 热电偶给出, 并始终保持在 800℃ 左右. 沉积时间为 20h, 薄膜厚度约为 14 μm .

在未沉积金刚石薄膜之前, 用 Rigaku D/Max-3C 型 x 射线衍射仪以 0.002°s⁻¹ 速度对 Al_2O_3 陶瓷 (116) 衍射峰进行步进扫描. 假设注入层中的应力为平面双轴应力, 用 $\sin^2\psi$ 方法表征了不同注入剂量下 Al_2O_3 陶瓷表层中的残余应力. 同时用扫描电子显微镜 (SEM) 研究了不同注入条件对 Al_2O_3 陶瓷衬底表面形貌的影响. 沉积过程结束后, 对所得金刚石薄膜进行了 x 射线衍射 (XRD) 和 Raman 光谱分析. 薄膜中的应力由金刚石 Raman 散射峰的位移给出. Raman 测量时采用 632.81 nm 的 He-Ne 激光器作为激发源, 最大输出功率为 25mW, 光斑直径为 10 μm , 扫描步长为 1 cm^{-1} , 积分时间为 60s, 每次测量采样 10 个点, 且每个采样点经过 5 次平均.

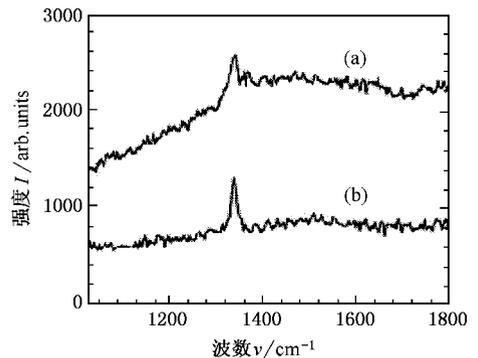


图 2 (a) 衬底 1 和 (b) 衬底 5 上金刚石薄膜的 Raman 光谱

3. 结果与讨论

图 1(a)–(e) 为 Al_2O_3 陶瓷衬底经过不同碳离子注入后表面形貌的变化. 从图 1 中可以看出, 随着注入剂量的增加, 衬底表面的粗糙度和无序度是逐渐增大的. 图 2(a) 和 (b) 分别为衬底 1 和 5 上生长的金刚石薄膜的 Raman 散射光谱, 图 2 中尖锐的散射峰表明在注入和未注入衬底上都沉积出了质量较好的

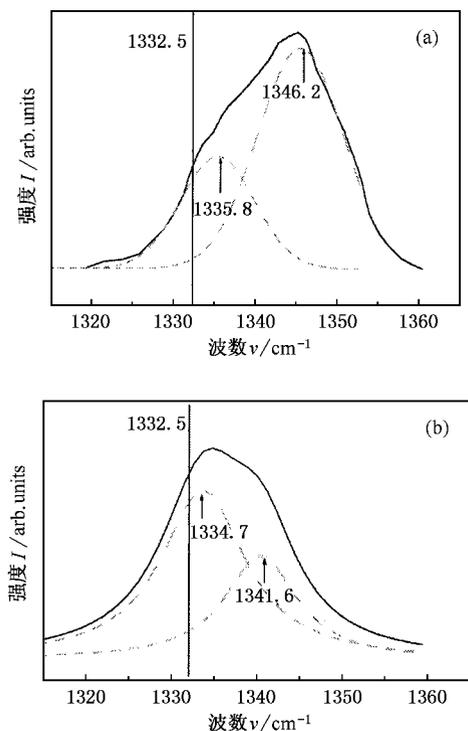


图3 扣除石墨峰和发光背底后 (a)衬底1和(b)衬底5上金刚石薄膜的 Raman 光谱片段

金刚石薄膜. 金刚石散射峰相对于 1332.5cm^{-1} 而言都向高频漂移, 说明所得薄膜中存在压应力. 众所周知, 应力会对金刚石 Raman 散射光子的频率产生影响. 无应力状态下, 金刚石的 Raman 散射光子会发生三重简并, 即具有单一频率 (1332.5cm^{-1}). 但是在应力的作用下, 金刚石结构的对称性会降低, 从而使 Raman 光子发生分裂. 如 (111) 和 (400) 平面内的双轴应力会使 Raman 散射光子分裂为一个单重光子和两个双重简并光子, 而 (220) 和 (311) 平面内的双轴应力会使 Raman 光子完全分裂, 但其中两个光子的频率分裂非常小, 故也可近似为双重简并. 因此, Raman 散射光子在平面双轴应力的作用下会分裂为一个单重光子和两个双重光子. 图 3(a) 和 (b) 给出的是扣除石墨峰和发光背底之后, 衬底 1 和 5 上金刚石薄膜的 Raman 光谱片段, 图 3 中 1332.5cm^{-1} 处的直线表示无应力的天然金刚石的 Raman 峰位置. 由于图 3 中单重光子 ω_s 和双重光子 ω_d 的 Raman 频率没有完全分离, 我们采用 Gaussian 拟合来确定它们的峰位. 本文沿用 Ager 和 Drory 的做法^[3], 利用单重光子和双重光子与应力的不同对应关系分别求出薄膜中的应力值. 但同时也对他们的假设作了一定的修改, 即认为各种取向晶粒的单重光子和双重

光子对 Raman 光谱信号的贡献不是等同的, 而是与它们在薄膜中的含量成正比. 由于各种晶向衍射峰的强度 I 正比于它们在薄膜中的质量百分数, 故它们在薄膜中的相对含量可通过衍射峰的相对强度近似给出. 因此, 多晶金刚石薄膜中应力与 Raman 位移之间的关系是薄膜中所含各定向晶粒对其相对衍射强度加权平均的结果. 即

$$\tau' = \sum_i I_i \tau'_i \rightarrow (\text{单重}), \quad (1)$$

$$\tau'' = \sum_i I_i \tau''_i \rightarrow (\text{双重}), \quad (2)$$

式中 τ'_i 和 τ''_i 分别表示由单重光子和双重光子得出的各种取向晶粒的双轴应力, 其计算公式其他文献已经给出^[4], 具体计算过程见附录 A; I_i 表示各种取向衍射峰在 XRD 图谱中的相对强度; i 表示多晶存在的各种取向. 从图 4 的 XRD 图中可以看出, 所得金刚石薄膜中只存在 111, 220, 311 和 400 四种取向. 表 2 为金刚石各衍射峰的相对强度, 代入 (1) 和 (2) 式后可得出单重光子和多重光子对应的薄膜应力分别为

$$\tau' = -1.348\Delta\omega_s \text{ GPa} \rightarrow (\text{单重}), \quad (3)$$

$$\tau'' = -0.357\Delta\omega_d \text{ GPa} \rightarrow (\text{双重}), \quad (4)$$

图 5 为衬底 1 上金刚石薄膜应力在不同假设条件下所得结果的对比图. 从图 5 中可以看出, 采用修正后的方法由单重光子和双重光子得出的应力值最符合. 为了进一步验证该计算方法的可靠性, 我们用它计算了 $2\mu\text{m}$ 厚度的金刚石膜中的应力, 单重光子和双重光子所得应力值可以很好地符合 (-6.8GPa), 且与金刚石和 Al_2O_3 陶瓷间的热应力相当 (-6.56GPa). 图 6 为由单重光子和双重光子计算出的金刚石薄膜应力随衬底碳离子注入剂量的变化情况. 从图 6 中可以看出, 随碳离子注入剂量的增加, 薄膜中的压应力呈线性下降, 其中衬底 5 上的金刚石薄膜应力相对于衬底 1 的下降高达 32%. 因此, 对衬底进行碳离子注入可有效地降低金刚石薄膜中的应力.

表2 金刚石薄膜中各种取向衍射峰在 XRD 图谱中的相对强度

D/nm	(hkl)	强度/arb. units	相对强度 $I_i = I/\sum I_i$
0.2063	(111)	100	0.629
0.1265	(220)	32	0.201
0.1078	(311)	18	0.113
0.0894	(400)	9	0.057

为了探讨碳离子注入降低薄膜应力的具体机

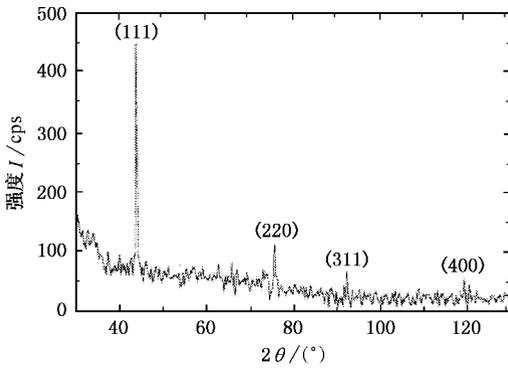


图4 Al₂O₃ 陶瓷衬底上沉积金刚石薄膜的 x 射线衍射图 (XRD)

为当倾斜角为 30°时,对衬底 1 和 5 的(116)衍射峰进行精细扫描的结果.图 8 中 Al₂O₃ 的 $K\alpha$ 双峰已完全分离,且衬底 5 的 2θ 角都向高角度方向移动.图 9 表示当倾斜角 ψ 从 0°到 30°变化时,用 $2\theta\psi\text{-sin}^2\psi$ 方法^[5]得出的 Al₂O₃ 衬底表层残余应力随碳离子注入剂量的变化.从图 9 中可以看出,随着碳离子注入剂量的上升,衬底表层的残余应力几乎也是线性增加的.所以碳离子注入降低金刚石薄膜应力可以解释为:高能碳离子注入 Al₂O₃ 陶瓷衬底以后,大量地以间隙原子的形式存在于 Al₂O₃ 晶格中,使注入表层产生很大的残余压应力;当金刚石薄膜沉积以后,在降温的过程中衬底的这部分残余应力得到释放,从而部分弛豫了金刚石薄膜中的压应力.

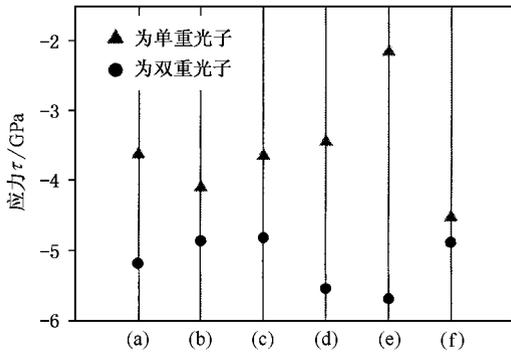


图 5 不同假设条件下 (a)为 Ager 的假设^[3] (b)为(111)面内的双轴应力 (c)为(220)面内的双轴应力 (d)为(311)面内的双轴应力 (e)为(400)面内的双轴应力 (f)为我们的假设,由单重和双重光子计算所得应力的对比图

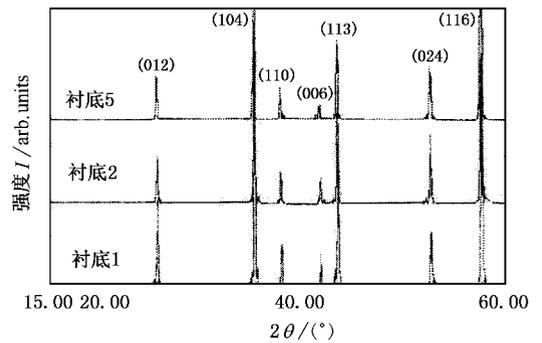


图 7 衬底 1 2 和 5 的 x 射线衍射图谱对比

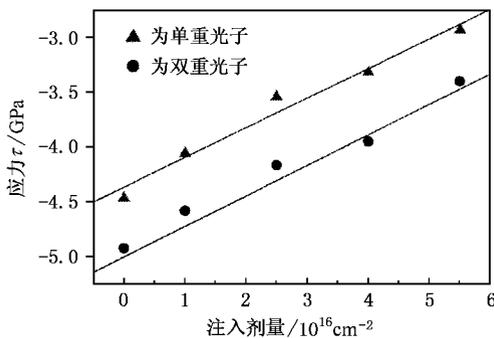


图 6 由单重光子和双重光子计算出的金刚石薄膜应力随衬底碳离子注入剂量的变化情况

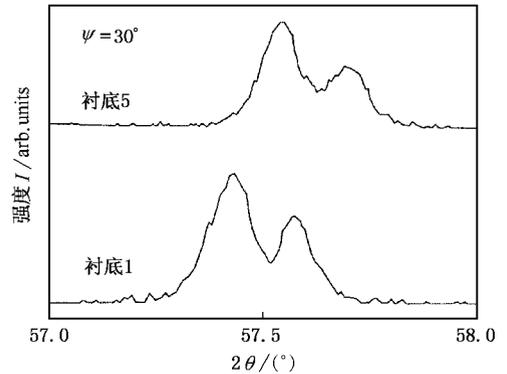


图 8 倾斜角 ψ 为 30°时衬底 5 的(116)衍射峰在离子注入以后相对于衬底 1 的位移

理,我们对注入层进行了 x 射线衍射分析.图 7 为衬底 1 2 和 5 的 x 射线衍射图谱对比.衬底经过碳离子注入以后, x 射线衍射图谱表现为峰形宽化,但没有新的衍射峰出现,说明注入后没有新相生成.图 8

4. 结 论

本文通过对 Al₂O₃ 陶瓷衬底进行碳离子预注入,大大降低了金刚石薄膜中的压应力.研究表明金刚石薄膜中的压应力随碳离子的注入剂量线性下

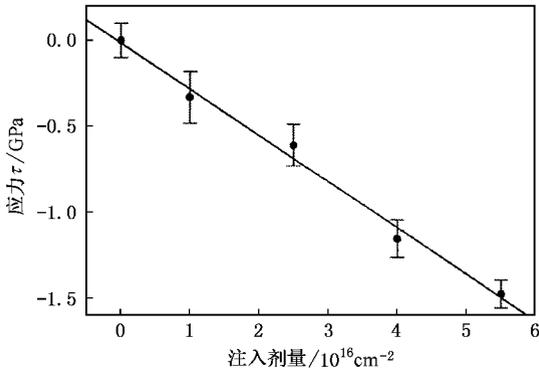


图9 $2\theta\psi\text{-sin}^2\psi$ 方法得出的 Al_2O_3 陶瓷衬底层残余应力 τ 随碳离子注入剂量的变化

降,其原因在于高能碳离子注入 Al_2O_3 陶瓷衬底以后,大量地以间隙原子的形式存在于 Al_2O_3 晶格中,使注入表层产生很大的残余压应力,从而部分弛豫了金刚石薄膜中的应力。

附录 A

众所周知,应力会对金刚石 Raman 散射光子的频率产生影响。无应力状态下,金刚石的 Raman 散射光子会发生三重简并,即具有单一频率(1332.5cm^{-1}),但是在应力的作用下,金刚石结构的对称性会降低,从而使 Raman 光子发生分裂,且分裂后光子的频率本征值可通过求解如下久期方程获得:

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{xy} & 2r\varepsilon_{xz} \\ 2r\varepsilon_{xy} & p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{yz} \\ 2r\varepsilon_{xz} & 2r\varepsilon_{yz} & p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{A1})$$

式中 $\lambda = \omega_i^2 - \omega_0^2 (i = 1, 2, 3)$, $\Delta\omega_i = \omega_i - \omega_0 \approx \lambda_i / 2\omega_0$, ε_{ij} 表示应变张量, p, q, r 为形变势能常量。对于金刚石而言,其形变势能常量和柔顺系数如下所示:

形变势能常量 (10^{28} s^{-2})		
p	-17.8	
q	-11.2	文献 [6]
r	-12.0	
柔顺系数 (10^{-13} Pa^{-1})		
S_{11}	9.524	
S_{12}	-0.9913	文献 [7]
S_{44}	17.33	

下面以(111)面内的平面双轴应力为例,求解双轴应力与 Raman 位移之间的定量关系。因为应力为双轴应力,则应力张量可表示为

$$\sigma = \tau \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A2})$$

选择新坐标系的 x', y' 和 z' 轴分别平行于(111)面的主轴 $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}10]$ 和 $[111]$ 。在新坐标系下应力张量可转化为

$$\sigma' = \tau \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix}. \quad (\text{A3})$$

利用 Hook 定理求出相应的应变张量为

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \frac{2}{3}(s_{11} + 2s_{12})\tau, \quad (\text{A4})$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = -\frac{1}{6s_{44}}\tau. \quad (\text{A5})$$

将(A4)和(A5)式代入久期方程(A1)求解可得出

$$\tau' = 2\omega_0\Delta\omega_s / \left[\frac{2}{3}(p + 2q)(s_{11} + s_{12}) - \frac{2}{3rs_{44}} \right], \quad (\text{A6})$$

$$\tau'' = 2\omega_0\Delta\omega_d / \left[\frac{2}{3}(p + 2q)(s_{11} + s_{12}) + \frac{2}{3rs_{44}} \right]. \quad (\text{A7})$$

代入金刚石的形变势能常量和柔顺系数,得出(111)面内双轴应力与 Raman 位移的定量关系为

$$\tau'_{(111)} = -1.49\Delta\omega_s \text{ GPa} \rightarrow (\text{单重}), \quad (\text{A8})$$

$$\tau''_{(111)} = -0.35\Delta\omega_d \text{ GPa} \rightarrow (\text{双重}). \quad (\text{A9})$$

同理,可得出(220)、(311)和(400)面内平面双轴应力与 Raman 位移之间的定量关系为

(220)平面内的双轴应力

$$\tau'_{(220)} = -1.09\Delta\omega_1 \text{ GPa} \rightarrow (\text{单重}); \quad (\text{A10})$$

$$\tau''_{(220)} = -0.37\Delta\omega_d \text{ GPa} \rightarrow (\text{双重}); \quad (\text{A11})$$

(311)平面内的双轴应力

$$\tau'_{(311)} = -1.02\Delta\omega_1 \text{ GPa} \rightarrow (\text{单重}); \quad (\text{A12})$$

$$\tau''_{(311)} = -0.41\Delta\omega_d \text{ GPa} \rightarrow (\text{双重}), \quad (\text{A13})$$

(400)平面内的双轴应力

$$\tau'_{(400)} = -0.61\Delta\omega_1 \text{ GPa} \rightarrow (\text{单重}); \quad (\text{A14})$$

$$\tau''_{(400)} = -0.42\Delta\omega_d \text{ GPa} \rightarrow (\text{双重}), \quad (\text{A15})$$

式中(220)和(311)面的 Raman 光子理论上应是完全分裂的,但由于其中两个光子频率相差太小而难以分离,因此近似为双重简并。

- [1] Xia Y and Mo Y 1996 *Chin. Phys. Lett.* **13** 459
- [2] Fan W D *et al* 1995 *Surf. Coat. & Techn.* **72** 78
- [3] Ager J W III and Drory M D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 2601
- [4] Von Kaenel Y, Stiegler J, Michler J and Blank E 1996 *J. Appl. Phys.* **81** 1726
- [5] Ito T, Azuma H and Noda S 1994 *J. Appl. Phys.* **33** 5681
- [6] Grimsditch M H, Anastassakis E and Cardona M 1978 *Phys. Rev. B* **18** 901
- [7] Field J E 1979 *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (London : Academic) p520

Study of the stress observed in diamond films on carbon-implanted alumina surfaces^{*}

Fang Zhi - Jun[†] Xia Yi-Ben Wang Lin-Jun Zhang Wei-Li Ma Zhe-Guo Zhang Ming-Long
(School of Materials Science & Engineering , Shanghai University , Shanghai 201800 , China)

(Received 22 June 2002 ; revised manuscript received 9 August 2002)

Abstract

The compressive stress in the diamond films formed on alumina ceramics can be reduced by implantation of carbon ions into alumina substrates before the deposition of diamond films. After carbon ion implantation, there is no new phase identified as interlayer by comparing the x-ray diffraction (XRD) patterns of the un-implanted and implanted substrates. In addition, the stress in the diamond films decreases linearly with the increase of the C⁺ implantation dose. This is because the implanted ions settle in the interstitial position and induce the residual compressive stress in the alumina lattice. This compressive stress, when the diamond films deposited and cooled down to room temperature, will be released and partly offset the compressive stress in the diamond films.

Keywords : diamond films, stress, ion implantation, alumina ceramic

PACC : 8120V, 0630M, 6170T, 8160D

^{*} Project supported by the Foundation of Shanghai Applied Materials Research and Development (Grant No.0006).

[†] Author to whom correspondence should be addressed. Tel : 021-69982305 E-mail : kevenfang@162.com