

金刚石薄膜在多晶铜和磷脱氧铜 基片上的生长^{*}

韩祀瑾 陈金松 方容川 尚乃贵 邵庆益
乐德芬 廖 源 叶社渊 易 波 崔景彪

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1997 年 5 月 16 日收到; 1997 年 11 月 10 日收到修改稿)

分别采用 99.99% 的多晶铜片和 99.95% 的磷脱氧铜片作为沉积金刚石薄膜的基片, 通过热丝化学汽相沉积法在两种基片上都获得了大面积、自支撑的多晶金刚石膜. 使用高分辨率光学显微镜、扫描电子显微镜、Raman 光谱和 X 射线衍射比较分析了两种铜基片上的金刚石膜. 脱氧铜上的金刚石膜质量并不亚于多晶铜上的金刚石膜, 而且它的成核密度、生长速率以及应力都高于多晶铜上金刚石膜的同类参数. 特别采用了退火工艺和优化的生长条件来获得大面积的连续金刚石膜.

PACC: 6855; 8115H; 4278H

1 引 言

由于金刚石薄膜具有优良的性质, 诸如高热导率、高硬度、良好的光学透射性和化学稳定性, 使得化学汽相沉积金刚石膜在最近十年里得到了广泛的重视^[1]. 异质外延金刚石膜成为研究的重点, 主要是基于如下的考虑: 同质外延金刚石膜基片的昂贵性和异质外延高质量多晶金刚石膜的可行性. 金刚石薄膜已经在许多不同的基片上生长成功, 如硅、碳化硅和镍等^[2-6].

金刚石和铜都具有立方晶体结构, 它们的晶格常量分别是 0.357 和 0.361nm, 因此它们的晶格失配仅仅是 1.1%. 另外, 在生长过程中铜和碳并不形成碳化物中介层. 恰恰相反, 金刚石膜在钼基片上的生长就要形成 Mo_2C 中介层^[7]. 这就使得铜成为异质外延生长金刚石膜的理想基片材料^[6,8,9]. 金刚石和铜的热膨胀系数分别是 3.1×10^{-6} 和 $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 两者相差较大, 将导致金刚石膜与铜基片之间的附着力很小. 另外, 在沉积和冷却过程中金刚石膜与铜基片之间将要产生较大的应力. 附着力很小的另外的一个原因是缺乏类似 Mo_2C 这样的中介层.

Narayan 小组^[8]通过激光熔融基片来增加附着力. Hartsell 小组^[6]通过在铜基片上刻划小格子来释放应力. 我们认为, 尽管金刚石膜与铜基片之间的附着力较小, 大面积的自

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

支撑的多晶金刚石膜,类似于薄的平板玻璃,是完全可以接受的,因为它们可以在电子器件和光学窗口材料得到广泛的应用。

本文使用热丝化学汽相沉积法在两种铜基片上沉积金刚石薄膜.使用高分辨率光学显微镜、扫描电子显微镜、Raman 光谱和 X 射线衍射比较分析了两种铜基片上的金刚石的形貌和质量。

2 实 验

使用两种 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小的铜基片,一种是 99.99% 的多晶铜片(厚度为 1 mm)另一种是 99.95% 的磷脱氧铜片(厚度为 0.5 mm)。首先用 1# 到 5# 金刚砂纸粗磨铜基片,然后把基片放入混有金刚石研磨膏(粒度大约为 $1\text{ }\mu\text{m}$)的丙酮溶液里进行 30 min 超声振荡以增强薄膜成核密度,最后把基片放入乙醇溶液里进行超声清洗。

使用热丝化学气相沉积系统沉积多晶金刚石薄膜.一根螺旋状的钨丝被放置在基片上约 3 cm 处用来加热反应气体,钨丝在 $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预热 1 h.基片加热温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.甲烷和氢气用作反应气体,进气流速被维持在 $50\text{ cm}^3/\text{min}$,反应压强为 10^4 Pa .在第一个小时的成核阶段甲烷氢气比率为 1.7:50,接着的 4 h 里降为 0.7:50,最后比率被降为 0.4:50,以防止金刚石膜在生长过程中就从铜基片上脱落.时间最长的薄膜生长持续了 30 h.最后,需要 1 h 左右非常缓慢地降低灯丝电压和基片加热电压,冷却到室温,这一过程叫作“退火”.这时关闭甲烷进气阀门,使用氢原子基团退火来消除薄膜中的缺陷以达到降低应力的目的,详细的讨论见下一节。

使用高分辨率光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、Raman 光谱和 X 射线衍射(XRD)比较分析了两种铜基片上的金刚石膜.使用尼康 HFX-II 高分辨率光学显微镜($\times 400$ 和 $\times 1000$)和东芝扫描电子显微镜进行薄膜厚度测量和表面形貌分析;使用 RAMA-LOG6 Raman 光谱仪进行 Raman 光谱分析,分辨率为 0.15 cm^{-1} ;使用波长为 0.1514 nm 由计算机控制的 D/Max-rA X 射线衍射仪进行 X 射线衍射测量。

3 结果与讨论

图 1(a)和(b)是两种不同铜基片上沉积金刚石膜的 X 射线衍射图.从两幅图上都可以看出尖锐的立方金刚石衍射峰,并且它们的衍射角与天然金刚石的衍射角符合得很好,仅仅是不同衍射角之间的相对强度略有差别而已。

图 2(a)和(b)是两种不同铜基片上沉积金刚石膜的 Raman 谱,两者结果也很类似.从 1200 到 1800 cm^{-1} 的范围内一个尖锐峰位于 1332 cm^{-1} ,这与天然金刚石的 1332.5 cm^{-1} 符合得很好.在图 2 中还发现位于 1500 cm^{-1} 的低宽峰,这是由非晶类金刚石碳造成的.基本上检测不到位于 1360 cm^{-1} 的石墨特征峰,这说明金刚石膜几乎不含石墨和很少的非晶碳。

通过分析放大 5000 倍的电子显微镜照片来研究两种铜基片上的金刚石成核规律.图 3 显示在多晶铜和脱氧铜基片上成核密度随时间的变化规律.在两种铜基片上的成核方

式类似. 金刚石成核密度在最初的生长过程中迅速增加, 在前 10 min 是 10^6 cm^{-2} , 在 20 min 增加为 10^8 cm^{-2} , 接着成核密度趋向饱和. 饱和成核密度在多晶铜和脱氧铜上分别是 $1.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 和 $3.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. 这说明金刚石膜生长经历两个阶段: 成核阶段和生长阶

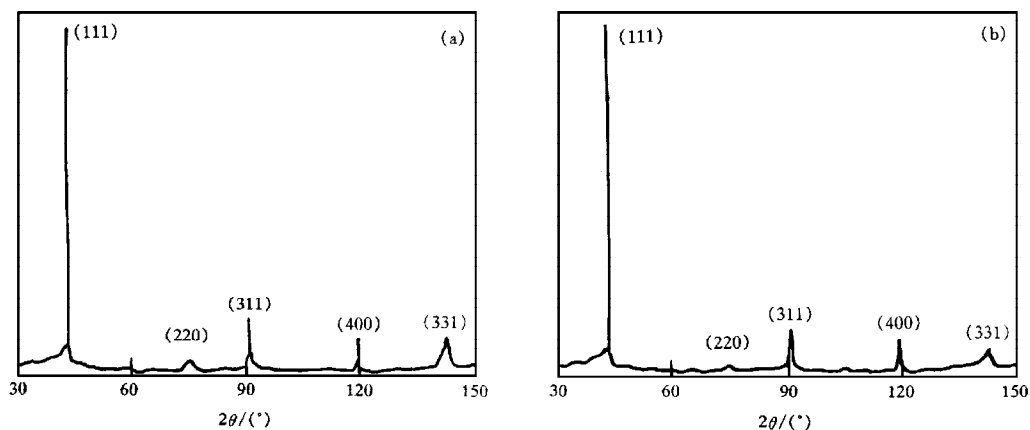


图 1 沉积 4 h 的金刚石膜的 X 射线衍射图 沉积于(a)多晶铜和(b)脱氧铜

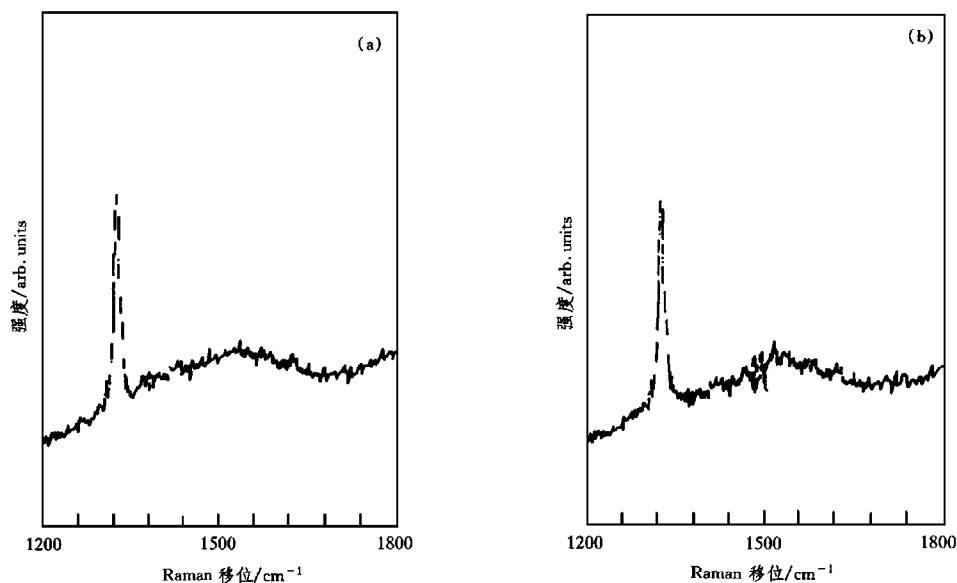


图 2 沉积 4 h 的金刚石膜的 Raman 谱 沉积于(a)多晶铜和(b)脱氧铜

段. 另外, 在脱氧铜基底上的成核密度是在多晶铜上的两倍. 两种铜基片的纯度分别是 99.99% 和 99.95%. 它们的合成方法相差很大, 多晶铜通过电解合成; 而脱氧铜是通过火法冶炼而成, 磷被用作脱去铜中的氧, 因此脱氧铜的纯度低于多晶铜, 其中的杂质和缺陷要多于多晶铜, 但正是这些杂质和缺陷增强了金刚石的成核密度. 用金刚石砂液超声处理

基片也是为了增强金刚石的成核密度. 它的机理一是增加基片表面的缺陷, 一是使得小金刚石颗粒嵌入基片作为籽晶.

两种铜基片上金刚石膜的生长速率显示于图 4 中. 在第一个小时的成核生长过程中, 甲烷氢气比率为 1.7:50, 在多晶铜和脱氧铜上的生长速率分别为 0.8 和 1.2 $\mu\text{m}/\text{h}$; 在随后的 4 h 甲烷氢气比率为 0.7:50, 平均生长速率也降为 0.6 和 0.8 $\mu\text{m}/\text{h}$; 再经过 25 h, 甲烷氢气比率为 0.4:50 的生长, 在多晶铜和脱氧铜上分别得到了厚度为 15.2 和 18.5 μm 的金刚石膜. 在脱氧铜基片上的金刚石生长速率是多晶铜上的 1.2 倍, 而成核密度是两倍. 这是因为在生长过程中, 上一层的金刚石是长在下一层的金刚石上, 说明后来的生长与最下面的基片材料关系不大.

图 5 和图 6 显示了经过 30 h 沉积、两种基片上的 [001] 方向的金刚石膜. 可以通过 van der Drift 的竞争生长理论解释这一现象. [001] 方向的金刚石膜也意味着缺陷较少的结构^[10]. 在所述的条件下, 很少发现 [111] 取向的金刚石膜. 其中一个原因是稍高一点的基片温度. 已经发现基片温度可以影响薄膜的形态和取向. [111] 取向在低温下占优势, 而 [001] 取向在高温下占优势^[11].

只有在一定的生长条件下才可以获得大面积的自支撑薄膜. 我们生长的金刚石薄膜的总应力是张应力. 薄膜的总应力是热应力和本征应力之和, 而热应力正比于薄膜和基片的热膨胀系数之差. 由于金刚石和铜的热膨胀系数很不匹配, 估计它们之间的热应力为几个 GPa 的压应力. 因此, 最后表征的张应力应来源于超过热应力的本征应力. 已经发现在常规的沉积条件下, 4 h 后金刚石膜就会从铜基片上翘起, 从反应器中拿出后会断裂为几个 mm^2 的碎片, 且从基片上脱落下来. 我们做了一系列实验以减少应力和防止脱落. 首先, 把基片加热温度升高为 800 $^{\circ}\text{C}$ (其它基片加热温度如硅一般只有 700—750 $^{\circ}\text{C}$), 这时本征应力将大大降低, 虽然热应力要略微增加一些, 但结果总应力将大大降低. 第二, 分别于第二个和第五个小时降低甲烷氢气比率, 虽然这会降低生长速率, 并且会形成非晶碳降低薄膜质量, 但它将大大减少应力. 第三, 采用退火技术来建立一系列热力学准平衡过程. 它将给位错和空位等缺陷提供一个活化能, 使得它们在膜内复合或组成较低能量的缺陷组态, 从而减少应力. 经过 30 h 的沉积和 1 h 的退火, 在多晶铜和脱氧铜上分别获得了 1.5 和 1.0 cm^2 的多晶金刚石薄膜. 尽管脱氧铜上的成核密度和生长速率都大于多晶铜, 由于应力的关系获得的薄膜面积却小于多晶铜. 脱氧铜的杂质和缺陷较多, 因而本征应力也大; 生长速率较快, 热应力较大, 所以脱氧铜基片上的金刚石

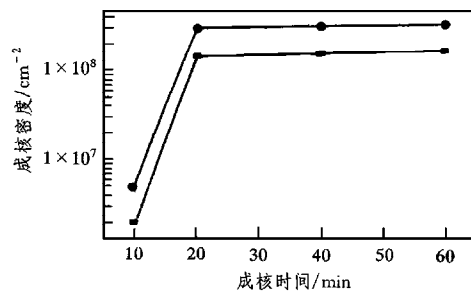


图 3 两种基片上的金刚石膜成核密度与生长时间的关系 —■—为多晶铜;—●—为脱氧铜

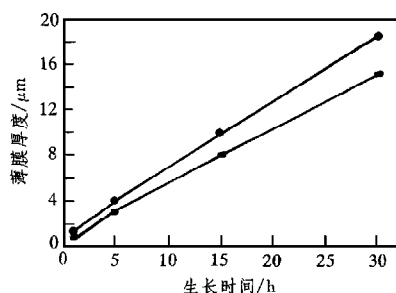


图 4 两种基片上的金刚石膜厚度与生长时间的关系 图注同图 3

膜应力也比多晶铜上为大。

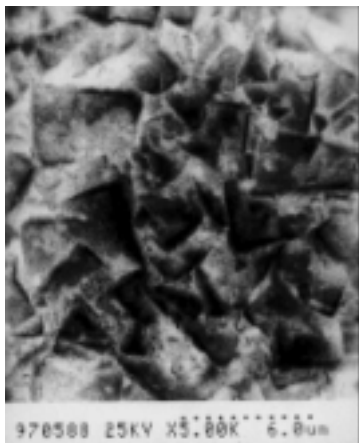


图 5 在多晶铜上沉积 30 h 的电子显微镜照片(5000×)

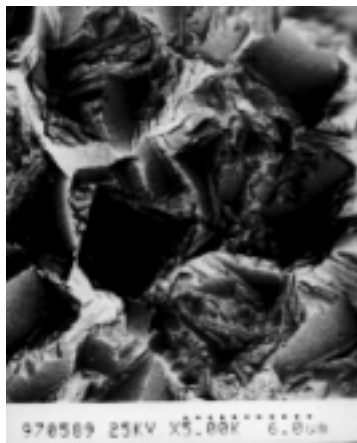


图 6 在脱氧铜上沉积 30 h 的电子显微镜照片(5000×)

4 结 论

使用热丝化学汽相沉积法在多晶铜和脱氧铜基片上沉积了金刚石膜. 在升高基片温度、降低甲烷氢气比率和采用退火工艺等优化条件下, 获得了大面积、自支撑的多晶金刚石膜. 使用高分辨率光学显微镜、扫描电子显微镜、Raman 光谱和 X 射线衍射比较分析了两种铜基片上的金刚石膜的形态和质量. 尽管脱氧铜的纯度低于多晶铜, 脱氧铜上的金刚石膜质量并不亚于多晶铜上的金刚石膜, 而且它的成核密度是多晶铜的两倍, 平均生长速率是多晶铜的 1.2 倍; 应力也是脱氧铜上的高, 因此最后得到的自支撑膜面积小于多晶铜上的金刚石膜面积.

基于金刚石膜的优良性质, 在非金刚石基片上异质外延生长大面积自支撑金刚石膜将在电子学和光学中得到广泛应用. 我们的工作证实了可以在铜基片上生长平方厘米大小的金刚石膜. 自支撑金刚石膜必将作为一种潜在的新型材料而得到广泛应用.

感谢李 玫小姐和季时卓小姐对实验的协助. 感谢周贵恩教授对 X 射线衍射的分析, 李凡庆教授对扫描电子显微镜的分析和左 键教授对 Raman 光谱的分析. 同时感谢邓学功博士的帮助.

- [1] M. W. Geis, N. N. Efremow and D. D. Rathman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**(1988), 1953.
- [2] X. Jiang and C. P. Klages, *Diamond Relat. Mater.*, **2**(1993), 1112.
- [3] B. R. Stoner and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 698.
- [4] W. Zhu, P. C. Yang and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1640.
- [5] W. Liu, D. A. Tucker, P. Yang and J. T. Glass, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 1291.
- [6] M. L. Hartsell and L. S. Plano, *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 921.
- [7] P. O. Joffreau, R. Haubner and B. Lux, *Refract. Hand. Metals*(December 1988), p. 186.
- [8] J. Narayan and X. Chen, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 3795.

- [9] M. Ece, B. Oral and J. Patscheider, *Diamond Relat. Mater.*, **5**(1996), 211.
- [10] M. W. Geis, H. I. Smith, A. Argoitia, J. Angus, G. -H. M. Ma, J. T. Glass, J. Bulter, C. J. Robinson and R. Pryor, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2485.
- [11] J. C. Angus, *Thin Solid Films*, **216**(1992), 126.

DIAMOND FILMS GROWTH ON POLYCRYSTALLINE Cu AND PHOSPHORUS DEOXIDIZED Cu *

HAN SI-JIN CHEN JIN-SONG FANG RONG-CHUAN SHANG NAI-GUI

SHAO QIN-YI LE DE-FEN LIAO YUAN YE ZHI-YUAN YI BO CUI JING-BIAO

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 16 May 1997; revised manuscript received 10 November 1997)

ABSTRACT

Two kinds of Cu substrates were used to grow diamond films, one of them being 99.99% polycrystalline Cu foil and the other 99.95% phosphorus deoxidized Cu foil. Large-area, free-standing polycrystalline diamond films were obtained by hot filament CVD on both substrates. The diamond films on the two kinds of Cu substrates were comparatively investigated by high resolution optical microscopy, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction. The quality of films on deoxidized Cu are not worse than that on polycrystalline Cu, while the nucleation densities, growth rate and stress in film on deoxidized Cu is higher than those on polycrystalline Cu. It is indicated that the annealing process and optimized growth conditions must be used to obtain large-area continuous diamond films.

PACC: 6855; 8115H; 4278H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.