

氧化铝基片上沉积金刚石薄膜的 Raman 光谱分析^{*}

莫要武 夏义本 黄晓琴 居建华 王 鸿

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

(1996 年 6 月 21 日收到)

分别采用微波等离子体化学汽相沉积法和热丝化学汽相沉积法在氧化铝陶瓷基片上沉积金刚石薄膜. 通过谱线拟合, 定量比较了不同沉积方法、不同基片上沉积金刚石薄膜的质量, 计算了沉积膜的结构完整性及沉积层的应变, 其结果与 X 射线衍射的结果符合良好.

PACC: 8115H; 6855; 4278H

1 引 言

随着微电子技术的发展, 特别是高频、高功率密度的集成电路的发展, 对集成电路基片提出了越来越高的要求. 一方面, 要求基片具有高的热导率, 以便将集成电路芯片所产生的热量散发出去; 另一方面, 由于基片的信号延迟时间 $\tau_{pd} = \sqrt{\epsilon}/c$ (其中 ϵ 为基片材料介电常数, c 为光速), 因此, 也要求基片具有低的介电系数. 氧化铝陶瓷是集成电路中最常用的一种基片材料, 但由于其热导率较小 ($\sim 0.2 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$), 介电系数较大 (~ 10), 因此已无法适应当今集成电路的需要. 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. 目前, 对氧化铝基片已进行了很多改进工作, 如通过在氧化铝材料中掺入玻璃相物质以提高基片的热导率 ($\sim 1.5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$) 和降低烧结温度, 但其介电系数较高 (~ 20)^[1]; 用 AlN 材料作为集成电路基片, 可增加基片热导率 ($\sim 5 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$), 但其介电系数还较大 (~ 15)^[2].

用复合材料来制备高热导率和低介电常数的基片, 是一种廉价可行且颇有应用价值的选择. 金刚石薄膜介电常数小 (~ 5.5)、热导率高 ($20 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$)、绝缘性好 ($10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$), 且硬度高、化学性能稳定^[3]. 若将氧化铝陶瓷与金刚石薄膜复合制成集成电路基片, 可望减小基片材料的介电系数, 从而提高信号的传递速度.

本文分别采用微波等离子体化学汽相沉积 (MPCVD) 和热丝化学汽相沉积 (HFCVD) 法在氧化铝陶瓷基片上沉积金刚石薄膜, 用 Raman 光谱定性分析了沉积膜的性能, 通过谱线拟合, 定量比较了不同沉积方法、不同基片上沉积金刚石薄膜的质量, 讨论了沉积膜的结构完整性及沉积层的应力和应变, 并将其结果与 X 射线衍射的结果进行了比较.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实 验

分别采用 MPCVD 和 HFCVD 两种方法,在面积为 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的 1500°C 煅烧的氧化铝基片上沉积金刚石薄膜.其沉积装置和沉积条件已在另文中详细说明^[4-6].沉积前,对 MPCVD 样品,首先用金刚砂(SiC)对氧化铝基片进行粗磨,然后用粒度 $1-7\mu\text{m}$ 金刚石研磨膏细磨基片表面.而对 HFCVD 样品,则未对基片表面进行任何处理.沉积结束后,对 HFCVD 样品,用 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率退火冷却至室温,而对 MPCVD 样品,则为淬火冷却.

Raman 光谱由复旦大学分析测试中心测得.室温下采用背散射方式,用 Spex-1403 型 Raman 光谱仪测量了样品的 Raman 谱.激光由 Ar^+ 离子激光器产生,波长为 514.5nm ,探测器扫描范围为 $1100-1800\text{cm}^{-1}$,步长为 1cm^{-1} ,积分时间为 1s .

3 实验结果

图 1 为采用本文方法沉积样品的激光 Raman 散射光谱.因为在 MPCVD 过程中,基片浸没在等离子体,因此在基片正反面会同时沉积上金刚石薄膜.对 MPCVD 的同一样品正反面 Raman 测试的结果见图 1 谱线 a 和 b.作为比较,图 1 谱线 c 还给出相同条件下,用 MPCVD 法在硅片上沉积的金刚石薄膜的 Raman 散射光谱.图 1 谱线 d 为 HFCVD 样品的测试结果.图 1 中的虚线为测试光谱的拟合曲线,将在下文中详细说明.

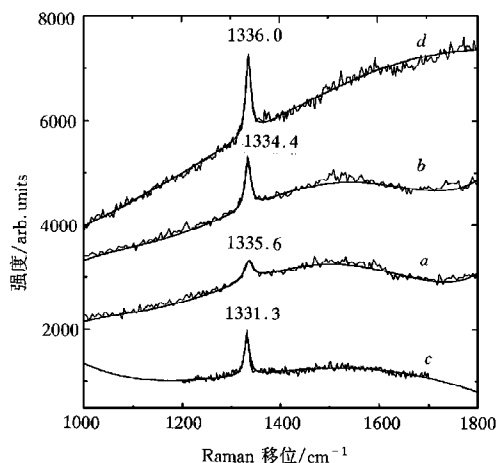
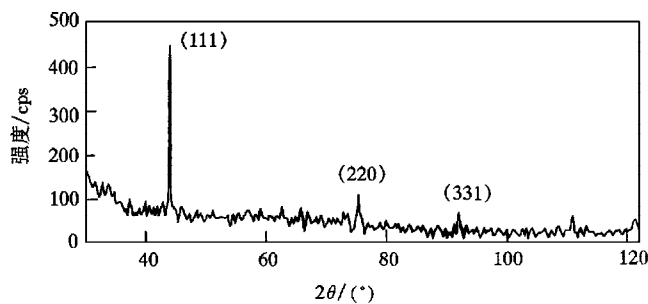


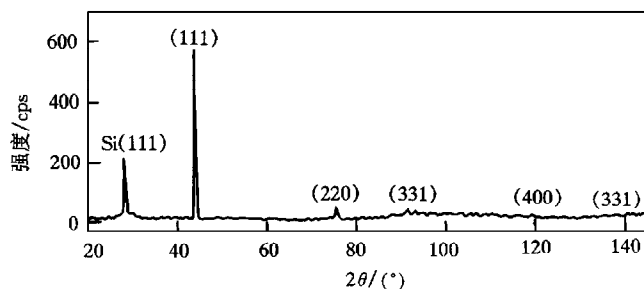
图 1 氧化铝基片上沉积金刚石薄膜的激光 Raman 散射光谱 谱线 a 为 MPCVD 样品正面;谱线 b 为 MPCVD 样品反面;谱线 c 为硅片上沉积的金刚石薄膜;谱线 d 为 HFCVD 样品

图 2 分别为 HFCVD 法在氧化铝基片上沉积金刚石薄膜和 MPCVD 法在硅片上沉积金刚石薄膜的 X 射线衍射谱(对应于图 1 中的谱线 d 和 c).因为 MPCVD 法在氧化铝基片上沉积金刚石薄膜时,基片需经过适当的表面处理,而 1500°C 烧结样品中,均存在一定

程度的翘曲,无法对整个表面进行均匀处理,因此在氧化铝基片上沉积出较均匀、面积较大,且适合于作为 X 射线衍射分析的样品带来了困难.



(a)对应于图 1 中谱线 d



(b)对应于图 1 中谱线 c

图 2 氧化铝基片上沉积金刚石薄膜和硅片上沉积金刚石薄膜的 X 射线衍射谱

4 对 Raman 散射光谱的几点讨论

Raman 光谱是研究碳材料的晶体结构和成键方式的一种有效手段.不同结构的碳材料,如晶体金刚石、晶体石墨、晶体 C_{60} 以及其他形式的无定形碳等,都具有显然不同的 Raman 光谱形状.Raman 光谱被广泛用于作为鉴别化学汽相沉积金刚石薄膜的一种有效手段.沉积层的 Raman 特征峰的强度、峰位和峰宽都反应了沉积层的质量^[7,8].

化学汽相沉积金刚石薄膜的 Raman 谱一般包含以下三个部分:位于 1332cm^{-1} 附近的金刚石特征峰,具有明锐的峰形;非金刚石相的贡献,当石墨相的含量足够低时,表现为由 sp^2 结构的无定形碳而形成的 1550cm^{-1} 附近的峰包;还有一个涉及整个测量范围的光致发光背景叠加在 Raman 光谱之上.这样,所得测量谱线可用函数

$$I_{\text{fit}}(k) = I_d(k) + I_{\text{non-d}}(k) + I_{\text{PL}}(k) \quad (1)$$

来描述.这些峰、包和背景重叠在一起,再加上 Raman 光谱仪扫描步长较大以及仪器精度等原因,使我们无法准确识别金刚石 Raman 特征峰的峰位和峰宽,从而给比较不同条件下沉积膜的质量带来了困难.

下面将采用对谱线进行拟合的方法,来计算化学汽相沉积膜中金刚石特征峰的峰位和半高宽,并计算沉积层中的结构完整性及其沉积层的应变.

4.1 光谱线轮廓及谱线展宽

实际情况下,任何光谱线都不是严格的单色辐射,而是分布在一定范围内.这是来源于由测不准关系、粒子间的相对热运动和粒子碰撞而引起的谱线展宽.根据谱线宽化的原因不同,可分为自然展宽、Doppler 展宽和碰撞展宽三种基本形式.在 Raman 散射过程中,自然展宽可以忽略.对于 Doppler 展宽和碰撞展宽,其线型可分别用 Gauss 函数和 Lorentz 函数描述.

$$\text{Gauss}(k, k_p, w, A) = \frac{2\sqrt{\ln 2} A}{\sqrt{\pi} w} \exp\left[-\frac{4\ln 2 (k - k_p)^2}{w^2}\right], \quad (2)$$

$$\text{Lorentz}(k, k_p, w, A) = \frac{2Aw}{\pi[w^2 + 4(k - k_p)^2]}, \quad (3)$$

式中 k 为波矢, k_p 为峰值波矢, w 为半高宽(FWHM), A 为对应峰所覆盖的面积.

4.2 化学汽相沉积金刚石薄膜的 Raman 光谱拟合

Robins 等认为 $I_d(k)$ 为 Lorentz 函数的 a 次幂函数与 Gauss 函数的乘积, $I_{\text{non-d}}(k)$ 具有简单的 Gauss 线型, $I_{\text{PL}}(k)$ 则用三次多项式函数来表征.并由此引入 11 个变量来拟合谱线,得出 $I_{\text{fit}}(k)$ 的形式,所需计算量非常大^[9].

近年来,对类金刚石薄膜的研究也非常多,依沉积方法和沉积条件不同,类金刚石相中 sp^3/sp^2 的比例不相同,相应地具有类似于微晶或非晶石墨的 Raman 谱线.但文献[7]和我们的实验结果均表明:化学汽相沉积的质量较好的金刚石薄膜中,叠加在金刚石特征峰之上的 1550cm^{-1} 附近的类金刚石 Raman 峰包并不为简单 Gauss 线型,而具有如图 3 所示的类似于无定形石墨的线形,即在 $1200\text{—}1550\text{cm}^{-1}$ 平稳上升,到 1550cm^{-1} 后快速下降,因此对类金刚石相的 Raman 谱线,也可用多项式拟合来逼近.这样,对(1)式中的

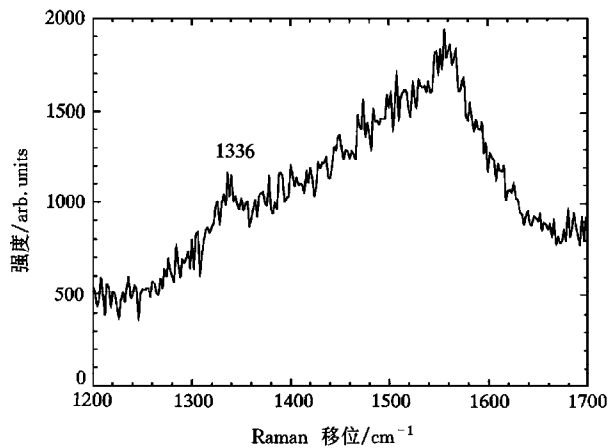


图3 化学汽相沉积金刚石薄膜时,典型的非金刚石相的 Raman 谱线

$I_{\text{non-d}}(k) + I_{\text{PL}}(k)$, 均可采用多项式拟合. 即

$$I_{\text{non-d}}(k) + I_{\text{PL}}(k) = P_n(k) = P_0 + P_1 x + P_2 x^2 + \cdots + P_n x^n \quad (n \leq 5), \quad (4)$$

式中 $P_n(k)$ 为 n 次拟合多项式.

由于多项式拟合时, 其系数矩阵具有病态特性, 因此选取拟合次数不超过 5 次. 特殊情况下, 当多项式拟合精度不够时, 可只拟合金刚石 Raman 特征峰附近线性较好范围的数据, 如选取 $1200\text{--}1550\text{cm}^{-1}$ 范围作为拟合区间. 于是, 可得出金刚石 Raman 峰的形式:

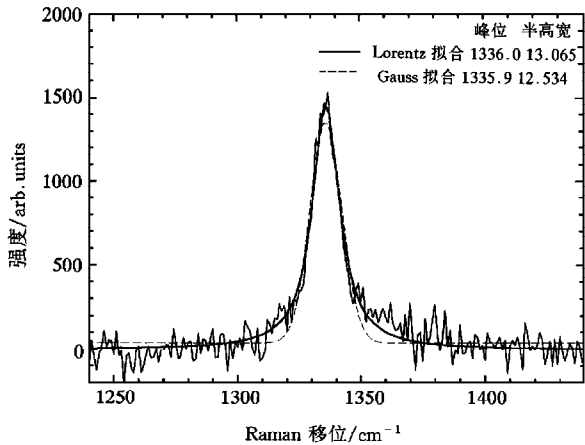
$$I_d(k) = I_{\text{fit}}(k) - [I_{\text{PL}}(k) + I_{\text{non-d}}(k)] = I_{\text{fit}}(k) - P_n(k). \quad (5)$$


图 4 对 $I_d(k)$ 数据分别用 Gauss 函数和 Lorentz 函数拟合后的结果 谱线对应于图 1 中谱线 d

一般地, 可用 Gauss 函数或 Lorentz 函数来拟合光谱峰. 图 4 为对图 1 中谱线 d 的 $I_d(k)$ 数据分别用 Gauss 函数和 Lorentz 函数拟合后的结果. 从图 4 可看出, Lorentz 函数拟合的曲线具有较好的拟合精度. 其物理意义也是显然的: Lorentz 函数表征由于碰撞而引起的线型展宽, 而 Gauss 函数则表征由于 Doppler 效应, 即热效应而引起的线型展宽. 在化学汽相沉积金刚石薄膜的激光 Raman 散射光谱中, 1332cm^{-1} 附近的金刚石特征峰是由入射激光与沉积金刚石薄膜中光学声子之间的非弹性散射引起, 谱线展宽主要由碰撞引起, 即 Raman 峰具有 Lorentz 线型. 于是有

$$I_{\text{fit}}(k) = \text{Lorentz}(k, k_p, w, A) + P_n(k). \quad (6)$$

对图 1 中 4 个样品测得的 Raman 谱线的拟合结果已在图 1 中给出, 相应的金刚石特征峰的峰位和半高宽数据列于表 1.

表 1 用拟合法求出的图 1 中样品的峰位、半高宽及计算晶粒的完整度和应变值

谱 线	峰 位	半高宽	L/nm	$\Delta\omega_m$	$\Delta\omega_{\text{obs}}$	总应变 $\Delta S_{\text{obs}}/10^{-3}$	$\Delta\omega_{\text{st}}$	热应变 $\Delta S_{\text{st}}/10^{-3}$
a	1335.6	21.8	3.2	6.5	3.6	2.7	10.1	7.6
b	1334.4	13.5	5.2	4.1	2.4	1.8	6.5	4.8
c	1336.0	13.1	5.4	3.9	4.0	3.0	7.9	5.9
d	1331.3	11.7	6.0	3.5	-0.7	-0.5	2.8	2.1

4.3 沉积膜的应力分析与晶粒完整度的计算

金刚石薄膜的 Raman 散射光谱的金刚石特征峰的强度、峰位和半高宽是由沉积层中类金刚石相的含量、晶粒完整度、晶粒大小和沉积膜的应力等因素决定. Nemanich 通过计算得出, 沉积膜中晶粒大小与 Raman 峰半高宽有如下近似关系:

$$\omega L \approx 70(\text{cm}^{-1})(\text{nm}), \quad (7)$$

式中 L 为沉积膜中完整晶粒大小(单位: nm).

在硅、金刚石等四面体配位晶体中, 当沉积膜受到压应力时, Raman 峰将向波数增大的方向移动. 反之, 当受到拉应力时, Raman 峰将向波数减小的方向移动^[7]. 化学汽相沉积金刚石薄膜的 Raman 峰位移动主要来源于: (1) 晶粒细化和晶粒不完整性, 使峰位向波数减小的方向移动; (2) 由于基片和沉积层的热膨胀系数差异而产生的热应力, 而室温下, 金刚石硅和氧化铝的热膨胀系数分别为 $2.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $2.44 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和 $-8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 可见金刚石薄膜的热膨胀系数比基片小, 因此冷却过程中, 沉积膜将受到压应力, Raman 峰将向波数增大的方向移动. Nemanich 给出由晶粒细化而引起的 Raman 峰位移动有如下近似关系^[7]:

$$\Delta \omega_m \approx -0.3 \cdot \omega \quad (\omega > 8 \text{cm}^{-1}), \quad (8)$$

$$\Delta \omega_{st} = \Delta \omega_{obs} - \Delta \omega_m, \quad (9)$$

式中 $\Delta \omega_m$ 为晶粒细化而引起的 Raman 峰位移动, $\Delta \omega_{st}$ 为由热应力而引起的 Raman 峰位移动, $\Delta \omega_{obs}$ 则为测量谱线的金刚石特征峰位相对于天然金刚石 1332cm^{-1} 峰位的移动. 这样, 沉积膜的应变

$$\Delta S = 1.0 \cdot \Delta \omega / \omega, \quad (10)$$

式中 ω 为天然金刚石 Raman 峰频率, 1.0 为 Grueneisen 常数. 由以上计算得出的晶粒完整度和应变结果列于表 1.

表 1 中 ΔS_{obs} 为视在应变, 即总应变, ΔS_{st} 为去除晶粒细化作用影响后的应变, 一般情况下, 这一应变量来源于热应力的影响, 因此表 1 中将其标为热应变. 从图 1 所示的 Raman 谱和表 1 所给数据可以看出: 用 MPCVD 和 HFCVD 法在氧化铝陶瓷基片上均已沉积上金刚石薄膜. 但 MPCVD 法在氧化铝正面沉积的样品, Raman 峰具有最小的强度、最大的半高宽和最大的移位, 表明其具有最小的晶粒完整性, 由于晶粒细化而产生的应变最大, 同时也具有最大的热应力和应变. 这是因为 MPCVD 在氧化铝基片正面沉积速率高, 沉积的金刚石颗粒大, 显微镜下可见其线度达 $\sim 40 \mu\text{m}$ ^[5], 因此, 受到基片的应力作用最大, 同时, 又因为淬火冷却, 不利于释放沉积膜中的热应力. 而 MPCVD 在氧化铝基片反面的沉积速率较小, 同时晶粒也小得多, 因为更接近于平衡生长, 因此晶粒内部的缺陷较少, 相应的晶粒完整度较大, 所以具有较尖锐的峰位和较小的半高宽, 同时也具有较小的应变. 而在 HFCVD 中, 因采取乙醇作为碳源, 乙醇中所含的氧有助于保持沉积金刚石薄膜的完整性, 并提高沉积膜的质量, 退火冷却也有利于释放部分热应力, 因此其 Raman 峰强度较高、半高宽较小. 但因为其线度达几十微米. 因此 Raman 移位较大. 而对比样品 d, 系用 MPCVD 法在硅片上沉积金刚石薄膜, 硅与金刚石相结构一致, 亲合性好, 特别是其热膨胀系数匹配非常好, 因此沉积膜的质量最好.

表 1 计算得到的总应变数据与表 2 的 X 射线衍射测量结果也是符合的, 由表 2 可得出: 用 HFCVD 法在氧化铝基片上沉积金刚石薄膜确实受到压应力, 其晶格常数小于 JCPDS 卡标准数据, 由此可算得应变 $\Delta S \approx 2 \times 10^{-3}$, 而用 MPCVD 法在硅片上沉积样品, 其晶格常数在误差范围内与 JCPDS 卡标准数据一致.

表 2 沉积金刚石薄膜的 X 射线衍射数据与 JCPDS 卡标准数据的比较

衍射峰	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)
JCPDS	0.2059	0.1261	0.10754	0.08916	0.08182
c	0.2054	0.1259	0.1072	*	/
d	0.2058	0.1261	0.1075	0.08907	0.08180

[1] Jen-yan Hsu *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 1861.
[2] A. Nazerid, M. Kahn, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**(1993), 59.
[3] W. A. Yarbrough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 3179.
[4] Xia Yi-ben, Mo Yao-wu *et al.*, *Chin. Phys. Lett.*, **13**(1996) 557.
[5] Mo Yao-wu, Xia Yi-ben *et al.*, ICEM-ICSA'95, Xi'an, (1995).
[6] 黄晓琴、夏义本、莫要武、王 鸿, 功能材料与元器件杂志, **2**(1995), 119.
[7] R. J. Nemanich, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**(1991), 535.
[8] G. Popovici, S. Khasawinch *et al.*, *J. Mater. Res.*, **9**(1994), 2839.
[9] L. H. Robins, E. N. Farabaugh and A. Feldman, *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 2456.

RAMAN SPECTRO-ANALYSES OF DIAMOND
FILMS DEPOSITED ON ALUMINA CERAMICS

MO YAO-WU XIA YI-BEN HUANG XIAO-QIN JU JIAN-HUA WANG HONG
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)
(Received 21 June 1996)

ABSTRACT

Diamond films were alternatively deposited on alumina ceramic wafers by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) and hot-filament chemical vapor deposition (MPCVD). The qualities of the deposited diamond films deposited on different wafers with different deposited techniques were appraised by the method of fitting the spectra, and the domain size and strain of the films were calculated. The results of calculation were consistence with that derived from the X-ray diffraction analyses.

PACC: 8115H; 6855; 4278H