

过渡层对铜基金刚石薄膜的影响

田孟昆¹, 余志明¹, 刘学璋¹, 葛婧萱¹, 王 玲¹, 黄 臣²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 金瑞新材料科技股份有限公司, 长沙 410083)

摘 要: 采用热丝化学气相沉积(HFCVD)在纯铜基体及 4 种不同的过渡层(Ti、Nb、Ni、W)上制备金刚石薄膜。利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、拉曼光谱仪(Raman)以及维氏硬度计对金刚石薄膜进行检测分析,研究了不同过渡层对金刚石薄膜形貌质量和附着性能的影响。结果表明,在纯铜基体以及多种过渡层上都能制备高纯度的金刚石薄膜;在形核率较高的基体上金刚石颗粒的尺寸较小,在 Ni 过渡层上金刚石颗粒的尺寸较大;金刚石薄膜在 Ti 过渡层上结合性能最好,但是非金刚石相最多。在 Nb、W 过渡层上的结合性能最差。

关键词: 金刚石薄膜; 铜; 过渡层; 化学气相沉积; 附着性能

中图分类号: TG174.444; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)04-0019-06

Diamond Films Deposited on Copper With Different Interlayers

TIAN Meng-kun¹, YU Zhi-ming¹, LIU Xue-zhang¹, GE Jing-xuan¹, WANG Ling¹, HUANG Chen²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083; 2. Kingray New Materials Science & Technology Co, Ltd, Changsha 410083)

Abstract: Diamond films were deposited directly on pure copper and copper substrate pre-coated with four different interlayers(Ti、Nb、Ni、W)by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD). The surface morphology, film quality were characterized by scanning electron microscopy (SEM), micro-raman spectroscopy, respectively. The adhesion of the diamond films was measured by Vickers hardness tester. The results show that from Raman spectra, diamond film with the high purity can be synthesized on all samples, high diamond nucleation of different substrates results in low diamond particle size which is bigger on Ni interlayer, which is bigger on Ni interlayer; the adhesion of diamond films deposited on copper with Ti interlayer is the best, but the quality of substrate with Ti interlayer is the most. The adhesion of diamond films deposited on Nb, W interlayers is the worst.

Key words: diamond films; copper; interlayers; chemical vapor deposition; adhesion

0 引 言

铜是一种具有优良的导热导电性、耐蚀性的常见金属,且在常见的几种最高热导率的金属银($425 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$),铜($400 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$),金($315 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)中,铜由于其价格相对便宜,在工业上得到广泛应用。但为适应现代科技的飞速发展,当今时代对材料的导热性能要求也相应更高。

金刚石薄膜由于具有较低的摩擦系数和热膨胀系数,良好的化学稳定性和已知物质最高的热导率($2\,200 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)在工业受到广泛关注。但考虑到合成金刚石厚膜成本巨大,且金刚石与铜的点阵失配率仅为 1.14%,铜基体成为

生长金刚石十分理想的材料。但是由于两者热膨胀系数差异较大(常温下铜线膨胀系数为 $16.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而金刚石为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),Cu 与 C 几乎不能形成化合物,这两个不利因素导致在铜基体上很难制备结合性能良好的金刚石薄膜。

目前有人已通过采用 Cr 过渡层^[1]、Ni^[2]过渡层和 Ti^[3]过渡层,利用烧结方法合成了结合性能和热导性能良好的金刚石薄膜/铜复合材料^[4-5]。且由于热丝法化学气相沉积(HFCVD)由于设备简单,操作方便,成本低廉,在人工合成金刚石产业上得到广泛应用。利用热丝法,针对所有类型的过渡层材料,采用了 4 种典型的过渡层 Ti、Nb、Ni、W 在铜基体上合成金刚石薄膜,旨在找到一种能够在铜基体上制备结合性能良好且高质量金刚石薄膜的方法,并为以后制备不同

过渡层的工艺提供参考。

1 试 验

1.1 过渡层制备

基体选用尺寸为 2 mm×1 mm×0.5 mm 的高纯铜(质量分数为 99.99%),用不同粒度的金相砂纸进行粗磨和精磨。样品在沉积前先经过 1% HCl 超声酸洗,去除表面氧化物 10 min,然后经丙酮清洗表面有可能残余的有机物 10 min,再在微细金刚石粉(<500 nm)/丙酮混合液中超声波振荡 15 min 后,浸泡于蒸馏水清洗 1~2 min 后烘干备用。利用 CSU550I 型超高真空磁控溅射多功能涂层设备在铜基表面分别制备 Ti、Nb、Ni、W 过渡层。

1.2 金刚石薄膜的制备

采用热丝化学气相沉积法(HFCVD)沉积金刚石薄膜,背底真空可达 10^{-5} Pa。反应气体用纯度均为 99.999% 的 H₂ 和 CH₄,由 D07-11A/ZM 型质量流量计控制流量,反应室压强由 CMLA-21S08 型薄膜电容式真空计监测控制,灯丝温度用光学高温计测定,K 型热电偶测量基体温度。金刚石薄膜沉积工艺参数如表 1 所示。

采用 Sirion200 场发射扫描电镜和 KYKY-

表 1 金刚石薄膜沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters of diamond thin film

热丝 温度/ ℃	热丝 距离/ mm	气体 压强/ kPa	衬底 温度/ ℃	CH ₄ /H ₂ 体积分数/ %	反应 时间/ min
2 200	6~9	3.00	750	2 : 100	240

2800 型扫描电镜观察金刚石薄膜的表面形貌和压痕形貌,用多波长激光拉曼光谱仪对金刚石膜的成分结构进行分析,光源为波长 488 nm 的 Ar⁺ 离子激光,衍射光栅为 1 800 lines/mm。CVD 金刚石膜的附着性能采用上海泰明光学仪器有限公司生产的 HXD-1000TM 数字式显微硬度计韦氏硬度计进行评估,选取载荷为 100 g,加载时间是 15 s。

2 结果与讨论

2.1 金刚石薄膜 SEM 分析

图 1 是基体为纯铜和不同过渡层上制备得到金刚石薄膜的表面形貌。图 1(a)为纯铜基体的金刚石薄膜形貌。由图中可知,薄膜平整致密,颗粒刻面清晰,晶粒尺寸较小。图 1(b)~(c)为金刚石薄膜在 Ti、Nb 过渡层上的 SEM 图。从图中可得,金刚石颗粒棱角分明,在 Ti 过渡层

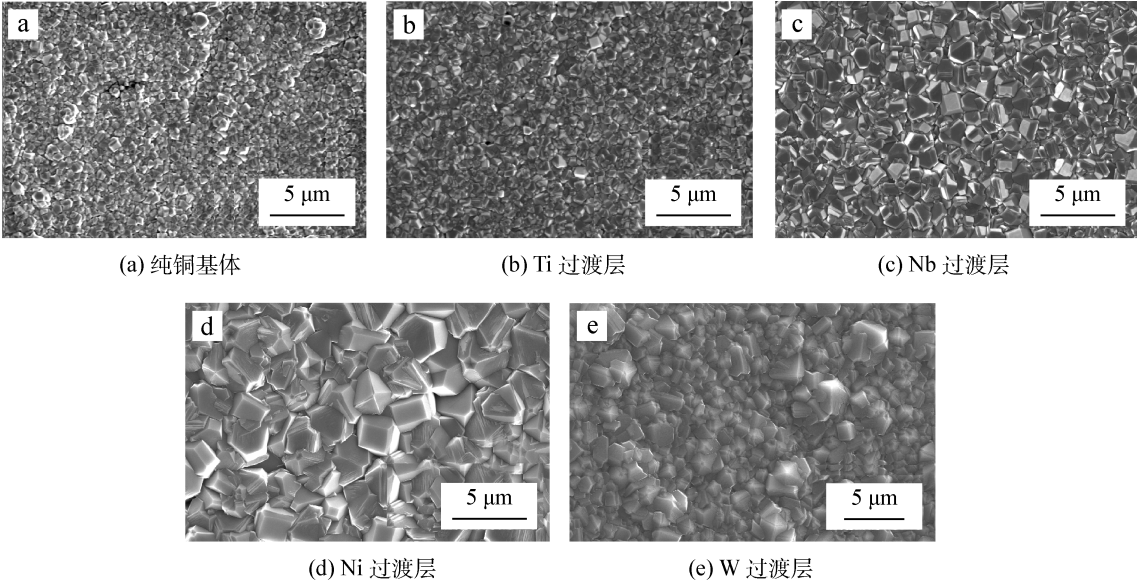


图 1 在纯铜基体和不同过渡层上制备得到的金刚石薄膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of diamond films deposited on Cu substrate (a) and different interlayers of Ti (b),Nb (c), Ni (d), W (e)

上金刚石颗粒粒径与纯铜上差异不大。Nb 过渡层上沉积的晶粒尺寸比 Ti 略大。图 1(d)为金刚石薄膜在 Ni 过渡层上沉积的表面形貌,如图所示,金刚石颗粒在 Ni 过渡层上致密连续,颗粒尺寸最大,晶型较好。金刚石颗粒在 W 过渡层上尺寸较大且不均匀,如图 1(e)。

影响金刚石形核与生长的因素通常决定于预处理方式、碳源浓度、基体温度等等^[6-10]。为保证实验数据的准确性,文中所有的样品都在相同的碳源浓度、基体温度下沉积。不同过渡层上沉积的金刚石颗粒尺寸不同,这跟形核速率与生长速率两个方面因素有关,而形核速率与生长速率又取决于基体材料与碳的相互作用:① 容易形成碳化物的过渡层,如 Ti、Nb、W,金刚石在此类基体上形核密度高;② 具有高的碳扩散速率的 Ni 过渡层及 Fe、Co 为催化石墨化的材料,一般金刚石形核密度较低。文中采用 6 mm 的近热丝距离,以获得较大的活性 H 原子浓度,在高于基体温度的还原性氢气条件下进行退火^[11]以消除石

墨化影响;③ 不溶碳也不与碳发生反应的铜,其基体形核率最低,采用粗砂纸打磨和金刚石/丙酮混合液超声波震荡,可大幅度提高金刚石形核率。

图 2 为金刚石薄膜在铜基体材料上的沉积过程示意图,包括形核、聚集、生长与吞并和二次形核。由于生长和吞并与形核有可能同时发生,若不考虑甲烷浓度和温度的影响,晶粒尺寸主要跟形核率有关:当形核率较大时,一定空间内晶粒数量较多,单个晶粒生长速率较低,颗粒尺寸普遍较小。由 SEM 图可以看出,在高形核率的 Ti、Nb 过渡层上和增强形核的铜基体上金刚石晶粒平均尺寸普遍较小。反之,当形核率较小时,一定空间内晶粒数量较少,生长的晶粒尺寸就会比较大。因此形核密度较低的 Ni 过渡层上沉积的金刚石颗粒尺寸较大。另外,在形成强碳化化合物的基体或过渡层材料中如 Ti、Si、Cr、Mo 和 W 等,W 的碳扩散系数和形成碳化物的能力几乎是最低的^[12],所以必然导致了金刚石在 W 过渡层上的形核率较低,颗粒尺寸偏大。

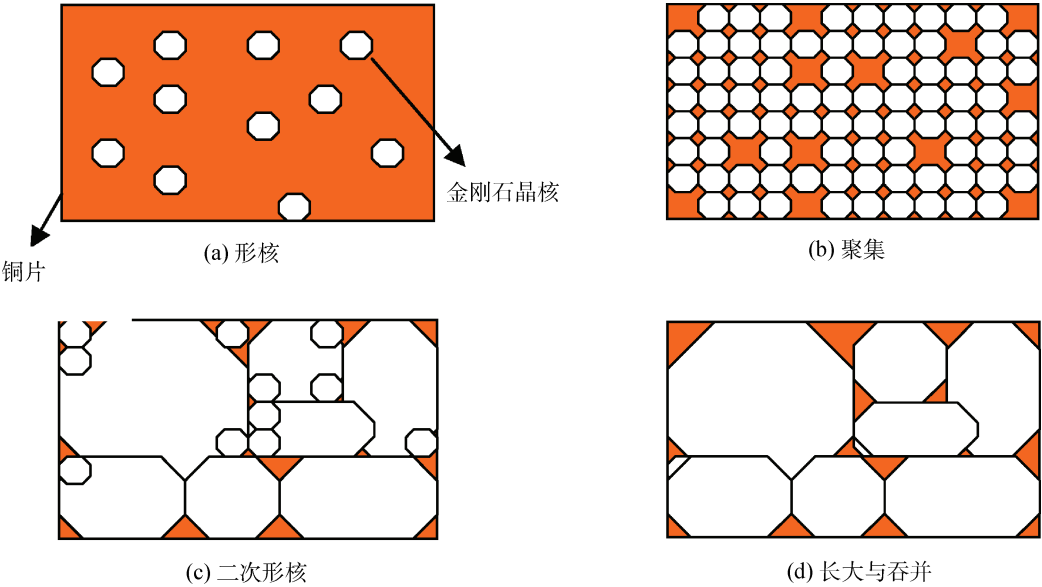


图 2 金刚石在铜基体上形核与长大的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of nucleation and growth of diamond particles

2.2 金刚石薄膜拉曼分析

拉曼光谱可用于表征碳物质(薄膜)质量及其键合状态,其应用于金刚石薄膜的质量表征时,可以反映出金刚石薄膜中金刚石相纯度^[13]。图 3 是在纯铜及 4 种不同过渡层上制备的金刚石薄膜的拉曼图谱。从图中看出,纯铜以及在各种过渡层上沉积的金刚石薄膜质量良好,所有试

样在 1332 cm^{-1} 附近均出现尖锐的金刚石峰。图 3(a)、(b)和(c)为金刚石薄膜在纯铜、Ti 过渡层和 Nb 过渡层上沉积的拉曼图谱,虽然试样在 1400~1600 cm^{-1} 出现了非金刚石峰,但由于拉曼光对非金刚石碳的灵敏度是金刚石的 50 倍,因此在 3 个试样上制备的都是以金刚石为主要成分的薄膜。从金刚石拉曼峰与非金刚石碳相

的拉曼宽带峰的相对强度看出,在 Ti 过渡层上沉积的薄膜非金刚石相远大于 Nb 过渡层和铜基体的。图 3(d)、(e)为金刚石薄膜在 Ni 和 W 过渡层上沉积的拉曼图谱。从图中可以看出,薄膜中金刚石峰尖锐、非金刚石相较少,尤其是在 W 过渡层上沉积的金刚石薄膜几乎没有非金刚石峰的出现,是一种纯度极高的薄膜。

从拉曼光谱可以看出,经过抑制石墨化处理, Ni 过渡层上的非金刚石相很少,得到了金刚石含量很高的薄膜。由于碳在 Ti 上的扩散系数非常大($Ti>Si>Cr>W\approx Mo$)^[12],跟 Ni、Co 等

过渡金属类似,比较容易石墨化,所以在相同的碳源浓度和温度下, Ti 过渡层上沉积的薄膜中非金刚石相的数量比纯铜、Nb 过渡层和 W 过渡层上沉积得到的薄膜中非金刚石相的数量都要多。而 W 由于碳扩散系数较小,石墨化倾向较低,所获得的金刚石质量最高。在纯铜基体、Ti 过渡层上和 Nb 过渡层的薄膜的拉曼光谱在 1140 cm^{-1} 出现了小峰,这是由于薄膜中出现了尺寸细小化导致的^[14],与前面 SEM 照片相对应。而由于总体晶粒尺寸较大, Ni 过渡层和 W 过渡层上 1140 cm^{-1} 未出现特征峰。

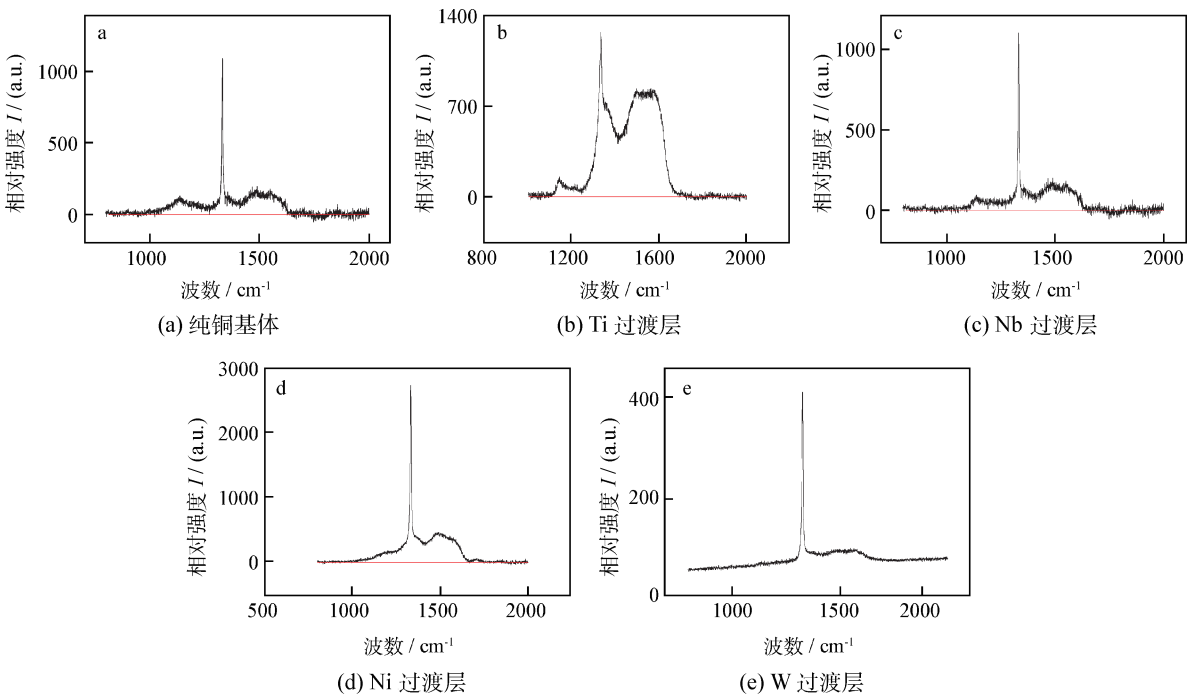


图 3 纯铜基体和不同过渡层上制备得到的金刚石薄膜的拉曼图谱

Fig. 3 Raman spectra of diamond films deposited on on Cu substrate (a) and different interlayers of Ti (b), Nb (c), Ni (d), W (e)

2.3 金刚石薄膜在不同过渡层上的附着性能

保证薄膜与基体之间有合适的结合强度是保证薄膜满足其热学、光学、化学等性能的基本前提。目前,评价膜基结合强度的方法有多种,如拉伸法、划痕法、压痕法、超声波法等。其中,压痕法由于操作简单、结果直观而得到广泛应用。压痕试验由 Chiang 等人^[15]首先提出,用维氏棱锥形压头在分级载荷作用下压入镀膜表面。利用维氏硬度计对薄膜加载,引起与压痕边缘相邻的膜层破坏,在卸载后利用扫描电子显微镜进行观察,以评定试验结果。由于热应力过

大,纯铜上沉积的金刚石薄膜在降温后直接从基体上剥离下来,所以没有进行维氏硬度测试。图 4(a)为金刚石薄膜在 Ti 过渡层上的压头形貌,薄膜受压后没有发生剥落,而是产生了细小的裂纹释放压力,表明结合性能良好。Ni 过渡层上的薄膜在载荷作用下,产生了大量裂纹,表明薄膜中残留有大量热应力,但薄膜没有从基体上剥离下来,说明是有一定的膜-基结合能力,如图 4(c)。而在 Nb、W 过渡层上施加应力后,如图 4(b)、(d)所示,薄膜受压部分以及周围都不同程度发生了剥落和破裂,表明膜-基结合性能较差。

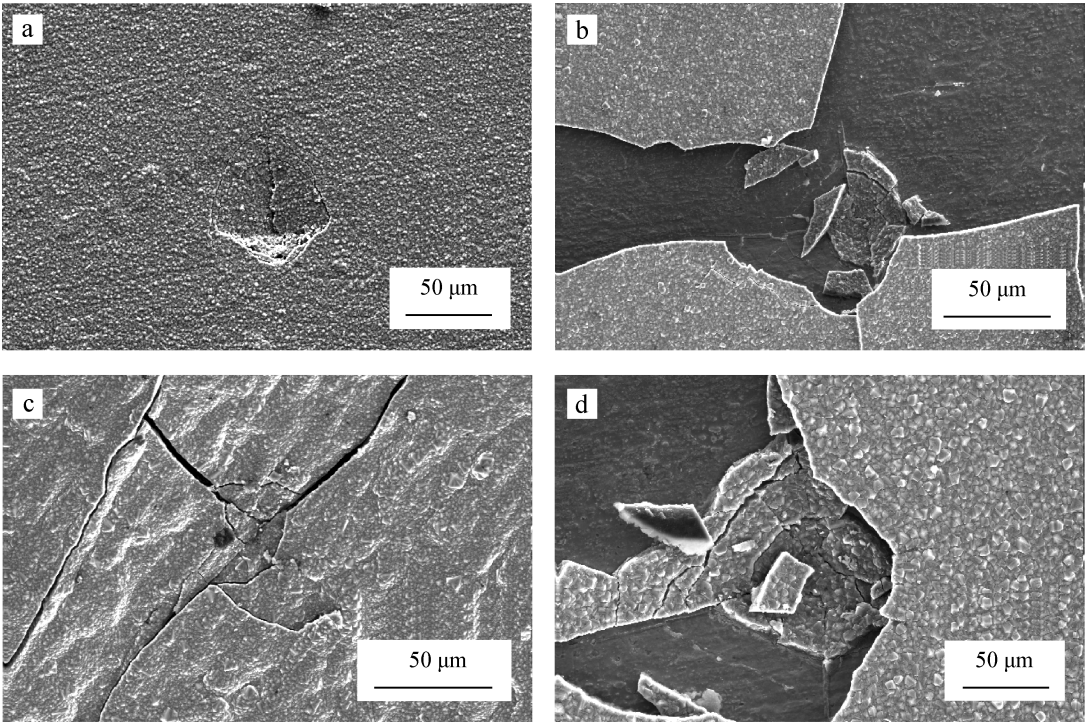
一般薄膜热应力的经验计算式为:

$$\sigma_{th} = [E_f / (1 - \nu)] (\alpha_f - \alpha_s) (T_s - T_r) \quad (1)$$

式中 $E_f / (1 - \nu)$: 薄膜双轴杨氏的弹性模量; α_f : 薄膜的热膨胀系数; T_s : 沉积时的基底表面温度 750 ℃; T_r : 室温 25 ℃。

可以看出,材料间线膨胀系数差别越小,热应力越低。由于材料的线膨胀系数随温度的变化而发生复杂变化^[16],所以计算上常用材料在一定温度区间的线膨胀系数的平均值来近似代替。从表 2 可以看出,W 与金刚石薄膜的线膨胀系数差异最小,所以过渡层与基体的热应力最小,且

W 容易与 C 形成碳化物,理论上是理想的制备结合性能良好的过渡层,但是从压痕形貌上看,薄膜在较小的压头载荷下即发生了破裂,并且发生大量剥落,这主要是以下两个原因造成的:① W 过渡层与基体铜热膨胀系数差异最大,所对应过渡层-基体的热应力最大;② 由于溅射条件下沉积的过渡层多为机械结合,结合力较差,在较大的温度梯度下(750 ℃到室温),过渡层残留了较大热应力,受到外加作用力时很容易发生脱落,同理,也可以解释 Nb 过渡层上沉积的金刚石薄膜结合性能较差的原因。



(a) Ti 过渡层 (b) Nb 过渡层 (c) Ni 过渡层 (d) W 过渡层

图 4 不同试样上制备所得金刚石薄膜压痕的扫描电镜形貌

Fig. 4 SEM images of indentation of diamond films with various interlayers of Ti (a), Nb(b), Ni(c), W (d)

表 2 不同材料的线膨胀系数及其与 Cu 和金刚石热膨胀系数的差值

Table 2 The linear thermal expansion coefficient of different materials and its difference with Cu and diamond (10⁻⁶ K⁻¹)

材料	线膨胀系数 α (20~800 ℃)	与基体 Cu 差值	与金刚石薄膜差值
Ti	10.1	10.9	7.1
W	4.8	16.2	1.8
Nb	7.1	13.9	4.1
Ni	15.0	6.0	12.0

Ni 过渡层上沉积的金刚石薄膜结合力较差主要是由以下两个因素造成的:①Ni 与金刚石薄膜膨胀系数相差较大,并且进一步研究发现,Ni 在 370 ℃由于磁性转变伴随热膨胀系数有很大的突变,如图 5 所示,必然在基底降温过程产生附加应力导致薄膜结合力进一步下降;②由于采用了比沉积温度更高的还原性氢气条件的退火,温度提高又不可避免的加大冷却过程产生的热应力。而 Ti 的碳化物的键能和 Ti 在 Cu 中的扩

散能力远大于 $W^{[3]}$, 而且 Ti 与金刚石薄膜和基体铜的线膨胀系数差异最相当, 则在所选参数下, 能沉积结合性能良好的金刚石薄膜。

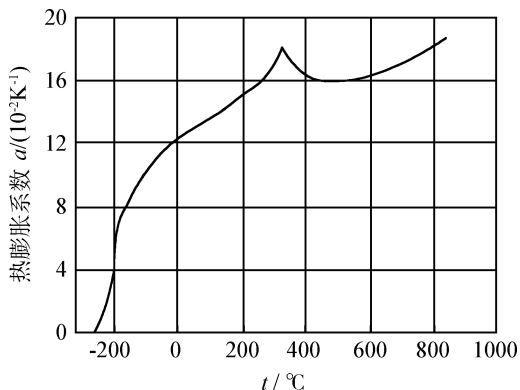


图 5 Ni 在不同温度下的热膨胀系数^[17]

Fig. 5 The linear thermal expansion coefficient of Ni under different temperature^[17]

3 结 论

(1) 从 SEM 结果可以得知, 金刚石晶粒尺寸在 Ni 过渡层上最大, W 过渡层上次之。在纯铜、Ti 过渡层和 Nb 过渡层上都较小。

(2) 拉曼测试表明, 在试验参数下, 所有试验样品金刚石含量各异, 但纯度都较高。Ti 过渡层上的非金刚石相最多。在金刚石晶粒尺寸较小的样品上都出现了 1140 cm^{-1} 的峰。

(3) 压痕测试表明, Ti 过渡层上制备的薄膜结合力最好, 薄膜在 Ni 过渡层上有一定的结合力, 而在 Nb、W 过渡层上薄膜结合性能最差。

参考文献

- [1] 董占民, Копань В С. 金刚石-铜薄膜复合材料[J]. 功能材料, 1999, 30(4): 375-376.
- [2] Ma Zhibina, Wang Jianhua, Wu Qinchong, et al. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 96-101.
- [3] Qi Hua Fana, Fernandes A, Pereira E, et al. Adherent diamond coating on copper using an interlayer [J]. Vacuum, 1999, 52: 193-198.
- [4] 夏 扬, 宋月清, 林晨光, 等. 界面对热沉用金刚石-Cu 复合材料热导率的影响 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 170-174.
- [5] Ekimov E A, Suetin N V, Popovich A F, et al. Thermal conductivity of diamond composites sin-

tered under high pressures [J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17: 838-843.

- [6] 戴达煌, 周克崧等. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 78-131.
- [7] Constant L, Le Normand F. HF CVD diamond nucleation and growth on polycrystalline copper: A kinetic study [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 691-695.
- [8] Sarangi S K, Chattopadhyay A, Chattopadhyay A K. Effect of pretreatment, seeding and interlayer on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26: 220-231.
- [9] Silva W M, Ferreira N G, Travello J, et al. Dependence of diamond nucleation and growth through graphite etching at different temperatures [J]. Diamond & Related Materials, 2007: 1705-1710.
- [10] Hiroyuki Tamura, Mark S. Gordon. Ab initio study of nucleation on the diamond (100) surface during chemical vapor deposition with methyl and H radicals [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 406: 197-201.
- [11] 邱东江, 顾智企, 吴惠桢. 镍衬底上定向金刚石膜成核与生长 [J]. 真空科学与技术, 20(5): 340-343.
- [12] Ali N, Ahmed W, Rego C A, et al. Chromium interlayers as a tool for enhancing diamond adhesion on copper [J]. Diamond and Related Materials 2000, 9: 1464-1470.
- [13] 匡同春, 刘正义. 拉曼光谱在 CVD 金刚石薄膜质量表征中的应用 [J]. 理化检验-物理分册, 1997, 33: 21-25.
- [14] Tianliang Hao, Heng Zhang, Chengru Shi, et al. Nano-crystalline diamond films synthesized at low temperature and low pressure by hot filament chemical vapor deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 801-806.
- [15] Jindal P C, Quinto D T, Wolfe G J. Adhesion measurements of chemically deposited and physically vapor deposited head coatings on WC-Co substrates [J]. Thin Solid Films, 1987, 154: 361-375.
- [16] 师昌绪, 李恒德, 周廉. 材料科学与工程手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [17] 黄伯云, 李成功, 石力开, 等. 中国材料工程大典第四卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 358.