

# Fabrication of Inlay Structure Diamond Films on Cu Substrate and the Evaluation of Adhesion Strength

Wan-qi Qiu, Yan-xiang Zeng, Li-xian He, Zhong-wu Liu, De-chang Zeng, Xi-chun Zhong, Hong-ya Yu

School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, P. R. China 510640

Email: mewqiu@scut.edu.cn

**Abstract:** A continuous diamond film was successfully fabricated on copper substrate in hot-filament chemical vapor deposition method by electroplating Cu-Diamond composite interlayer. The adhesive strength of diamond on copper substrate was evaluated by indentation test. The diamond films were also characterized by scanning electron microscope (SEM) and Raman spectrum. The results shows that the adhesive strength between diamond film and Cu substrate can be improved by employing Cu-diamond composite interlayer. Furthermore, the adhesive strength can be greatly increased by using Cu-0.2%Cr alloy instead of Cu to post planting the diamond particles on the composite plating process.

**Keywords:** Copper; Diamond film; CVD; inlay structure; adhesive strength

## 铜基镶嵌结构界面金刚石涂层及其膜/基结合力的研究

邱万奇, 曾艳祥, 贺礼贤, 刘仲武, 曾德长, 钟喜春, 余红雅

华南理工大学材料科学与工程学院, 广州, 中国, 510651

Email: mewqiu@scut.edu.cn

**摘要:** 在铜基体上沉积电沉积 Cu-Diamond 复合膜作电镀层, 然后在热丝 CVD 系统中沉积出了连续的金金刚石膜。用压痕法对所沉积的金金刚石膜/基结合力进行了评估, 用扫描电镜 SEM、Raman 光谱对沉积的金金刚石膜进行了表征。结果表明: 采用 Cu-Diamond 复合镀层作电镀层, 能在铜基体上沉积出结合牢固的 CVD 金金刚石膜, 用 Cu-0.2%Cr 加固的金金刚石膜, 比用 Cu 加固的金金刚石膜的膜/基结合力显著提高。

**关键词:** 铜; 金金刚石膜; CVD; 镶嵌; 结合力

### 1 引言

随着微电子技术高速发展, 半导体集成电路封装密度越来越高。高功率集成电路、半导体发光器件、激光二极管阵列和微波器件常因散热问题而限制了其功率水平的提升。现有的电子热沉材料, 如 Cu/Invar/Cu (CIC), Cu/Mo/Cu (CMC), Ni/Mo/Ni 等镶嵌材料<sup>[1]</sup>, 整体热导率并不高, 难以满足未来高功率器件的散热需求。金刚石是已知的材料中热导率最高的物质, 常温下热导率为 2200 W/m.K, 热膨胀系数约为  $1.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 且室温下为绝缘体, 是理想的热沉材料。但是纯金刚石难以成型加工, 且成本很高,

纯金刚石热沉难以在工业界广泛应用。铜是具有较高热导率的金属材料 (热导率 383W/m.K), 且成型加工方便, 如能在铜上沉积金金刚石膜, 利用金金刚石膜的高热导性能从微电子器件上将热量传输到铜散热器上, 然后将热量散发到空气等介质中, 是一种理想组合热沉。然而铜与金刚石化学相容性很差, 热膨胀系数差很大, 直接在铜上沉积金金刚石膜大多直接从基体脱落。采用金刚石与铜烧结成型的热沉<sup>[2-3]</sup>, 因含有大量的 Cu/金刚石界面, 界面热阻增加显著, 热导率提高有限; 在铜基体上预沉积碳化物形成元素 (如 Cr, W, Mo, Ti 等) 过渡层虽然能较大幅度提高金金刚石膜/基结合力<sup>[4]</sup>, 但因增加过渡层后, 也增加了膜/基界面, 界面热阻增加, 其整体热导率提高并不明显。

本文在纯铜基体上通过预沉积 Cu-Diamond 复合

国家自然科学基金资助项目, 批准号: 51071070, U0734001, 50874050, 50971062

电镀层作过渡层，然后在热丝 CVD 系统中生长出连续金刚石膜，金刚石膜部分埋入铜基体，形成相互咬合的镶嵌结构界面金刚石，并对涂层的膜/基结合性能进行了评估。

## 2. 实验方法

采用两步法沉积试验样品。第一步，在 Cu 基体上沉积出 Cu-Diamond 上砂层+Cu 加固层过渡层，上砂镀液成分为：Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，60g/L、EDTA，15g/L、citric acid，250g/L、C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub>KNa，45g/L、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>，15g/L、W10 金刚石粉，40 g/L；加固镀液成分为：Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O，500g/L、Cr(BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O，150g/L、HBF<sub>4</sub> 40%，40 ml/L、HBO<sub>3</sub>，25g/L，加固镀液中添加氟硼酸铬是为了使加固的 Cu 中共沉积出少量的 Cr，以改善金刚石与 Cu 的润湿性<sup>[5-6]</sup>，作为对比，本试验也用不含氟硼酸铬的加固镀液所制备的样品的性能进行了研究。纯 Cu 基体经机械抛光和乙醇超声清洗后，放入上砂镀液中，用 1.5A/dm<sup>2</sup> 的电流密度上砂 20min 后，取出样品，并用蒸馏水冲洗掉结合不牢固的金刚石颗粒，然后用 15A/dm<sup>2</sup> 的电流密度在加固镀液中电镀 12min，在 Cu 基体表面获得 Cu-Diamond 复合过渡层。第二步，将第一步制备的样品放在热丝 CVD 系统中沉积出连续的金刚石膜，具体的沉积工艺参数为，热丝温度：2000℃，基体温度：800~850℃，样品与热丝距离：5mm，甲烷在氢气流中的浓度：1.2vol.%，沉积时间：22h，关于热丝 CVD 设备的详细描述见文献<sup>[7]</sup>。

采用 HVA-10A 型维氏硬度计，载荷 1~20Kg，以评估所沉积金刚石的膜/基结合性能。用 S3700 扫描电镜对各阶段沉积的样品进行表面形貌分析，用 EPMA-1600 型电子探针作波谱成分分析，用 Lab RAM Aramis 拉曼光谱仪进行金刚石膜品质和内应力分析。

## 3 实验结果与分析

图 1. (a) 是经 Cu-Diamond 复合镀的样品表面的 SEM 形貌，从图中可见，金刚石颗粒密度达  $2 \times 10^6/\text{cm}^2$ ，均匀分布于过渡层表面，大多数金刚石颗粒部分埋入过渡层，部分露出过渡层表面，露出过渡层表面的金刚石可用作在后续的 CVD 金刚石外延生长的籽晶，因而不需要增强形核预处理也能在 CVD 过程中得到连续的金刚石膜。图 1. (b) 是 (a) 的高倍 SEM 照片，金刚石颗粒形状不规则，埋入过渡层中的深度接近金刚石颗粒直径，与包镶金属 Cu 形成深度

相互咬合，金刚石颗粒与 Cu 接触紧密，没有缝隙和裂纹。

图 2. (a) 是在 Cu-Diamond 复合镀过渡层上经 22hCVD 金刚石生长后的照片，原先不规则的 W10（颗粒直径小于 10μm）颗粒金刚石经生长后，已经变成规则形状的刻面金刚石，颗粒直径超过 25μm，这是 Cu-Diamond 复合镀镀层露头金刚石在环境下同质外延长大而形成的。图 2. (a) 中还可观察到，在各大颗粒金刚石界面之间，填充有许多小金刚石颗粒，这些小金刚石颗粒是 CVD 生长过程中因二次形核而长大的金刚石。图 2. (b) 可知，二次形核金刚石颗粒主要由三角形的 (111) 刻面金刚石，颗粒直径大小不等，大的不超过 5μm，小的只有 1μm。二次形核金刚石颗粒主要填充在同质外延大颗粒金刚石空洞和缝隙之间，降低金刚石膜界面孔洞，提高了金刚石膜整体致密度。

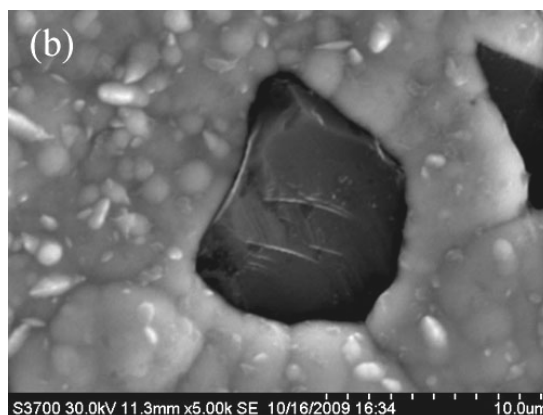
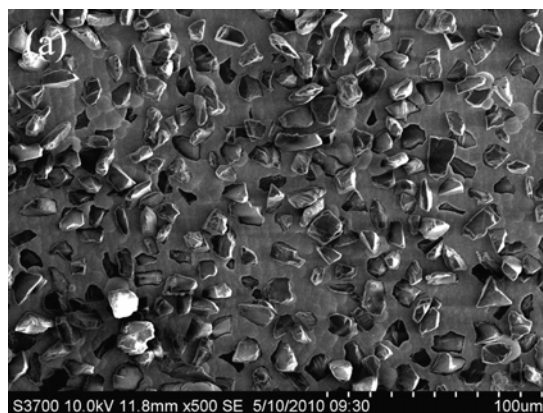


Fig. 1 The SEM surface morphology of Cr-diamond composite plating

(a) Showing the distributing and density of diamond particles

(b) Showing a deeply imbedded diamond particle

图 1. 经上砂+加固镀样品表面的 SEM 形貌。

(a) 显示金刚石颗粒的分布和密度；(b) 显示植入金刚石形貌

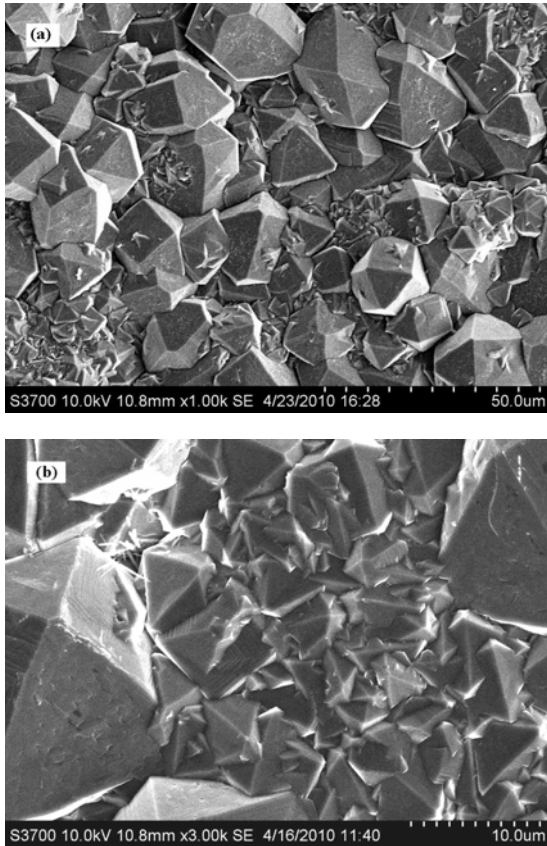


Fig. 2 The surface SEM morphology of sample after 22h CVD growth (a) Showing the distribution of homoepitaxial growth and second nuclei diamond grains, (b) showing the morphology of second nuclei diamond grains

图 2. Cu-Diamond 复合镀样品经 22hCVD 生长后的表面形貌 (a) 外延生长金刚石与二次形核金刚石分布, (b) 二次形核金刚石形貌

图 3. 是 CVD 金刚石膜面的 Raman 光谱, 在位置 1334.7cm<sup>-1</sup> 有尖锐峰的金 刚石峰, 且在 1480~1620cm<sup>-1</sup> 范围的非晶碳峰很弱, 表明所沉积的金刚石膜的纯度和结晶度很高; 和无应力的天然纯金刚石的 1332.5cm<sup>-1</sup> 相比, 本试验的金刚石膜处于压应力状态。在双轴应力状态下, 金刚石膜 Raman 声子分裂成单线声子和偶极声子, 因图 3. 中只有一个 1334.7cm<sup>-1</sup> 峰, 该峰可看作是单线声子和偶极声子峰的重合<sup>[8]</sup>, 内应力  $\sigma$  按以下公式计算:

$$\sigma \text{ (GPa)} = -0.567(v_m - v_0) \text{ (cm}^{-1}\text{)},$$

这里  $v_m$  和  $v_0$  分别是所测金刚石和天然金刚石的 Raman 光谱波数, 用此公式计算得到金刚石膜的内应力为 -1.25GPa, 负号表示膜受压应力作用, 这在金刚

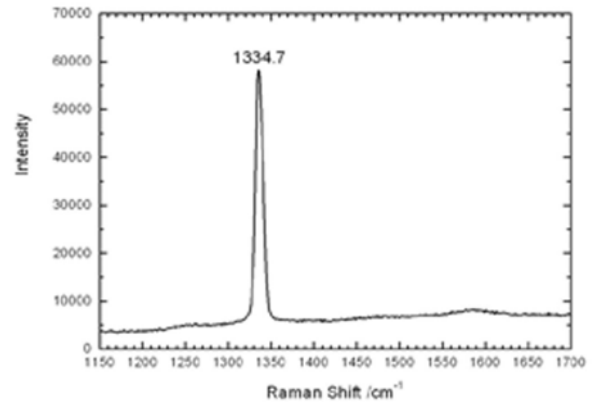


Fig.3 The Raman spectrum of CVD diamond films

图 3. CVD 金刚石膜的 Raman 光谱

石膜中属于比较低的。在镶嵌结构界面过渡层上沉积的金刚石膜因界面立体化, 能有效释放内应力, 另外, 较软的 Cu 基体也使涂层的热应力降低。

复合电镀沉积 Cu-Diamond 时加固镀液有两种, 一种含氟硼酸铬, 另一种没有。用扫描电子探针 EPMA 中的定量波谱分析结果表明, 在含氟硼酸铬的加固镀液中沉积出的加固 Cu 中, 含有 0.2~0.3wt.%Cr, 不含氟硼酸铬的加固镀液沉积的是纯 Cu, Cu 中添加少量的 Cr 对 Cu 的电导率和热导率降低很少, 但却能显著提高与金刚石的界面润湿性能<sup>[4-5]</sup>。

用 HVA-10A 型维氏硬度计来评估金刚石膜/基结合力, 载荷加载方式是从 1Kg 开始, 每压痕一次, 用显微镜检验菱形压痕的四个菱角上是否有金刚石膜脱落, 如没有菱角金刚石膜脱落, 则再增加 1Kg 载荷继续试验, 直到有一个或以上菱角金刚石膜脱落, 此时的载荷和压痕对角线分别定义为金刚石膜临界崩落载荷  $L_c$  和临界压痕对接线长度  $D_c$ 。表 1. 是分别用 Cu-0.2%Cr 和 Cu 加固所沉积的 CVD 金刚石膜的临界载荷  $L_c$  和临界压痕直径  $D_c$ 。从表 1. 可知, 只用 Cu 加固所沉积的金刚石膜, 在 5Kg 载荷下金刚石膜就已经开始脱落, 临界压痕对角线  $D_c$  只有 420 $\mu$ m, 而用 Cu-0.2%Cr 加固的金刚石膜, 临界载荷达 15Kg, 临界压痕对角线  $D_c$  达 730 $\mu$ m。压痕载荷增大, 压痕及压痕周边的塑性变形增加, 在压痕菱角处的塑性变形最大, 所以金刚石膜从压痕菱角处起崩落。用 Cu-0.2%Cr 加固的金刚石膜在 15Kg 时才在菱角处出现崩落, 压痕直径达 730 $\mu$ m, 无论是临界载荷还是临界压痕直径, 均远比直接用 Cu 加固的金刚石膜大, 说明用 Cu-0.2%Cr 加固的金刚石膜具有更好的膜/基结合性

Table 1. The Lc and Dc value of indentation using Cu and Cu-0.2%Cr fixed

表 1. 用 Cu 和 Cu-0.2%Cr 加固镀层所沉积的 CVD 金刚石膜的 Lc 和 Dc 值

临界值	Cu 加固	Cu-0.2%Cr 加固
Lc /Kg	5	15
Dc / $\mu\text{m}$	420	730

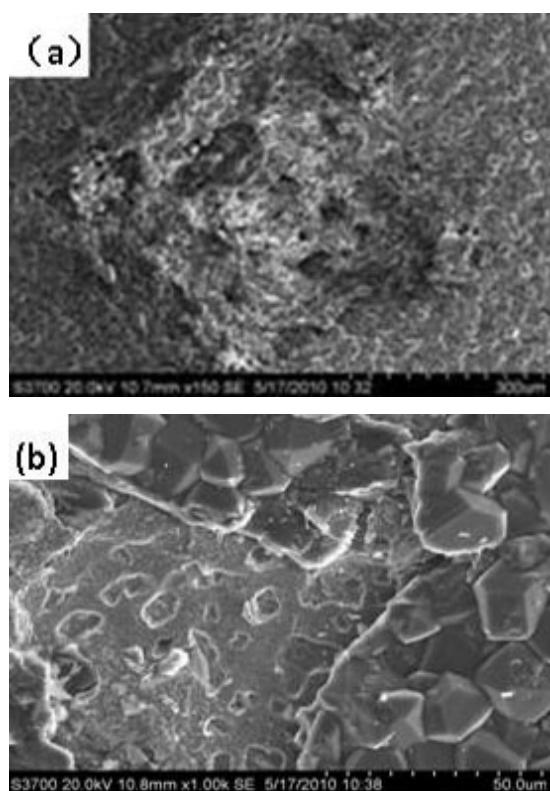


Fig.4 The impress morphology of diamond coating after 15Kg indentation test

(a) Showing the whole indentation impress (b) Showing the delamination of diamond on the corner of the impress

图 4. Cu-0.2%Cr 加固金刚石膜在 15Kg 载荷的压痕形貌

(a) 压痕的 SEM 形貌 (b) 菱角金刚石崩落形貌

能。通常，Cu 与金刚石不润湿，如直接在 Cu 基体上沉积金刚石膜，在 CVD 沉积结束后冷却至室温时，金刚石膜就直接崩落；采用镶嵌结构界面过渡层，金刚石与 Cu 基体相互咬合，增加了机械咬合部分膜/基结合力，但金刚石/Cu 界面仍不存在冶金结合力，所

以在 Cu 基体上沉积镶嵌结构界面金刚石膜，虽在沉积结束后可获得稳定的金刚石涂层，但膜/基结合力仍不高；在加固镀层中添加少量 Cr，可大幅度降低金刚石与 Cu 的润湿角<sup>[5-6]</sup>，金刚石/Cu 界面形成部分冶金结合，加上镶嵌结构界面金刚石涂层与基体相互咬合，界面接触面积增大，膜/基结合力得到较大幅度提高。

图 4. (a) 是用 Cu-0.2%Cr 加固的 CVD 金刚石膜在 15Kg 载荷时的压痕形貌，从图中很难看到有金刚石涂层崩落区域，说明金刚石崩落区域很小。通过放大倍率照片（图 4. (b)）可见到在压痕菱角处有小块金刚石崩落，金刚石崩落后露出的基体上存在许多凹坑，这是金刚石崩落时，因金刚石膜部分与基体镶嵌咬合，埋在基体中的金刚石颗粒被拔出所致。

#### 4 结论

(1) 采用 Cu-Diamond 复合镀层作过渡层，可在 Cu 基体上结合牢固的金刚石膜，膜的内应力较小。

(2) 用含 Cu-0.2%Cr 合金加固上砂的金刚石，在沉积 CVD 金刚石膜后，膜/基结合力能显著提高。

#### References (参考文献)

- [1] Xu Zhuohui, Wang Haiping, Wang naiqian, Oug guoyuan, A New Complex Metal for Heat Sink, Power Electronic Technology[J], 2000, 3:61-62  
徐卓辉, 王海平, 王乃千, 区过苑, 新型热沉用复合金属材料, 电力电子技术, 2000, 3: 61-62
- [2] Katsuhito Y., Hideaki M., Thermal properties of diamond/copper composite material, Microelectronics Reliability, 2004, 44: 303-308
- [3] Sun Q., Inal O. T., Fabrication and characterization of diamond/copper composites for thermal management substrate application, Materials Science and Engineering, 1996, B41:261-266
- [4] Dong Zhanmin, Kopan V. S., Xie Zhigang, Diamond-Copper Bilayer Film as Heat Sinks, Chinese Journal of Semiconductors[J], 1999, 20(9):823-826  
董占民, КопанъВ. С., 谢志刚, 金刚石-铜复合薄膜热沉基底, 半导体学报, 1999, 20 (9) : 823-826
- [5] Mo Shixiong, The Measures of improving adhesive strength between diamond and metal interface[J], Mineral Resources and Geology, 2001, 15:261-263  
莫时雄, 提高金刚石包镶能力的措施, 矿产与地质, 2001, 15: 261-263
- [6] Sun Yuchao, Wetting and Bonding Behavior of Binary Cu Alloy to Carbon Materials, Diamond and Abrasives Engineering, 2001, 122:14-18  
孙毓超, 二元铜合金对碳材料的润湿和粘结行为的研究, 金刚石与磨料模具工程, 2001, 122: 14-18
- [7] Yuan-Sheng Huang, Wan-Qi Qiu, Cheng-Ping Luo, Effect of molybdenum on diamond deposition and adhesion, Thin Solid Films, 2005, 472: 20-25
- [8] Fortunato W., Chiquito A. J., Galzerani J. C., Moro J. R., Crystal-line quality and phase purity of CVD diamond films studied by Raman spectroscopy. J. Master Sci., 2007, 42: 7331-7336