酸刻蚀处理对 Si(100)和 Si(111)上制备 CVD 金刚石膜的影响

魏秋平^{1,2}, 宋玉波¹, 余志明^{1,2}, 胡应涛¹, 尹登峰¹, 马莉²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙,410083;2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,湖南 长沙,410083)

摘要:对 Si(100)和 Si(111)采用相同的酸刻蚀工艺,采用热丝化学气相沉积法(HFCVD)制备金刚石膜。用扫描电 子显微镜、X 线衍射仪和 X 线应力测试仪对样品的形貌、织构及残余应力进行检测、分析。研究结果表明:沉积 3 h 后,Si(100)和 Si(111)基体上均生长出晶形比较完整,呈柱状晶方式生长的金刚石薄膜;此外,Si(100)金刚石 膜表面分布着大量的微孔,通过调整沉积工艺可控制微孔的数量和尺寸,而 Si(111)金刚石膜表面无微孔出现;2 种基体所得薄膜都存在(111)织构,后者 Si(111)还有一定的(110)织构;2 种基体经酸刻蚀之后制得薄膜均无鼓泡剥 离现象,二者的残余应力相差不大。

关键词:金刚石薄膜;热丝化学气相沉积;酸刻蚀;硅 中图分类号:TG166.3 文献标志码:A

文章编号:1672-7207(2011)03-0650-08

Effect of acid etching of Si(100) and Si(111) on CVD diamond films

WEI Qiu-ping^{1, 2}, SONG Yu-bo¹, YU Zhi-ming^{1, 2}, HU Ying-tao¹, YIN Deng-feng¹, MA Li²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The diamond films were deposited on Si(100) and Si(111) substrates pretreated with the same acid etching process via hot filament chemical vapor deposition. The morphology, texture and residual stress of the diamond films were investigated by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and X-ray stress diffractometer. The results show that diamond films deposited on these two substrates for 3 h possess good crystal morphology with columnar shape. A great number of micro-pores are found in the film deposited on Si(100) substrate, which can be controlled by regulating the deposition parameters, and in contrast, the film deposited on Si(111) substrate displays no micro-pores. Both of the films have (111) texture, and the film deposited on Si(111) also has (110) texture in a certain degree. Mechanically, the adhesion between these two films and the substrates after acid etching is good where no striping off was found, and thus the residual stress in both film should be similar.

Key words: diamond film; hot filament chemical vapor deposition; acid etching; Si

金刚石具有高硬度、高室温热导率、低的摩擦因数、良好的化学稳定性和宽波段透明等优良的理化性能,在机械、光学、电子学、化学、生物医学和纳米

电子学等领域具有广阔的应用前景^[1]。最近发现的金 刚石长寿命单电子自旋状态可用来生成"自旋电子" 器件,在量子信息处理和纳米尺度核磁共振成像方面

收稿日期:2009-12-06;修回日期:2010-03-07

基金项目:粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目(2008112048);湖南省研究生创新基金资助项目(1343-74236000005);中南大学贵重仪器开 放共享基金资助项目(ZKJ2008001);中南大学优秀博士论文扶持基金资助项目(2008yb015)

通信作者:余志明(1956-),男,湖南桃源人,教授,从事表面科学与工程研究;电话:0731-88830335;E-mail:zhiming@mail.csu.edu.cn

651

具有巨大潜力^[2-3]。金刚石的生长及其晶体学理论是实 现其应用的基础,硅衬底微刻蚀后,通过调整 CVD 工艺参数研究金刚石的生长情况,已成为世界各国竞 相研究的热门领域之一。在很多情况下,金刚石薄膜 都是在异质基体上进行沉积, 硅是比较常用的基体材 料。然而,若直接在硅基体上沉积金刚石薄膜,其形 核密度非常低,对基体进行适当的预处理,可以使基 体产生许多利干金刚石生长的缺陷(也称为成核中 心),从而在一定程度上提高了形核密度^[4-6]。 Baranauskas 等^[7]采用电化学方法对 Si(100)样品进行 处理,其中电解质为HF+H₂O+C₂H₅OH的混合溶液, 发现基体表面出现了大量随机分布的微孔,这些微孔 的直径为 2~4 µm,随后形成了多孔金刚石薄膜结构, 并随着金刚石薄膜厚度的增加,微孔的尺寸有所减小。 Barani 等^[8]采用 HF 与 C₂H₅OH 的混合溶液对基体 Si(100)进行刻蚀处理,然后通过直流磁控溅射得到多 孔类金刚石薄膜,利用扫描力显微术成像清晰地观察 到多孔硅山丘状的表面形貌。在多孔硅上沉积金刚石 薄膜可以释放由于基体与薄膜的晶格常数不匹配以及 2 种材料的热膨胀系数不同而产生的内应力,从而获 得良好的附着力^[9-11]。氢氟酸和硝酸的混合物是一种 常用的各向同性刻蚀剂^[12],但是,如果刻蚀时间足够 长,用HF+HNO3刻蚀剂刻蚀时可能表现出各向异性, Hashimoto 等^[13]也发现各向同性刻蚀剂在一定条件下 刻蚀时可能会变为各向异性刻蚀。本研究选用单晶 Si(100)和 Si(111) 2 种基体材料, 对其采用相同的酸刻 蚀处理工序,在热丝化学气相沉积装置中沉积了金刚 石薄膜,通过X线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)等 对 2 种薄膜的显微形貌、织构及残余应力进行比较和 分析,并讨论酸刻蚀对于不同晶面的作用效果。

1 实验

1.1 基体材料与表面处理

实验选用人工解理面分别为(100)和(111)的单晶 体 Si 片,尺寸规格(长×宽×高)为 12 mm×8 mm×0.6 mm。基体处理包括:(1) 金刚石微粉(粒度 < 500 nm) 经人工研磨 5 min 后,在 KQ218 超声波清洗器中用去 离子水清洗 5 min,烘干;(2) HNO₃(68%)与 HF(40%) 的混合酸液与纳米级金刚石微粉(粒度 < 500 nm)的悬 浊液在超声波中震荡刻蚀 15 min,再用去离子水超声 震荡清洗 5 min,烘干;(3) 无水乙醇加少量纳米级金 刚石微粉超声震荡 15 min,用无水乙醇震荡清洗 3 次 (2 min/次),烘干备用。

1.2 金刚石薄膜的沉积工艺

采用瑞典皇家工学院提供的热丝化学气相沉积 (HFCVD)系统,背底真空压力可达10⁻⁵ Pa,如图1所 示。选用纯度均为99.999%的H₂和CH₄作为反应气体, 金刚石薄膜沉积工艺参数如表1所示。

1.3 薄膜样品的检测

采用 D/max 2500 型 X 线衍射仪对金刚石薄膜的 物相结构进行检测,测量条件为:Cu K_a辐射,石墨 单色器滤波,X 光管电压 40 kV,电流 250 mA,采样 步长为 0.02°,扫描范围为 40°~142°,采用连续扫描, 扫描速度为 8 (°)/min。

采用 Philips 公司生产的 Sirion200 场发射扫描电 镜(FESEM)观察沉积样品金刚石薄膜的表面形貌,电 子加速电压为 5.0 kV。

采用型号为 X-350A 的 X 线应力测定仪对样品进 行应力测定。该应力仪由 Cr K_a辐射,波长 λ =0.228 971 nm,采用倾侧固定 ψ 法测量,定峰方法为交相关法,



图1 超高真空热丝化学沉积系统

Fig.1 HFCVD system with ultra high vacuum

衣1 壶例口海峡儿供上乙参数						
Table 1 Deposition parameters of diamond films						
热丝温度/	热丝−基体距离/ mm	基体温度/	气体压强/ kPa	总气流量/ 10 ⁻⁶	V(CH ₄)/V(H ₂)/ %	反应时间/ h
2 200±200	10±2	700-900	4.0±0.2	80	3.0±0.2	3, 9

衍射晶面选择(220)面, ψ 角分别取 0°,25°,35°和 45°, 扫描范围 2 θ 为 128.5°~132.5°,2 θ 扫描步距为 0.05°, 计数时间为 2.00 s,X 光管高压 25.0 kV,X 光管电流 为 6.0 mA,准直管直径为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 金刚石薄膜的 SEM 像

图 2 所示为 Si(100)和 Si(111)经相同的刻蚀处理 后,在热丝化学气相沉积装置中沉积 3 h 得到金刚石 薄膜的低倍 SEM 像,其上各附 1 张高倍的局部放大 SEM 像,基体温度为 800 。





Fig.2 Surface morphologies of diamond films deposited on Si(100) and Si(111) at 800 for 3 h

从图 2 可以看出:Si(100)/金刚石膜表面随机地分 布着很多直径不等的微孔和坑状结构,孔与孔之间的 表面显得比较光滑;而在 Si(111)/金刚石膜的表面则不 存在大量的孔洞结构,其表面呈现出波浪般起伏状。 从局部放大照片可以清晰地看到 Si(100)/金刚石膜表 面有一个直径约 5 μm 的孔洞结构,孔壁及其周围的 晶粒生长良好,晶粒刻面清晰;而 Si(111)/金刚石膜表 面的晶粒排列非常致密,晶粒刻面清晰。保持热丝基 体间距不变,通过调节热丝功率来控制基体温度,在 Si(100)上沉积金刚石3h,图3所示为Si(100)经处理 后不同基体温度沉积所得金刚石膜的SEM像。从图3 可以看出:基体温度较低时,薄膜表面空洞数量更多, 晶粒比较细小,孔洞分布更为致密、均匀;随着基体 温度的升高,金刚石薄膜的晶粒生长速度加快,晶体 尺寸有所增大,晶形也比较完整,只遗留一些较大的 孔洞。



温度/ : (a) 700; (b) 900 图 3 Si(100)在不同基体温度下沉积 3 h 所得 金刚石薄膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of diamond films deposited on Si(100) at different substrate temperatures for 3 h

图 4 所示为金刚石薄膜的截面 SEM 形貌。从图 4 可以得到:Si(100)在基体温度 700 时沉积所得金刚 石薄膜的厚度约为 1.2 μ m,平均生长速率为 0.4 μ m/h; 800 沉积金刚石薄膜的厚度约为 2.4 μ m,平均生长 速率为 0.8 μ m/h; 900 沉积时,金刚石薄膜的厚度 约为 3.9 μ m,平均生长速率为 1.3 μ m/h。说明随着基 体温度的升高,金刚石薄膜的生长速率明显增加,温 度越高,速率增长越快,柱状生长模式越来越明显。 而在 800 基体温度下 Si(111)沉积金刚石膜的厚度约 为 2.1 μ m,平均生长速率为 0.7 μ m/h,与 Si(100)的情 况相近,但柱状生长更为明显。图 4(b)和(d)所示分别 为 Si(100)和 Si(111)基体在 800 时沉积 3 h 制得金刚 石薄膜的截面 SEM 像,可见:沉积薄膜的厚度与基 体的取向没有太大的关系;然而,在 Si(100)基体与薄



Si(100)基本温度/ :(a) 700;(b) 800;(c) 900 Si(111)基本温度/ :(d) 800 图 4 不同条件下沉积 3 h 所得金刚石薄膜的截面 SEM 形貌

Fig.4 Cross-sectional SEM morphologies of diamond films under different deposition conditions for 3 h

膜的界面处呈明显的凸凹不平状,Si(111)基体与薄膜 的界面则显得比较平整。2 种基体在相同的工艺条件 下产生这种差异,究其原因是与酸的刻蚀处理密切相 关的。

2.2 金刚石薄膜的物相结构分析

图 5 所示是单晶 Si(100)和 Si(111)基体在 800 沉 积 3 h 制得金刚石薄膜的 X 线衍射谱。从图 5 可知: 在 2θ 为 43.9°, 75.3°, 91.5°, 119.5° 和 140.6° 处,单 晶 Si(100)和 Si(111)基体上沉积的金刚石薄膜均出现 了金刚石各晶面所对应的特征衍射峰,符合金刚石的 衍射规律,且金刚石(111),(220)和(311)峰均很尖锐, 说明薄膜中金刚石的结晶性较好。Si(100)/金刚石膜的 衍射谱在 2θ =70°处出现了很强的衍射峰,此峰对应于 Si 的(400)晶面。出现这种情况可能是 X 线穿过 Si(100) 金刚石薄膜上的微孔直接到了硅基体表面,从而产生 了基体 Si(100)晶面的特征衍射峰。

表2列出了Si(100)和Si(111)上沉积金刚石薄膜各 晶面的相对 X 线衍射强度以及标准样品的强度。从表 2 可以看出:Si(100)和Si(111)/金刚石薄膜各晶面的相 对衍射强度均不同程度地偏离了标准样品的相对衍射 强度。通过对比晶体各个晶面 X 线衍射峰的相对强度 可以判断晶体生长的择优取向和织构^[14-15],经过简单 的数学计算可知:Si(100)金刚石薄膜的衍射强度之比



(a) Si(100); (b) Si(111)



```
Fig.5 XRD patterns of diamond films deposited on Si(100)
and Si(111) at 800 for 3 h
```

表 2 金刚石薄膜样品的 X 线衍射峰强度

Table 2 Peak intensities of diamond films					
样品	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)
标准值	100	25.0	16.0	8.0	16.0
Si(100)	100	17.9	9.6	3.8	5.8
Si(111)	100	25.3	10.9	1.4	5.3

I(111)/*I*(220) *J*(111)/*I*(311) *J*(111)/*I*(400)和 *I*(111)/*I*(331) 均高于其标准值之比,Si(111)金刚石薄膜的 *I*(111)/*I*(311),*I*(111)/*I*(400)和*I*(111)/*I*(331)也高于其标 准值之比,说明二者都具存在(111)织构;另外,Si(111) 金刚石薄膜的*I*(220)/*I*(311),*I*(220)/*I*(400)和 *I*(220)/*I*(331)也明显高于其标准值之比,表明Si(111) 金刚石薄膜不仅存在明显的(111)织构,同时还存在 (110)织构。

此外,多晶膜的织构还可以由 Lotgering 提出的织构系数 $T_{\rm C}^{[16]}$ 来表征:

$$T_{C(hkl)} = \frac{\left(\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}\right)_{L} - \left(\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}\right)_{P}}{1 - \left(\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}\right)_{P}}$$
(1)

其中:L 代表薄膜样品;P 代表粉末体。当多晶试样 具有某种(*hkl*)面的择优取向时,其 $T_{C(hkl)}$ 取值范围为: $0 < T_{C(hkl)} < 1$ 。若某个晶面的取向比标准样品少,则其 T_{C} 为负数,表示不存在这种晶面的织构。通过计算得 出各个晶面的织构系数 T_{C} ,如表3所示。由表3可见: Si(100)金刚石薄膜存在(111)织构,而Si(111)金刚石薄 膜不仅存在(111)织构,还有一定的(110)织构,与前一 种方法分析的结果一致。

表 3 金刚石薄膜样品的织构系数

Table 3 Texture coefficients of diamond	ond films
---	-----------

样品	$T_{C(111)}$	$T_{C(220)}$	$T_{C(311)}$	$T_{C(400)}$	$T_{C(331)}$
Si(100)	0.312	/	/	/	/
Si(111)	0.239	0.029	/	/	/

注:"/"代表这种晶面的 $T_{\rm C}$ 为负数。

2.3 金刚石薄膜的应力分析

金刚石薄膜中的内应力^[17]包括热应力和本征应 力。由于金刚石和基体硅的热膨胀系数^[18]不同,在高 温下沉积的金刚石薄膜冷却到室温时会产生热应力 (主要表现为压应力),而本征应力(主要表现为张应力) 是由于金刚石薄膜中存在空位、杂质、位错和晶界等 缺陷产生的。本实验采用的是 $\sin^2 \psi$ 法, $\Psi = 0^\circ$, 25°, 35°, 45°, 测量各 ψ 角所对应的 $2\theta_{\psi}$, 绘制 $2\theta_{\psi} - \sin^2 \psi$ 关系曲线。然后,运用最小二乘法原理,将各数据点 回归成直线方程,并计算直线的斜率 M,再由式(2) 求得 σ_{o}

$$\sigma = M \cdot K \tag{2}$$

式中:应力常数 $K = -\frac{E}{2(1+\mu)} \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180}$,由于金刚

石的膜厚很小,弹性模量取纯金刚石的一半,即 E= 445 GPa; $\mu=0.07$; θ_0 为无应力下的布拉格角,取 Cr K_a 辐射 XRD 实测值 65.471°(根据布拉格方程可知该峰为 金刚石的(220)衍射峰),可以得出 K=-1 656 MPa/(°)。 通过计算,Si(100)和 Si(111)金刚石薄膜的内应力分别 为-342 MPa 和-252 MPa,负号表示为压应力。2 种薄 膜表面中心的内应力均表现为热应力,即压应力,且 应力相差不大。

2.4 讨论

图 6 所示为 Si(100)与 Si(111)经混合酸腐蚀后的表面形貌。





经体积比 *V*(HF):*V*(HNO₃):*V*(H₂O)=1:1:1 混合酸液 超声波腐蚀处理后,Si(100)表面出现大量孔洞,腐蚀 十分严重,且孔洞直径分布不均匀。而在同样条件下, Si(111)的腐蚀不明显,腐蚀孔较细小均匀。

为进一步研究 HF 与 HNO₃ 混合酸对 Si(100)和 Si(111)腐蚀机制,采用 V(HF):V(HNO₃)=1:1 混合酸溶

液超声波腐蚀 5 min。图 7 所示为 Si(100)与 Si(111)经 混合酸腐蚀后的表面形貌。从图 7 可见: Si(100)表现 为纵向腐蚀,腐蚀孔连接成网状,形状多为"球形锅" 状;而 Si(111)表现为层状腐蚀,纵向腐蚀较为缓慢, 腐蚀孔较浅,形状多为"平底锅"状。



(a) Si(100); (b) Si(111) V(HF):V(HNO₃)=1:1 图 7 Si(100)与 Si(111)经混合酸腐蚀后的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of Si(100) and Si(111) after acid etching for 5 min

硅是典型的原子晶体,其每个 Si 原子都以 sp³ 键 杂化轨道与 4 个 Si 原子形成共价单键,组成正四面体 的排布,如图 8(c)所示。Si 原子的排列具有高度的对 称性,每个 Si 原子的周围均有 4 个原子排列在四面体 锥角的顶端,而四面体的每个顶角均为相邻的 4 个四 面体所共有。 硅晶体中 Si—Si 原子间以共价键相连, 配位数为 4,键间夹角为 109°28′,每个 Si 原子与相邻 的 4 个 Si 原子距离相等。单晶 Si(100) 表面每个 Si 原子有 2 根悬挂键;而 Si(111) 表面每个 Si 原子只有 1 根悬挂键(如图 8(a)和(b)所示),因此,Si(100) 面 Si 原子具有更强的活性。硅为复式面心立方结构 fcc,fcc 的表面自由能公式为:

$$\gamma = \frac{2h+k}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{3E_{\rm b}}{2d_0^2} \tag{3}$$

式中:h, k和l为晶面指数; E_b 为键能; d_0 为键长。 由式(3)可计算的 Si(100), Si(110)与 Si(111)的表 面自由能之比为 $\gamma(100):\gamma(110):\gamma(111) = 1:\frac{1}{\sqrt{2}}:\frac{1}{\sqrt{3}}$,

说明 Si(100)的活性要高于 Si(111)。



(a) Si(100); (b) Si(111); (c) Si 图 8 Si(100), (b) Si(111)和 Si 的原子结构 Fig.8 Atomic structures of Si(100), (b) Si(111) and Si

本研究通过对单晶 Si(100)和 Si(111)酸腐蚀处理 后沉积金刚石薄膜的表面形貌进行比较,发现单晶 Si(100)上生长的金刚石薄膜表面分布着大量的微孔, 且 700 时孔洞最为密集,随着基体温度的升高,微 孔消失,只遗留一些大孔。由图4所示截面形貌可以 判断:当基体温度较低时,微孔的深度大于所沉积金 刚石薄膜的厚度,所以,薄膜无法覆盖微孔;随着温 度升高,薄膜厚度增加,一些微小孔洞被覆盖,只遗 留一些较大孔洞。图9所示为Si(100)/金刚石膜的孔洞 结构。观察图9中这个微孔不难发现:微孔的外口直 径比较小,而孔内则比较大,说明随着沉积的厚度的 增加,微孔的直径在逐渐减小直至消失。以上说明: 在沉积温度较低时,薄膜生长速度较慢,薄膜厚度较 小。由于表面"复制效应",金刚石薄膜无法填充基体 表面孔洞,薄膜表面状态仍然保留基体表面状态。

为进一步说明膜厚对表面孔洞分布的影响,刻蚀 后的 Si(100)在基体温度为 800 时沉积 9 h 时,其表 面和截面形貌如图 10(a)和(b)所示。可见:当薄膜足够 厚时,所得金刚石薄膜表面无孔洞出现。这一现象与 Baranauskas 等^[7]关于多孔金刚石薄膜的描述一致。

而单晶 Si(111)上生长的金刚石薄膜表面则几乎 不存在微孔;另外,由2种薄膜的截面 SEM 像也可 以看出 Si(100)基体表面凹凸不平,而 Si(111)基体的表 面则相对比较平滑,这也反映出刻蚀介质对于不同晶 面的刻蚀程度不同。在前面已经提到,尽管在微硅机 械加工行业中,硝酸和氢氟酸的混合物是一种常用的



图 9 Si(100)/金刚石膜的孔洞结构

Fig.9 Hole structure of diamond films deposited on Si(100)



(a), (b) 酸刻蚀 Si(100)基体后所得金刚石形貌;
(c) 未酸刻蚀的 Si(100)基体所得金刚石截面形貌
图 10 在 800 沉积 9 h 所得金刚石薄膜的 表面和截面形貌

Fig.10 Surface or cross-sectional morphologies of diamond films deposited on Si(100) at 800 for 9 h

各向同性刻蚀剂,但是,在一定条件下刻蚀时(如刻蚀 时间足够长),各向同性腐蚀剂可能会产生各向异性刻 蚀。从本实验的结果分析也可以得出这一点,Si(111) 表面经过酸的刻蚀之后没有像 Si(100)表面那样形成 多孔结构,可能与单晶硅表面的原子排列情况有关, 因为 Si(111)表面的原子层是最密排面,层间面间距较 大,表面自由能最小。每个 Si 原子只有 1 根悬挂键, 其刻蚀过程倾向于逐层刻蚀,而 Si(100)表面自由能较 大,表面每个 Si 原子有 2 根悬挂键,其刻蚀过程倾向 于坑状刻蚀。

图 10(c)所示是未经酸刻蚀处理的单晶硅/金刚石 薄膜的 SEM 像。由图 10 可见:薄膜与基体之间存在 明显的界面,界面处存在明显的缝隙,且薄膜与基体 之间出现了剥离、鼓泡的现象,而图 4 中 Si(100)和 Si(111)/金刚石薄膜与基体之间的界面无任何缝隙,没 有任何的开裂和鼓泡现象;在图 10(b)中能观测到孔状 锁合,使薄膜与基体紧密结合。由于该样品截面由外 力掰裂所得,并且镶样后依次采用 600 号、1000 号金 相砂纸打磨,在这种制样过程中薄膜没有出现图 10(c) 所示的鼓泡和剥离现象,这说明基体经过酸刻蚀之后 可以有效地提高薄膜与基体的结合性能。经酸刻蚀处 理后所得薄膜的低应力状态和多孔结构产生的机械锁 合机制是其附着性能较好的主要原因。

3 结论

(1) 单晶硅在 HNO₃(68%)与 HF(40%)混合酸液刻 蚀过程中,出现了各向异性腐蚀。当基体温度较低或 沉积时间较短时,Si(100)基体表面及其上沉积的金刚 石薄膜分布着大量的微孔,孔径和排布没有明显规律, 可以通过调整 CVD 工艺参数来控制薄膜表面孔洞的 尺寸、密度和分布。例如,随着基体温度的升高或沉 积时间的延长,薄膜中微孔的尺寸会逐渐减小直至消 失。而 Si(111)基体上沉积的金刚石薄膜不存在孔洞结 构,薄膜致密,表面呈波浪起伏状。

(2) Si(100)和 Si(111)基体经硝酸和氢氟酸混合液 刻蚀处理后有效地增加了金刚石膜的形核密度,2 种 基体所得金刚石膜的结晶性能良好,均呈现出明显的 (111)织构,结构差异不明显。经过酸刻蚀处理后沉积 所得金刚石膜在经掰裂、截面抛光处理时未出现任何 剥离鼓泡现象,2 种薄膜的残余应力均为压应力,均 处于较低的应力状态,应力相差不大。

参考文献:

with ceramic interlayers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1427–1433.

- [2] Balasubramanian G, Chan I Y, Kolesov R, et al. Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions[J]. Nature, 2008, 455: 648–651.
- [3] Maze J R, Stanwix P L, Hodges J S, et al. Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond[J]. Nature, 2008, 455: 644–647.
- Schelz S, Borges C F M, Martinu L, et al. Diamond nucleation Enhancement by hydrofluoric acid etching of silicon substrate[J].
 Diamond and Related Materials, 1997, 6(2/4): 440–443.
- [5] Chang T F , Chang L. Diamond deposition on Si(111) and carbon face 6H-SiC (0001) substrates by positively biased pretreatment[J]. Diamond and Related Maerials, 2002, 11(3/6): 509–512.
- [6] Wei J, Ahn J, Hing C L. Investigation of retrated silicon wafers for CVD growth of diaond film[J]. Crystal Research and Technology, 1998, 33(3): 441–448.
- [7] Baranauskas V, Peterlevitz A C, Chang D C, et al. Method of porous diamong deposition on porous silicon[J]. Applied Surface Science, 2001, 185: 108–113.
- [8] Baroni M P M A, Conceicao M V, Rosa R R, et al. Optical and morphological properties of porous diamond-like-carbon films deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352: 3734–3738.
- [9] Baranauskas V, Li B B, Peterlevitz A C, et al. Structure and properties of diamond films deposited on porous Silicon[J]. Thin Solid Films, 1999, 355/356: 233–238.
- [10] Liu Z H, Zong B Q, Lin Z D. Diamond growth on porous silicon by hot-flament chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films,

1995, 254: 3-6.

- [11] Khan M A, Haque M S, Naseem H A, et al. Microwave plasma chemical Vapor deposition of diamond films with low residual stress on large area porous silicon substrates[J]. Thin Solid Films, 1998, 332: 93–97.
- [12] Elwenspoek M, Jansen H. 硅微机械加工技术[M]. 姜岩峰. 北京: 化学工业出版社, 2007: 71-149.
 Elwenspoek M, Jansen H. Silicon micromachinin[M]. JIANG Yan-feng. Beijing: Chemistry Industry Press, 2007: 71-149.
- [13] Hashimoto H, Tanaka S, Sato K, et al. Chemical isotropic etching of single-crystal silion for acoustic lens of scanning acoustic microscope[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1993, 32(5B): 2543–2546.
- [14] Tang C J, Neves A J, Fernandes A J S. Influence of nucleation density on film quality, growth rate and morphology of thick CVD diamond films[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(9): 1488–1494.
- [15] Lee T H, Seo S H, Kang S M, et al. Growth of highly-oriented diamond films on 6H-SiC (0001) and Si (111) substrates and the effect of carburization[J]. Thin Solid Films, 2004, 447: 231–238.
- [16] Lotgering F K. Topotactical reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystal structures[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1959, 9(2): 113–123.
- [17] Woehrl N, Hirte T, Posth O, et al. Investigation of the coefficient of thermal expansion in nanocrystalline diamond films[J]. Diamond and Related Materials, 2009, 18(2/3): 224–228.
- [18] Nakamura Y, Sakagami S, Amamoto Y, et al. Measurement of internal stresses in CVD diamond films[J]. Thin Solid Films. 1997, 308/309: 249–253.

(编辑 陈爱华)