

文章编号: 1001-3806(2003)02-0106-04

激光抛光化学气相沉积金刚石膜

季国顺 张永康

(江苏大学激光技术研究所, 镇江, 212013)

摘要: 讨论了激光抛光金刚石膜机理、影响因素, 分析了激光抛光金刚石膜理论模型、激光抛光后金刚石膜的粗糙度极限, 提出要实现金刚石膜特别是厚膜的精密抛光须考虑激光辅助复合抛光或其它抛光工艺。

关键词: CVD 金刚石膜; 激光抛光; 表面粗糙度

中图分类号: TN249; TB32 **文献标识码:** A

Laser polishing of chemically vapor - deposited diamond films

Ji Guoshun, Zhang, Yongkang

(Institute of Laser Technology of Jiangsu University, Zhenjiang, 212013)

Abstract: The principle and affecting factors of laser polishing of diamond films are discussed. The theoretical model of laser polishing of diamond films and surface roughness of laser - polished diamond films are analysed. The composited polishing idea is proposed for fine polishing of diamond films, especially of thick films.

Key words: CVD diamond films; laser polishing; surface roughness

引 言

天然金刚石是集力学、热学、光学、声学、电学和化学稳定性等许多优异特性于一体的功能材料, 在高科技领域具有广阔的应用前景。自上世纪 80 年代初以来, 人们开发了多种化学气相沉积制备金刚石膜技术。然而, 在非金刚石衬底上制得的金刚石膜实际上是多晶体, 膜生长面晶粒粗大、表面粗糙, 而在金刚石膜的许多潜在应用领域, 均要求其具有极低的表面粗糙度, 因金刚石膜硬度非常高、厚度薄、整体强度低、化学性能稳定, 因此, 难以用常规方法抛光, 可以说金刚石膜的抛光已成为扩大其应用的技术难题。到目前为止, 国内外提出多种抛光多晶金刚石膜面的方法: (1) 机械抛光是使用金刚石或其它超硬研磨材料抛光金刚石膜面; (2) 热化学反应抛光是利用某些化学元素(如过渡金属 Mn, Fe, Ni, 稀土金属 Ce, La)在一定的温度与气氛下与金刚石表面产生化学反应(扩散)进行刻蚀抛光膜面; (3) 化学辅助机械抛光法(CMAP)是在载荷作用下将金刚石膜放置在含氧化性物质, 如 KNO_3 , KOH 的氧化铝基片上进行抛光; (4) 离子束刻蚀是利用某些气

体物质的离子束或等离子体对金刚石膜具有较强烈蚀能力这一特点对其表面进行抛光; (5) 反应离子刻蚀法(RE)是用能与金刚石膜面起化学反应的高能粒子束刻蚀抛光膜面, 但总的看来, 以上几种抛光方法均有不足之处。随着激光技术的发展, 人们提出激光抛光金刚石膜新技术, 同其它几种方法相比较, 激光抛光具有其独特的优点: (1) 能对选定的小区域进行局部抛光; (2) 利用多脉冲扫描可以实现大面积抛光; (3) 该方法具有极高的抛光效率; (4) 通过控制光束焦斑位置, 可以实现金刚石膜的均匀刻蚀。因此, 该方法受到越来越多研究者关注。

1 激光抛光原理

应用纳秒级脉冲持续时间激光抛光金刚石膜面, 其基于激光束与金刚石膜表面的二级作用: 首先, 激光束使聚焦处金刚石膜面石墨化, 其次, 石墨化的末膜表面在激光束的作用下发生石墨升华。

2 激光抛光金刚石膜的影响因素

2.1 激光波长及脉冲持续时间

人们知道, 金刚石的禁带能为 5.4eV , 而常见激光光子能量为: CO_2 激光 0.117eV , Nd:YAG 激光 1.117eV , XeCl 激光 4.03eV , XeF 激光 3.53eV , ArF 激光 6.42eV , KrF 激光 5.00eV 。由此可见, ArF 激

作者简介: 季国顺, 男, 1973 年 10 月出生。助理工程师。现从事激光应用、MEMS 建模仿真技术研究。

收稿日期: 2002-01-31; 收到修改稿日期: 2002-07-10

光是最适合于抛光金刚石膜的光源,实际应用时考虑到激光器散热,一般使用短波长脉冲激光。可使用两类脉冲激光抛光金刚石膜^[1]:(1)波长 193~351nm 的准分子激光,这类激光的主要优点是其光子具有较高的能量且在金刚石膜中具有较高的吸收率,使用工作频率一般低于 200Hz;(2)波长 500~1000nm 的可见和红外区域脉冲激光,因光子能量低,此时光子同金刚石膜是以双光子或多光子的方式吸收能量,第 1 个光子与金刚石晶格作用后引起晶格振动,下一个光子在振动还未消失前又同金刚石晶格作用,以此引起能量积累刻蚀金刚石膜,因为金刚石膜具有相当高的热导率,故这种情况下要求脉冲激光具有较高的频率,一般为 1~10kHz。Richard 等根据简化的一维热传导方程得出金刚石膜、石墨在一定条件下表面温度随时间变化关系,如图 1^[2]所示,而金刚石膜约在 1150K 氧化,1475K 石墨化,石墨在约 650K 氧化,在 4000K 升华,所以在纳秒级脉冲激光作用下可以实现金刚石膜的抛光过程。目前,用于抛光的激光脉冲持续时间均是

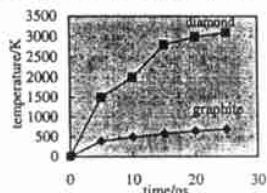


Fig. 1 Curve of surface temperature-time of diamond and graphite

纳秒级,在相对较长的脉冲时间下,光子与金刚石晶格的相互作用时间较长,延长了激光与晶格能量耦合的传播长度,而如前所示,金刚石的石墨化温度要远低于石墨升华温度,因而在能量传播所及的范围内,那些达到石墨化温度而未达到气化温度的可能范围较大,结果就会在抛光的金刚石膜表层存在明显的石墨层。有人研究了如用极短的脉冲激光辐照金刚石膜表面就可以得到无石墨化的金刚石膜加工表面,这一点他们是用于金刚石膜的激光打孔,这对于激光抛光金刚石膜可能有启发意义。

2.2 脉冲激光能量密度

研究发现,各种激光同金刚石膜面相互作用过程中,存在一个导致透明金刚石表面损坏的最小激光脉冲能量密度(损坏阈值),这种破坏阈值对于金刚石膜的加工相当重要。而由于影响该阈值的原因相当复杂,因而这方面研究相当有限,Ralchenko 等概括了部分激光对金刚石膜的损坏阈值,见表 1^[1]。实际抛光时仅使金刚石膜表面石墨化,因而,所要求的激光能量密度要比表 1 中的数值低一个数量级,当然要使金刚石膜表面石墨化也存在一最小的能量阈值。该值可用文献[3]中的公式近似计算得到,一

般情况下抛光金刚石膜的能量密度范围在(1~320) J/cm²,实际应用时可在该范围内试调。

Table 1 The damage threshold E of diamond films at various wavelength λ and duration time τ of laser pulse

laser	λ /nm	τ /ns	E /(J·cm ⁻²)
KrF	248	15	3
XeCl	308	20	1
Nd:YAG	532	10	1~3
2nd harm Nd:YAG	532	10	8~14
2nd harm Nd:YAG	532	20	10
Nd:YAG	1064	12	21~31
CO ₂	10600	50	29~66
CO ₂	10600	150	50

2.3 光束扫描方式

激光对金刚石的抛光方式分为:固定光束扫描和多光束多方位扫描。准分子激光抛光的第 1 个实验^[1]是用固定不动的激光束聚焦到面积不到 0.5mm×0.5mm 的膜表面,目的是在作用表面上获得高的激光通量及强度均匀的光通量分布。为了在较大表面上观测到抛光效应,可将金刚石膜试样放置在数控工作台上,用激光束对整个膜表面扫描,每一激光脉冲作用后工作台步进一定位移,位移量取决于膜表面的晶粒大小。因为低压下 CVD 金刚石膜生长面的典型形貌是金字塔形,通过在试样平面内回转金刚石膜,使激光束入射到金字塔形表面的不同晶面上可进一步减低金刚石膜的表面粗糙度^[4],因此,激光抛光金刚石膜几乎都是用激光束对金刚石表面进行至少 3 个不同方向的扫描实现。Gloor 等研究了在多方位扫描抛光中,抛光扫描数与转动膜片方向的关系,结果发现,每扫描一次就将膜片旋转一定角度的抛光效果没有在同一方向扫描两次再将膜片旋转扫描效果好,另外,他们还研究了在不同的旋转(旋转角度不同)扫描方式下抛光效果,应该说在其研究中抛光效果不存在明显差异^[5]。

2.4 激光束的入射角

几乎所有的研究都发现,提高激光束的入射角(相对于膜的法线方向)可以产生更为光滑的抛光表面,这同抛光时激光束与膜表面的实际入射角是变化的有关^[3,4],提高激光束的入射角可以提高抛光质量,但是 Tosin 等发现对几乎所有的激光,在激光束单方向,抛光低粗糙度(Ra 为 0.13μm~0.5μm)金字塔形金刚石膜面时,在入射激光束高于一临界值时会在金刚石膜表面生成间隔为 10μm 的周期性条纹结构^[6]。对此,作者认为,因这种现象同激光

的波长及偏振方向无关,因此,既不是衍射效应也不是干涉效应导致表面波纹。他们提出“阴影效应”解释表面波纹。作者认为形成规则的波纹分两步,第一,激光作用下在晶粒后面形成短脊,因为这部分区域处在表面凹凸不平的阴影中,在激光辐照过程中这部分不会被刻蚀。第二,随机分布的短脊,通过某种空间频率选择机制,或由于激光束作用在不同的晶面上,导致局部不同的入射角引起局部变化的刻蚀率,连接在一起形成连续的周期性波纹。但是对粗糙的试样($Ra \approx 5.5 \mu m$)在相似的条件下载受激光辐照没有出现任何 $10 \mu m$ 宽的波纹。同样,抛光相当光滑的试样也无条纹结构。周期性波纹的产生使激光抛光粗糙的金刚石表面能力有一个极限值。在单脉冲抛光时常存在的入射激光束的临界角,波长 $10 \mu m$ 时 45° 、波长 $1064 nm$ 时 60° ,而波长 $193 nm$ 时为 85° ,这些临界值大小的原因还有待研究。

2.5 激光抛光时间

抛光时间的延长可通过在脉冲持续时间不变时增加脉冲数或通过延长脉冲持续时间实现。抛光时间延长实际上延长了激光同金刚石膜的能量耦合时间,延长了激光能量在金刚石膜中的传播时间。这样,在脉冲能量密度值高于金刚石膜石墨化阈值时,金刚石膜石墨化长度较长,石墨化的表面较金刚石膜表面对光子能量有高得多的吸收率,因而抛光时间延长就可使更多的金刚石层发生石墨化和刻蚀,从而提高了抛光效率也在一定程度上提高抛光质量。

2.6 金刚石膜的初始厚度

Pimenov 等研究了激光抛光与金刚石膜的表面粗糙度的关系,在现有的化学气相沉积制备金刚石膜的工艺中,金刚石膜的表面粗糙度是随膜的厚度增加而增加,膜越厚表面越粗糙。激光抛光后所得到的表面也越粗糙。其关系见图 2^[7]。

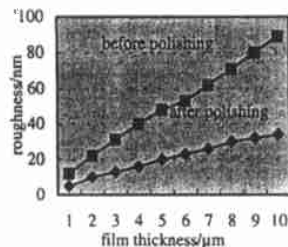


Fig. 2 Roughness of diamond films with various thickness before and after laser polishing

2.7 抛光后表面石墨层的去除

使用纳秒级脉冲激光抛光金刚石膜表面时,激光辐照后总会在膜表面残留石墨层。通常采用氧气氧化方法去除该石墨层,近来,有人提出使用脉冲持续时间更短的皮秒或飞秒脉冲激光抛光金刚石膜,

据说可以得到无石墨残留层的抛光表面。

当然,影响激光抛光表面粗糙度的因素有很多,如光斑的大小、焦斑位置、激光脉冲的能量分布模式。总的说来,目前人们对于膜较薄情形抛光研究较多而对于膜较厚情形研究相对有限。

3 激光与金刚石膜相互作用机理

深入研究激光与金刚石膜相互作用机理对于利用激光抛光金刚石膜很有实际意义。Tokarev 和 Konov 提出材料从固态(而非液态)以蒸发方式激光诱导抛光理论模型^[8],虽然该模型只适用于膜具有较小表面粗糙的情况,但它对定性解释激光诱导的抛光很有用处。他们用一垂直于粗糙金刚石膜面的平面截膜面,在该平面内得到一反映膜面粗糙度情况的曲线,然后将其分解成空间傅里叶谱一系列的正弦栅格,考虑其中之一栅格可以用如下方程表示^[8]: $h(\vec{r}, t) = h_q(t) \exp(i, \vec{q}, \vec{r}) + c. c.$ (1) 式中, $q = 2\pi/d$, q 是栅格波矢量, d 是其周期,这里是长度量, i 是复数单位, $h(\vec{r}, t)$ 是指向材料内部的界面移动量, \vec{r} 是材料表面的半径矢量。考虑到移动界面的激光加工热传导方程^[8]:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} - v(t) \frac{\partial T}{\partial z} &= \chi \nabla^2 T + f \exp\{-a[z - h(\vec{r}, t)]\} \\ T(\vec{r}, z, t = 0) &= T(\vec{r}, z = \infty, t) = T_0 = \text{const} \\ \left[\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} \right]_{z=h(\vec{r}, t)} &= \frac{L}{K} \left[v(t) + \frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} \right] \\ v(t) + \frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} &= c_0 \exp\left[-\frac{U}{RT(\vec{r}, z = h(\vec{r}, t), t)} \right] \\ f &= AIa/c \end{aligned} \right. \quad (2)$$

式中, a, c, K, χ 分别是材料表面的吸收系数,比热容,热传导率及热扩散系数, T_0 是表面初始温度, L 是材料的蒸发潜热, $R = kN$, k 是波耳兹曼常数, N 是每单位体积内原子数, c_0 是由温度与蒸发速度实验数据决定的常数, A 是表面吸收率, I 是入射激光强度,假设所有物性参数均不随温度改变, $v(t)$ 是界面向材料内部移动的速度, z 是自材料表面指向材料内部的距离, \vec{r} 是材料表面的半径矢量, U 是常数, $h(\vec{r}, t)$ 是指向材料内部的界面移动量,以 z 轴指向材料内部建立三维坐标系。方程组(2)中各式的含义分别是:具有移动界面的热传导方程;初始时间和无限远处温度表达式;激光辐照产生的蒸发物

对激光致热吸收方程;物质蒸发速度和温度间的阿列尼乌斯(Arrhenius)关系;材料表面吸收的激光能量表达式。

因为在金刚石膜的表面存在凹凸不平的晶面,从而激光束作用在其上时,在晶粒的峰和谷部产生不同的蒸发速率,当栅格周期 $q < q_{\max}$ 时,晶粒的峰部刻蚀速度高于谷部,从而使金刚石膜的表面粗糙度下降,当 $q > q_{\max}$ 时晶粒的谷部刻蚀速度高于谷部,从而引起膜表面粗糙度上升。

Tokarev 等给出激光自约束抛光金刚石膜表面数学模型,因为金刚石膜典型表面为金字塔形,据此给出激光与金刚石膜表面相互作用刻蚀能量阈值近似式^[3]:

$$I_{\text{th}} = f(\theta) = \frac{T_{\text{th}}}{KA(\theta)} \approx \frac{1}{A(\theta)\cos\theta} \quad (3)$$

式中, $A(\theta) = 1 - \frac{1}{2}[R_p(\theta) + R_s(\theta)]$, θ 是入射角, T_{th} 是金刚石膜表面受到刻蚀的温度, $R_p(\theta)$, $R_s(\theta)$ 是由菲涅耳公式确定,其表达式为:

$$R_p(\theta) = (n_2\cos\theta_i - n_1\cos\theta_t)/(n_1\cos\theta_i + n_2\cos\theta_t) \quad (4)$$

$$R_s(\theta) = (n_1\cos\theta_i - n_2\cos\theta_t)/(n_1\cos\theta_i + n_2\cos\theta_t) \quad (5)$$

式中, n_1 , n_2 , θ_i , θ_t 分别是入射介质(空气)折射率,金刚石膜的折射率,入射角和折射角,它们之间关系为:

$$\sin\theta_i/\sin\theta_t = n_2/n_1 \quad (6)$$

得到激光刻蚀阈值与光束的入射角关系见图 3^[3]。

抛光时,受激光辐照的膜的上升面因其实际入射角较小而首先被抛光,整个抛光过程就是接受激光辐照表面不断被刻蚀而减低膜粗糙度的过

程,最终在膜的表面仍残留实际单方向光束无法刻蚀到的部分,在多脉冲多方位抛光中该残留部分可被进一步减小但无法消除。实际上 Ralchenko 等研究了激光抛光金刚石存在的减低粗糙度的极限值问题,有关激光抛光获得的极限粗糙见表 2^[1]。文献[6]中也提到相同现象。据此可以得到结论:激光抛光金刚石膜存在似乎无法克服的缺陷,即激光只能对金刚石膜进行粗抛光而难以实现对金刚石膜的精密抛光,要实现金刚石膜的精密抛光应考虑激光抛光与其它抛光方法相结合的复合抛光,或者考虑其它抛光方法。

Table 2 Reduction of roughness of films after laser polishing

laser(λ)	Ra ⁰ /m	Ra/m	α
Nd:YAG(1064nm)	250	3	83
Cu-vapor(510nm)	40~50	1~3	81
XeCl(308nm)	1	0.02	0
KrF(248nm)	0.5~0.65	0.1~0.12	0
KrF(248nm)	0.65~0.8	0.15	77
ArF(193nm)	0.6	0.25	0
	3	0.3	80
	0.3	0.033	85
	0.45	0.12	73
	70	15	60

Ra⁰ - original surface roughness, Ra - surface roughness after polishing
 α angle to the normal of films

4 小结

激光抛光是已知效率最高的非接触抛光 CVD 金刚石膜的方法,但在很大程度上,特别是对于抛光厚膜(厚度大于 150 μm)只能作为粗抛光工艺^[9,10]。提高激光束的入射角可以获得更好的抛光效果,但进一步提高入射角又会在金刚石表面产生波纹结构,这也在一个方面说明激光抛光金刚石膜存在能力极限,对不同的激光存在获得最佳抛光效果的不同临界角,该值如何确定尚须研究。针对激光抛光只能作为粗抛光工艺,要实现膜的精密抛光需考虑激光抛光与其它抛光方法结合的复合抛光或其它抛光工艺,因激光抛光金刚石属于高精密切削,抛光后的金刚石表面粗糙度不可能人工检测,其能用于生产的表面粗糙度自动化检测设备还有待开发,这样一来激光抛光设备投资就会更大,这将在一定程度上不利激光抛光技术应用。

参考文献

- [1] Ralchenko V G, Pimenov S M. *Diamond Films and Technology*, 1997, 7(1): 15~40.
- [2] Richard W, Molin P A. *J Materials Science*, 1998, 33: 523~528.
- [3] Tokarev V N, Wilson J I B, Jubber M G *et al.* *Diamond and Related Materials*, 1995, 4: 169~178.
- [4] Pimenov S M, Kononenko V V, Ralchenko V G *et al.* *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 1999, 69: 81~88.
- [5] Gloor S, Lüthy W, Weber H P. *Diamond Films and Technology*, 1997, 7(4): 233~240.
- [6] Tosin P, Blatter A, Lüthy W. *J A P*, 1995, 78(6): 3797~3800.
- [7] Pimenov S M, Konov V I, Obratsova E D *et al.* *Diamond Films and Technology*, 1997, 7(1): 61~78.
- [8] Tokarev V N, Konov V I. *Proc SPIE*, 1991, 1503: 269~278.
- [9] Gloor S, Lüthy W, Weber H P *et al.* *Applied Surface Science*, 1999, 138~139: 135~139.
- [10] 顾长志,金曾孙,王玉光 *et al.* *科学通报*, 1997; 42(6): 661~664.

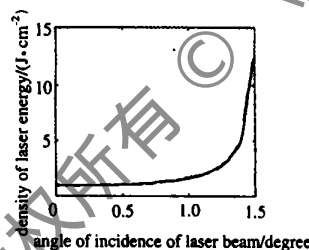


Fig. 3 Illustration of relation between incident angle of laser beam and etching threshold of diamond films