文章编号：1000-5773(2007)03-0316-06

金刚石膜厚度尺寸对热残余应力的影响*

唐达培[1]，高 庆[1]，吴兰鹰[2]

(1. 西南交通大学应用力学与工程系，四川成都 610031；
2. 北京科技大学应用学院，北京 100083)

摘要：采用有限元方法对钼基体上不同厚度(20～1 000 μm)金刚石膜的热残余应力进行了全面的模拟与分析，得出了它们在膜内分布的等值线图，研究了金刚石膜厚度尺寸对整个膜内的最大主拉应力和界面处每个应力分量最大值的影响。结果表明：在整个膜内，最大主拉应力的位置出现在膜的表面、界面或侧面，其值随膜厚度的增加而增大；在界面处，最大轴向应力随膜厚度的增加而增大，而最大径向压应力、最大周向压应力和最大剪应力则随膜厚度的增加而减小，其中最大剪应力减幅较小；膜厚度越大时，以上各量随厚度增(减)的速度越慢。其结论对于在金刚石膜的制备中合理地选择厚度、有效地进行应力控制有一定的参考价值。

关键词：金刚石膜；厚度；残余应力；有限元；主应力；界面
中图分类号：O484.2 **文献标识码**：A

1 引 言

金刚石膜集多种优异性能于一身，在涂层工具(刀具、模具等)、X 射线机窗口、红外光学器件保护增透膜、紫外光辐射探测器、雷达天线罩、磁盘和光盘保护膜、集成电路的保护层、超高频扬声器振膜、大功率电子器件的散热片以及高温半导体器件等许多领域有着广泛的应用前景[1]。其应用形式有两种：一种是金刚石膜在基体上沉积完毕，直接附着于基体上使用的“附着膜”；另一种是沉积完毕后，将其从基体上脱下的“自支撑膜”。但是，困扰金刚石膜制备和应用的一大难题是较高残余应力的存在：一是它容易导致金刚石膜开裂[2-3]，使得制备完整金刚石膜的成功率降低，制备成本居高不下；二是对于“附着膜”来说，较高的残余应力还会削弱膜/基界面的结合强度，容易造成金刚石膜从基体起层、剥落。因此，残余应力已是一个倍受关注的问题，急待解决。

残余应力[1,4]按来源分为热残余应力和本征应力。前者是因金刚石膜与基体材料二者热膨胀系数失配，当用化学气相沉积方法在高温(600～1 100 ℃)制备完毕并冷却到室温后而产生；后者则是因薄膜和基体的晶格常数失配，以及薄膜中的各种缺陷而产生。由于总残余应力中的本征应力受制备工艺及参数的影响较大，原位测量和计算其大小较困难，所以目前的研究途径大多集中在利用 X 射线法、基片曲率法及 Raman 光谱法等方法测出薄膜总的残余应力，然后从中减去热残余应力，得出本征应力，以便进一步合理地控制工艺参数，提高薄膜质量。这些测试方法都受膜或基体厚度尺寸的影响，如基片曲率法，当膜和基体的厚度越薄时，才能越容易、越精确地测量其弯曲曲率，由此而测出的残余应力是膜内的平均应力；而 X 射线法和 Raman 光谱法因其入射线或激光的渗透深度有限，由此而测出的残余应力是膜的表层附近区域内的应力。关于金刚石膜的厚度尺寸对总的残余应力的影响研究已取得一定的进展，一些研究者对此进行了实验研究[1,4-5]，然而，这些研究都是针对厚度在几十微米以下的金刚石薄膜

* **收稿日期**：2006-10-26；**修回日期**：2007-01-15
基金项目：总装备部总装预研基金；西南交通大学基础科学研究基金；博士生创新基金
作者简介：唐达培(1966—)，男，副教授，博士研究生，主要从事薄膜涂层复合材料的力学问题研究.
E-mail：dapeitang@163.com

进行的。如今,工程上对金刚石膜的需求已不再局限于薄膜,高质量大面积的金刚石厚膜(>300 μm)在半导体、传感器、发射体以及光学应用等方面就极具诱惑力[6]。但是,迄今对金刚石厚膜所开展的应力研究甚少。金刚石厚膜对上述各测试方法提出了更高的要求,已有的实验结论都是膜厚度尺寸对包括热残余应力和本征应力在内的总残余应力的影响,那么膜厚度尺寸对热残余应力的影响会怎样?虽然针对薄膜的热残余应力的计算大多采用(1)式的估算式[1,4,7-8](式中:E_f、ν_f 分别为薄膜的弹性模量和泊松比;α_f、α_s 分别为薄膜和基体的热膨胀系数;ΔT 为沉积温度与室温的温差)

$$\sigma=\frac{E_f}{1-\nu_f}(\alpha_f-\alpha_s)\Delta T \tag{1}$$

但应用这些简化式子的首要前提是"假设膜内应力为均匀的等值双轴应力状态"[9],这对于厚度极小的薄膜来说是比较适合的。可是,对于厚膜而言,则不太适合,其原因是上述假设已不再成立[10]。为此,值得采用的是数值模拟方法。

本研究利用有限元分析计算方法,对厚度尺寸在 20～1 000 μm 的金刚石膜的热残余应力进行模拟研究,旨在了解膜的厚度尺寸对热残余应力各分量的大小及分布的影响,对膜内的危险位置和可能的失效方式进行初步分析,以便能更有效地进行应力预测和控制,为金刚石膜的制备和应用提供参考。

2　有限元分析模型

计算所用的几何模型为常用的圆柱模型,如图 1所示。试样的直径为 50 mm,位于下层的钼基体厚度选用 40 mm,位于上层的金刚石膜厚度 t 则选用 20～1 000 μm 多个尺寸进行模拟。xoz 平面为金刚石膜/钼基体的交界面,y 轴为对称轴。

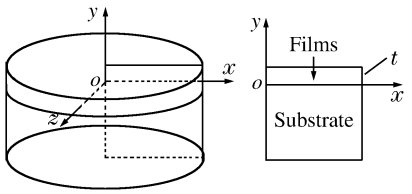


图 1　有限元分析所用的几何模型

Fig. 1　Schematic description of the geometry used in the finite element model

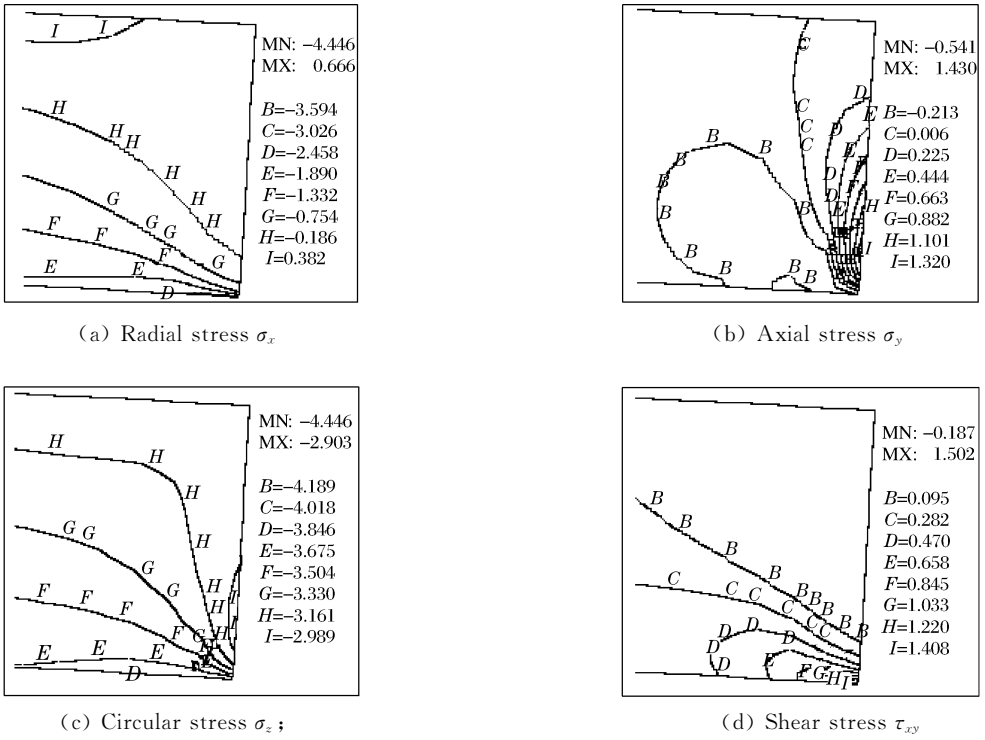
有限元分析软件为 ANSYS。采用轴对称模型进行计算,选取轴向对称面的 1/2 进行分析,并对膜/基界面区域和外边缘区域进行了网格细划,图 1 中 x 和 y 方向分别为径向和轴向,另一坐标轴 z 的方向为周向。单元类型为四节点轴对称单元。边界条件为:约束基体底面在 y 方向位移和对称轴在 x 方向的位移。分析中采用以下假设:(1) 材料为线弹性和各向同性;(2) 两层材料间的交界面为理想的完全粘结的结合方式;(3) 由于金刚石膜的热导率很大,所以把测得的基体平均温度作为整个膜/基系统的温度,即假设系统从沉积完毕时的 900 ℃均匀冷却到室温 25 ℃,将 900 ℃作为无应力时的参考温度。

金刚石膜和钼的弹性模量[1]分别为 1 050 GPa 和 316 GPa,泊松比分别为 0.22 和 0.324。本工作计及了这两种材料的热膨胀系数随温度的变化,详见文献[11]。

3　模拟计算结果与讨论

3.1　金刚石膜的应力分布云图(等值线)

通过对不同厚度尺寸金刚石膜的热残余应力分量分布等值线的研究发现,其共性是距离膜/基界面越近,各应力分量值越大,且在膜的外边缘附近应力梯度较大。因此,图 2 显示了厚度尺寸为 t=100 μm的金刚石膜在靠近外边缘区域内的应力分布等值线图,图 2 中各图右上角处的 MX 和 MN 的值分别代表相应量在整个膜内代数值的最大值和最小值,其余字母显示了相应等值线处的应力大小,应力的单位为 GPa。由图 2(a)知,径向应力 σ_x 在上表面附近的外边缘不远处为拉应力,在靠界面一侧的大部分区域均为压应力,且离界面越近,压应力绝对值越大。由图 2(b)知,轴向应力 σ_y 在外边缘附近局部区域内为拉应力,其余地方为压应力。由图 2(c)知,周向应力 σ_z 全为压应力,离界面越近,压应力绝对值越大。由图 2(d)知,剪应力 τ_{xy} 离界面越近时其值越大,且在界面的外边缘附近出现严重的应力集中(另两个剪应力分量 τ_{xz} 和 τ_{yz} 全为零,故未示出)。界面处较大的剪应力及严重的应力集中通常是引起膜/基界面错动、造成界面结合强度降低的主要原因。由此可见,界面处为膜的薄弱环节,值得关注。为此,以下先就金刚石膜厚度尺寸对界面处各应力分量的影响加以研究。



(a) Radial stress σ_x (b) Axial stress σ_y

(c) Circular stress σ_z; (d) Shear stress τ_{xy}

图 2 膜/基界面的外边缘附近的应力分布等值线(GPa),膜厚 100 μm

Fig. 2 The contour plot of stress distribution in the vicinity of the films edge(GPa), Films thickness 100 μm

3.2 金刚石膜的厚度尺寸对界面处每个应力分量最大值的影响

图 3 中的虚线显示了厚度尺寸对金刚石膜在界面处(用上标 0 示出)的每个应力分量最大值(指绝对值最大)的影响。由于金刚石膜的热膨胀系数比钼基体的热膨胀系数小,所以金刚石膜在界面处的径向应力和周向应力全为压应力。由图 3 知,随着厚度的增加,界面处的最大径向压应力$(\sigma_x)^0_{\max}$和最大周向压应力$(\sigma_z)^0_{\max}$的绝对值逐渐减小(二者的值仅在膜厚大于 600 μm 后才有差异),界面处的最大剪应力$(\tau_{xy})^0_{\max}$也逐渐减小(减幅较小),但界面处的最大轴向应力$(\sigma_y)^0_{\max}$则逐渐增大。另外,上述各个量在厚度尺寸较小时(<100 μm)其增减速度最快(斜率最大),随着厚度尺寸变大后,它们的增减速度变慢。由以上分析可知,厚度尺寸的变化对于界面处最大剪应力的影响不很显著,说明厚度尺寸对于膜剥落失效的影响不明显。为了便于了解膜的开裂失效,下面有必要研究膜厚对整个膜内最大主拉应力的位置和大小的影响。

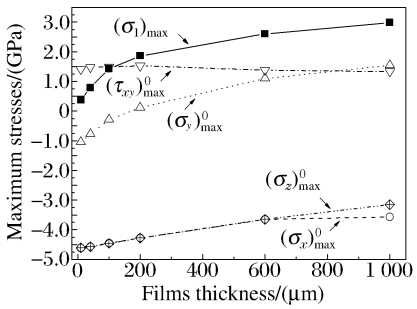


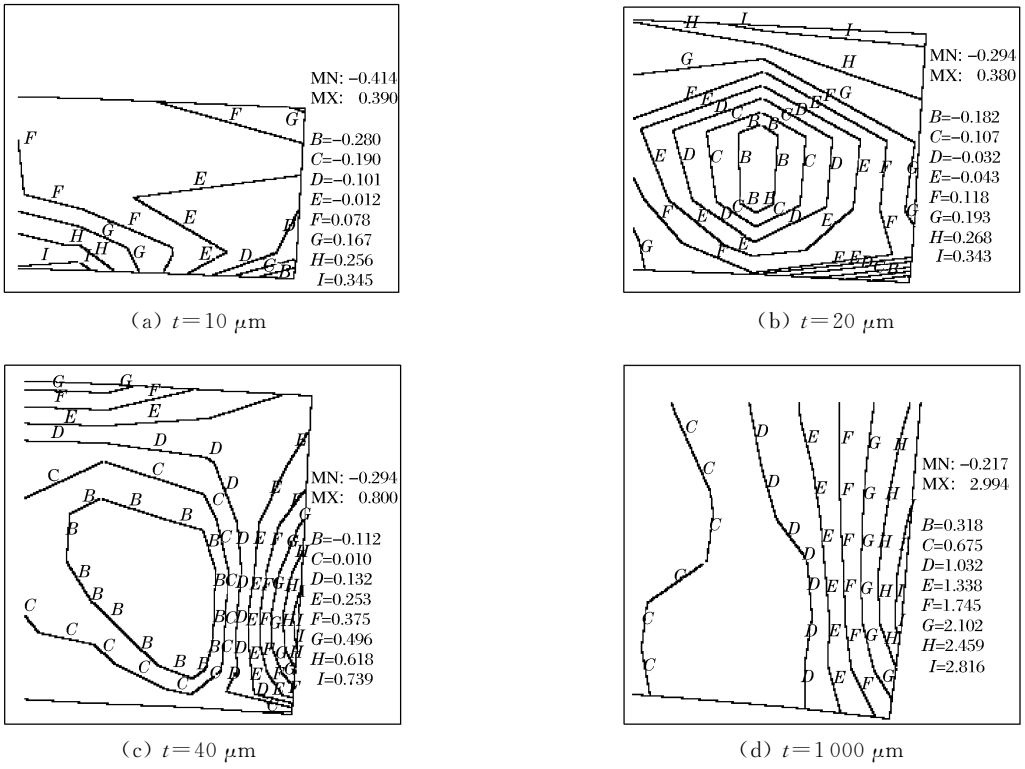
图 3 膜厚度对界面处的每个应力分量的最大值(虚线)和膜内的最大主拉应力(实线)的影响

Fig. 3 The effect of films thickness on each stress component's maximum at interface(dash line) and on the maximum of tensile principal stress in films(solid line)

3.3 金刚石膜的厚度尺寸对整个膜内最大主拉应力位置和大小的影响

先研究膜厚度尺寸对于整个膜内最大主拉应力所在位置有无影响。图 4 显示了 4 种厚度尺寸的膜内第一主应力的分布图,它们都是靠近外边缘区域的放大图,其中图 4(d)为靠近外边缘和界面的局部区域放大图。图中 MX 为整个膜内的最大主拉应力值,从等值线的趋势可观察到,离字母"*I*"不远处将是最大的主拉应力所在的位置。图 4(a)表明,当膜厚 $t=10$ μm 时,最大主拉应力位置出现在界面附近

离外边缘不远处;图 4(b)表明,当膜厚 $t=20\ \mu m$ 时,最大主拉应力出现在膜的上表面附近离外边缘不远处;从膜厚为 40 μm 开始(图 4(c) $t=40\ \mu m$ 和图 4(d) $t=1\,000\ \mu m$),最大主拉应力则均出现在膜的外侧靠近界面附近。总之,不管膜厚如何,最大主拉应力的位置出现在膜的表面、界面或侧面,而未在膜体内部中心区域。因此,膜的上下表面或侧面是更值得关注的地方。图 3 中的实线显示了膜厚度尺寸对整个膜体内的最大主拉应力$(\sigma_1)_{max}$值的影响,由图 3 可知,随着膜厚度尺寸的增加,膜体内最大主拉应力值增大,且在膜厚度尺寸较小时相比膜厚较大时,其增大的速度更快。



(a) $t=10\ \mu m$　　(b) $t=20\ \mu m$

(c) $t=40\ \mu m$　　(d) $t=1\,000\ \mu m$

图 4　不同厚度(t)的膜内靠界面外侧区域各点处的第一主应力分布图

Fig. 4　The contour plot of the first principal stress in films for different thickness

3.4　讨论

目前针对附着于基体之上的金刚石薄膜所得出的实验表征结果,均是包括热残余应力和本征应力在内的总残余应力,尚未见到对其中的热残余应力部分进行单独实测的报道。文献[2,7-8]均指出:总残余应力主要由热残余应力所引起、热残余应力是造成金刚石膜产生裂纹或炸裂的主要原因。因此,热残余应力的变化应该能基本反映出总残余应力的变化。但以往针对厚度极小的薄膜热残余应力的计算大多采用(1)式进行估算,(1)式中并未反映出膜的厚度尺寸等几何参量,由此只能得出膜内的热残余应力是均匀分布的,这对于厚膜来说会有大的误差,同时它也无法解释一些实验结果。一些研究者[3,12-13]对用不同沉积方法在不同基体上合成的金刚石膜残余应力进行的实验表征结果均表明:残余应力为吉帕级大小,并且沿膜内水平方向及沿膜厚度方向的分布都不均匀,其中在膜/基界面处最大。这些结论在本文 3.1 节中得到了很好的证实。文献[13]对与本文相同的基体材料(Mo)和相同的沉积温度(900 ℃)下金刚石膜残余应力做了拉曼谱实测表征,结果表明:压应力从膜中心(−3.3 GPa)到膜外边缘(−4 GPa)逐渐增大。这也表明膜中残余应力并不均匀,其大小与本文图 3 中径向应力$(\sigma_r)^0_{max}$或周向应力$(\sigma_z)^0_{max}$的大小只有较小差异。存在较小差异的原因是图 3 中的这两个量只是界面处的值,另外文献[13]中的实测数据还包括了小部分本征应力的影响。只选取图 3 中的径向应力或周向应力与文献[13]的拉曼谱实测结果相比较,是因为拉曼谱实测技术认为,膜内同一点处的应力在面内是均匀的,事

实上,从图 3 可知,径向应力与周向应力在膜厚度小于 600 μm 时确实无多大差异。金刚石膜的抗压能力很强,但抗拉能力却较弱,而本文 3.1 节中模拟得出了径向应力和轴向应力在膜的局部地方出现了拉应力,同时图 3 中也示出了整个膜内存在主拉应力,利用这些结果能更好地解释金刚石开裂破坏的机理,而利用以往的估算式(1)式只能得出金刚石膜内全为压应力,它是难以解释的。图 2 表明,在膜的外边缘处各应力分量均有应力集中,据此也能很好地解释实验观察[8]所发现的现象:裂纹起始于膜的边缘、然后向膜内部扩展。而利用(1)式只能得出膜内应力为均匀分布,故它也是无法解释上述裂纹起源及扩展过程的。关于厚度尺寸对残余应力的影响,已有的对薄膜的实测表征结果都得出[1,4-5]:随着金刚石薄膜厚度的增加,总残余应力由压应力变为拉应力,并随沉积时间的增加而增大。压痕实验也表明[14]:金刚石膜的开裂直径随厚度的增加而较为迅速地增加。这些都说明,膜越厚越容易破坏。Kosky[3]也指出:热应力随膜厚度的增加而增大。图 3 同样得出了最大主拉应力$(\sigma_1)_{max}$随膜厚度的增加而增大。故本工作模拟结果与上述已有的研究成果相吻合,且能更好地对金刚石膜的破坏现象进行合理地解释。

4 结 论

(1) 热残余应力分量在膜/基界面和外边缘相交的局部区域内有显著的应力集中现象。

(2) 当金刚石膜的厚度较小时,整个膜内的最大主拉应力位置出现在膜/基界面或膜的上表面;当厚度较大时,则出现在膜的侧面(离界面较近)。

(3) 整个膜内的最大主拉应力值随膜厚度的增加而增大。

(4) 界面处的径向压应力、周向压应力绝对值的最大值和最大剪应力随膜厚度的增加而减小,其中最大剪应力减幅较小;而界面处的最大轴向应力则随膜厚度的增加而增大。

(5) 随着膜厚度的增加,以上各个应力的增减速度变慢。

References:

[1] Tang B Y, Jin J Ch, Li Sh L, et al. Study on Stress in Chemical Vapor Deposited(CVD) Diamond Films [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1997, 11(1): 56-59. (in Chinese)
唐璧玉,靳九成,李绍绿,等. CVD 金刚石薄膜的应力研究 [J]. 高压物理学报,1997,11(1):56-59.

[2] Chen G Ch, Li Ch M, Zhang H D, et al. Structural Analysis of Cracked Diamond Films Grown by DC Plasma Jet during Detachment [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2003, 32(5): 518-523. (in Chinese)
陈广超,李成明,张恒大,等. 直流等离子体法中脱膜开裂的金刚石膜组织结构分析 [J]. 人工晶体学报,2003,32(5):518-523.

[3] Kosky P G, Anthony T R. Fracture-Free Release of CVD Diamond [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5: 1313-1357.

[4] Nakamura Y. Measurement of Internal Stress in CVD Diamond Films [J]. Thin Solid Films, 1997, 308-309: 249-253.

[5] Kim J G, Jin Y. Characterisation of CVD Grown Diamond and Its Residual Stress State [J]. Mater Sci Eng, 1998, B57: 24-27.

[6] Baik Y J, Lee J K, Lee W S, et al. Large Area Deposition of Thick Diamond Film by Direct-Current PACVD [J]. Thin Solid Films, 1999, 341: 202-206.

[7] Huang T B, Liu J M, Zhong G F, et al. Preparation of Large Area Free Standing Thick Diamond Wafers [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2000, 22(3): 234-237 (in Chinese)
黄天斌,刘敬明,钟国仿,等. 大面积无衬底自支撑金刚石厚膜沉积 [J]. 北京科技大学学报,2000,22(3):234-237.

[8] Jeong J H, Lee S Y, Lee W S, et al. Mechanical Analysis for Crack-Free Release of Chemical-Vapor-Deposited Diamond Wafers [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 1597-1605.

[9] Fu Y, Du H, Sun C Q. Interfacial Structure, Residual Stress and Adhesion of Diamond Coatings Deposited on Titanium [J]. Thin Solid Films, 2003, 424: 107-114.

[10] Windischmann H, Gray K J. Stress Measurement of CVD Diamond Films [J]. Diamond and Related Materials, 1995, 4: 837-842.

[11] Slack G A, Bartram S F. Thermal Expansion of Some Diamond-Like Crystals [J]. J Appl Phys, 1975, 46: 89-98.

[12] Ager Ⅲ J W, Drory M D. Quantitative Measurement of Residual Biaxial Stress by Raman Spectroscopy in Diamond Grown on a Ti Alloy by Chemical Vapor Deposition [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 2601.

[13] Yang J X, Li C M, Chen G C, et al. Analysis of Residual Stress Distribution in DC Arc Plasma Jet CVD High Quality Diamond Films by Raman Spectroscopy [J]. Journal of Synthetic Crystals. 2004, 33(4): 674-678.

[14] Ma B X, Yao N, Jia Y, et al. Influence of Structure on Adhesion of Grains in CVD Diamond Films [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(6): 2853-2858. (in Chinese)
马丙现, 姚　宁, 贾　瑜, 等. 金刚石薄膜的结构特征对薄膜附着性能的影响 [J]. 物理学报, 2005, 54(6): 2853-2858.

Effect of Diamond Films Thickness on Thermal Residual Stress

TANG Da-Pei[1], GAO Qing[1], WU Lan-Ying[2]

(1. *Department of Applied Mechanics and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031 *China*;
2. *School of Applied Science, Beijing University of Science and Technology, Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Each component of thermal residual stress in diamond films deposited onto Mo substrate was simulated and analyzed comprehensively by using the finite element method, and the different thickness (20～1 000 μm) of the films was used during the simulation. The contour plots of these components distribution were obtained. In addition, the effect of the films thickness on the maximum tensile principal stress in films and on the maximum of every stress component at interface between films and substrate was investigated. The results show that the location of maximum tensile principal stress in the films is at the upward face or side face of the films or the interface, and the magnitude of it increases when the films become thicker. Also, the maximum axial stress at the interface increases when the films become thicker whereas the maximum compressive radial stress, maximum compressive circular stress and maximum shear stress at the interface are in reverse, and the reduction extent of the maximum shear stress is small. The increase or reduction rate of each stress mentioned above is slower when the films thickness becomes larger. These conclusions are useful to choose rationally films thickness and to control effectively the stresses during preparation of diamond films.

Key words: diamond films; thickness; residual stresses; finite element; principal stress; interface