

CVD 金刚石膜应力的产生、抑制、应用及测量

李成明, 周 闯, 刘 鹏, 郑礼平, 赖泳机, 陈良贤, 刘金龙, 魏俊俊

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘 要: 金刚石具有优异的性能, 在光学、电子器件热管理及宽禁带半导体领域有着广阔的应用前景, 被誉为终代半导体。作为光学窗口, 需要大尺寸、厚度 2 mm 以上的 CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学气相沉积) 金刚石自支撑厚膜; 在半导体散热中, 则需要 4 英寸(1 英寸=2.54 cm)以上、100 μm 厚的金刚石自支撑膜与 GaN 等半导体材料进行键合。但由于技术限制, 大面积 CVD 金刚石膜的合成及应用依旧存在较大困难。一方面, 沉积过程中应力会导致金刚石膜发生破裂; 另一方面, 残余应力会导致金刚石膜发生翘曲, 键合质量变差。因此, 控制金刚石膜的应力成为目前金刚石膜规模化、大范围应用的一个关键问题。本文综述了 CVD 金刚石应力的分类、来源以及影响应力的各种因素, 详细介绍了抑制金刚石膜应力的措施。同时, 总结了通过人为施加应力来改善金刚石性能的研究, 包括应力改变金刚石带隙、应力提高金刚石热导率等。最后, 给出了评价金刚石应力大小的方法及理论计算公式, 并分析了未来金刚石膜应力研究的趋势。

关 键 词: CVD 金刚石; 膜应力; 应力抑制; 应力应用; 应力测量; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1188-13

Stress in CVD Diamond Films: Generation, Suppression, Application, and Measurement

LI Chengming, ZHOU Chuang, LIU Peng, ZHENG Liping, LAI Yongji,
CHEN Liangxian, LIU Jinlong, WEI Junjun

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Diamond with excellent properties and broad application prospects in the fields of thermal management of optics and electronic devices, and wide bandgap semiconductors, is known as the ultimate semiconductor. As an optical window, a large-sized CVD (chemical vapor deposition) diamond free-standing thick film with a thickness of ≥ 2 mm is required. In semiconductor heat dissipation, a diamond free-standing film with a diameter over 4 inches (1 inch=2.54 cm) and a thickness of 100 μm is required to bond with semiconductor materials such as gallium nitride (GaN). However, there still exist significant difficulties in synthesis and application of large-area CVD diamond films. On the one hand, stress during the deposition process can cause the diamond film to rupture. On the other hand, residual stress can cause the diamond film to warp, resulting in poor bonding quality. Therefore, controlling the stress of diamond films has become a key issue for the large-scale and widespread application of diamond films. This article summarizes the classification, sources, and influencing factors of CVD diamond stress, and provides a detailed introduction to measures for suppressing stress in diamond films. Furthermore, researches on improving diamond properties by artificially applying stress are summarized, including changing diamond bandgap and increasing

收稿日期: 2025-03-05; 收到修改稿日期: 2025-03-31; 网络出版日期: 2025-04-24

作者简介: 李成明(1962-), 男, 教授. E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn

LI Chengming (1962-), male, professor. E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn

diamond thermal conductivity under stress. Finally, a method and theoretical calculation formula for evaluating the stress magnitude of diamond are provided, and the future trend of stress research on diamond films is analyzed.

Key words: CVD diamond; film stress; stress restraint; stress application; stress measurement; review

CVD 金刚石具有许多优良的性质, 例如最高的硬度(莫氏硬度为 10)、自然界中已知最高的热导率^[1](室温下高达 $24 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、室温禁带宽度 (5.47 eV)、已知最高的电子迁移率、已知第二高的空穴迁移率等。因此, CVD 金刚石在电子散热、高功率电子器件、半导体等领域都有着广泛的应用。

在金刚石中, 热量主要通过声子来传输。同时, 又因其结构的稳定性和硬度, 声子传播的阻尼非常小, 能够以很高的速度传输热量。鉴于目前电子电器行业的高速发展, 特别是高密度集成电路和电子模块的发展^[2], 散热成为了最亟需解决的问题之一。Hotchandani 等^[3]表示, 电子芯片产生的热通量为 $10 \sim 10^4 \text{ kW/m}^2$ 。Karayiannis 等^[4]预测, 到 2026 年, 计算平台中芯片级功率密度将高达 4.5 MW/m^2 , 而航空航天领域所采用的电源模块的功率密度将超过 10 MW/m^2 。目前, 一些研究人员利用金刚石制作的散热组件已经获得了优异的性能。Shapira 等^[5]将微晶金刚石层用于先进硅基处理器的芯片和封装中, 使连接处的热导率增加了 84%, 并将连接温度降低 20°C , 相当于将处理器性能提升一代。Shapira^[6]还介绍了带有嵌入式金刚石散热器的最先进处理器的性能压力测试。结果显示, 处理器速度显著加快, 核心温度降低。目前, 上述应用仅限于实验室范围内, 要想 CVD 金刚石膜能够得到广泛应用, 必须解决金刚石膜长大、增厚这一问题。

金刚石虽然具有最高的硬度, 但韧性较差。在受力时, 金刚石很容易沿着某些特定平面发生位移和错位, 导致开裂^[7]。同时, 又由于 CVD 法合成金刚石膜的过程中存在温度较高且不均匀、膜中晶体缺陷积累等问题, 特别是对于大面积膜, 其应力的不均匀性更严重。一旦应力集中过大, 金刚石膜就会发生瞬时崩裂, 导致膜生长失败。即使膜保持完整, 内应力也会使得膜机械性能降低, 影响器件的强度和尺寸稳定性。应力集中还会导致晶格畸变, 一方面诱导裂纹产生, 直接造成器件损坏; 另一方面导致金刚石膜发生较大的翘曲变形, 这不仅给后续平坦化加工带来较大困难, 而且严重影响金刚石膜与其他半导体材料(例如 GaN)的键合质量。同时, 金刚石膜中较大的应力对其自身性能也会产生不利影响。例如, 应力使得金刚石膜光学性能恶化^[8], 残

余应力导致晶格发生畸变, 增加载流子的散射概率, 从而降低迁移率等。无论是前端制备还是后端应用, 应力都将直接影响整膜的产率及后期的性能。因此, 对金刚石膜中的应力进行研究具有重要意义。

1 金刚石膜中应力的来源及分类

1.1 应力的分类

1.1.1 金刚石膜的生长应力

CVD 金刚石膜沉积过程中, 膜内部会产生应力, 按照来源可粗略分为两类: 热应力和生长应力。生长应力是由膜中存在的结构缺陷(位错、晶界、空位等)和杂质(常见有氮、氢)^[9-10]引起的。在金刚石膜生长过程中, 这些缺陷和杂质会导致金刚石膜的晶体结构发生畸变, 从而产生生长应力。这些不同尺寸的结构缺陷对生长应力的贡献显然是不同的。Gray 等^[11]表示, 每种类型的缺陷对宏观整体应力和微应力的贡献程度尚不清楚, 但已观察到每种类型之间的相关性(图 1)。其他一些原因, 如高能等离子体对薄膜表面的轰击作用也会产生应力。但如何解析等离子体轰击作用所导致的应力增量尚无量化分析。即使在生长结束、冷却脱膜后获得的自支撑金刚石膜中, 生长应力也会有大量存余。

1.1.2 金刚石膜的热应力

热应力的产生包含两个方面, 一是由于金刚石膜与衬底热膨胀系数不匹配, 主要在金刚石膜生长

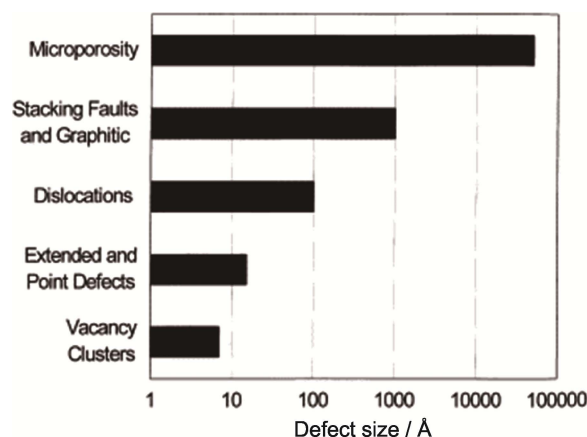


图 1 不同种类缺陷尺寸对比^[11]

Fig. 1 Comparison of different types of defect sizes^[11]

结束后的降温过程中产生。Jeong 等^[12]在进行无裂纹金刚石膜力学分析时,研究了不同衬底的热膨胀系数,并给出了 Si、Mo、W 三种常见衬底的热膨胀系数,如表 1 所示,其与温度的关系如图 2 所示。不难发现,在金刚石膜沉积的温度范围内(1150 K 左右),金刚石膜与其他衬底的热膨胀系数接近,特别是 W 衬底;但随着温度降低,金刚石膜与衬底的热膨胀系数差异增大,从而产生较大的热应力,导致降温过程中金刚石膜破裂。以 850 °C 在 W 衬底上沉积金刚石膜为例,计算得到生长条件下金刚石膜和 W 的热膨胀系数分别为 4.68 和 4.63。当冷却到室温时,二者的热膨胀系数变为 1.17 和 4.27。Si 和 W 与金刚石的热膨胀系数存在一个温度交叉点,分别为 850.7 和 989.3 K。Si 和 W 的热膨胀系数在交叉点以下高于金刚石,以上则相反。而 Mo 的热膨胀系数随着温度的升高,与金刚石的热膨胀系数基本保持平行,在沉积及冷却过程中应力方向不会发生突变。因此,Mo 更适合作为制备较厚金刚石自支撑膜的衬底材料。

二则是由于在金刚石膜生长过程中整个膜平面上温度分布不均匀。例如,Jeong 等^[12]观察到从边缘到中心 20~50 °C 的径向温度梯度,这种温差会在膜内产生应力梯度。Leigh 等^[13]使用原位的方法测量了纳米晶金刚石膜生长过程中的温度分布情况。结果显示,其中心区域温度要比边缘温度高。George^[14]模拟了电弧等离子体 CVD 径向温度分布。模拟结果显示,对于 100 kW 级的高功率超声速炬,在距离阳极喷口 16 cm 的位置,等离子体中心温度为 13000 K,若仅沿径向外移 15 mm,温度便会快速下降到 6000 K。在生长过程中,温度波动会导致径向温差突然增大,这极易造成金刚石膜发生破裂。一般情况下,由于变形和温度梯度消失,热应力在冷却脱膜后便可消除。

CVD 金刚石膜中应力的起源和所有薄膜沉积过程中应力的产生一样,涉及到非常复杂的物理化学过程,与形核、生长以及微观结构密切相关,

一般为多种机制共同作用的结果。Fan 等^[15]总结了各种应力起源的模型及其机制,主要包括表面张力模型(膜面和界面的表面张力的共同作用)、点阵错配模型(薄膜和基体界面间的点阵错配)、杂质效应模型(杂质原子在膜内残余或反应)和原子喷丸模型(溅射原子和反弹工作气体原子对生长膜面的轰击)等,这对薄膜应力的理论计算和模型建立具有重要的指导意义。随着研究人员对金刚石膜微观和纳观结构分析的不断深化,以及分析手段的不断丰富,对应力产生机制将会有更进一步的认识,并趋于量化。

1.2 影响金刚石膜应力的宏观因素

1.2.1 不同 CVD 方法对金刚石膜内应力的影响

自 CVD 制备金刚石膜技术出现以来,其力学性能研究一直是一个重点。目前,CVD 法合成金刚石膜主要包括三种,即 HFCVD(Hot-filament CVD,热丝 CVD)、MPCVD(Microwave Plasma CVD,微波等离子体 CVD)和 DAPCVD(Direct Current Arc Plasma Jet CVD,直流电弧等离子体喷射 CVD)。

HFCVD 是通过加热丝(一般为 W 丝或 Ta 丝)对原料气体进行活化,并在衬底上沉积金刚石膜。其沉积面积大,但气体离化率较低、沉积速度慢、加热丝对金刚石膜有污染。Nakamura 等^[16]采用 HFCVD 法分别在 Si 和 Ta 衬底上沉积了金刚石膜,并计算出内应力分别为 2.35(拉应力)和-5.75 GPa(压应力)。Scardi 等^[17]则采用同步辐射 XRD(Synchrotron X-ray Diffraction)研究了 Ti 基 HFCVD 金刚石膜的残余应力场,检测到-2.8 GPa 的压应力。在 HFCVD 过程中,加热丝中的金属元素会污染金刚石,增加缺陷密度,导致其应力较大。

MPCVD 法是利用微波产生一个很强的交变电场,将碳源和载气激发为等离子体,从而沉积金刚石膜。其特点是无污染、等离子体能量密度高、制备的金刚石膜质量好,但沉积速度和面积受限。Weng 等^[18]在 Si 衬底上采用 MPCVD 法沉积金刚石膜,不同氢流量(60 和 100 sccm; sccm: Standard

表 1 常见衬底材料的热膨胀系数^[12]
Table 1 Thermal expansion coefficients of common substrate materials^[12]

Substrate material	Elastic modulus/GPa	Melting temperature/K	Coefficient of thermal expansion (polynomial interpolation)/(×10 ⁻⁶ , K ⁻¹)
Si	130	1683	-2.15+2.47×10 ⁻² T-3.82×10 ⁻⁵ T ² +2.67×10 ⁻⁸ T ³ -6.87×10 ⁻¹² T ⁴
Mo	327	2888	4.31+0.002T
W	411	3660	2.78+0.01T-2.21×10 ⁻⁵ T ² +1.93×10 ⁻⁸ T ³ -5.56×10 ⁻¹² T ⁴
Diamond	1050	—	-1.36+8.79×10 ⁻³ T+3.98×10 ⁻⁷ T ² -6.18×10 ⁻⁹ T ³ +2.78×10 ⁻¹² T ⁴

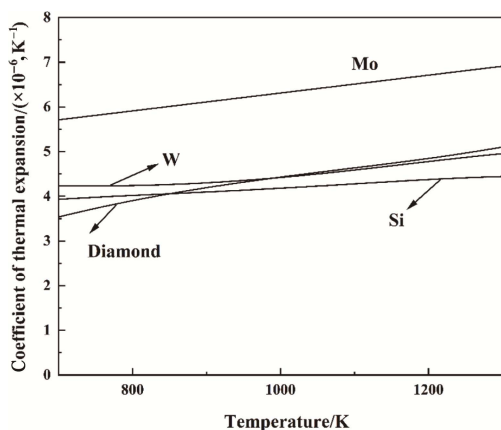


图 2 常见衬底材料热膨胀系数与温度的关系^[12]

Fig. 2 Relationship between coefficient of thermal expansion and temperature of common substrate materials^[12]

Cubic Centimeter per Minute)下所得样品的平均内应力分别为-1.02 和 0.32 GPa。Schreck 等^[19]在负偏压条件下采用 MPCVD 法在-200~0 V 偏压范围内对合成金刚石膜的固有应力进行检测。结果显示, 电压从 0 到-200 V 变化时, 应力由拉应力变为压应力, 且在-100 V 时, 应力接近 0 GPa。在-200 V 时, 应力为-3 GPa, 趋近于饱和。这可能是由于生长时, 在负偏压条件下粒子以更高的速率轰击衬底, 使得拉应力不断被抵消并最终转变为压应力。

DAPCVD 法是通过直流电弧将气体离化, 属于电弧放电, 区别于 MPCVD 法的辉光放电。其特点是能量密度高、等离子体离化充分、温度高、沉积速率快。Liu 等^[20]采用 DAPCVD 生长了 8 英寸的金刚石膜, 通过其拉曼光谱计算得出平均压应力为 1.2 GPa。Huang 等^[21]采用 DAPCVD 法生长了 7 英寸的金刚石膜, 计算得出压应力为 0.67 GPa。上述研究所沉积的为自支撑金刚石膜, 其应力会由于变形等因素而释放一部分, 因此测量数据偏小。

鉴于上述金刚石膜的生长参数、膜厚、尺寸以及具体设备、测量方法有所不同, 不能单纯从测量数据大小来进行比较。例如, Ferreira 等^[22]分别采用 XRD 和拉曼光谱法测定了不同厚度金刚石膜的残余应力, 结果显示, 在金刚石膜厚度大于 10 μm 时, 两种方法测得的结果一致性较好。而当金刚石膜厚度小于 10 μm 时, 差距较大。他们推测这可能与两种方法的探测深度有关。

从三种 CVD 法的特点来看, DAPCVD 法通过直流电弧将原料气体电离, 在气流和磁场的作用下高速喷射并轰击衬底, 沉积过程中采用氩气维持电弧放电, 其等离子体密度和能量密度远大于其他两种方法。因此, 该方法生长金刚石膜速率快但缺陷也较多, 主要包括黑色组织、孪晶、晶粒间的空隙以

及离子轰击产生的大量位错等。相对于其他两种方法来说, 应力更大。而 MPCVD 法生产的金刚石膜质量最好, 其应力相对较小。

1.2.2 主要生长参数对金刚石膜内应力的影响

金刚石膜生长过程中的参数变化对膜应力影响很大, 主要包括生长温度、气体压力和甲烷流量等, 其中温度是影响金刚石膜应力的最主要因素。Long 等^[23]在 Mo 上分别于 600、700、800 和 850 $^{\circ}\text{C}$ 沉积金刚石膜。总的残余应力都是压应力, 且随着温度升高到 800 $^{\circ}\text{C}$, 残余应力从-2.78 GPa 减小到最小值-0.58 GPa, 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 时又增加到-0.97 GPa。Woehrl 等^[24]分别在 620、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 且其他条件基本相同的条件下采用 MPCVD 法生长了 NCD (Nanocrystalline Diamond) 膜, 测得残余应力分别为 579.30、426.64、372.41 MPa。结合 Yang 等^[25]的研究, 可以得出结论: 金刚石膜应力随温度增加呈现先减后增的规律, 且在 800 $^{\circ}\text{C}$ 左右存在最小值。Dai 等^[26]认为当温度较低时, 将会有大量的无定形碳与金刚石共存; 当温度较高时, 部分金刚石石墨化。该观点可以很好地解释上述结论。

气体压力对金刚石膜的质量和生长速率等都有较大影响。Woehrl 等^[27]认为, 产生内应力主要可以从两个方面来进行解释: (1) 高能粒子对衬底进行轰击, 使得薄膜致密化, 从而在膜中产生压应力; (2) 晶界错配在非致密薄膜中产生拉应力。其中, 当粒子的平均自由程大时, 粒子以更高的平均速度轰击衬底, 产生更大的压应力。而气体压力是影响平均自由程的决定因素。Yamada 等^[28]的研究表明, 随着气压的升高, 活性基团自由程缩短, 进而降低粒子的平均速率。当气压为 14~17 kPa 时可获得质量较好的金刚石膜; 气压继续升高, 金刚石膜质量下降。Liang^[29]的研究表明, 在 CVD 金刚石膜的沉积过程中, 提高沉积气压可提高活性基团浓度和等离子体密度, 这有利于生长高质量的金刚石。而当沉积气压高于 17 kPa 时, 沉积金刚石中缺陷开始增多。因此, 可以推测应力随着沉积气压的升高呈现先增后减的趋势。

目前, CVD 法生长金刚石膜主要采用 CH_4/H_2 混合气为原料。不同甲烷流量配比对金刚石膜应力影响很大。Yang 等^[25]采用直流 CVD 法合成高质量金刚石膜, 并研究了甲烷流量和温度对应力的影响。在固定 H_2 流量为 5 slm (slm: Standard Liter per Minute) 条件下, 以不同的甲烷流量和温度沉积了金刚石薄膜。结果显示, 随着甲烷流量 (80~170 sccm) 和衬底温度 (800~950 $^{\circ}\text{C}$) 的提高, 金刚石膜中皆为压应力且呈增加的趋势。Salgueiredo 等^[30]则探索了

HFCVD 生长金刚石膜的最佳参数。他们也发现随着甲烷含量的增加,残余应力显著上升。除此之外,Zhu 等^[31]、Zhou 等^[32]以及其他一些学者的研究都揭示了这一规律。这很大一部分归因于甲烷含量增加导致非金刚石相增多。

除上述主要因素外,氢气含量^[27]、掺杂浓度^[33]等都会影响金刚石膜应力。一些微观因素,如织构组织^[34]、晶粒尺寸^[35]对应力也存在影响,甚至在不同晶向上所测得的应力也有所不同^[36]。可见,影响金刚石膜应力的因素多且复杂。

2 金刚石应力抑制方法

2.1 通过选择衬底及预处理抑制应力

目前,抑制金刚石膜应力的方法主要可分为两类,一种是抑制沉积过程中的应力积累,另一种则是沉积完成之后通过后处理来减小应力。从抑制不同种类金刚石膜应力角度来看,对于热应力来说,主要包括提高衬底温度均匀性、选择与金刚石膜热错配小的衬底材料及衬底预处理、降低金刚石膜冷却速度三种;对于生长应力来说,方法较多,下面进行详述。

结合前文应力产生的原因,可选择适当的衬底降低应力。一种是选择与金刚石膜热膨胀系数相匹配的衬底,这样可有效降低热应力。目前,Si、Mo、W 热膨胀系数较小(与金刚石膜差别不大)、热导率高,是应用最广泛的衬底材料。Si、Mo、W 的热膨胀系数在表 1 中已经给出。而对于晶格错配度,各种文献并未采用统一的计算方法^[37],本文采用公式(1)进行计算:

$$\delta = \frac{|a_s - a_e|}{a_s} \quad (1)$$

其中, δ 为错配度, a_s 和 a_e 分别为衬底和外延薄膜的晶格常数。各衬底材料与金刚石的晶格常数及计算得出的错配度总结在表 2 中。

Weng 等^[18]采用 MPCVD 法以 60 sccm 的氢气流量在 Si 衬底上沉积金刚石膜,平均内应力达到 -1.02 GPa。Niu 等^[38]在 Mo 衬底上采用直流电弧等离子喷射 CVD 系统于 850 和 950 °C 沉积了不同

厚度的金刚石膜并对残余应力进行了研究。结果表明,金刚石膜中残余应力皆小于 1 GPa。而直接以 W 为衬底沉积自支撑金刚石膜的报道较少。综合来看,对于 Si 和 Mo 衬底来说,生长的金刚石应力较小,质量较高,所以应用广泛。而对于 W 来说,主要是作为工具,在其表面沉积金刚石涂层。其他一些衬底,例如 Pt^[39]、Au^[40]等,由于价格昂贵,应用较少。当然,也有采用金刚石作为衬底^[41],这是属于同质外延,一般用来沉积高质量单晶金刚石,区别于多晶金刚石膜。

另一种则是对衬底进行预处理,然后进行沉积。例如,Khan 等^[42]采用一种表面具有纳米微孔的 <100>Si 衬底,并用 4 nm 的金刚石粉末晶种进行播种。结果表明,多孔 Si 衬底表面生长的金刚石膜中生长应力为 60 MPa,而未经处理的 Si 衬底在相同条件下沉积的金刚石膜中生长应力为 360 MPa。应力降低可能是由于中间柔性多孔层减轻了金刚石膜中的净应力。

Zhang 等^[43]在部分抛光、完全抛光和未抛光的金刚石衬底上外延金刚石。生长之前,三个样品的应力皆为 0.01 GPa。生长之后,测得三者的应力分别为 0.08、0.16、0.08 GPa。结果表明,具有一定粗糙度的外延衬底表面可以改善金刚石的内部应力,且只略微降低了晶体质量。因此,切割后表面粗糙度较低的金​​刚石衬底可直接用于外延步骤。

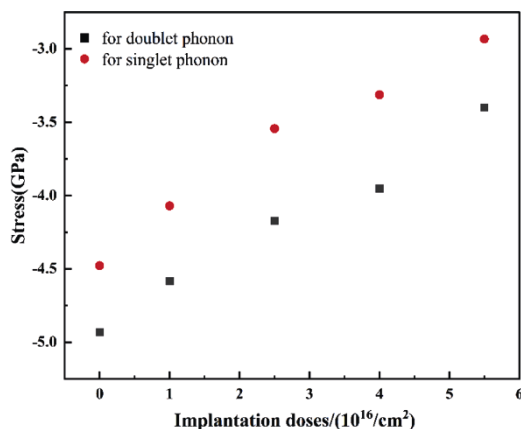
Silva 等^[44]研究显示,衬底在打磨过程中会在表面以下至少 5 μm 的深度产生位错缺陷,这些位错在金刚石膜生长过程中不断传播^[45-46]。通常采用 H_2/O_2 等离子体对表面进行预刻蚀,这样可以减少由打磨产生的位错,从而减少金刚石膜中的晶体缺陷,降低应力。

Xia 等^[47]在沉积金刚石膜之前对 Al_2O_3 衬底进行了碳离子注入处理。结果显示,不论是双声子还是单声子,金刚石膜中的应力随着碳离子注入剂量的增加而线性减小(图 3)。应力降低的原因可以通过离子预注入引起的氧化铝衬底中残余压应力的抵消来解释。

Ito 等^[48]采用一种碳饱和工艺使得 Ni 衬底中的碳达到饱和状态,然后采用 MPECVD 法在衬底上生长金刚石膜。在冷却过程中,Ni 衬底中的饱和碳在金刚石/Ni 界面以石墨相析出,形成石墨中间层。金刚石膜和衬底沿中间层分离,获得完整、无裂纹的自支撑膜。同时,Ni 衬底还可重复利用,大大降低成本。金刚石膜与 Ni 的晶格失配度仅有 1.2%,可有效降低生长过程的应力。

表 2 金刚石与各种材料的晶格常数及晶格错配度
Table 2 Lattice constants and lattice mismatch of diamond with various materials

Material	Si (0.357 nm)	Mo (0.354 nm)	W (0.356 nm)	Diamond (0.357 nm)
Lattice mismatch	34.3%	13.4%	12.8%	—

图 3 碳离子注入剂量与应力的关系^[47]Fig. 3 Relationship between carbon ion implantation dose and stress^[47]

以上方法可归纳为三类, 即衬底表面粗糙/图案化、离子注入和固溶析出。其中, Ir 衬底上碳原子固溶析出也是异质外延单晶金刚石的最佳生长模式^[49]。

2.2 采用高温(退火)处理释放内应力

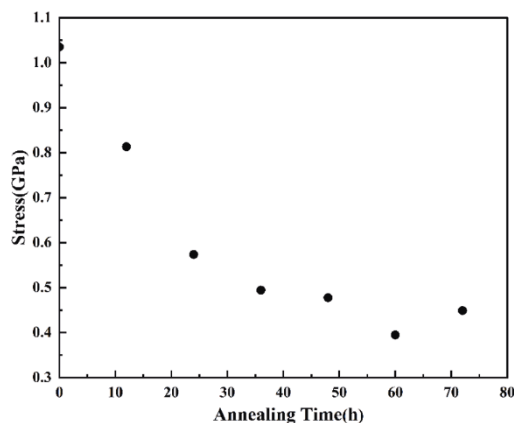
退火是半导体制备工艺中必不可少的步骤之一, 其目的是提高电学性能^[50-51]、修复晶格损伤^[52-53]、激活掺杂^[54-55]等。而在 CVD 金刚石膜中, 也可以借助退火来改善性能。

如前文所述, 内应力主要是由金刚石膜中的各种缺陷所产生的。通过对金刚石膜进行退火处理, 可以促进非平衡晶体缺陷大量消失(空位与间隙原子复合、异号位错相互抵消等), 从而减小内应力。

Nakamura 等^[16]研究了 Si 衬底上沉积 100 h 的金刚石膜在 873 K 下, 经不同时间退火后拉曼光谱的变化。结果显示, 随着退火时间延长, 拉曼特征峰向金刚石特征峰 1332 cm^{-1} 移动。这表明, 膜中内应力逐渐减小, 这可能与晶界处碳键重排有关。根据金刚石拉曼峰的偏移量计算所得的退火时间与应力大小的关系如图 4 所示。

Nijhawan 等^[56]用简单的线弹性理论描述了 CVD 金刚石薄膜中内应力的产生。内应力显然与界面能的降低有关, 而界面能的降低被弹性应变能抵消。由退火引起的应力降低归因于界面能降低。基于这些结果, 退火引起的金刚石膜微观结构的微小变化可以减小均匀和非均匀应力。

但要注意的是, 热处理温度并不是越高越好, 要考虑高温下石墨化^[57]对金刚石膜质量的损害。研究表明, 在大气条件下, 金刚石在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始明显氧化失重; 而在真空条件下, 金刚石在 $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才开始石墨化。因此, 要严格控制高真空或惰性气氛下的退火温度, 避免金刚石膜发生石墨化反应。

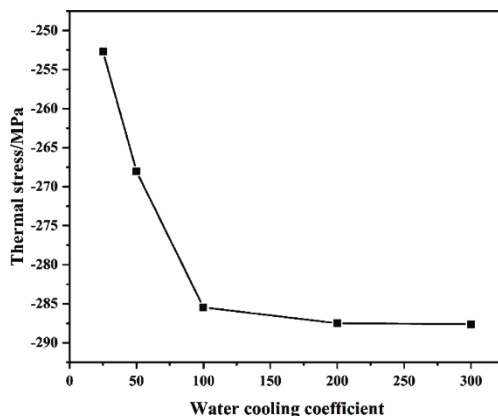
图 4 退火时间与应力大小的关系^[16]Fig. 4 Relationship between annealing time and stress^[16]

2.3 调控冷却策略降低热应力

金刚石膜生长完毕后, 若直接从生长温度快速进行冷却, 必然会在金刚石膜中产生高的热应力, 导致膜碎裂。因此, 在生长完成之后, 需采取适当的冷却步骤, 使膜中热应力缓慢释放。

Xu 等^[58]采用热丝 CVD 在硅衬底上沉积了 CVD 金刚石厚膜, 并对大面积金刚石厚膜的热应力和内应力进行了有限元分析(FEA)模拟和实验研究。仿真结果表明, 缓慢冷却是降低热应力的有效方法。当冷却系数 $h < 100\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$ 时, 热应力随冷却系数的增加而显著减小。而当冷却系数 $h > 100\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$ 时, 热应力随冷却系数的增加而略有减小(图 5)。也就是说, 在冷却过程中, 热量散失越慢、冷却速度越小, 热应力就越低。

Yang 等^[59]提出了一种在金刚石膜生长完毕后缓冷降低应力的方法。在生长时衬底与冷却台接触, 以获得良好的散热。而当金刚石膜生长完成、灭弧之后, 控制冷却台下降, 与衬底分离, 从而减小衬底冷却速度, 使热应力得到充分释放, 减少金刚石

图 5 水冷因数与热应力的关系^[58]Fig. 5 Relationship between water cooling coefficient and thermal stress^[58]

膜因急剧冷却而产生裂纹的风险。但这种方法在灭弧之后的极短时间内, 金刚石膜的温度就会下降 100~200 °C, 依旧会产生较大的热应力。此外, 该方法并不能减小生长应力。

2.4 采用添加过渡层的方法降低应力

在衬底上添加过渡层能够促进金刚石膜的形核与生长。在一些情况下, 过渡层可作为牺牲层发生自破裂, 使应力部分释放, 从而降低膜中应力。而对于衬底和薄膜晶格常数相差较大的情况, 可引入一个或多个过渡层, 逐步减小应力积累^[60-61]。对于金刚石膜来说, 过渡层可以分为三类, 一是碳化物形成元素的过渡层, 如 Ti、Mo、Cr 等; 二是非碳化物形成元素, 如 Ni、Cu 等; 三是化合物过渡层, 如直接沉积的 SiN、SiC、TiC、AlSiN 等。目前, 研究人员对不同种类过渡层降低金刚石膜中应力进行了广泛研究。

Gaydaychuk 等^[62]报告了一种用于制备高质量且残余应力较低的金刚石膜的新型过渡层, 即采用新型反应高功率脉冲磁控溅射技术(r-HiPIMS)沉积高质量、无空隙和缺陷的 Al-Si-N 过渡层。结果显示, 添加 Al-Si-N 过渡层后, 虽然系统总应力 σ_{tot} 增加, 但金刚石膜应力减小, 其底部应力 σ_{bottom} 和顶部应力 σ_{top} 分别从 -0.65、-0.57 GPa 下降到 -0.47、-0.38 GPa(图 6)。

Du 等^[63]报道了一种制备低应力金刚石膜的方法。该方法将液态金属镓加入乙醇中, 超声处理, 取上清液, 采用旋涂法将得到的液态金属镓纳米颗粒悬浮液涂覆在硅衬底上, 干燥后在衬底上得到镓过渡层, 采用 MPCVD 工艺在镓过渡层生长金刚石膜,

得到低应力金刚石膜。该方法有效避免了沉积过程中膜翘曲、开裂等问题。

Guo 等^[64]在石墨衬底上添加 Ti 过渡层制备了直径 150 mm 的金刚石膜。经验证, Ti 过渡层可有效降低金刚石膜中的残余应力。XRD 结果显示, 在 Ti 中间层两侧生成的金刚石、石墨和 TiC 的 XRD 峰都向大角度偏移, 而 Ti 的几个 XRD 峰向小角度偏移。这是因为 Ti 层的弹性变形可能抵消了冷却效应引起的晶格收缩。TiC 的弹性模量明显大于 Ti, 更倾向于通过自破裂来释放金刚石膜中的应力。

利用类金刚石薄膜作为过渡层也可以减小金刚石膜中应力。Riley 等^[65]利用氟和氧的反应离子刻蚀对硅衬底上的 Si-DLC 过渡层表面进行修饰, 实现了金刚石膜的形核率提高和应力降低。结果显示, F-Si-DLC 中的 sp^2/sp^3 比例下降到 4.41%, 而 Si-DLC 和 O-Si-DLC 分别为 20.28% 和 8.96%, 为金刚石形核提供了更多的有利位点。对于应力则采用 XRD 和拉曼光谱进行研究。经计算, F-Si-DLC、O-Si-DLC 和 Si-DLC 膜上的微金刚石层的应力分别为 1.18、1.77 和 2.95 GPa。氟和氧的表面改性分别减轻了约 60% 和 40% 的应力。

3 金刚石中应力应用

3.1 外加应力改善金刚石物理性能

一般来说, 应力在金刚石中是一个不利因素, 会对其性能产生有害影响。但目前的一些研究表明, 对金刚石人为施加适当应力, 改变金刚石的晶格常数和原子周围的电子分布, 反而会提升其物理性能。

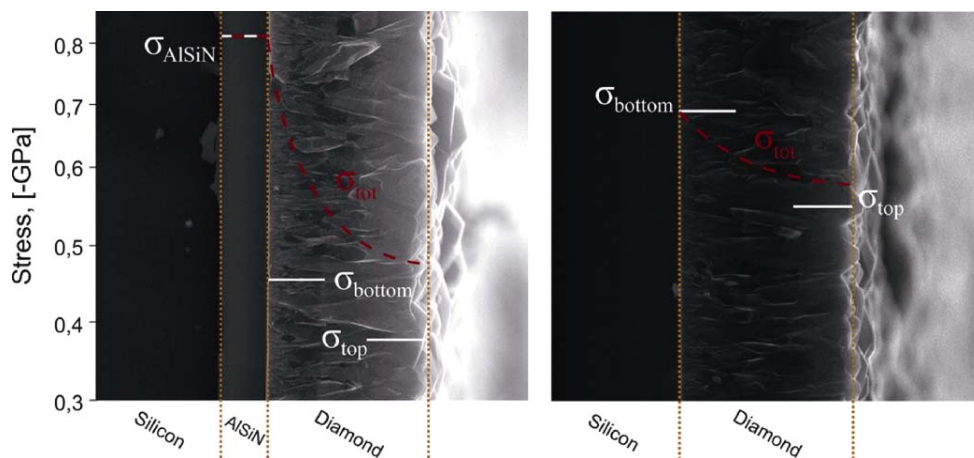


图 6 系统的总应力 σ_{tot} 分布及 Al-Si-N 中间层应力 σ_{AISiN} , 金刚石膜底部应力 σ_{bottom} 和顶部应力 σ_{top} ^[62]

Fig. 6 Distribution of the total stress σ_{tot} in the system and the stress σ_{AISiN} in the Al-Si-N intermediate layer, as well as the bottom and top stress (σ_{bottom} , σ_{top}) of the diamond film^[62]

渡层发生碳化,使得金刚石膜以化学键的形式与衬底连接,确保生长时金刚石膜吸附在衬底上。同时金属过渡层比金刚石膜-石墨衬底具有更高的热膨胀系数和更小的弹性模量,在冷却过程中由于应力作用产生裂纹,裂纹沿过渡层与石墨衬底之间的界面迅速扩展,促进金刚石膜的完全剥离。

上述利用应力促进金刚石膜从衬底上自剥离只是从经验出发,具体量化理论分析还有待深入研究。同时,较大尺寸的金刚石膜难以实现完整自剥离,采用该方法获得整膜依旧存在较大困难。目前,常见的晶圆剥离技术,例如激光剥离技术^[73-75]、离子注入技术^[76-77]等在大尺寸金刚石领域受到限制或处于起步阶段。对于附着在衬底上的金刚石膜只能采取先切割衬底再机械研磨的方法得到自支撑金刚石膜,但这也增加了研磨过程中金刚石膜开裂的风险且工艺繁琐。Jing 等^[78]采用一步法剥离晶圆级金刚石,这在大批量、高效处理金刚石膜方面有望发挥重要作用。

3.3 拉应力与压应力的相互抵消

应力按方向还可细分为拉应力和压应力。可通过人为添加相反的应力,实现应力补偿。Li 等^[79]通过增加压应力补偿层的方法,减小面型变化,制备了微变型激光高反镜。而在金刚石膜中,利用拉应力和压应力相互配合、相互抵消,可以减小总的内应力甚至得到无应力膜。

Peng 等^[80]在研究甲烷浓度对本征应力影响的过程中发现,本征应力随着甲烷浓度增加呈现先增后减的趋势。他们认为,在低甲烷条件下,大量 sp^2 碳被氢刻蚀,产生空位,拉应力提高;当应力达到最大值后,甲烷浓度进一步增加,在膜中积累 sp^2 碳(氢来不及刻蚀),产生的压应力会抵消一部分拉应力,造成本征应力降低。

该方法存在补偿应力难以控制等问题,处理不当,甚至会使得应力增大。

4 金刚石膜应力测试方法

4.1 拉曼光谱法

拉曼光谱法测定金刚石应力^[81-83]的基本原理是:天然金刚石单晶的一阶拉曼光谱约在 1332 cm^{-1} 处有一尖锐峰,当受到应力时,拉曼峰发生偏移,通过与无应力金刚石的拉曼峰比较,得出拉曼峰偏移量 $\Delta\nu$,再代入公式即可算出内应力。该方法也是目前研究金刚石膜应力最常用的方法。

Boppart 等^[84]和 Tardieu 等^[85]得出的拉曼峰偏移

量 $\Delta\nu$ 与内应力 σ 的关系式分别为:

$$\sigma\nu(\text{cm}^{-1}) = (2.87 \pm 0.1)\sigma(\text{GPa}) \quad (3)$$

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = (2.64 \pm 0.1)\sigma(\text{GPa}) \quad (4)$$

Ferreira 等^[9]在(001)取向的 Si 衬底上生长金刚石膜,他们得出内应力公式为:

$$\sigma(\text{GPa}) = -0.345\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) \quad (5)$$

综上,由于衬底的不同,得出的经验公式也往往不同。但内应力 σ 与拉曼峰偏移量 $\Delta\nu$ 都成正比关系,即 $\sigma = k\Delta\nu$,只是 k 的大小不同。计算所得的应力结果为正时,代表拉应力;反之,则代表压应力。

4.2 X 射线法

X 射线法测定应力^[9, 81, 86]的原理是:当晶体材料中存在内应力时,必然会存在内应变与之对应,导致其内部原子排列发生变化;通过检测这种原子结构的变化,再利用应力应变公式间接计算应力值。与拉曼光谱法相比,该方法可以在更大的样品范围内计算平均应力^[22]。采用 X 射线衍射 $\sin^2\Psi$ 法来测量是最简单的形式。测量时,通常只要测四、五个具有不同入射角(0° 、 15° 、 30° 、 45° 、 60°)的 X 射线的衍射角,做出 $2\theta_{\psi_x} - \sin^2\Psi$ 曲线,用最小二乘法算出斜率,即可得到 σ_x 。应力计算公式^[87]为:

$$\sigma_x = -\frac{\pi}{180} \frac{E \cot \theta_0}{2(1+\nu)} \frac{\partial(2\theta_{\psi_x})}{\partial(\sin^2\Psi)} \quad (6)$$

式中, θ_0 为无应力时的布拉格角, E 为材料的弹性模量, ν 为泊松比, $2\theta_{\psi_x}$ 为衍射角, Ψ 为衍射晶面法线与试样表面法线的夹角。前三个量都是可测的,故只需得出 $2\theta_{\psi_x} - \sin^2\Psi$ 曲线的斜率,应力也就可以计算出来。

4.3 弯曲法

弯曲法测内应力是基于双金属薄片的弹性弯曲模型。采用 Stoney 公式计算衬底-金刚石膜界面处应力:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s) t_f} \left(-\frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_0} \right) \quad (7)$$

式中, t_f 和 t_s 分别为金刚石膜和衬底的厚度, R_f 和 R_0 分别为衬底有无金刚石膜时的曲率半径, E_s 为衬底的双轴杨氏模量。可采用 SEM 测量金刚石膜厚度,用 X 射线形貌技术或轮廓仪测量膜曲率半径。

Aida 等^[88]采用曲率在线测量系统原位检测了金刚石膜在 Ir(001)/MgO(001)衬底上生长时曲率的变化,并采用 Stoney 公式计算了应力。结果表明,生长初始阶段,膜厚约为 $0.75\text{ }\mu\text{m}$ 时的拉伸应力约为 1.6 GPa 。而生长至大于 $0.75\text{ }\mu\text{m}$ 之后,拉伸应力降低到约 1.1 GPa ,说明应力松弛。

但是, 当金刚石膜变形程度不大、曲率分布不均匀时, 该测量方法会产生较大误差^[89]。

4.4 热应力计算方法

热应力一般采用上述弯曲法测量, 或采用公式计算。Hua 等^[90]研究金刚石膜内应力演变时, 采用下式计算热应力:

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \int_{T_0}^T (\alpha_f - \alpha_s) dT \quad (8)$$

式中, E 是金刚石的杨氏模量 ($E=1050$ GPa); ν 是金刚石的泊松比 ($\nu=0.2$); α_f 和 α_s 分别是金刚石膜和衬底材料的热膨胀系数。

Srikanth 等^[91]在纳米晶体金刚石/ β -SiC 梯度复合膜上采用微波等离子体增强 CVD 技术合成了低应力金刚石膜, 采用公式(6~8)计算得到热应力为 -1.42 GPa。同时, 他们认为仅当金刚石膜厚度与衬底厚度之比远小于 1 时才可使用该公式。因此, 对于金刚石厚膜来说, 该测试方法准确性低。

目前, 对于金刚石膜残余应力测量的主流方法仍然是拉曼光谱法和 X 射线法, 但这两种方法都具有一定的局限性。例如, 拉曼光谱法中目前现有标准 GB/T 34899—2017^[92]的适用范围并未包括金刚石材料, 而金刚石膜应力测量是借鉴该原理, 因此测试标准无法统一。X 射线法国家标准 GB/T 7704—2017^[87]适用于具有足够结晶度, 在特定波长 X 射线照射下能得到连续德拜环的晶粒细小、无织构的各向同性的多晶体材料。而在某些情况下, CVD 金刚石膜会呈现明显的择优取向^[93], 这导致测试结果存在较大误差。

其他无损检测方法, 例如中子衍射法的原理是基于布拉格方程。在应力作用下, 材料晶面间距发生变化, 导致衍射角 θ 发生变化, 从而确定晶格应变^[94]。该方法虽然可以准确测量三维应力分布图等关键信息, 但由于设备的特殊性, 应用受到限制。因此, 亟需一种快速、准确、低成本且无损的方法来对金刚石膜残余应力进行表征。目前, 一些新的应力测量方法, 如德拜法、SWXRD(短波长 XRD 法)、超声法等有望在金刚石膜残余应力测量领域发挥作用。

5 结束语

金刚石具有高导热、宽禁带、高载流子迁移率、紫外到红外范围高透过性等众多优良性质, 在电子及光学领域有着广阔的应用前景。与半导体工艺流程相适应的大尺寸金刚石制备和低成本制备技术成

为发展的主流。CVD 金刚石膜生长过程中的应力问题是沉积大尺寸完整金刚石膜的关键, 也是金刚石膜大规模应用首先要解决的问题。相关金刚石膜应力研究需要重点关注几个方面。

(1) 目前, 解析生长应力的各个影响因素非常困难, 随着人们对残余应力认识的不断深入, 未来有可能通过 AI 技术来分析生长应力的影响因素, 这将成为未来的重点研究方向。

(2) 与半导体材料制备的应力调控一样, 发展相对准确、实现对金刚石膜中应力量化的调控方法, 将是一个重要的研究方向, 也可能成为金刚石作为宽禁带半导体应用的一条途径。

(3) CVD 金刚石膜残余应力的准确、整体表征依旧存在困难, 亟需发展一种快速、准确、便捷、低成本且无损的方法来表征金刚石膜残余应力。

(4) 发展大尺寸金刚石膜应力的在线监测, 是未来应用发展的必然需求和重要关联方向之一。

参考文献:

- [1] INYUSHKIN A V, TALDENKOV A N, RALCHENKO V G, *et al.* Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds. *Physical Review B*, 2018, **97**(14): 144305.
- [2] MARTIN H, REINTJES M, REIJS D, *et al.* Heterogeneous integration of diamond heat spreaders for power electronics application. IEEE 73rd Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Orlando, 2023: 118–125.
- [3] HOTCHANDANI V, MATHEW B, YESUDASAN S, *et al.* Thermo-hydraulic characteristics of novel MEMS heat sink. *Microsystem Technologies*, 2021, **27**(1): 145.
- [4] LEE V Y S, KARAYIANNIS T G. Effect of inlet subcooling on flow boiling in microchannels. *Applied Thermal Engineering*, 2020, **181**: 115966.
- [5] SHAPIRA S, NIRENBERG N. Performance envelope enabled by CVD diamond heatspreader integration in semiconductor chips. IEEE International Conference on Microwaves, Communications, Antennas, Biomedical Engineering and Electronic Systems (COMCAS), Tel Aviv, 2024: 1–6.
- [6] SHAPIRA S. Performance enhancement of integrated circuits and power devices via embedded diamond heat management. IEEE International Conference on Microwaves, Antennas, Communications and Electronic Systems (COMCAS), Tel Aviv, 2021: 470–472.
- [7] LIU C. Stress response and physical properties of diamond under complex strain. Changchun: PhD thesis of Jilin University, 2020.
- [8] ZHANG S L, YE Z H, ZHU Y, *et al.* Enhanced optical properties of CVD diamond through HPHT annealing. *Crystal Growth & Design*, 2024, **24**(16): 6701.
- [9] FERREIRA N G, ABRAMOF E, CORAT E J, *et al.* Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Carbon*, 2003, **41**(6): 1301.
- [10] HUANG Y S, LOU C P, QIU W Q. Crystal defects and impurities of CVD diamond films. *China Surface Engineering*, 2004(1): 5.
- [11] GRAY K J, WINDISCHMANN H. Free-standing CVD diamond

- wafers for thermal management by d.c. arc jet technology. *Diamond & Related Materials*, 1999, **8(2-5)**: 903.
- [12] JEONG J H, LEE S Y, LEE W S, *et al.* Mechanical analysis for crack-free release of chemical-vapor-deposited diamond wafers. *Diamond and Related Materials*, 2002, **11(8)**: 1597.
- [13] LEIGH W G S, CUENCA J A, THOMAS E L H, *et al.* Mapping the effect of substrate temperature inhomogeneity during microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition nanocrystalline diamond growth. *Carbon*, 2023, **201**: 328.
- [14] GEORGE C. Numerical simulation of a multicomponent non-transferred constricted direct current arc with a supersonic plasma jet. Minnesota: PhD thesis of University of Minnesota, 1998.
- [15] FAN Y D, ZHOU Z F. Crystal defects and impurities of CVD diamond films. *Journal of Materials Science and Engineering (Materials Science & Engineering)*, 1996(**1**): 5.
- [16] NAKAMURA Y, SAKAGAMI S, AMAMOTO Y, *et al.* Measurement of internal stresses in CVD diamond films. *Thin Solid Films*, 1997, **308**: 249.
- [17] SCARDI P, LEONI M, SESSA V, *et al.* Residual stress in diamond coatings by synchrotron radiation XRD. European Powder Diffraction: Epcid Iv, Pts 1 and 2, Stafa-Zurich, 1996: 451–456.
- [18] WENG J, LIU F, XIONG L W, *et al.* Deposition of large area uniform diamond films by microwave plasma CVD. *Vacuum*, 2018, **147**: 134.
- [19] SCHRECK M, BAUR T, FEHLING R, *et al.* Modification of diamond film growth by a negative bias voltage in microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 1998, **7(2-5)**: 293.
- [20] LIU P, SHAO S, YANG Z, *et al.* The uniform and robust 8-inch CVD diamond plate generated by dual-magnetic field controlled DC Jet CVD. *Diamond and Related Materials*, 2024, **141**: 110670.
- [21] HUANG Y, CHEN L, SHAO S, *et al.* The 7-in. freestanding diamond thermal conductive film fabricated by DC arc plasma jet CVD with multi-stage magnetic fields. *Diamond and Related Materials*, 2022, **122**: 108812.
- [22] FERREIRA N G, ABRAMOF E, LEITE N F, *et al.* Analysis of residual stress in diamond films by X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 2002, **91(4)**: 2466.
- [23] LONG F, WEI Q P, YU Z M, *et al.* Effects of temperature and Mo₂C layer on stress and structural properties in CVD diamond film grown on Mo foil. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **579**: 638.
- [24] WOEHL N, HIRTE T, POSTH O, *et al.* Investigation of the coefficient of thermal expansion in nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials*, 2009, **18(2/3)**: 224.
- [25] 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. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004(**4**): 674.
- [26] DAI X N, BAI L, SUN W Y, *et al.* Study on the preparation technology of diamond film by MPCVD. *Superhard Material Engineering*, 2022, **34(2)**: 36.
- [27] WOEHL N, BUCK V. Influence of hydrogen on the residual stress in nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16(4-7)**: 748.
- [28] YAMADA H. Numerical simulations to study growth of single-crystal diamond by using microwave plasma chemical vapor deposition with reactive (H, C, N) species. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, **51(9)**: 105.
- [29] LIANG T. Study on high quality diamond prepared by high pressure MPCVD. Wuhan: Master Thesis of Wuhan Institute of Technology, 2018.
- [30] SALGUEIREDO E, AMARAL M, NETO M A, *et al.* HFCVD diamond deposition parameters optimized by a Taguchi Matrix. *Vacuum*, 2011, **85(6)**: 701.
- [31] ZHU H X, MAO W M, FENG H P. Influence of texture on residual strain in CVD free standing diamond films. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007(**1**): 32.
- [32] ZHOU Z Y, CHEN G C, ZHOU Y L, *et al.* Controlling deposition and roughness of free-standing diamond film deposited by DC plasma jet CVD. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005(**1**): 21.
- [33] LI R B. Study of the stress in doped CVD diamond films. *Acta Physica Sinica*, 2007(**6**): 3428.
- [34] MAO W M, ZHU H X, CHEN L, *et al.* Relationship between texture and residual macro-strain in CVD diamond films based on phenomenological analysis. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, **15(2)**: 197.
- [35] IKEDA R, UCHIYAMA T, CHO H, *et al.* An advanced method for measuring the residual stress of deposited film utilizing laser spallation technique. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, **7(1)**: 90.
- [36] TSUJI T, SHINEI C, IWASAKI T, *et al.* Evaluation of stress in (111) homoepitaxial CVD diamond films by Raman spectrum and nitrogen-vacancy centers. *Applied Physics Express*, 2024, **17(11)**: 115502.
- [37] HE J S, ZHANG M, XIAO Q. Calculation of the lattice mismatch between semiconductor epitaxy and substrate. *Journal of Nanchang University Natural Science*, 2006, **30(1)**: 63.
- [38] NIU D C, LI C M, LIU Z, *et al.* Growth stability and quality of plasma jet CVD diamond films under gas recycling condition. *Journal of University Science and Technology Beijing*, 2007, **29(11)**: 1133.
- [39] TACHIBANA T, YOKOTA Y, HAYASHI K, *et al.* Parametric study of bias-enhanced nucleation of diamond on platinum in microwave plasma. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9(3-6)**: 251.
- [40] NIU C M, TSAGAROPOULOS G, BAGLIO J, *et al.* Nucleation and growth of diamond on Si, Cu, and Au substrates. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **91(1)**: 47.
- [41] CHIU K A, WU P H, WANG W L, *et al.* Homoepitaxial overgrowth of (111) diamond films on Au-coated and Ni-coated substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **437**: 128348.
- [42] 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. *Thin Solid Films*, 1998, **332(1/2)**: 93.
- [43] ZHANG Y Y, ZHANG D L, ZHANG L B, *et al.* The effect of surface roughness of seed on the high-rate homoepitaxial growth of CVD single-crystal diamonds. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2023, **129(6)**: 415.
- [44] SILVA F, ACHARD J, BRINZA O, *et al.* High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth. *Diamond and Related Materials*, 2009, **18(5-8)**: 683.
- [45] MARTINEAU P M, LAWSON S C, TAYLOR A J, *et al.* Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). *Gems & Gemology*, 2004, **40(1)**: 2.
- [46] GAUKROGER M P, MARTINEAU P M, CROWDER M J, *et al.* X-ray topography studies of dislocations in single crystal CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 2008, **17(3)**: 262.
- [47] XIA Y B, WANG L J. Diamond film/alumina composites used as the packaging material in integrated circuits with ultra-high speed and high power. 6th IEEE CPMT Conference on High Density

- Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP 04), Shanghai, 2004: 367–372.
- [48] ITO S, NAGAI M, MATSUMOTO T, *et al.* Self-separation of freestanding diamond films using graphite interlayers precipitated from C-dissolved Ni substrates. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **470**: 104.
- [49] MATTHIEU J, VERSTRAETE J C C. Why is iridium the best substrate for single crystal diamond growth? *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(191): 191917.
- [50] REDDY P R S, JANARDHANAM V, REDDY V R, *et al.* Effects of rapid thermal annealing on the structural, optical, and electrical properties of Au/CuPc/n-Si (MPS)-type Schottky barrier diodes. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2021, **127**(10): 803.
- [51] PAVANI M, KUMAR A A, REDDY V R, *et al.* Optical, morphological and electrical properties of rapid thermally annealed CoPc/n-Ge heterostructures for photodiode applications. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 2024, **300**: 117102.
- [52] FENG C Q, WU L, CHEN P, *et al.* Repairing slight damages on monocrystalline silicon surface by thermal annealing. *Materials Research Express*, 2021, **8**(4): 045005.
- [53] WU J M, HE Z, GUO Z Y, *et al.* Pulsed laser annealing of phosphorous-implanted 4H-SiC: electrical and structural characteristics. *Journal of Electronic Materials*, 2022, **51**(1): 172.
- [54] YANG T, XIA Z L, FAN D Y, *et al.* Activation enhancement and grain size improvement for poly-Si channel vertical transistor by laser thermal annealing in 3D NAND Flash. *Micromachines*, 2023, **14**(1): 230.
- [55] JACOBS A G, FEIGELSON B N, SPENCER J A, *et al.* Efficient activation and high mobility of ion-implanted silicon for next-generation GaN devices. *Crystals*, 2023, **13**(5): 736.
- [56] NIJHAWAN S, RANKIN J, WALDEN B L, *et al.* Grain impingement and intrinsic stresses in CVD diamond. Symposium on Thin-Films-Stresses and Mechanical Properties VII at the MRS Fall Meeting, Boston, 1997: 415–420.
- [57] YAN X B. Graphitization behavior of CVD free-standing diamond films at high temperature. Beijing: PhD thesis of University of Science & Technology Beijing, 2019.
- [58] XU F, ZUO D W, LU W Z, *et al.* Study of the thermal and intrinsic stress of large area diamond film prepared by HFCVD. 9th Conference on Machining and Advanced Manufacturing Technology in China, Harbin, 2007: 123–127.
- [59] YANG C, LIU D, ZHU F, *et al.* Method for reducing crack of diamond film, involves controlling substrate column to be separated from cooling table placed under substrate column until cooling is completed, in cooling process after growth is completed, when temperature of substrate column is lowered to set temperature: CN113684466-A; CN113684466-B. 2021-11-23; 2022-01-25.
- [60] CHANG Y Y, YANG Y J, WENG S Y. Effect of interlayer design on the mechanical properties of AlTiCrN and multilayered AlTiCrN/TiSiN hard coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2020, **389**: 125637.
- [61] LIU L L, RUAN Q D, WU Z Z, *et al.* Fabrication and cutting performance of CrAlN/CrAl multilayer coatings deposited by continuous high-power magnetron sputtering. *Ceramics International*, 2022, **48**(10): 14528.
- [62] GAYDAYCHUK A, ZENKIN S, LINNIK S. Influence of Al-Si-N interlayer on residual stress of CVD diamond coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2019, **357**: 348.
- [63] DU Y, YAN B, LI H, *et al.* Method for preparing low stress diamond film by using ultrasonic cavitation technology to synthesize metal gallium buffer layer in medical fields, involves adding liquid gallium into ethanol, performing ultrasonic treatment, and taking supernatant to obtain metal gallium nano-particle suspension: CN117026201-A. 2023-11-10.
- [64] GUO J C, LIU J L, HUA C Y, *et al.* Interfacial stress evolution simulation on the graphite substrate/interlayer/diamond film during the cooling process. *Diamond and Related Materials*, 2017, **75**: 12.
- [65] RILEY P R, JOSHI P, NARAYAN J, *et al.* Enhanced nucleation and large-scale growth of CVD diamond via surface-modification of silicon-incorporated diamond-like carbon thin films. *Diamond and Related Materials*, 2021, **120**: 11.
- [66] WANG B, ZHAO J W, HU Y W, *et al.* Anomalous thermal response of bulk diamond to uniaxial (100) strain: a first-principles prediction. *Physical Review B*, 2022, **106**(18): 10.
- [67] BROID D A, LINDSAY L, WARD A. Thermal conductivity of diamond under extreme pressure: a first-principles study. *Physical Review B*, 2012, **86**(11): 7.
- [68] LIU C, SONG X Q, LI Q, *et al.* Superconductivity in compression-shear deformed diamond. *Physical Review Letters*, 2020, **124**(14): 147001.
- [69] DANG C Q, CHOU J P, DAI B, *et al.* Achieving large uniform tensile elasticity in microfabricated diamond. *Science*, 2021, **371**(6524): 76.
- [70] NIE A M, BU Y Q, LI P H, *et al.* Approaching diamond's theoretical elasticity and strength limits. *Nature Communications*, 2019, **10**: 7.
- [71] LIU Z, LI C M, NIU D C, *et al.* Finite-element analysis of thermal stresses in diamond film deposition on Mo substrate with Ti interlayer. *Materials Science Forum*, 2008, **575–578**: 996.
- [72] SHAO S, LIU P, YE S, *et al.* Structural evolution and self-destructive behavior of Mo/Ti transition layers during free-standing diamond-film preparation. *Ceramics International*, 2024, **50**(13): 23677.
- [73] YULIANTO N, KADJA G T M, BORNEMANN S, *et al.* Ultrashort pulse laser lift-off processing of InGaN/GaN light-emitting diode chips. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, **3**(2): 778.
- [74] ZHANG J, ZHANG W. Micro-LED laser lift-off research of GaN on AlN of sapphire substrate. *Laser Technology*, 2023, **47**(1): 25.
- [75] QIN F F, ZHU Q X, ZHANG Y F, *et al.* Effect of substrates on lasing properties of GaN transferable membranes. *Optical Materials*, 2021, **122**: 111663.
- [76] PIÑERO J C, FERNÁNDEZ D, LLORET F, *et al.* Inducing controlled blistering by Smart-Cut™ process in semiconducting diamond: a STEM study. *Applied Surface Science*, 2025, **681**: 161570.
- [77] MASANTE C, DE VECCHY J, MAZEN F, *et al.* Hydrogen implantation-induced blistering in diamond: toward diamond layer transfer by the Smart Cut™ technique. *Diamond and Related Materials*, 2022, **126**: 109085.
- [78] JING J X, SUN F Q, WANG Z Q, *et al.* Scalable production of ultraflat and ultraflexible diamond membrane. *Nature*, 2024, **636**(8043): 627.
- [79] LI Y, XU J Q, SU J H, *et al.* Residual stress and deformation of 1064 nm high reflection films for laser systems. *Surface Technology*, 2022, **51**(9): 311.
- [80] PENG X L, TSUI Y C, CLYNE T W. Stiffness, residual stresses and interfacial fracture energy of diamond films on titanium. *Diamond and Related Materials*, 1997, **6**(11): 1612.
- [81] CHEN S L, SHEN B, ZHANG J G, *et al.* Evaluation on residual

- stresses of silicon-doped CVD diamond films using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, **22(12)**: 3021.
- [82] AHMED F, BAYERLEIN K, ROSIWAL S M, *et al.* Stress evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium substrate: analysis by micro-Raman spectroscopy and analytical modelling. *Acta Materialia*, 2011, **59(14)**: 5422.
- [83] SHU G Y, DAI B, RALCHENKQ V G, *et al.* Epitaxial growth of mosaic diamond: mapping of stress and defects in crystal junction with a confocal Raman spectroscopy. *Journal of Crystal Growth*, 2017, **463**: 19.
- [84] BOPPART H, VAN STRAATEN J, SILVERA I F. Raman spectra of diamond at high pressures. *Physical Review B*, 1985, **32(2)**: 1423.
- [85] TARDIEU A, CANSELL F, PETITET J P. Pressure and temperature dependence of the first-order Raman mode of diamond. *Journal of Applied Physics*, 1990, **68(7)**: 3243.
- [86] DURAND O, BISARO R, BRIERLEY C J, *et al.* Residual stresses in chemical vapor deposition free-standing diamond films by X-ray diffraction analyses. *Materials Science and Engineering A*, 2000, **288(2)**: 217.
- [87] Shanghai Research Institute of Materials. Non-destructive testing—practice for residual stress measurement by X-ray: GB/T 7704—2017. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [88] AIDA H, IHARA T, OSHIMA R, *et al.* Analysis of external surface and internal lattice curvatures of freestanding heteroepitaxial diamond grown on an Ir (001)/MgO (001) substrate. *Diamond and Related Materials*, 2023, **136**: 9.
- [89] LI Z, CUI C, ARTEAGA O, *et al.* Full-field measurement of residual stress in single-crystal diamond substrates based on Mueller matrix microscopy. *Measurement*, 2024, **234**: 114790.
- [90] HUA C Y, YAN X B, WEI J J, *et al.* Intrinsic stress evolution during different growth stages of diamond film. *Diamond and Related Materials*, 2017, **73**: 62.
- [91] SRIKANTH V, STAEDLER T, JIANG X. Deposition of stress-free diamond films on Si by diamond/ β -SiC nanocomposite intermediate layers. *Diamond and Related Materials*, 2009, **18(10)**: 1326.
- [92] North University of China. Micro-electromechanical system technology—measuring method of microstructure surface stress based on Raman spectroscopy: GB/T 34899—2017. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [93] CHAN S Y, TU J P, HUANG K, *et al.* Oriented growth of 5-inch optical polycrystalline diamond films by suppressing dark features. *Ceramics International*, 2024, **50(19)**: 37111.
- [94] LIN H, LI J, YANG Z L, *et al.* Recent progress in stress analysis technology and application of neutron diffraction. *Acta Metallurgica Sinica*, 2024, **60(8)**: 1017.