

Research status of metal/diamond interface

Chang Zhang^{1,a} Fengbin Liu^{2,b,*}

^{1,2}Department of material science and engineering, North China University of Technology, Beijing, China

^a610839480@qq.com, ^bfbliu@ncut.edu.cn

Keywords: diamond films, interface bonding, preparation methods, electrical properties, mechanical properties

Abstract. The high thermal conductivity of diamond makes it very promising in the field of semiconductor devices, and the application of diamond film in electronic devices will inevitably involve the problem of contact with metal. What kind of metal/diamond interface that has good electrical and mechanical properties. Which method can obtain a more stable interface between the metal/diamond. Scientists have done a lot of research in these aspects, but there is no definite conclusion at present. This paper focuses on the preparation methods of metal/diamond interfaces, and the electrical and mechanical properties of the interfaces.

金属/金刚石界面研究现状

张畅^{1,a}, 刘峰斌^{2,b,*}

^{1,2}北方工业大学材料科学与工程系, 北京, 中国

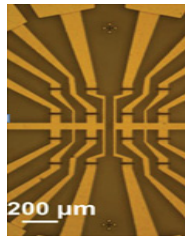
^a610839480@qq.com, ^bfbliu@ncut.edu.cn

关键词: 金刚石薄膜 界面结合 制备方法 电学性能 机械性能

中文摘要. 金刚石极高的热导率使得其在半导体器件领域具有非常好的应用前景, 而金刚石薄膜在电子器件等方面的应用必然会涉及到与金属间接触的问题。金刚石与哪种金属接触的界面具有较好的电学以及机械性能, 哪种制备方法能够获得更稳定的金属/金刚石界面, 科学研究者在这些方面进行了大量的研究, 但目前还没有明确的定论。本文着重对目前国内外金属/金刚石界面的制备方法以及对界面间电学和机械性能进行了阐述。

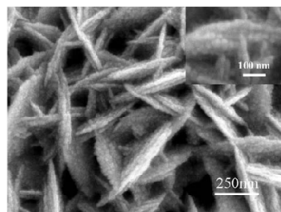
1. 引言

近年来, 硼掺杂的金刚石薄膜由于其很高的禁带宽度, 极低的介电常数, 很高的电子及空穴迁移率以及极高的热导率等优越性能引起科学界的广泛关注^[1]。由于这些优越性质, 使金刚石在许多的领域中具有潜在的应用价值。特别是在半导体器件领域, 金刚石薄膜由于其极好的化学稳定性和极佳的热导率使其在高温的工作环境下比传统半导体材料表现出更好的性能^[2]。如图 1 为金刚石制备的金刚石场发射器件。金刚石相关的半导体器件的研发中, 良好的欧姆接触是必要条件这对整个电子器件的电学性能有着直接决定作用^[3,4]。欧姆接触是指不会产生明显的阻抗, 且不会使载流子浓度发生变化的接触^[5]。一般来说, 因为金刚石与金属界面间有较高的势垒, 所以在金刚石表面形成欧姆接触是非常困难的^[6]。虽然现在对金刚石/金属欧姆接触有大量的报道, 但不同金属与金刚石之间结合强度以及微观形成机理还缺乏深入的研究。因此对金刚石/金属界面的微观结构研究具有非常重要的意义。本文将对金刚石与金属界面制备方法以及其界面电学及机械性能的研究现状进行介绍。

图1 金刚石场效应晶体管阵列^[26]

2. 金刚石薄膜表面金属修饰方法

金刚石薄膜是一种碳基材料，具有许多优越的性能。金刚石薄膜制备微电子器件、电化学电极等，会具有更好的使用性能。而这些领域的应用就不可避免要涉及金刚石表面金属修饰的问题。目前，在金刚石表面修饰金属纳米粒子的方法已有许多报道，包括真空气相沉积^[30]、化学镀^[32]电化学沉积法^[19]等。通过离子注入法可得到镍、铜和铂等金属修饰的 BDD 电极，并且可以用做碳水化合物等物质的检测^[33-35]。此外也有一些研究小组，通过电沉积方法在金刚石表面制备铜、金和银微阵列电极^[31]以及金、铂纳米簇电极^[26,27]。Wulan T. Wahyuni 等通过自组装沉积的方法在氨终端金刚石薄膜上沉积纳米金颗粒，得到结构稳定不易脱附的纳米金修饰金刚石薄膜^[29]。此外，射频磁控溅射法是在金刚石表面沉积不同金属比较常用的一种方法，主要应用于半导体器件领域。这种方法操作简单，可以选择各种不同金属在金刚石表面进行沉积，且膜厚可控。但这种方法的结合性能有待提高，所以目前普遍对沉积后的金属金刚石薄膜进行退火处理。另外，也有研究者采用化学镀的方法成功在金刚石表面制备纳米银叶薄膜，如图 2 所示，并成功应用于拉曼检测^[28]。

图2 化学镀制备的银纳米叶修饰金刚石薄膜表面形貌^[28]

3. 金属/金刚石界面结合性能

金刚石薄膜在电子器件等方面的应用无法避免的需要涉及到与金属电极接触的问题，金属电极的种类，镀膜工艺的选择以及后期热处理等都对金属/金刚石的界面结合性能有很大影响，进而会影响其界面电阻，影响其电学性能。而金属/金刚石电极在电化学领域的应用同样使得金属与金刚石界面之间的结合性能尤为重要，直接影响其电极的稳定性和测量的准确性。由于金刚石本身的化学惰性，在金刚石与金属之间形成牢固的结合并不容易，但在大量研究者的努力下，目前金刚石与金属结合取得了一定的成果，在电子器件领域，已经成功研制出金刚石二级管^[8]，金刚石双极结型晶体管^[10]，金刚石场发射器件^[7]，金刚石射频微机电系统^[9]等。为了使得金刚石在微电子领域取得更好的应用，科学研究者围绕金刚石/金属界面的电学以及机械性能展开了大量的研究。

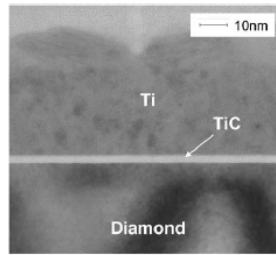


图 3 600 摄氏度退火后钛/金刚石界面的透射电镜图像^[9]

K. Tsugawa 等人在室温下采用真空热蒸发沉积的方法，在氢终端金刚石表面沉积了十种不同种类的金属，并根据温度依赖的伏安特性曲线评估了这十种金属在金刚石表面的肖特基势垒，结果表明，铝、铅、钛、锌、钴和镍表现出肖特基接触的特性，而铜，银、金和铂这四种金属的肖特基势垒较低，表现出欧姆接触的倾向^[11]。F.M. Wang 则通过电学实验指出惰性金属如金和铂，还有过渡金属钛、锆和钨都是作为金刚石薄膜表面电极金属的好的选择，具有较好的性能^[13]。W. Wang 则报道了铅在单晶金刚石表面的欧姆性能^[12]。而 Xiang Cheng 的报道则与 F.M. Wang 和 W.Wang 不同，他认为金、银、和铝分别与金刚石薄膜表面形成肖特基接触^[14]。也有研究者认为铬、钼和钽能与金刚石薄膜形成良好的欧姆接触^[15-17]。目前，研究者普遍认为碳基形成金属（即钛、铬、钼、钽和钒等）经过退火，能够与金刚石界面间形成碳化物层，使之有较好的结合力，如图 6 所示。然而这些金属表面氧化会增加其表面阻抗，所以再通过射频溅射或者化学蒸镀等方法在其表面覆盖一层金以提高其稳定性。钛也由于其与金刚石接触的低阻抗，以及其向金刚石中较大的扩散度，使得其获得广泛的关注。Yasushi Hoshino 等人通过对金/钛以及金/铂/钛两种金刚石表面的金属层热稳定性研究证实铂中间层能够有效阻挡退火过程中钛向金层的扩散使得体系的接触电阻扩大的现象^[18]。

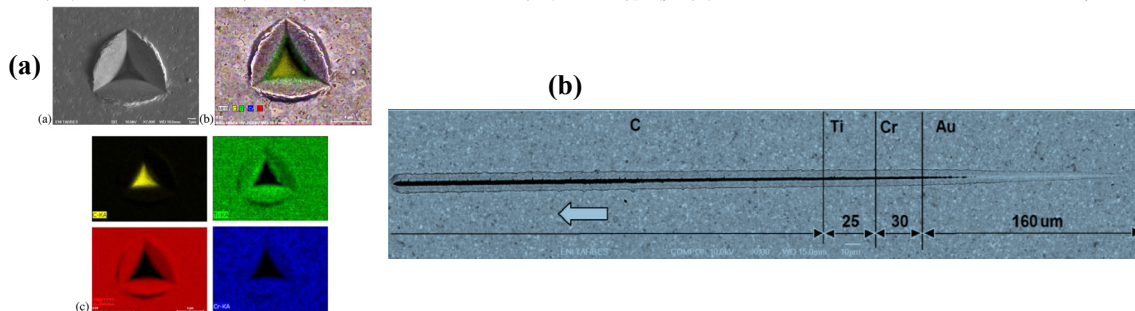


图 4 金刚石表面金属层的压痕和划痕检测扫描电镜形貌图

(a) Ti/Cr/Au 表面压痕形貌 (b) Ti/Cr/Au 表面划痕形貌^[19]

在对金属/金刚石的机械性能研究方面，主要采用纳米划痕仪与纳米压痕仪来对其界面的结合性能进行检测，如图 4 所示为金刚石表面金属层的压痕和划痕检测扫描电镜形貌图。S. Msolli^[20]采用不同的方法制备出硅/铝和钛/铂/金两种金属吸附体系，并分别对其机械性能进行研究，并用纳米压痕仪来评估金属层之间的机械特性，利用纳米划痕仪来测定金属层与基底的机械附着力，并采用扫描电镜对表面及压痕进行观察。结果表明，硅/铝界面的机械结合性能较好，与之相反，钛/铂/金界面结合性能较差，出现剥落以及气泡等缺陷。该课题组随后采用真空蒸镀的方法制备 Ti/Cr/Au 多层吸附，其中 Ti、Cr 和 Au 层的厚度分别为 0.03 μm 、0.03 μm 和 0.5 μm 。纳米划痕仪和纳米压痕仪的检测结果表明，Ti/Cr/Au 金属层与金刚石基底结合性能好，没有剥落以及气泡等缺陷出现^[15]。

也有研究者采用第一性原理计算的方法来对金属与金刚石间的结合性能以及导电性能进行研究。I. Motochi 等人^[21]利用第一性原理为基础的 Quantum-ESPRESSO 软件对金刚石(111) - (1 \times 1) 结构的无吸附、氢终端和氧终端的模型进行计算并在这三种模型表面吸附金、钛、钼、钒和钽五种金属原子，对模型的平衡态几何结构，吸附能，态密度等结果进行了分析。结果表明，金和钽在三种终端的结合力都弱于其他三种金属。Xiao-Gang Wang 等人^[22]利用基于密度泛函理论的全势线性缀加平面波方法 (FLAPW) 研究了 Cu(111)/diamond(111) 界面的结

合力，且分别研究了金刚石表面单悬键和三悬键的情况，经过对比分析，研究者认为氢会减弱铜和金刚石表面的结合强度，且氢在铜/金刚石界面能够稳定存在。Haibo Guo 等研究者^[23]采用基于密度泛函理论的 VASP 软件对铜、钛和铝三种金属在金刚石 (111) - (1×1) 表面进行了理论计算，其计算结果表明，三种金属在金刚石 (111) - (1×1) 表面结合能强弱顺序为钛 > 铝 > 铜。该课题组还对铝分别对 Al(111)/C(111)-1×1，Al(111)/C(111)-2×1 和 Al(111)/C(111)-1×1:H 三个模型进行计算，得到在这三个表面上分离能分别为 4.08 J/m²，0.33J/m²和 0.02 J/m²，即 Al(111)/C(111)-1×1 界面间结合力更强，同时还得到和 Xiao-Gang Wang 研究 Cu(111)/diamond(111)界面相似的 H 的存在会降低金属金刚石的结合能的结论^[23]。

从目前的研究现状看来，随着研究的深入，金属/金刚石界面的研究取得了一定的进展，但也还存在一定的问题。

(1) 虽然目前研究者对不同种类的金属/金刚石界面的性能进行了大量的研究，但哪种金属与金刚石薄膜所形成的界面具有更好的综合性能还没有一定的定论。目前普遍认为钛和铬等金属在金刚石薄膜表面有较好的结合力，不易脱落，但由于其易氧化，导致其电学性能极不稳定。金等惰性金属在金刚石薄膜表面形成欧姆接触也有很多报道，但其与金刚石薄膜表面结合性能很差。所以目前普遍采用金刚石表面镀覆多层不同金属的方法来形成金刚石与金属界面，尽管如此，界面的结合性能仍有待提高。使得金属与金刚石薄膜界面兼具有良好的电学以及机械性能是下一步需要研究的关键问题。

(2) 不同方法制备的金属/金刚石界面，测得的电学性能会有所不同，然而对于不同制备方法对界面性能的具体影响还没有深入研究。低成本、高效率的制备方法对金刚石电子器件的批量生产具有重要意义。进一步优化金属/金刚石界面的制备方法也是还需解决的一个重要问题。

(3) 金刚石薄膜表面不同终端对界面性能的影响目前还没有系统深入的研究。由于氢终端金刚石薄膜良好的导电性，普遍采用氢终端金刚石薄膜制备半导体器件，事实上，不同的终端对界面的性能会有不同的影响，还需要我们对不同终端界面微观结构进行深入研究。

致谢

本文为国家自然科学基金一般项目《氢修饰金刚石薄膜导电机理及电化学特性研究》(51575004)和北京市自然科学基金《氢等离子溅射金刚石薄膜电极固液界面电荷传输机制研究》(3162010)的阶段性成果之一。

References

- [1] Ristein J. Surface science of diamond: Familiar and amazing[J]. *Surface Science*, 2006, 600(18):3677-3689.
- [2] Looi H J, Pang L Y S, Wang Y, et al. High-performance metal-semiconductor field effect transistors from thin-film polycrystalline diamond[J]. *Diamond & Related Materials*, 1998, 7(4):112-114.
- [3] Su Q, Xia Y, Wang L, et al. Optical and electrical properties of different oriented CVD diamond films[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(23):8239-8242.
- [4] SM Sze. Semiconductor Devices: Physics and Technology [M]. 2nd Ed, *John Wiley and Son Inc*, N.
- [5] Werner M. Diamond metallization for device applications[J]. *Semiconductor Science & Technology*, 2003, 18(18):S41.
- [6] Moazed K L, Zeidler J R, Taylor M J. A thermally activated solid state reaction process for fabricating ohmic contacts to semiconducting diamond[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990,

68(5):2246-2254.

- [7] Russell S, Sharabi S, Tallaire A, et al. RF Operation of Hydrogen-Terminated Diamond Field Effect Transistors: A Comparative Study[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2015, 62(3):751.
- [8] H. Umezawa, S. Shikata, T. Funaki, Diamond Schottky barrier diode for hightemperature, high-power, and fast switching applications[J]. *Jpn. J. Appl. Phys*, 2014, 53.
- [9] Y. Jingu, K. Hirama, H. Kawarada, Ultrashallow TiC source/drain contacts in diamond MOSFETs formed by hydrogenation-last approach[J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2010, 57 966–972.
- [10] Daicho A, Saito T, Kurihara S, et al. High-reliability passivation of hydrogen-terminated diamond surface by atomic layer deposition of Al₂O₃[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(22):1033.
- [11] Tsugawa K, Noda H, Hirose K, et al. Schottky barrier heights, carrier density, and negative electron affinity of hydrogen-terminated diamond[J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 2010, 81(4):1718-1720.
- [12] Wang W, Hu C, Li F N, et al. Reprint of "Palladium Ohmic contact on hydrogen-terminated single crystal diamond film" [J]. *Diamond & Related Materials*, 2015, 59:90-94.
- [13] Wang F M, Chen M W, Lai Q B. Metallic contacts to nitrogen and boron doped diamond-like carbon films[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(12):3332-3336.
- [14] Cheng X, Zhang M, Chen X, et al. Fabrication and performance of optoelectronic devices with metal/diamond-like carbon Schottky contact[J]. *Solid-State Electronics*, 2007, 51(3):423-427.
- [15] Msolli S, Alexis J, Kim H. Mechanical Behavior and Adhesion of the Ti/Cr/Au Metallization Scheme on Diamond Substrate[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017:e201700109-n/a.
- [16] Zhen C, Wang Y, He S, et al. Ohmic contacts to boron-doped diamond[J]. *Optical Materials*, 2003, 23(1–2):117-121.
- [17] Nakanishi J, Otsuki A, Oku T, et al. Formation of ohmic contacts to p-type diamond using carbide forming metals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(4):2293-2298.
- [18] Hoshino Y, Saito Y, Nakata J. Interdiffusion Analysis of Au/Ti and Au/Pt/Ti Electrode Structures Grown on Diamond (001) Surface by Rutherford Backscattering Spectroscopy[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(10):101302-101302-5.
- [19] Sanz V C, M a Luz Mena, González-Cortés A, et al. Development of a tyrosinase biosensor based on gold nanoparticles-modified glassy carbon electrodes : Application to the measurement of a bioelectrochemical polyphenols index in wines[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 528(1):1-8.
- [20] Msolli S, Alexis J, Kim H S, et al. Assessment of candidate metallization systems deposited on diamond using nano-indentation and nano-scratching tests[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 619(2):53-60.
- [21] Motochi I, Makau N W, Amolo G O. Metal–semiconductor ohmic contacts: An ab initio Density Functional Theory study of the structural and electronic properties of metal–diamond (111)-(1 × 1) interfaces[J]. *Diamond & Related Materials*, 2012, 23(23):10-17.
- [22] Wang X G, Smith J R. Copper/Diamond Adhesion and Hydrogen Termination[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(18):231-295.
- [23] Guo H, Qi Y, Li X. Adhesion at diamond/metal interfaces: A density functional theory study[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(3):033722-033722-8.

- [24] Qi Y, Hector L G, Jr. Adhesion and adhesive transfer at aluminum/diamond interfaces: A first-principles study[J]. *Phys.rev.b*, 2004, 69(23):1681-1685.
- [25] Pakes C I, Garrido J A, Kawarada H. Diamond surface conductivity: Properties, devices, and sensors[J]. *Mrs Bulletin*, 2014, 39(6):542-548.
- [26] Hrapovic S, Yali Liu A, Luong J H T. Reusable Platinum Nanoparticle Modified Boron Doped Diamond Microelectrodes for Oxidative Determination of Arsenite[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(2):500-7.
- [27] Weng J, Xue J, Wang J, et al. Gold-Cluster Sensors Formed Electrochemically at Boron-Doped-Diamond Electrodes: Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid and Thiols[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(4):639-647.
- [28] Zhao Jianwen. Preparation and application of functionalized diamond films [D]. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences*, 2008.
- [29] Wahyuni W T, Ivandini T A, Saepudin E, et al. Development of neuraminidase detection using gold nanoparticles boron-doped diamond electrodes[J]. *Analytical Biochemistry*, 2015, 497:68-75 .
- [30] Roy D, Barber Z H, Clyne T W. Ag nanoparticle induced surface enhanced Raman spectroscopy of chemical vapor deposition diamond thin films prepared by hot filament chemical vapor deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(9):6085-6088.
- [31] Simm A O, Banks C E, Wardjones S, et al. Boron-doped diamond microdisc arrays: electrochemical characterisation and their use as a substrate for the production of microelectrode arrays of diverse metals (Ag, Au, Cu) via electrodeposition.[J]. *Analyst*, 2005, 130(9):1303-1311.
- [32] Gao J S, Arunagiri T, Chen J J, et al. Preparation and Characterization of Metal Nanoparticles on a Diamond Surface[J]. *Cheminform*, 2001, 32(9):1681-1683.
- [33] Watanabe T, Ivandini T A, Makide Y, et al. Selective detection method derived from a controlled diffusion process at metal-modified diamond electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(22):7857-7860.
- [34] Ohnishi K, Einaga Y, Notsu H, et al. Electrochemical Glucose Detection Using Nickel-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(3):D1-D3.
- [35] Ivandini T A, Sato R, Makide Y, et al. Electroanalytical application of modified diamond electrodes[J]. *Diamond & Related Materials*, 2004, 13(11):2003-2008.