基体预处理对氧化铍基金刚石膜性能的影响

方 $梅^{1,2}$,余志明^{1,2},肖 $柱^{1,3}$,陈 爽^{1,2},陈永勤^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院 长沙 410083;2. 中南大学 教育部重点实验室 功能薄膜研究室 长沙 410083;
 3. 中南大学 教育部重点实验室 有色金属材料科学与工程实验室 长沙 410083)

摘 要:通过改变氧化铍基体的预处理方法 研究了热丝化学气相沉积系统中金刚石薄膜与氧化铍基体的 结合情况,及其对导热性能的影响.分别利用金相显微镜和扫描电镜观察薄膜的剥落程度和其表面形貌,利 用激光热物性测试仪测量基体和金刚石膜/氧化铍复合体的热扩散系数,并计算其热导率.实验结果表明:水 磨砂纸研磨和氢氟酸处理均能有效提高金刚石薄膜与基体的结合情况;氢氟酸处理时间 10 min 时可得到致 密连续、表面均匀的金刚石薄膜,此时复合体的热导率较原来的氧化铍基体可提高 31.4%. 关键词:热丝化学气相沉积;金刚石薄膜;基体预处理;氧化铍;热导率 中图分类号:TQ164 文献标识码:A 文章编号:1005-0299(2010)01-0019-04

Influences of substrate pre-treatments on diamond/beryllia composite

FANG Mei¹², YU Zhi-ming¹², XIAO Zhu¹³, CHEN Shuang¹², CHEN Yong-qin¹²

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

2. Key Laboratory for Nonferrous Materials Science and Engineering of Ministry of Education , Changsha 410083 , China;

3. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering , Ministry of Education , Changsha 410083 , China)

Abstract: Diamond thin films were deposited on beryllia substrates by hot-filament chemical vapor deposition to study the effect of substrate pre-treatment on the thermal properties. The surface details were investigated by metallographic microscope and scanning electronic microscope , while the thermal conductivity of BeO and diamond/BeO was detected by laser-diathermometer. The results show that both of the water-proof abrasive paper and HF pre-treating substrates can improve the continuity of diamond films. When the substrates are eroded by HF for 10 min , the compact and continuous diamond thin film with uniform surface can be obtained , and the thermal conductivity of the composite can be improved by 31.4% compared with original BeO.

Key words: hot-filament chemical vapor deposition; diamond films; substrate pre-treatment; BeO; thermal conductivity

随着超大规模集成电路容量和密度的迅速增 大,氧化铍陶瓷的热导率已不能满足超大规模集 成电路散热的需要,成为微电子产品正常工作和 进一步密集化的严重障碍^[1-4].金刚石是目前热 导率最高的材料^[5-6],国外已有关于金刚石在氧 化铍基体上生长可能性^[7]的报道,并在单晶氧化 铍上沉积了金刚石薄膜^[8].如果能够通过在多晶 氧化铍陶瓷上沉积一层金刚石薄膜,提高整体的 热导率,不仅为氧化铍工业开拓了新的发展空间,

收稿日期: 2008 - 06 - 29.

作者简介:方 梅(1984-),女 硕士生.

联系人: 余志明 ,E-mail:zhiming@ mail. csu. edu. cn.

也解决了电子器件迅猛发展最关键的散热问题, 具有十分重要的意义.

金刚石薄膜在多晶氧化铍陶瓷上生长,首先 要解决由于膨胀系数差异导致的薄膜剥落问题. 提高基体与薄膜间附着力常用的方法有^[9]:基体 表面清洁处理,提高基体温度,制造中间过渡层, 活化表面,热处理等.本文将采用机械研磨和酸处 理两种方法增强膜/基间的结合力,并在热丝化学 气相沉积^[10-11]系统中沉积金刚石薄膜.

1 实 验

本文采用 CSU550 - I 型超高真空磁控溅射

多功能涂层设备热丝化学气相沉积系统,选用 99%的氧化铍陶瓷为基体,尺寸为 Φ 10 mm × 3.5 mm ,表面镜面抛光 ,反应气体为99.99% 氢气 和99.999% 甲烷 ,流量均由质量流量控制仪监 控.反应过程中的气体压力由真空计表征. 沉积金 刚石的工艺参数为:CH₄ 浓度 2% ,反应气体总流 量 50 sccm(标准气体流量比, cm³/min),反应气 体压强 1.33 kPa ,沉积时间为 3 h. 采用机械研磨 和酸处理两种方法对基体进行预处理,研磨工艺 如表 1 所示:

表1 基体预处理的研磨工艺

研磨介质的材质	粒度(径)	研磨方式	时间/min
金相砂纸	600#	湿磨	10
金刚石粉	5 µm	湿磨	10
水磨砂纸	600#	湿磨	10

采用 HCl、HNO₃、王水、HF 等 4 种不同酸对 基体进行处理,处理时间均为 10 min,并研究了 HF 处理不同时间(1、5、10 min)对金刚石薄膜生 长及其性能的影响.

用金相显微镜和 Sirion200 场发射扫描电镜 观察样品表面金刚石薄膜的剥落情况和金刚石的 表面质量,分析机械研磨和酸处理对金刚石薄膜 在氧化铍基体上生长和剥落的影响.采用 JR - 2 激光热物性测试仪测量基体和金刚石薄膜/氧化 铍基体复合体(膜/基复合体)的热扩散系数.热 导率与热扩散系数的关系^[12]为

 $k = \alpha \bullet \rho \bullet C_V,$

式中:k 为热导率 α 为热扩散系数 ρ 为密度 C_v 为材料热容.

据此可根据热扩散系数计算其热导率,讨论 基体预处理方法对膜/基复合体热导率的影响.

2 实验结果与讨论

2.1 基体研磨对剥落情况的影响

图1是用不同材料研磨氧化铍基体后沉积得 到的金刚石薄膜的金相显微照片.镜面抛光的氧化 铍基体上 沉积的金刚石薄膜崩裂剥落(图1(a)); 用金相砂纸和用金刚石粉研磨的基体上 薄膜剥落 有所改善,但仍不能形成连续的金刚石薄膜,如 图1(b)和(c)所示.经水磨砂纸研磨的薄膜,表面 粗糙,但没有剥落迹象(图1(d)).

图 2 是经水磨砂纸研磨的基体上沉积的薄膜 的扫描电镜照片,可以看出,虽然薄膜表面粗糙, 但没有剥落现象,金刚石连续成膜.

研磨预处理是最常用的一种预处理方法. 经 研磨后的基体,表面有许多具有负曲率特征的位 置,使基体材料与反应气体有效作用面积增 大^[13-14],一方面沉积的金刚石薄膜与基体之间的 机械咬合作用增强,另一方面膜在冷却过程中热 应力的释放得到缓和,因此,膜与基体之间的结合 力增大.对基体表面预处理所用的研磨处理粒度 越大,则基体表面就越粗糙,存在着更多具有负 曲率特征的位置,这些位置将使得基体材料与反 应气源的有效作用面积增加,也使得表面的这些 缺陷与成形核之间具有较高的结合能,从而提高 结合力,因此,水磨砂纸研磨的基体上生长的金刚 石薄膜基本没有剥落现象.





图 2 水磨砂纸研磨的基体上金刚石薄膜的扫描电镜照片 2.2 不同酸处理及处理时间对薄膜连续性的影响

图 3 是基体用不同的酸处理 10 min 后,沉积 得到的金刚石薄膜的金相显微照片,可以看到,经 硝酸(HNO₃)、盐酸(HCl)、王水等处理的基体上 沉积的金刚石薄膜剥落严重,而氢氟酸(HF)处理 过的基体,金刚石连续成膜.

为了得到最佳的处理参数,基体用 HF 处理 不同时间,沉积得到的金刚石薄膜扫描电镜照片 如图4所示.处理时间为1 min,沉积3h 后基体 上仍未形成连续的金刚石薄膜,晶粒与晶粒间有 空隙,空隙约占表面面积的10%,如图4(a)所 示.随着处理时间的延长,薄膜的连续性增强:处 理5 min 沉积的金刚石已基本连续成膜,少数晶 粒与晶粒间尚空隙,空隙约占表面面积的2% (图4(b));处理10 min 沉积的金刚石已完全连 续成膜 晶粒与晶粒之间结合紧密(图4(c)).





HF 处理能有效改善金刚石薄膜与氧化铍基体的结合情况 形成致密连续的金刚石薄膜. 而硝酸、 王水或盐酸对改善金刚石膜/氧化铍结合性能作用 不大 这主要是由于 HNO₃、HCl、王水对 BeO 呈化 学惰性,不能改变基体表面的状况,而 HF 能与 BeO 发生反应,使基体表面发生结构变化. 同时,由 于基体表面缺陷增多,膜基界面接触面积增大,机 械啮合作用增强,膜与基体的结合力增强^[5].

图 5 是 HF 处理不同时间基体的扫描电镜照 片. 从图 5 可以看出,HF 处理使基体表面微结构 发生变化,呈现出微粒状,且随着处理时间的延 长,微粒的尺度减小,分布更加均匀.HF 处理时间 短(1 min)时,基体表面产生的微蚀坑尺度不能满 足缺陷成核尺度的要求,所以本身无法成为成核 中心 不能有效地促进金刚石的形核和后续的生 长 .故形成的金刚石薄膜不连续. 随着处理时间的 延长 .微蚀坑尺度增强 ,开始为金刚石形核提供有 效的非均匀形核位置 ,形核率提高 ,故形成的薄膜 连续性增强. 因此 ,为得到连续致密的金刚石薄 膜 ,HF 处理时间宜为 10 min.



图 5 HF 处理不同时间基体表面的扫描电镜照片

 2.3 预处理方法对膜/基复合体热导率的影响 金刚石具有高的热导率,在氧化铍上镀一层 金刚石薄膜使膜/基复合体的热导率较未镀前有 所提高,其提高的幅度受薄膜的连续性和金刚石 质量的影响^[16].表2是经不同预处理的基体上沉 积了金刚石薄膜,其复合体的热扩散系数和热导 率的值.不同预处理方法沉积得到的金刚石薄膜 可使膜/基复合体的热导率较原始氧化铍基体提 高10%~30%.

表 2 不同基体处理方式对金刚石膜/氧化铍基 复合材料热导率的影响

基体处理方式	热扩散系数 $(am^2 \cdot a^{-1})$	热导率	提高率
	/(cm ·s)	/(w ⁺ cm ⁻ K)	170
氧化铍基体(未镀膜)	0. 685	2.050	-
水磨砂纸研磨	0.755	2.259	10.2
HF 处理 5 min	0. 835	2. 499	21.9
HF 处理 10 min	0.900	2.693	31.4

注:由于 BeO 的尺寸为 Φ 10 mm ×3.5 mm ,而金刚石膜厚仅约 5 μ m , 远小于样品厚度 故采用 BeO 的密度和比热近似为复合体的值.

图 6 为不同热导率的膜/基复合体表面金刚 石薄膜的扫描电镜照片.由图 6 可知,复合体的热 导率与金刚石质量和薄膜致密性相关:经水磨砂 纸研磨的基体上沉积的金刚石不仅表面粗糙,且 晶粒细小,晶界上有许多非金刚石相,金刚石质量 差,故其复合体的热导率不高;经 HF 处理的基体 上沉积的金刚石薄膜晶形完整,刻面清晰,且预处



理 10 min 比预处理 5 min 的复合体致密 因此 其

(a)水磨砂纸研磨

(b) HF 5 min



(c) HF 10 min
 图 6 不同热导率复合体表面的扫描电镜照片

3 结 论

1) 经水磨砂纸研磨氧化铍基体,金刚石薄膜 与氧化铍基体的结合良好,但表面粗糙,金刚石的 形核均匀性不好.而用 HF 处理氧化铍基体能够 有效防止金刚石薄膜的剥落,得到的金刚石薄膜 均匀连续.

2)金刚石薄膜的连续性受 HF 处理时间影响:处理时间太短,不能显著提高金刚石的形核率,沉积的金刚石薄膜不连续;随着处理时间的延长,金刚石薄膜的连续性增强.

3) 金刚石膜/氧化铍基体复合体的热导率比 原始氧化铍基体拥有高的热导率.基体用 HF 预 处理 10 min 得到的膜/基复合体,热导率高达 2.693 W/(cm•K) 较原始氧化铍基体提高了 31.4%.

参考文献:

- [1] SARMA K H, FOURCADE J, LEE S-G, et al. New processing methods to produce silicon carbide and beryllium oxide inert matrix and enhanced thermal conductivity oxide fuels [J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 352: 324 – 333.
- [2] GORBUNOVA M A, SHEIN I R, MAKURIN Yu N, et al. Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations [J]. Physica B, 2007, 400: 47 - 52.

- [3] 高陇桥.氧化铍陶瓷[M].北京:冶金工业出版社, 2006.
- [4] FELTEN E J. Sintering behavior of beryllium oxide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1961, 44 (6):251-255.
- [5] DAVIS R F. Diamond films and coatings [M]. New Jersey: Noyes Publications, 1992.
- [6] YOUNG Tai-fa. Fabrication and thermal analysis of a copper/diamond/copper thermal spreading device [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202: 1208 – 1213.
- [7] LAMBERCHT Wrl, SEGALL B. Electronic-structure and total energy of diamond BeO interfaces [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(3): 696 – 705.
- [8] ALBERTO Argoitia, JOHN C Angus. Diamond grown on single-crystal beryllium oxide [J]. J Appl Phys, 1993, 73 (9): 4305-4312.
- [9] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料 [M]. 北京:清华大学 出版社, 2006.
- [10]BEETZ C P, COOPER C V, PERRY T A. Ultralowload indentation hardness and modulus of diamond films deposited by hot-filament-assisted CVD [J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(11): 2555 – 2561.
- [11] LIU Wei, GU Chang-zhi. The preparation and properties of nano-structured diamond films deposited by a hotfilament chemical vapor deposition method via continuous ion bombardment [J]. Thin Solid Film, 2004, 461 (1-2): 4-9.
- [12] 社洛金 Y S. 固体热物理性质导论 理论和测量
 [M]. 奚同庚,王梅华译.北京:中国计量出版社, 1987.
- [13] 王天旭,蒙继龙,文命清.化学气相沉积金刚石薄膜 衬底的研究进展[J].金属热处理,2002,27(9):16 -18.
- [14]王丽军,王小平,李广庭.金刚石薄膜衬底表面不同 预处理对薄膜表面形貌的影响[J].微细加工技术, 1998,(2):18-22.
- [15] ZHOU Ling-ping, SUN Xin-yuan, Li De-Yi, et al. Mechanism and prediction of failure of diamond films deposited on various substrates by HFCVD [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2004, 14(2): 229-233.
- [16] EKIMOV E A, SUETIN N V, POPOVICH A F, et al. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17: 838 – 843.

