

氧化铍金刚石膜及其导热性能

方梅, 余志明, 肖柱, 陈爽, 陈永勤

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 教育部重点实验室功能薄膜材料研究室, 长沙 410083)

摘 要: 提高氧化铍的热导率, 既能助其开拓新的发展空间, 又能满足电子器件的散热需求, 因而利用热丝化学气相沉积法在氧化铍上沉积得到与基体串、并联方式不同的、利于提高导热率的各种金刚石薄膜。通过扫描电镜和原子力显微镜观察薄膜表面的晶体形貌; 采用 X 射线衍射仪分析薄膜成分; 借助热物性激光测试仪测量金刚石膜/氧化铍复合体的热扩散系数, 并计算其热导率。结果表明: 镀膜后可使氧化铍的热导率提高 12.1%~34.4%; 基体预处理方法、金刚石膜和氧化铍基体的串、并联方式对复合体的热导率均有较大影响。

关键词: 热丝化学气相沉积; 金刚石薄膜; 氧化铍; 热导率

中图分类号: TQ304; TQ164

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2009)1-32-04

Diamond thin film/berillia and its thermal conductivity

FANG Mei, YU Zhi-ming, XIAO Zhu, CHEN Shuang, CHEN Yong-qin

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

2. Key Laboratory of Ministry of education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to improve the thermal conductivity of berillia substrates, diamond films were deposited on its surface by means of hot-filament chemical vapor deposition(HFCVD). The surface structures and morphologies were investigated by scanning electron microscopy(SEM) and atomic force microscopy(AFM), while the components and the thermal conductivities were detected by X-ray diffraction(XRD) and laser-diathermometer respectively. The results show that diamond films have improved the conductivities of berillia by 12.1%~34.4% resulting from different BeO pre-treatments and the combination modes of diamond /BeO.

Key words: HFCVD; diamond thin film; 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, 成为影响微电子产品正常工作和进一步密集化的重大障碍^[1~4]。金刚石是目前热导率最高的材料^[5~7], 国外已有人研究了金刚石在氧化铍基体上生长的可能性^[8], 并在单晶氧化铍上沉积了金刚石薄膜^[9]。如果能够通过多晶氧化铍陶瓷上沉积一层金刚石薄膜, 提高氧化铍的热导率, 不仅能为氧化铍工业开拓新的发展空间, 也可解决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。本文作者采用热丝化学气相沉积法(HFCVD), 在氧化铍基体上沉积得到

金刚石薄膜, 研究基体预处理方法、金刚石膜的组织结构、以及金刚石膜与基体的串、并联方式对金刚石膜/氧化铍复合体热导率的影响。

1 实验

采用热压成形法制备直径为 10 mm、厚 3.5 mm 的圆柱形氧化铍陶瓷样品, 陶瓷的纯度(质量分数)为 99%, 密度 2.85 g/cm³。沉积前采用不同方法对氧化铍基体表面进行预处理: 1)用水磨砂纸研磨; 2)用氢氟

基金项目: 粉末冶金国家重点实验室开放基金

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-10-10

通讯作者: 余志明, 电话: 0731-8830335; E-mail: zhiming@mail.csu.edu.cn

酸(HF)腐蚀 5 min; 3)用 HF 腐蚀 10 min。采用热丝化学气相沉积法在氧化铍陶瓷上沉积得到金刚石薄膜。沉积过程在 CSU550-I 型超高真空气相沉积系统中进行,碳源为甲烷(纯度 99.999%),稀释剂为氢气(99.99%), CH_4 与 H_2 体积流量比为 1:49。反应过程中气体压强为 1 333 Pa,沉积温度分别控制在 2 000~2 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 750~850 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,沉积时间为 5 h。对基体不同表面进行镀膜,可得到 3 种不同的膜与基体的串、并联方式,如图 1 所示:(a)为侧面镀金刚石薄膜,膜与基体并联;(b)为样品正面和侧面镀金刚石薄膜,膜与基体先串联后并联;(c)为氧化铍基体所有表面都镀有金刚石薄膜,膜与基体先串联后并联,再串联。

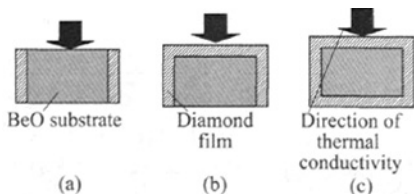


图 1 氧化铍/金刚石膜串并联方式示意图

Fig.1 Different patterns for diamond deposited on BeO

(a)—Diamond on side; (b)—Diamond on front and side;
(c)—Diamond on all surfaces

采用 Sirion200 型场发射扫描电镜和 Solver P47 型原子力显微镜观察金刚石薄膜的表面形貌;用型号为 DMAX-2250 的 X 射线衍射仪分析薄膜的成分与结构;用 JR-2 型热物性测试仪测量样品的热扩散系数,并计算其热导率。

2 结果与分析

2.1 金刚石薄膜在氧化铍基体上的沉积

图 2 所示是金刚石膜/氧化铍的 XRD 谱。由图可见在 2θ 角分别为 43.9° 、 75.3° 、 91.5° 和 119.5° 时,有金刚石(111)、(220)、(311)和(400)面的衍射峰。尽管金刚石(111)面在 2θ 角为 43.938° 处的衍射峰与氧化铍(101)面在 2θ 角为 43.882° 的衍射峰几乎重合,但还是可以从窄角度衍射图上清楚地分辨出金刚石的衍射峰(见图 2 中的嵌入图)。图 3 所示为氧化铍基金刚石膜样品的截面扫描电镜照片。金刚石薄膜的厚度约为 3 μm ,且金刚石呈柱状晶生长,与氧化铍基体结合良好。

图 4 所示是采用不同方法进行预处理的基体上沉积的金刚石薄膜的 SEM 形貌。从图中可以看出,水

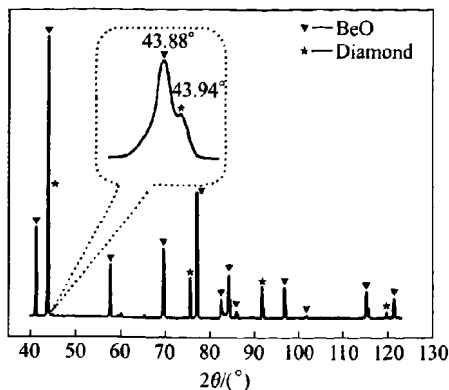


图 2 氧化铍基金刚石膜样品 XRD 谱

(嵌入图是 43.6° ~ 44.1° 区间的衍射峰)

Fig.2 XRD of diamond film grown on BeO
(Diffractions in 43.6° ~ 44.1°)

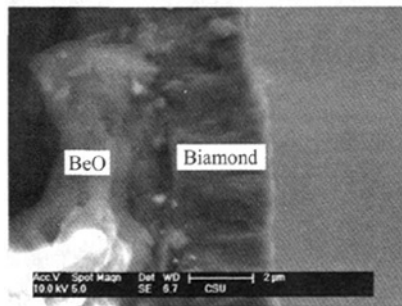


图 3 氧化铍基金刚石膜的截面扫描电镜照片

Fig.3 SEM images for diamond film grown on BeO

磨砂纸研磨过的基体上沉积的薄膜致密连续,但金刚石晶粒细小,且表面不平整;用 HF 酸腐蚀 5 min 的基体上沉积的薄膜表面平整,金刚石晶粒尺寸较大,晶体刻面清晰,但薄膜不够致密,有些地方金刚石晶粒之间有缝隙;而 HF 酸腐蚀 10 min 的基体上沉积的薄膜,不仅晶粒尺寸更大、晶形完整,且薄膜表面致密连续,晶粒之间没有缝隙。表 1 是根据原子力显微镜配套软件的统计而获得的金刚石的粒度分布情况。水磨砂纸研磨的基体上沉积的金刚石平均颗粒尺寸较小,为 272.7 nm,而用 HF 处理的基体上生长的金刚石具有较大的晶粒尺寸;用 HF 处理 10 min 与处理 5 min 相比,前者的金刚石薄膜具有更大的晶粒尺寸,二者平均颗粒尺寸分别为 462.4 nm 和 394.0 nm。

用水磨砂纸研磨陶瓷基体,会通过增加基体表面的各种缺陷来促进金刚石大量形核,并抑制其长大的过程,所以得到的金刚石晶粒细小;而用氢氟酸处理

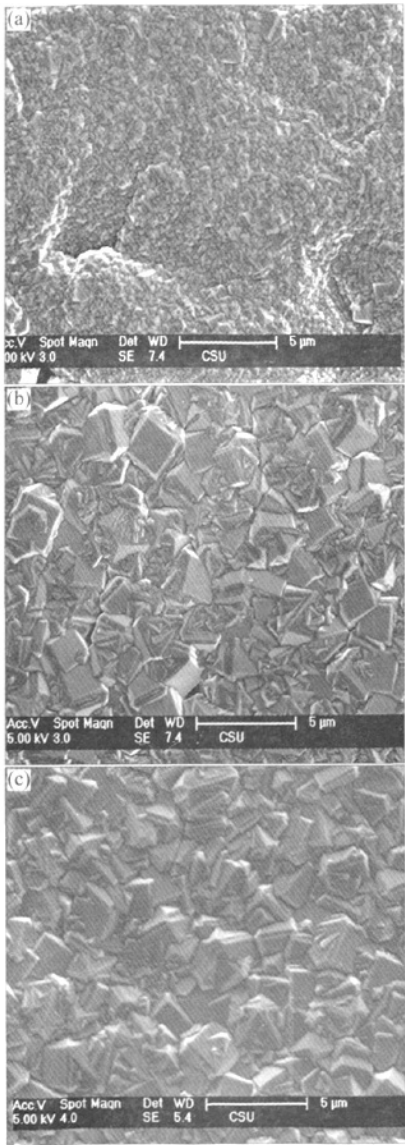


图4 BeO 表面处理方法对金刚石薄膜 SEM 形貌的影响

Fig.4 SEM morphology images of samples with different substrate pre-treatments

(a)—Scratched by waterproof abrasive paper;
(b)—HF treated for 5 min; (c)—HF treated for 10 min

虽然能通过改变基体表面的微结构,形成一些点缺陷,促进金刚石的非均匀形核,但由于其缺陷数目相对较少,基体表面自由能较小,因而形核率不及水磨砂纸研磨的基体,所以获得的金刚石晶粒尺寸大,长大过程进行充分,得到的晶粒晶形完整。同时由于腐蚀是均匀进行的,金刚石在氧化铍基体上的形核也很均匀,

表1 BeO 表面处理方法对金刚石晶粒尺寸的影响

Table 1 Grain sizes of samples with different substrate pre-treatments		
Substrate pre-treatments	Grain size/nm	Average grain size/nm
Scratched by waterproof abrasive paper	250~350	272.734
Pre-treated with HF for 5 min	250~650	394.041
Pre-treated with HF for 10 min	250~700	462.362

得到的薄膜均一性较好。

2.2 氧化铍/金刚石复合体的热导率

2.2.1 氧化铍基体处理方式对导热性能的影响

表2所示是在图1(b)模式下基体预处理方法对金刚石薄膜/氧化铍基复合体的热扩散系数和热导率的影响。用水磨砂纸处理比用HF处理得到的膜/基复合体热导率低;而用HF处理10 min的基体镀膜后的热导率比HF处理5 min的基体镀膜后的热导率高。

表2 基体处理方式对金刚石膜/氧化铍基复合体热导率的影响

Table 2 Thermal diffusion coefficients and conductivities of samples with different substrate pre-treatments		
Substrate pre-treatments method	Coefficient of thermal diffusion/(cm ² ·s ⁻¹)	Thermal conductivity/(W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)
Scratched by waterproof abrasive paper	0.75	2.26
HF treatment for 5 min	0.85	2.54
HF treatment for 10 min	0.92	2.75

基体预处理方式影响复合体的热导率,首先是通过改变金刚石在氧化铍基体上的形核率,影响金刚石的晶粒尺寸,从而影响膜/基复合体的热导率。而晶粒尺寸对热导率的影响,主要是通过晶界的作用实现:一方面晶界对声子有散射作用,另一方面晶界本身的导热系数与晶粒内部的导热系数有差别^[10]。金刚石膜内晶界密度越低,声子受到晶界散射的几率越小,复合体的热导率更高。氢氟酸处理有利于获得晶粒尺寸大的金刚石,薄膜所含的晶界密度小,晶界间的杂质含量也相对较少,所以膜/基复合体的热导率高。

其次,基体处理方法不同,沉积的金刚石薄膜的晶体形貌也不同:水磨砂纸研磨处理过的基体上生长的金刚石晶形不完整,对传导的声子漫散射作用强,热阻大,因此热导率不高;而用氢氟酸处理的基体上

生长的金刚石晶形完整, 薄膜表面平整, 对声子的散射作用小, 因而膜/基复合体具有较高热导率。

另外, 不同的基体处理方式会影响金刚石晶粒的致密度。金刚石薄膜的致密度较低时, 由于空气的导热性能差, 同时对声子的散射几率大, 导致薄膜热导率较小。用氢氟酸处理 10 min 的氧化铍基体上生长的金刚石晶粒致密连续, 所以膜/基复合体的热导率高。

2.2.2 金刚石膜与基体串/并联方式对导热性能的影响

复合体的热扩散系数和热导率如表 3 所示。研究表明, 在图 1 所示几种串、并联方式下复合体的热导率较 BeO 基体提高 12.1%~34.4%, 氧化铍侧面和正表面的金刚石薄膜对复合体的导热性能影响较显著, 而底面的金刚石薄膜对复合体的热导率影响较小。

表 3 各种模式下复合材料的热扩散系数和热导率

Table 3 Thermal diffusion coefficients and conductivities of different combination patterns demonstrated by Fig.1

Pattern for diamond on BeO	Coefficient of thermal diffusion/($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Ratio of enhancements compared with BeO/%
BeO	0.685	2.050	—
Parallel connection	0.768	2.298	12.1
Series-parallel	0.920	2.753	34.3
Parallel-series	0.780	2.334	13.8
Series-parallel-series	0.922	2.755	34.4

金刚石的原子序数小^[11], 所以其热阻很小, 热导率很高。根据最小阻力法则, 热量在物体内定向传递将选择阻力最小的通道, 表现为具有高热材料的热导率。金刚石与氧化铍并联时, 热流会选择在热阻较小的金刚石薄膜内传递, 所以其复合体的热导率比原始氧化铍基体的热导率高。实验结果表明, 氧化铍基体侧面和正表面的金刚石薄膜对热传导性能影响显著, 分别可以将热导率提高约 12%和 22%, 底面金刚石薄膜的影响相对较小。正面的金刚石导热效果最好, 这主要是由于热流方向与柱状晶金刚石的生长方向一致, 热流在传导过程中遇到的晶界少, 对声子振动的传播产生的阻力小, 所以热导率高。

3 结论

1) 用热丝化学气相沉积法(HFCVD), 在 CH_4 与 H_2 的体积流量比为 1:49、气体压强为 1 333 Pa、沉积时间 5 h 的条件下, 在氧化铍基体上得到柱状生长的

厚度约为 3 μm 的金刚石薄膜。

2) 氧化铍的表面预处理, 可明显改善金刚石膜的形核密度、表面形貌以及复合体的热导率。沉积前对基体进行研磨和用 HF 处理都能有效提高金刚石薄膜/氧化铍复合体的热导率, 用 HF 对基体腐蚀 10 min 后所得膜/基复合体热导率高达 2.75 $\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$, 为电子器件高密度、高集成提供了新的途径。

3) 膜与基体的串、并联方式对膜/基复合体的热导率影响很大: 正面和侧面镀金刚石薄膜使复合材料的热导率明显提高, 分别可提高 22%和 12%, 底面的金刚石薄膜对复合材料热导率的影响较小。

REFERENCES

- [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(1/3): 324–333.
- [2] GORBUNOVA M A, SHEIN I R, MAKURIN Y N, et al. Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations [J]. Physica B, 2007, 400(1/2): 47–52.
- [3] 高晓桥. 氧化铍陶瓷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 9–19. GAO Long-qiao. BeO Ceramic [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 9–19.
- [4] FELTEN E J. Sintering behavior of beryllium oxide [J]. Journal of American Ceramic Society, 1961, 44(6): 251–255.
- [5] SHIKATA S, YAMADA T. Simulation of mechanical properties of diamond membrane for application to electron beam extraction window [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(4/5): 794–798.
- [6] WHITE C, ZHAO S, GAN K K, et al. Correlations between electrical and material properties of CVD diamond [C]. Materials Research Society Symposium-Proceedings, 1994, 339(4/8): 589–594.
- [7] YOSHIDA K, MORIGAMI H. Thermal properties of diamond/copper composite material [J]. Microelectronics Reliability, 2004, 44(2): 303–308.
- [8] WALTER L, SEGALL R L, BENJAMIN. Electronic structure and total energy of diamond/BeO interfaces [J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(3): 696–705.
- [9] ARGOITIA A, ANGUS J C. Diamond grown on single-crystal beryllium oxide [J]. J Appl Phys, 1993, 73(9): 4305–4312.
- [10] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1981: 115–132. XI Tong-gen. Physics Properties of Inorganic Materials [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technological Education Press, 1981: 115–132.
- [11] 黄 昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 78–521. HUANG Kun. Solid Physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 78–521.

(编辑 汤金芝)

作者: [方梅](#), [余志明](#), [肖柱](#), [陈爽](#), [陈永勤](#), [FANG Mei](#), [YU Zhi-ming](#), [XIAO Zhu](#), [CHEN Shuang](#), [CHEN Yong-qin](#)

作者单位: [中南大学, 材料科学与工程学院, 长沙, 410083; 教育部重点实验室功能薄膜材料研究室, 长沙, 410083](#)

刊名: [粉末冶金材料科学与工程](#) 

英文刊名: [MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING OF POWDER METALLURGY](#)

年, 卷(期): 2009, 14(1)

参考文献(11条)

1. SARMA K H, FOURCADE J, LEE S G [New processing methods to produce silicon carbide and beryllium oxide inert matrix and enhanced thermal conductivity oxide fuels](#)[外文期刊] 2006(1/3)
2. GORBUNOVA M A, SHEIN I R, MAKURIN Y N [Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations](#) 2007(1/2)
3. 高陇桥 [氧化铍陶瓷](#) 2006
4. FELTEN E J [Sintering behavior of beryllium oxide](#) 1961(06)
5. SHIKATA S, YAMADA T [Simulation of mechanical properties of diamond membrane for application to electron beam extraction window](#)[外文期刊] 2008(4/5)
6. WHITE C, ZHAO S, GAN K K [Correlations between electrical and material properties of CVD diamond](#) 1994
7. YOSHIDA K, MORIGAMI H [Thermal properties of diamond/copper composite material](#)[外文期刊] 2004(02)
8. WALTER L, SEGALL R L, BENJAMIN [Electronic structure and total energy of diamond/BeO interfaces](#)[外文期刊] 1992(03)
9. ARGOITIA A, ANGUS J C [Diamond grown on single-crystal beryllium oxide](#)[外文期刊] 1993(09)
10. 奚同庚 [无机材料热物性学](#) 1981
11. 黄昆 [固体物理学](#) 1988

本文读者也读过(10条)

1. 陈永勤, 余志明, 方梅, 魏秋平, 陈爽, CHEN Yong-qin, YU Zhi-ming, FANG Mei, WEI Qiu-ping, CHEN Shuang [多晶氧化铍陶瓷上金刚石薄膜的生长](#)[期刊论文]-中国有色金属学报2009, 19(4)
2. 陈波, CHEN Bo [毫米波行波管金刚石夹持高频结构的设计和优化](#)[期刊论文]-真空电子技术2007(3)
3. 罗爱华, 赵超先, 张淑仪, 张仲宇, 水修基 [利用瞬态热栅法测定固体材料的热扩散率](#)[期刊论文]-中国激光2004, 31(12)
4. 杜英华, 胡银富, 郭显平, 蔡军, 唐烨, 冯进军, DU Ying-hua, HU Yin-fu, WU Xian-ping, CAI Jun, TANG Ye, FENG Jin-jun [W波段行波管金刚石窗的模拟优化与性能测试](#)[期刊论文]-真空电子技术2010(4)
5. 王丽军, 王小平, 张雷, 王隆洋, WANG Li-jun, WANG Xiao-ping, ZHANG Lei, WANG Long-yang [衬底位置对大面积CVD金刚石薄膜质量的影响](#)[期刊论文]-微细加工技术2008(4)
6. 黄明光 [人造金刚石在毫米行波管中应用分析](#)[会议论文]-2005
7. 杨兵初, 马学龙, 张丽, 颜建堂, YANG Bing-chu, MA Xue-long, ZHANG Li, YAN Jian-tang [P型透明导电Cu-Al-O薄膜的直流共溅射法制备](#)[期刊论文]-半导体光电2008, 29(5)
8. 杨兵初, 高飞, 刘晓艳, 张丽, YANG Bing-chu, GAO Fei, LIU Xiao-yan, ZHANG Li [氧分压对TiO2薄膜微观结构与光吸收性能的影响](#)[期刊论文]-中南大学学报(自然科学版) 2008, 39(1)
9. 杨兵初, 刘晓艳, 高飞, YANG Bing-chu, LIU Xiao-yan, GAO Fei [氧分压对ZnO薄膜结构与光学性能的影响](#)[期刊论文]-半导体技术2007, 32(6)

10. [李新华](#), [郭光华](#), [秦刚](#), [LI Xinhua](#), [GUO Guanghua](#), [QIN Gang](#) [Sm-Co薄膜的制备及微结构研究](#)[期刊论文]-[材料导报](#)2009, 23 (20)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_fmjclxygc200901007.aspx