

文章编号:1003-7837(2002)01-0017-04

甲烷浓度对金刚石膜表面形貌 及其热导率的影响*

代明江¹, 宋进兵¹, 周克崧¹, 戴达煌¹, 刘正义², 瞿全炎²

(1. 广州有色金属研究院材料表面工程技术研究开发中心, 广东 广州 510651;

2. 华南理工大学, 广东 广州 510650)

摘要:以甲烷为碳源气体,用直流等离子射流法制备了金刚石膜.研究了不同甲烷浓度对金刚石膜的表面形貌和热导率的影响.结果表明,在甲烷浓度($\phi(\text{CH}_4)$)为 1.5%时,可以获得较高热导率的金刚石膜.

关键词:甲烷;金刚石膜;表面形貌;热导率

中图分类号:O484.1 文献标识码:A

II a 级天然金刚石在导热材料中热导率最高(约 $22 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$),是常用高热导材料 AlN 和 BeO 的 10 倍多,铜的 5 倍多.金刚石还具有极好的绝缘性、热稳定性和化学稳定性等优点,是最理想的热沉材料^[1].人工合成的优质金刚石膜具有与 II a 级天然金刚石相同的热导率.随着高科技的发展和技术的进步,对微电子、光电子器件功率要求越来越高,需要有更高热导率的基片.国际上已有批量的金刚石膜热沉片上市,但市场上的金刚石膜热沉片总的来说热导率还不高,一般在 $8\sim 10 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 之间,远远没有达到天然金刚石的热导率.目前在金刚石膜高导热性能的研究和开发中还存在着许多难题,需要各国的科技人员进行进一步的深入研究^[2,3].沉积金刚石膜的方法有微波法、热丝法和直流等离子射流法等,其中直流等离子射流法以其具有高沉积速率、沉积膜质量高等特点,被认为是具有工业化前景的工艺方法.本文研究了甲烷浓度对直流等离子射流法制备金刚石膜的表面形貌和热导率的影响.

1 试验方法

金刚石膜采用直流等离子射流(CVD)法制备.基体材料试样为直径 60 mm、厚度大于 10 mm 的烧结钼块(其颗粒平均粒径约为 $25 \mu\text{m}$).试样表面先经不同号数的水磨砂纸和金刚石微粉研磨,再用丙酮清洗,然后放入沉积室进行金刚石膜沉积.主要沉积工艺参数见表 1.

采用 CH_4 、 H_2 和 Ar 混合气源进行试验.钼基体放在水冷样品台上,基体温度用红外测温仪来测量.金刚石膜的表面形貌用 XL30FEG 扫描电子显微镜观察.金刚石膜热导率用 PTDS-2 型热导测试仪测试.

* 基金项目:广州市基础性研究项目(98-J-014-01)

收稿日期:2002-01-16

作者简介:代明江(1964-),男,重庆市人,教授级高级工程师,硕士.

表 1 金刚石膜沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters for the diamond film

$\varphi(\text{CH}_4)^1)$ /%	H_2 流量 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Ar 流量 ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	沉积温度 $t/^\circ\text{C}$	炬功率 P/kW	沉积室气压 p_r/kPa	压差 ²⁾ p_d/kPa	沉积时间 t/h
0.6~3	6.5	6	900	15.5	3	9	10

注:1)甲烷浓度 $\varphi(\text{CH}_4)=V(\text{CH}_4)/(V(\text{CH}_4)+V(\text{H}_2))$.

2)压差指罗茨泵口与沉积室之间压力差.

2 结果与讨论

2.1 甲烷浓度对金刚石膜表面形貌的影响

在沉积温度 900°C 下,不同甲烷浓度沉积所得的金刚石膜生长面的 SEM 照片见图 1.从图 1(a)中可以看出,当甲烷浓度较低时($\varphi(\text{CH}_4)=0.6\%$),晶粒刻面十分完整、鲜明,没有二次形核;当甲烷浓度 $\varphi(\text{CH}_4)$ 升高到 1% 和 1.5% 时,晶粒刻面仍然清晰,棱角比较分明,但大晶粒上

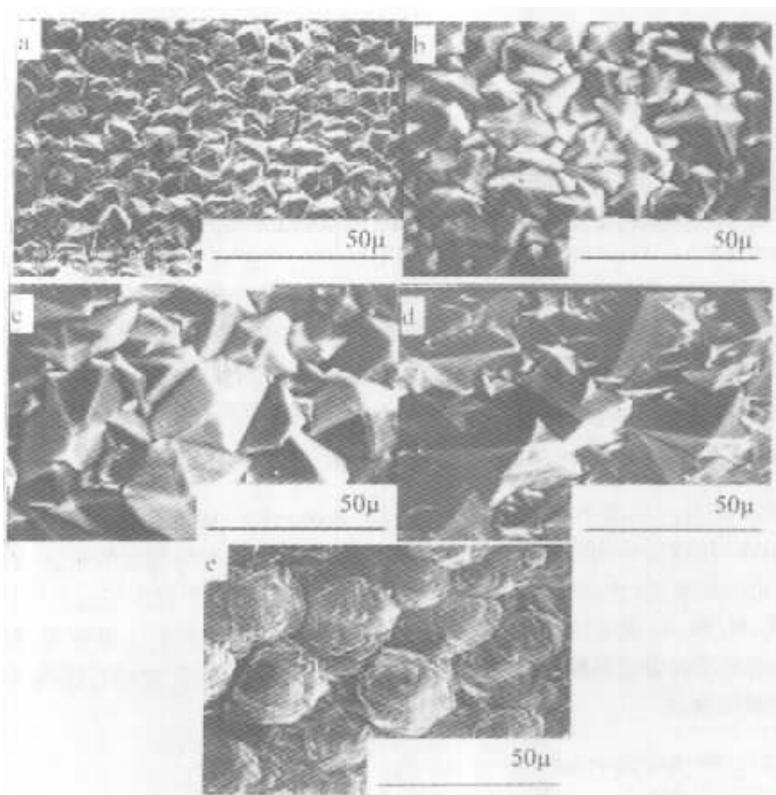


图 1 不同甲烷浓度沉积的金刚石膜

Fig. 1 Diamond film deposited in different concentrations of methane

a— $\varphi(\text{CH}_4)=0.6\%$; b— $\varphi(\text{CH}_4)=1\%$; c— $\varphi(\text{CH}_4)=1.5\%$; d— $\varphi(\text{CH}_4)=2\%$; e— $\varphi(\text{CH}_4)=3\%$

万方数据

偶尔有二次形核生长而成的小晶粒,见图 1(b,c);甲烷浓度 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 2% 时,大晶粒的刻面上,基本上都有二次晶核长成的小晶粒,见图 1(d);当甲烷浓度 $\varphi(\text{CH}_4)$ 升到 3% 时,“晶粒”呈球形、无大晶面,见图 1(e),这时的“晶粒”实质上是由许多微晶组成的,每个微晶都是有刻面的。可见,随着甲烷体积分数的升高,膜的二次形核增多,晶形变差。

2.2 金刚石膜热导率与甲烷浓度的关系

在沉积温度 900°C 时,金刚石膜热导率与甲烷浓度的关系见图 2。从图 2 可看出,随着甲烷浓度 $\varphi(\text{CH}_4)$ 从 0.6% 增大到 1.5%,热导率逐渐增大并达到最大值;甲烷浓度继续增大,金刚石膜的热导率反而减小。试验结果表明,在本研究的沉积工艺条件下, $\varphi(\text{CH}_4)$ 为 1.5% 左右时沉积得到的金刚石膜的热导率最高。

2.3 讨论

根据固体物理理论,金刚石膜的导热主要依靠晶格导热,其热导率 κ 可表示为^[1]:

$$\kappa = \rho C_p v^2 \tau / 3$$

式中, ρ 是金刚石膜的密度, C_p 是金刚石膜的比热, v 是声子的平均速度, τ 是声子的平均自由程。

研究表明^[1,2],对于 CVD 金刚石膜这种良好的绝缘体, ρ , C_p 和 v 随金刚石膜结构的差异变化不大,可以近似认为是常数。因此,从热导率公式可看出,这时金刚石膜热导率大小主要由声子的平均自由程 τ 来决定。而影响声子平均自由程 τ 的主要影响因素有金刚石膜中杂质对声子的散射、晶界对声子的散射、缺陷对声子的散射和声子与声子之间的散射等几大因素。在较低温度下,由于声子运动反向过程减少,使声子与声子之间的散射作用减少,此时金刚石膜中的杂质、晶界、缺陷等对声子的散射起主要作用。甲烷浓度的变化影响着金刚石膜的晶粒尺寸、晶形、晶粒取向、纯度、致密度和缺陷密度等,造成对声子的散射,影响声子的平均自由程 τ ,从而对金刚石膜的热导率产生影响。因此甲烷浓度的变化将最终影响金刚石膜的热导率。在甲烷浓度低时($\varphi(\text{CH}_4) = 0.6\%$),虽然所制备的金刚石膜纯度较高,非金刚石相杂质如石墨等对声子的散射较小,但从图 1a 可见,金刚石晶粒尺寸小、晶界面积大、空隙多,这些造成对声子的散射严重,导致金刚石膜的热导率不高。当甲烷浓度高时(图 1e),金刚石膜纯度变差,杂质含量增高,同时金刚石膜二次形核增多,从表面上看,虽然金刚石颗粒不小,但其大颗粒中包含了许多金刚石微晶,晶界面积大,因此杂质、晶界、空隙对声子的散射严重,也导致金刚石膜热导率不高。而当甲烷浓度适中时(图 1c),金刚石膜纯度高、颗粒大、二次形核不多、密度也较大,此时杂质、晶界、空隙对声子的散射较少,从而使声子的平均自由程较大,金刚石膜热导率高,从图 2 可以见到这种趋势。金刚石膜热导率是随着甲烷浓度的增加而增大,甲烷浓度 $\varphi(\text{CH}_4)$ 达到 1.5% 时,其热导率达到最大值。随后,热导率随着甲烷浓度的增加而减小。

3 结论

(1) 在沉积温度 900°C 时,甲烷浓度对金刚石膜的晶形、晶粒尺寸、晶粒取向和纯度均有影响。随着甲烷浓度的升高,晶粒尺寸逐渐增大,但甲烷浓度 $\varphi(\text{CH}_4)$ 超过 1.5% 时,晶形变差,逐

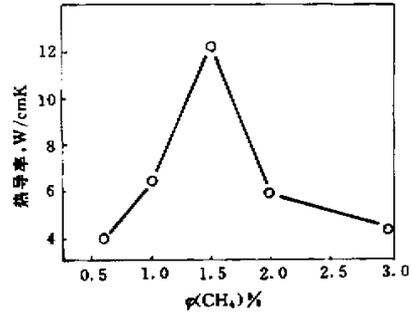


图 2 金刚石膜热导率与甲烷浓度的关系

Fig. 2 Relation between the thermal conductivity of diamond films and the concentration of methane

渐趋向于球形。

(2)在沉积温度 900℃ 时,随甲烷浓度增大,沉积金刚石膜的热导率先逐渐增大,到某个最大值后,再逐渐变小。 $\phi(\text{CH}_4)$ 为 1.5% 时,沉积的金刚石膜具有最高热导率。

参考文献:

- [1] Twitchen D J, Pickles C S J, Coe S E, *et al.* Thermal Conductivity Measurements on CVD Diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3-7):731-735.
- [2] Gu Chang-zhi, Jin Zeng-sun, Lu Xian-yi, *et al.* The deposition of diamond film with high thermal conductivity[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 311(1-2):124-127.
- [3] Grant Lu, Kevin J Gray, E Frederick Borchelt, *et al.* Free-standing white diamond for thermal and optical application[J]. *Diamond and Related Materials*, 1993, 2(10):1064-1068.

Effect of methane concentration on morphologies and thermal conductivity of diamond films

DAI Ming-jiang¹, SONG Jin-bing¹, ZHOU Ke-song¹, DAI Da-huang¹, LIU Zheng-yi², QU Quan-yan²
(1. *Research & Development Center for Material & Surface Engineering Technique under
Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China;*
2. *South China University of Technology, Guangzhou 510650, China*)

Abstract: Thick diamond films were deposited by DC plasma jet using methane as carbon source. Effect of methane concentration on morphologies and thermal conductivity of the deposited thick diamond films were studied. The results shows that thick diamond films deposited with 1.5% (volume fraction in hydrogen) methane have higher thermal conductivity.

Key words: methane; diamond films; morphology; thermal conductivity