

微波 CVD 金刚石热沉片的制备研究

熊礼威^{1,2} 汪建华^{1,2} 满卫东² 谢 鹏² 孙 蕾² 吴 斌² 刘长林²

(1.中国科学院 等离子体物理研究所,安徽 合肥 230031;

2. 武汉工程大学 等离子体化学与新材料重点实验室 湖北 武汉 430074)

摘 要 采用化学气相沉积法(CVD)制备的金刚石薄膜具有接近于天然金刚石的导热性能,是目前最为理想的热沉材料。利用微波等离子体化学气相沉积法(MPCVD)制备了金刚石热沉片,并在此基础上研究了不同沉积工艺对金刚石热沉片散热性能的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)和激光拉曼光谱(Raman)检测了薄膜的表面形貌及纯度,金刚石热沉片的导热性能则通过测量封装LED后薄膜的散热效果来进行表征。结果表明,在其他条件不变的情况下,提高生长过程中的微波输出功率、降低反应气压以及增加基片温度有利于制备出散热性能更佳的金剛石热沉片。

关键词:微波等离子体;化学气相沉积;金刚石膜;热沉片

中图分类号: T0164

文献标识码 :A

文章编号:1006-7086(2009)01-0009-05

STUDY ON PREPARATION OF MICROWAVE CVD DIAMOND HEAT SPREADER

XIONG Li-wei^{1,2}, WANG Jian-hua^{1,2}, MAN Wei-dong², XIE Peng², SUN Lei², WU Bin², LIU Chang-lin²

(1. Institute of Plasma Physics , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031 , China ;

**2. Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials , Wuhan Institute of Technology ,
Wuhan 430074 , China)**

Abstract : The excellent thermal conductivity close to natural diamond sends Chemical Vapor Deposition (CVD)diamond film the most perfect material for heat spreader. Diamond film heat spreader was deposited by Microwave Plasma CVD(MPCVD) method, and the influences of different deposition conditions on the thermal conductivity of diamond heat spreaders were studied. Surface morphology and purity of the deposited diamond films were detected by SEM and Raman spectrum. The thermal conductivity of diamond heat spreaders were characterized by testing the temperature change of the LED cells encapsulated on it. The results showed that in other conditions remain unchanged, higher output of the microwave source, lower working pressure and higher substrate temperature were propitious to the growth of diamond films with better thermal conductivity.

Key words : microwave plasma ;chemical vapor deposition ;diamond films; heat spreader

1 引言

随着科技的不断进步,新型电子器件逐渐向高密度化、大功率、高速化等方向发展,这使得今后的电子产品对热沉片的要求不断提高。作为新型电子器件的散热材料,必须具有高的热导率、低的介电常数、高的电阻率以及与元件相匹配的热膨胀系数等特点。目前使用较多的热沉材料包括金属材料 and 无机非金属晶体材料。金属材料的导热机制是通过其内部的自由电子作为导热载体进行导热,而无机非金属晶体材料主要是以声子和辐射作为导热载体,因此,作为导热材料的无机非金属晶体材料必须具有高的德拜温度、高的填充密度、低的杂质浓度和很好的原子间结合力^[1]。

收稿日期 2008-11-04.

基金项目 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(2004419)资助。

作者简介 熊礼威(1983-) 男 湖北省仙桃市人 博士研究生 从事微波等离子体制备金刚石薄膜及其应用研究。

金刚石作为一种无机非金属晶体材料,它具有所有物质中最高的德拜温度(2 230 K),其原子间的距离很小(0.154 nm),使它具有很好的原子间结合力和很高的填充密度。此外,金刚石由单一物质组成,其中的杂质浓度很低,这些特点使得金刚石具有极佳的导热性能^[2]。天然型金刚石的热传导率可以达到 2 200 W/(m·K),天然型金刚石为 850 W/(m·K)。由于天然金刚石难以加工并且价格昂贵,所以目前多采用人工合成的金刚石作为热沉片。人工合成的金刚石热导率一般都接近甚至超过天然型金刚石,可以达到 900 W/(m·K),是目前最为理想的热沉材料^[3]。

在人工合成金刚石热沉片的研究方面,国内外都进行了大量的研究,目前也取得了很好的进展。国外微波等离子体 CVD 技术的成熟带动了金刚石热沉片产品的开发,目前已经有金刚石热沉片产品出现^[4]。国内在微波等离子体 CVD 技术方面还未获得突破。目前金刚石热沉片的研究多采用热丝 CVD 金刚石薄膜^[5-6]。由于热丝 CVD 法制备金刚石薄膜的过程中会引入灯丝杂质,从而影响热沉片的导热性能,因此并不是制备金刚石热沉片的理想方法。作者采用微波等离子体 CVD 法制备了金刚石薄膜热沉片,并在此基础上系统地研究了微波功率、反应气压以及基片温度等参数对薄膜导热性能的影响,从而为微波等离子体 CVD 技术制备金刚石热沉片提供技术基础。

2 实验部分

金刚石热沉片的制备在实验室自制的 5 kW 微波等离子体 CVD 装置上进行^[7],衬底选用直径 38 mm、厚度 2 mm 的单面抛光单晶硅片。对硅片的生长面进行了研磨预处理,具体工艺为:先用 0.5 μm 的金刚石研磨膏研磨硅片的抛光面 5 min,然后在丙酮溶液中超声清洗、晾干后放入反应腔体。该预处理的目的是在硅片表面形成均匀致密的划痕缺陷,以利于金刚石的形核。在金刚石薄膜的生长过程中采用甲烷和氢气作为反应气体,气体的总流量控制在 200 cm³/min,通过调节混合气体中甲烷和氢气的流量来控制反应气体中的碳源浓度。本实验室在碳源浓度变化对薄膜散热性能的影响方面已经进行过相应研究^[8],因此作者主要研究了碳源浓度一定(2%)的情况下微波输出功率、腔体气压和基片温度对薄膜散热性能的影响。

反应过程中衬底的温度通过更换不同导热性能的基片架来进行控制,采用红外测温仪对其温度进行精确测量。金刚石薄膜的具体沉积工艺如表 1 所列。沉积得到的金刚石薄膜的表面形貌和质量分别通过 JSM-5510 LV 型扫描电子显微镜(SEM)和 Renishaw RM-1000 型拉曼光谱仪(Raman)进行表征。

表 1 金刚石薄膜的生长工艺参数

样品编号	甲烷浓度/%	沉积气压/kPa	微波功率/W	沉积时间/h	基片温度/℃
系列 1	2	12.0	2 500~4 500	10	850
系列 2	2	9.0~13.0	4 000	10	850
系列 3	2	12.0	4 000	10	750~950

为了检测金刚石薄膜的散热性能,在金刚石薄膜表面直接封装 LED 发热单元,其结构如图 1 所示。通过给 LED 器件施加相同的电耗功率来记录器件表面的温度变化,从而可以定性地比较金刚石薄膜的散热性能。本研究中提到的器件表面温度数据均为 LED 工作 5 min 后器件表面的温度,一般要求为 100 ℃以下才能体现出金刚石薄膜的散热作用^[8]。散热性能测试在环境温度 28 ℃、输入电压 6.5 V、电流 0.4 A 的条件下进行。

3 结果与讨论

3.1 微波输出功率的影响

在其他条件一定的情况下,对微波输出功率的影响进行了系统研究。金刚石薄膜的制备工艺见表 1 系列 1。图 2

为不同微波输出功率下沉积 10 h 后制备的金刚石薄膜的性能比较。从图中曲线可以看出,在相同沉积时间下,较高功率可以获得较厚的金刚石薄膜。而随着薄膜厚度的增加,金刚石薄膜的导热性能会逐渐增加。这是

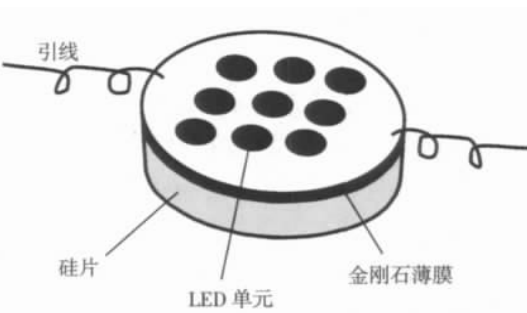


图 1 封装 LED 单元后器件的结构

因为金刚石薄膜的导热机制是面散热,当金刚石薄膜较薄时,无法实现面散热,而表现为一般材料的点散热机制,无法充分体现出金刚石薄膜的优越性。而随着薄膜厚度的增加,这种面散热逐渐明显并趋向稳定。因此可以认为,在其他生长条件不变的情况下,微波输出功率的影响主要表现在它对薄膜生长速率的影响方面:提高微波的输出功率,可以有效地提高薄膜的生长速率,提高单位时间内能够获得的薄膜厚度,从而提高金刚石薄膜散热片的制备效率。

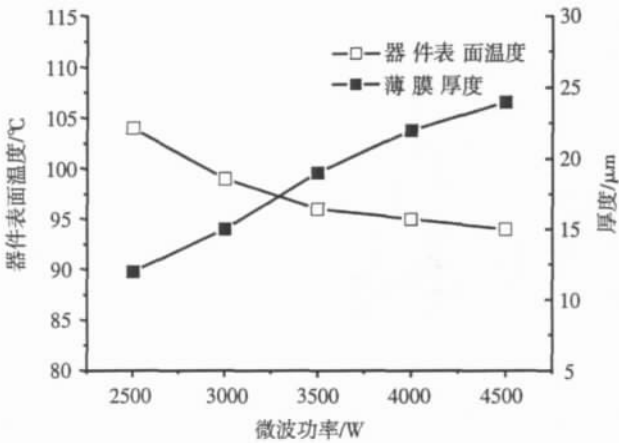


图2 薄膜厚度(沉积 10 h)和器件表面温度(工作 5 min 后)随微波功率的变化

3.2 反应气压的影响

在其他条件不变的情况下研究了反应气压对薄膜导热性能的影响,具体实验工艺见表 1 系列 2。图 3 为不同反应气压下沉积 10 h 后制备的薄膜的散热性能变化曲线。从图中可以看出,工作 5 min 后,较高气压下制备的薄膜的器件表面温度较高,在 13 kPa 下制备的薄膜甚至没有起到加快散热的效果,其器件表面温度达到 104 °C。而较低气压下制备的薄膜能够很好地提高器件的散热效率,降低器件的表面温度。

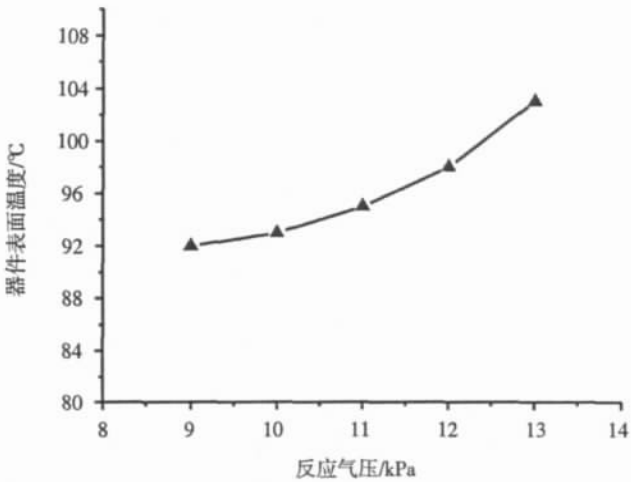


图3 器件表面温度(工作 5 min 后)随反应气压的变化

上述结果可以解释如下:微波等离子体 CVD 装置中的等离子体是通过强电磁场激发稀薄气体产生的,在基片上方是反应腔体中电磁场强度最高的区域,因此在该区域可以形成球状的等离子体。等离子体区域的大小受到微波输出功率和反应气压的影响,当微波输出功率一定时,随着反应气压的变小,反应腔体中气体的密度降低,电子在等离子体区域的自由程变大,电磁场能够激发气体的区域也会变大,从而等离子体球变大;反之则等离子体球变小。图 4 为等离子体球在气压过高时的放电示意图。当气压过高时,等离子体球变小,强等离子体区域无法覆盖整个硅片表面,从而导致硅片表面制备的金刚石膜均匀性很差,中间区域和边缘区域的晶粒相差很大。由于晶粒均匀是保证优良导热性能的前提条件^[1],气压过高导致的晶粒不均匀将会严重地增加薄膜中的热阻,从而降低薄膜的导热性能。

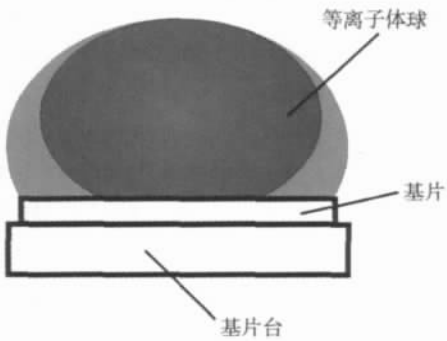


图4 气压过高时等离子体放电示意图

从分析可以看出,反应气压对薄膜导热性能的影响主要表现在对薄膜均匀性的影响,在微波输出功率一定的情况下,较低的气压有利于提高金刚石薄膜的均匀性,从而保证其导热性能。

3.3 基片温度的影响

在金刚石薄膜的制备过程中,基片温度是影响薄膜质量的关键因素之一。作者在其他条件不变的情况下研究了基片温度对薄膜导热性能的影响。薄膜的具体沉积参数见表 1 系列 3。

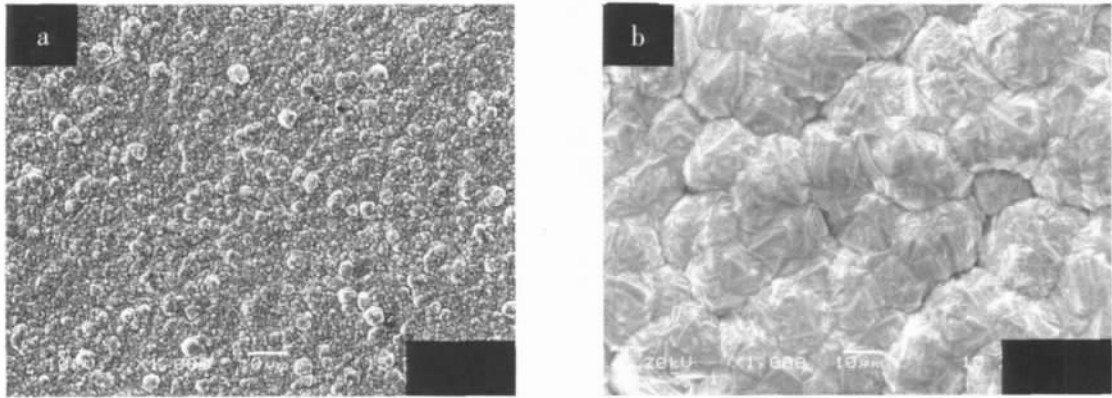


图 5 不同基片温度下(a:750 ℃,b:950 ℃)制备的薄膜的表面形貌

用 SEM 检测了不同基片温度下生长的金刚石薄膜的表面形貌。图 5 分别为基片温度 750 ℃和 950 ℃时制得的薄膜的表面形貌图片。从图中的比较可以看出,基片温度较低时,制备的金刚石薄膜颗粒较小,膜整体较黑,表明薄膜中非金刚石碳相含量较高。而在较高基片温度下制备的金刚石薄膜颗粒较大,晶体完整。为了更好地确定薄膜的质量,采用 Raman 光谱对沉积得到的薄膜进行了检测。图 6 为该组实验得到的金刚石薄膜的典型 Raman 光谱图。从该曲线可以看到,金刚石薄膜的特征峰(D 峰 $1\,332\text{ cm}^{-1}$)十分明显,此外还有无定型碳的特征峰(G 峰 $1\,550\text{ cm}^{-1}$),从 D 峰和 G 峰的强度对比可以判断薄膜性能的好坏,因此一般以 D/G 值来表征薄膜的质量^[9]。

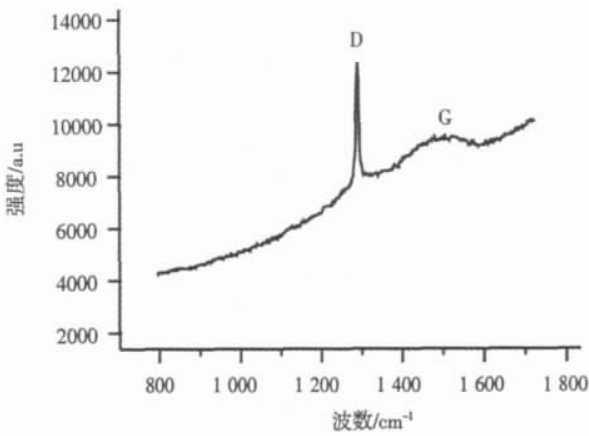


图 6 制得的金刚石薄膜的典型 Raman 光谱

图 7 给出了不同基片温度条件下制备的该薄膜的 D/G 值的变化曲线,此外还提供了生长 10 h 后薄膜的厚度以及器件表面温度随基片温度的变化曲线。从图中可以看出,随着基片温度的增加,获得的薄膜的 D/G 值逐渐增大,这表明在 750~950 ℃范围内,较高的温度更适合生长质量优良的金刚石薄膜。从图中的曲线还能发现,随着基片温度的升高,沉积 10 h 后得到的薄膜厚度也随之增加,即薄膜的生长速率会随着基片温度的升高而增大。

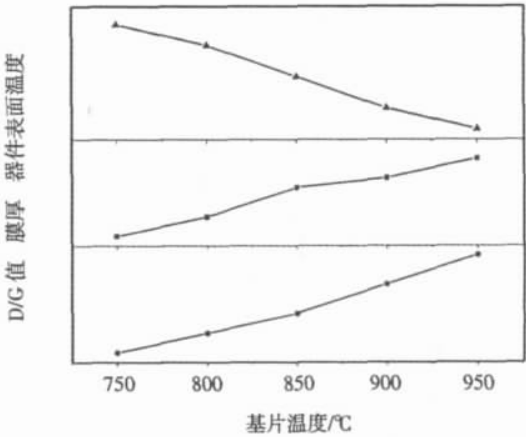


图 7 D/G 值、膜厚及器件表面温度随基片温度的变化

从分析可以看出,在这一组实验的条件下,随着基片温度的升高,薄膜的质量不断提高,薄膜中影响其导热性能的非金刚石碳相逐渐减少,这对薄膜的导热性能是有利的。此外,随着基片温度的升高,薄膜的沉积速率也会增加,相同时间内获得的薄膜厚度会增加。这两方面的因素将使得器件表面的温度随着基片温度的增加而降低,如图 7 所示。由此可以看出,在金刚石薄膜的沉积温度范围内,较高的基片温度能够获得更好的薄膜导热性能。

4 结 论

(1)在金刚石薄膜的生长过程中,提高微波输出功率能够提高薄膜的生长速率,从而能够在更短的时间内得到满足面散热机制要求的薄膜厚度,达到提高金刚石热沉片制备效率的目的。

(2)反应气压对薄膜导热性能的影响主要表现在对制得的薄膜均匀性的影响,在其他条件一定的情况下,较低的气压有利用提高金刚石薄膜的均匀性,从而保证其导热性能。

(3)在金刚石薄膜的沉积温度范围内,较高的基片温度有利于获得质量更好的金刚石薄膜,同时可以提高薄膜的生长速率,使得制备的金刚石热沉片具有更优异的导热性能。

参考文献:

- [1] 施海良, 阎震, 李荣志, 等. 金刚石薄膜热沉的开发 [J]. 微细加工技术, 1991, 2: 66~71.
- [2] 船本宏幸. 金刚石薄膜在热沉方面的应用 [J]. 微细加工技术, 1990 (2,3): 107~112.
- [3] 满卫东, 汪建华, 马志斌, 等. 微波等离子体化学气相沉积——一种制备金刚石膜的理想方法 [J]. 真空与低温, 2003, 9(1): 50~56.
- [4] PODESTA A, SALERNO M, RALCHENKO V, *et al.* An atomic force microscopy study of the effects of surface treatments of diamond films produced by chemical vapor deposition [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(9): 1292~1299.
- [5] 张志明, 张伟东, 沈荷生, 等. 金刚石薄膜热沉在大电流稳压集成电路中的应用 [J]. 半导体技术, 1997, 1: 41~44.
- [6] 于三, 赵方海, 金曾孙, 等. 金刚石薄膜热沉的制备研究 [J]. 人工晶体学报, 1991, 20(2): 151~155.
- [7] 熊礼威, 汪建华, 满卫东. MPECVD 法在抛光石英玻璃上沉积金刚石薄膜 [J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006, 26(4): 47~50.
- [8] 满卫东, 孙蕾, 吴宇琼, 等. 微波 CVD 金刚石薄膜用作 LED 散热片的制备 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2008, 2: 1~4.
- [9] CHOI B G, KIM J K, YANG W J, *et al.* Characteristics of bonding structures of diamond-like carbon films deposited by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2005, 6(2): 101~105.

欢迎订阅 2009 年《真空与低温》杂志

《真空与低温》杂志是中国航天科技集团公司主管、由第五研究院五一〇研究所主办的兼顾学术与技术类的刊物,是《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊、《中国学术期刊(光盘版)》入网期刊、《中国导弹与航天文摘》、《万方数据——数字化期刊群》入选期刊。1999 年 12 月本刊获得中国学术期刊综合评价数据库来源期刊证书及《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录证书。2000 年 12 月本刊荣获首届《中国学术期刊(光盘版)规范》全国评比执行优秀奖。1982 年创刊,从 1995 年起,向国内外公开发行。国内统一刊号:CN 62-1125/O4 国际标准刊号:ISSN 1006-7086。本刊旨在尽快向广大读者介绍国内外真空与低温的发展动态,介绍与之有关的新设备、新工艺、新材料、新途径,着重反映真空与低温这两门科学在现代科学技术中的应用与发展,介绍它们在国民经济各部门中的最新应用。

《真空与低温》下设“综述”、“研究报告”、“知识与进展”、“市场信息”等专栏。本刊文章内容丰富,其中有著名真空与低温专家撰写的“综述”论文,涉及到真空与低温前沿学科发展,起导向性作用;“知识与进展”专栏的学科性介绍和所列的最新应用颇受读者好评。除外,本刊从 1997 年开展广告业务,彩色广告质量好,深受广大广告客户的好评。欢迎广大读者订阅。

《真空与低温》杂志为季刊,大 16 开本,每期 64 页,定价 10.00 元,全年 40.00 元(包括邮寄费)。每季度的第三月中旬开始发行。需订阅者,请填写订阅单和地址卡,连同汇款一并从银行或邮局寄汇。

银行信汇:兰州工行渭源路分理处中国航天科技集团公司第五研究院五一〇研究所,帐号:2703003909022100516。

邮局汇款:兰州 94 号信箱《真空与低温》编辑部,邮政编码:730000。