

金刚石-铜复合薄膜热沉基底

董占民 B. C.¹ 谢志刚

(清华大学物理系 北京 100084)

(¹ 基辅大学物理系 基辅 252022)

摘要 本文介绍用 CVD 法在铜的基底上合成金刚石薄膜, 并获得金刚石-铜复合材料的方法, 测量了金刚石-铜复合薄膜电阻与温度的关系, 得到了类金刚石薄膜的能隙宽度为 0.7~2.5eV, 多晶金刚石薄膜的禁带宽度为 2.6~3.1eV, 金刚石-铜复合薄膜的热导率约为铜的 2 倍

PACC: 7125; **EEACC:** 0170J, 2550

1 引言

随着科学技术的飞速发展, 对大功率半导体激光器, 光电子集成器件的功率和集成度的要求越来越高, 而温度决定仪器的临界功率, 有效功率, 放大系数等一系列参数. 大功率半导体激光器功率的提高, 半导体仪器的超微型化, 其功耗密度(对于雪崩渡越二极管)可达 $\sim 10^{10} \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$. 这样的功耗密度应采用金刚石散热^[1,2], 其性能高于蓝宝石, 铍氧化物, 氮化铝等. 金刚石及金刚石膜即绝缘热导率又高. 热沉是金刚石膜的主要应用方面之一, 具有广泛的应用前景.

金刚石及金刚石膜具有许多优良特性, 但由于金刚石及金刚石膜的价格昂贵, 所以只能采用金刚石膜复合基底, 即将金刚石膜与高热导率的银($425 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 铜($394 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 金($315 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 铝($238 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 铍($194 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 镁($155.5 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 钨($174 \text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)等金属制成复合基底材料. 因为金刚石膜的生成温度为 800 以上, 所以不能选择铝, 而金, 银价格昂贵, 其它金属相对热导率较低. 综合以上各方面情况, 选择铜与金刚石膜制成复合材料比较合适. 从目前检索到的论文看, 还没有用热丝 CVD 法在铜基底上直接成功合成金刚石膜的报道.

CVD 法合成金刚石膜的成功, 为金刚石应用降低了成本, 金刚石与铜既有相一致的性能, 也有许多完全相反的特性. 由于铜与金刚石具有相近的性能, 有可能制成金刚石-铜的复合材料, 但在实践中存在着一些不利因素, 如热膨胀系数相差很大, 铜的热膨胀系数($16.8 \times$

董占民 男, 1961 年出生, 1997 年获博士学位, 同年入清华大学物理学博士后流动站工作

B. C. 男, 1937 年生于乌克兰, 数学-物理学博士, 现为乌克兰基辅大学物理系教授

谢志刚 男, 1973 年出生, 清华大学物理系硕士研究生

1998-06-08 收到, 1998-10-06 定稿

10^{-6}K^{-1}) 高于金刚石的热膨胀系数 ($0.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 近 20 倍, 铜与碳相互不浸润, 铜不溶于金刚石, 所以复合膜结合力不好等问题是材料合成中所遇到的主要困难。在制作以金刚石为热沉材料的元件时, 单晶金刚石与铜之间借助于中间层 Ti-Pt-Au, Ti, Mo 及 Ta 等^[3]可解决结合力差的问题, 但不能解决热应力问题。至今也未见用热丝 CVD 法成功获得金刚石-铜复合材料的报道。在制作复合材料时也有类似的在两种介质间存在结合力差和热膨胀系数差别大的问题, 如石墨和铝, 可在室温下用轧制的方法复合^[4], 而金刚石的硬脆特性, 对于金刚石-铜的复合材料用轧制的方法是不行的。合成类金刚石薄膜需要在高于 973K 下进行, 因而我们应用如下方法制作了金刚石-铜复合材料的样品。

2 复合基底的制作方法^[5]

制作分为两部分, 首先制成金刚石-铜复合薄膜, 再制成复合材料。为了制成金刚石-铜复合薄膜, 首先在经活化处理的厚为 $10 \sim 12 \mu\text{m}$ 的铜箔上镀上厚度为 $10 \sim 30 \text{nm}$ 的铬, 以提高结合力, 在基底温度 $T_0 = 973 \sim 1243 \text{K}$ 的温度下, 充入混合气体 (按体积比氢气为 $95 \sim 99\%$, 其余为甲烷气), 钨丝温度为 $2273 \sim 2373 \text{K}$, 气压范围为 $2 \sim 5 \text{kPa}$ ^[6], 此时在基底上沉淀出金刚石薄膜, 金刚石多晶薄膜的最佳生长速度是 $3 \sim 5 \mu\text{m}/\text{h}$ 。当金刚石膜厚达 $h = 50 \pm 5 \mu\text{m}$ 时, 结束沉淀。

为降低热应力, 基底温度要慢慢由 T_0 降至室温, 由 T_0 降至室温约 $0.5 \sim 1 \text{h}$ 。从而获得了金刚石-铜的复合薄膜。最后将金刚石-铜薄膜放入饱和硫酸铜电解液中。电镀使之达到需要的厚度, 从而获得了 C-Cu 的复合材料。

在此之前只有用激光法, 在厚的铜基底上, 成功地低温合成了完整的金刚石薄膜, 但因合成面积小, 速度慢, 成本高, 不适合产业化应用。而其他方法在铜基底上无法获得完整的金刚石膜, 因为在由合成时的温度 T_0 降至室温时, 铜基底上的金刚石薄膜由于大的热膨胀应力使薄膜破裂, 以至从基底上脱落。

3 能隙宽度的测量

对于本征半导体, 非简并化掺杂半导体和非晶态固体, 其载流子浓度在热平衡条件下可表示为^[7]:

$$n = n_0 e^{-E/2kT} \quad (1)$$

其中 E 为能隙宽度 (半导体中称禁带宽度); T 为绝对温度。由 (1) 式可得电导率表达式为:

$$\sigma = \alpha e^{-E/2kT} \quad (2)$$

电阻为:

$$R = R_0 e^{E/2kT} \quad (3)$$

上式两边取对数, 并令 $E = eV$, 得

$$\ln R = \ln R_0 + V(e/2kT) \quad (4)$$

由此可得在热平衡条件下电阻的对数与温度的倒数成线性关系, 我们取 $\ln R$ 为 Y 轴, $e/2kT$ 为 X 轴, 得到直线, 其斜率为能隙宽度。

对于沉淀时, 基底温度高于 1073K 时, 经 X 射线分析证明的多晶金刚石 (图 1), 测量结果其禁带宽度约为 3.1eV (在加温过程), 到 2.6eV (在降温过程)。对于沉淀时基底温度为 $953 \sim 973 \text{K}$ 的非晶态金刚石 (图 2) 能隙宽度低于 2.3eV 。此外当温度达 $1253 \sim 1273 \text{K}$ 时, 保

持 5h, 结果显示, 非晶态金刚石样品迅速炭化, 多晶金刚石则不明显

多晶金刚石复合薄膜的电阻为 $10^8 \sim 10^9 \Omega$, 非晶态金刚石复合薄膜的电阻为 $10^5 \sim 10^7 \Omega$

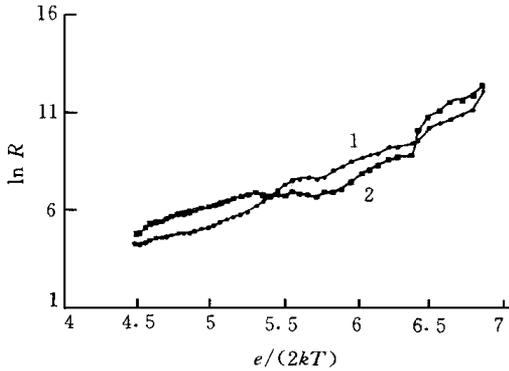


图 1 在基底温度为 1073~ 1093K 的条件下合成的多晶金刚石复合膜的电阻温度关系曲线
1 升温, 2 降温

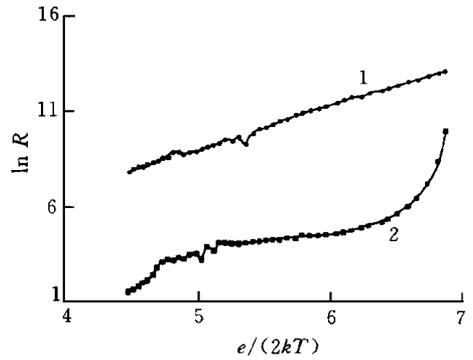


图 2 在基底温度为 973K 的条件下合成的类金刚石复合膜的电阻温度关系曲线
1 升温, 2 经 5 小时炭化后降温

4 结论与分析

多晶金刚石复合薄膜的电阻为 $10^8 \sim 10^9 \Omega$, 非晶态金刚石复合薄膜的电阻为 $10^5 \sim 10^7 \Omega$ 热传导率依赖于合成时的基底温度, 当 $T_0 < 1000K$ 时, $\alpha = 100 \sim 200 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 当 $T_0 > 1173K$ 时, $\alpha = 700 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 高于铜的热传导系数^[8].

由以上结果可以看出, 类金刚石复合薄膜具有良好的绝缘性与高导热性, 获得并研究的金刚石-铜复合材料的热传导系数达 $700 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 是镀氧化物热传导系数的 ($105 \sim 147 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) 4 倍, 接近于高压合成金刚石的热传导系数 ($500 \sim 2000 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), 其成批生产成本是高压合成金刚石的二分之一. 所以它可作为大功率半导体激光器与大功率集成电路基底, 在电子学领域有着广泛的应用前景

参 考 文 献

[1] 顾长志, 金曾孙, 等, 半导体学报, 1997, 18(11): 840~ 843
 [2] . . . , . . . , : , 1990, 141~ 155.
 [3] . . . , . . . , - . . . , , 1985, 9~ 14
 [4] . . . , . . . , 1973, 4: 104~ 109
 [5] 董占民, . . . , 等, 6C30B 23/02, C30B 29/04, 97041960, 1997. 4
 [6] 金曾孙, 等, 吉林大学学报, 1987, 2: 127~ 132
 [7] 方俊鑫, 陆栋, 固体物理学(下册), 上海: 上海科学技术出版社, 1981 年, 第八章, 第十六章
 [8] 董占民, 等, 功能材料, 待发表

Diamond-Copper Bilayer Films as Heat Sinks

Dong Zhanmin, Kopan V. S.¹, Xie Zhigang

(*Physics Department, Tsinghua University, Beijing 100084*)

(¹ *Physics Department, Kiev University, Kiev 252022*)

Received 8 June 1998, revised manuscript received 6 October 1998

Abstract The diamond film on copper substrate is obtained by CVD method. The relationship between the electric resistance of diamond-copper composite film and the temperature has been researched. The band gap of the diamond like film varies from 0.7eV to 2.5eV. That of polycrystalline diamond film is in the range of 2.6~3.1eV. The thermal conductivity of diamond-copper bilayer materials is twice as big as that of pure copper.

PACC: 7125; **EEACC:** 0170J, 2550