

铜基类金刚石膜功能梯度材料作为散热材料的研究

王静^{1)†} 刘贵昌²⁾ 李红玲¹⁾ 侯保荣¹⁾

1) (中国科学院海洋研究所山东省腐蚀科学重点实验室, 青岛 266071)

2) (大连理工大学化工与环境生命学部, 大连 116024)

(2011年4月12日收到; 2011年6月27日收到修改稿)

随着电子技术、信息产业的发展, Cu 在微型散热材料、电子封装材料上应用日益广泛. Cu 在应用过程中存在强度低、易氧化、易磨损等缺点. 采用等离子体复合沉积技术, 在铜基体上制备了 Ti/TiC/DLC 功能梯度材料, 改善铜基体与类金刚石 (DLC) 膜的结合力, 强化了铜的机械性能. 瞬态热反射法检测结果表明, DLC 功能梯度材料不会影响铜基体的散热效果.

关键词: 铜基体, 类金刚石膜, 梯度过渡层, 热导率

PACS: 81.15.Gh, 62.20.Qp, 52.77.Dq

1 引言

轻薄、小巧是现代电子设备发展的总趋势, 半导体集成电路向高密度、高性能的方向发展, 芯片的尺寸越来越小, 同时运算速度越来越快, 发热量也就越来越大. 温度是影响电子设备可靠性最重要的因素. 资料统计表明, 电子元器件温度每升高 2 °C, 可靠性下降 10%; 温度 50 °C 时的寿命只有温度 25 °C 时的 1/6. 这就需要在技术上采取措施限制电子元器件的温升, 因此研究和开发具有高热导及良好综合性能的新型散热材料就显得尤为重要 [1-5].

自然界的金属材料中, 纯 Cu 的导热系数 (398 W/mK) 仅次于银 (411 W/mK), 是优良的导热材料. 铜的表面质量对散热器的散热效率至关重要, 要求表面无划伤、氧化等缺陷, 要有极好的机械强度. 但是铜材质较软, 表面易划伤、易氧化. 这些都大大降低了 Cu 的散热效果. 由高热导率、低膨胀的类金刚石膜 (diamond-like carbon films, DLC) 和 Cu 制成的功能梯度材料, 具有以下优点: 热导率高, 机械强度高, 可以在不影响铜基体导热效果的同时, 大大提高其机械性能 [6,7].

但是在铜基片上生长附着较好的类金刚石薄膜有很大的困难. Cu 与 DLC 膜的物性差异很大, 在通常的沉积条件下, 由于较大的热膨胀系数差引起的较大的热应力与较小的附着力的不平衡, 将使得沉积结束后的冷却过程中发生类金刚石薄膜从铜基片上剥离开来, 碎裂成小块的现象 [8].

本文采用等离子增强非平衡磁控溅射物理气相沉积 (PEUMS-PVD) 和电子回旋共振-微波等离子体增强化学气相沉积 (MW-ECRPECVD) 技术, 通过制备 Ti/TiC 过渡层, 成功地在铜基体上制备了类金刚石功能梯度膜, 并通过 X 射线电子能谱分析 (XPS)、Raman 光谱、纳米硬度、摩擦磨损、瞬态热反射实验等检测手段, 对厚度为纳米量级的 DLC 膜进行了系统的研究.

2 实验方法

DLC 膜采用微波电子回旋共振等离子体增强非平衡磁控溅射系统制备 (见图 1). 衬底真空 3.0×10^{-3} Pa, 微波功率 850 W, 真空室为圆柱形, 直径 60 cm, 长 80 cm, 带有两个磁控溅射靶, 靶直径 68 cm, 可同时进行物理气相沉积和化学气

† E-mail: wangj0501@yahoo.com.cn

相沉积.

将工业纯 Cu 试样 (10 mm × 10 mm × 2 mm) 水磨、抛光后, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声波清洗 10 min, 用氮气吹干, 放入真空室中. 制备前在基片上加负偏压 (400 V), 采用 Ar 离子对铜片进行溅射清洗 10 min. 经过这样预处理后的基片, 具有较高的表面活性, 有利于薄膜生长.

本实验采用钛靶和高纯石墨 (99.99%) 作为靶材, CH₄ 作为工作气体, 高纯 Ar 作为载气, 通过改变过渡层沉积偏压, 来制备不同的过渡层. 制备工艺和实验参数如表 1 所示. 最后在过渡层上通过化学气相沉积制备 DLC 膜, 制备参数为: Ar 与 CH₄ 流量比为 1/3, 沉积偏压为 100 V, 沉积时间

为 60 min. 过渡层与 DLC 膜的制备是连续不间断进行的, 在制备过程中, 样品没有离开真空室.

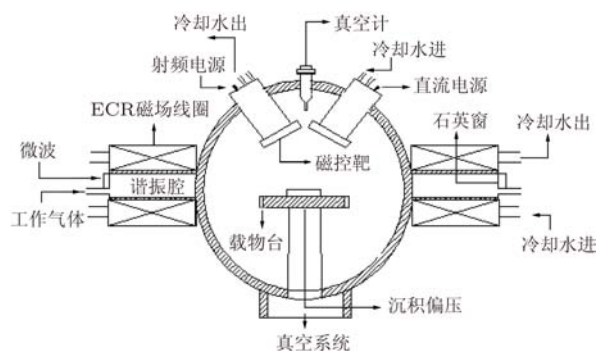


图 1 微波电子回旋共振等离子体增强非平衡磁控溅射系统示意图

表 1 改变过渡层沉积偏压制备 Ti/TiC 过渡层的实验参数

编号	Ar 气流量 /sccm	Ti 过渡层		TiC 过渡层		过渡层偏压	
		Ti 靶电流 A/DC	时间 /min	Ti 靶电流 W/RF	C 靶功率 /min	时间 /min	/V
1#	30	0.2	30	0.2	200	30	50
2#	30	0.2	30	0.2	200	30	75
3#	30	0.2	30	0.2	200	30	100
4#	30	0.2	30	0.2	200	30	125
5#	30	0.2	30	0.2	200	30	150

3 实验结果及分析

本实验采用雷尼绍 2000 共聚焦 Raman 光谱仪对薄膜进行结构分析, 激光光源为 H 离子激光器, 波长为 514.8 nm; 激光功率为 10 mW—200 mW, 波数分辨率为 2 cm⁻¹; 扫描范围为 800—1800 cm⁻¹.

本实验采用 XPS (PHI Quantera SXM) 技术对 DLC 膜进行分析. Al 阳极靶, 能量分辨率 50 eV, 灵敏度 3 M CPS, 入射角 45°.

本实验使用 Nano-indentation XP 型纳米压痕仪对膜的硬度进行测量, 三棱锥形金刚石压头, 载荷分辨率 50 nN; 压痕深度 500 nm. 采用 CSR-01 Rhesca 划痕试验机测量膜基结合强度. 施加在压头上的垂直载荷由 0 N 增大到设定的最大加载值, 线性加载速率为 5000 gf/min; 压头移动速率为 5.0 mm/min. 采用 UMT-02 型摩擦磨损试验系统研究 DLC 膜的摩擦学性能, 摩擦副为 GCr15 球 (直径 3 mm); 垂直载荷 400 mN, 滑动距离 5 mm (往

复), 滑动时间 20 min.

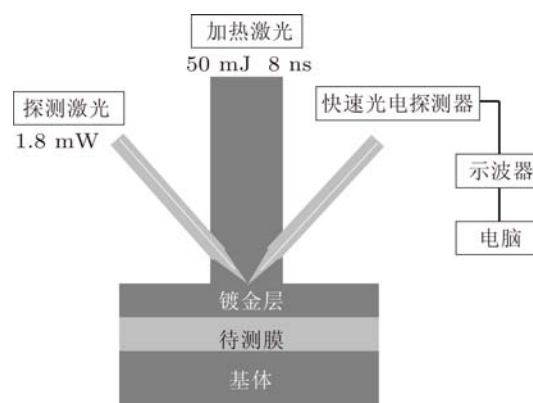


图 2 瞬态热反射法示意图

本实验薄膜热导率采用瞬态热反射测试系统测量. 采用金属 - 介质薄膜 - 衬底的样品结构, 用短脉冲激光作热源, 连续的氦氖激光作为温度传感器, 根据金属薄膜的反射率随温度变化的性质, 测得金属薄膜表面的温度响应, 由此得到介质薄膜的热导

率^[9], 被用于测试厚度为几十纳米到几微米的介质薄膜. 实验原理图如图 2 所示. 本文所用的金属反射膜为溅射镀金膜, 厚度 1.5 μm .

4 Raman 光谱

Raman 光谱是用来分析碳键结构最为常用的方法. DLC 膜 Raman 特征峰为: 在 1550 cm^{-1} 处有一宽展的 G 峰, 在 1350 cm^{-1} 处有一肩峰, 即 D 峰^[10,11]. 图 3 给出在不同过渡层沉积偏压下制备 DLC 膜的 Raman 光谱, 可以看出, 所制备的膜具有典型的类金刚石结构. 对 1—5#样品的 Raman 光谱进行 Gauss 拟合, 可以得到 I_D/I_G , G 峰的峰位, 以及 G 峰的半峰宽 (FWHM) 等参数. 图 4 分别给出 I_D/I_G , G 峰的峰位和 G 峰 FWHM 随过渡层沉积偏压的变化曲线.

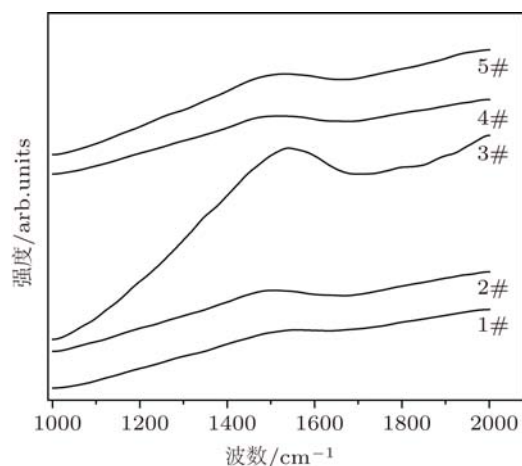


图 3 不同过渡层沉积偏压下制备的 DLC 膜的 Raman 光谱

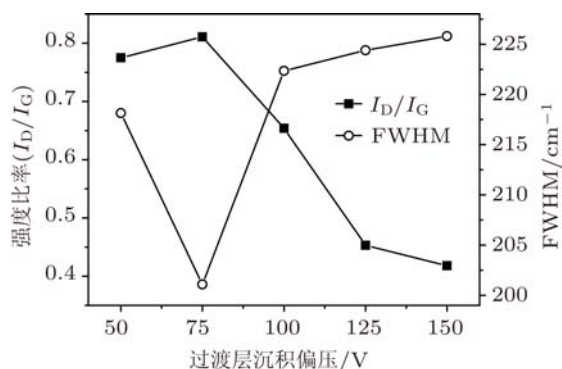


图 4 I_D/I_G , G 峰 FWHM 随过渡层沉积偏压的变化曲线

由图 4 看出, 随着过渡层沉积偏压的增大, I_D/I_G 值先增大, 当过渡层沉积偏压为 75 V 时, 达到最大值 0.811; 偏压继续增大, I_D/I_G 值减小, 薄

膜中 sp^3 键含量增多. 随着过渡层沉积偏压的增大, G 峰的 FWHM 表现出先减小后增大的趋势. I_D/I_G 值与薄膜中石墨团簇尺寸成正比, 随着 I_D/I_G 值的减小, 石墨团簇的尺寸也变小, 石墨相的含量减少^[12]. G 峰的 FWHM 增加, sp^2 团簇键角混乱度增加, DLC 膜的无序程度增大.

根据稳态鞘层理论, 加在基底上的偏压主要落在鞘层上, 因此, 沉积偏压增加, 基底附近鞘层中离子流密度及离子能量也随之增加, 如果能量过量时, 则会产生对生长薄膜表面的再溅射, 不利于薄膜的生长. 薄膜制备过程中, 在基底上施加偏压, 产生辅助轰击的效应. 当辅助轰击能量适中时, 薄膜表面的原子活动性因离子的轰击而增强; 适当的偏压还能提供薄膜成键时所需的能量, 这也有利于 sp^3 键的形成. 只有当辅助轰击能量足以破坏结合能较低的 sp^2 键而不足以破坏结合能较高的 sp^3 键时, 才能获得较高的 sp^3 键含量.

4.1 XPS

图 5 给出过渡层沉积偏压 100 V 时制备的样品的表面 XPS 全谱. 从图可以看出, 薄膜表面以 C, Ti 为主要元素, 此外, 还含有一定量的 O 元素, 以及少量的 N 元素. O, N 元素来源有二: 其一可能为基底真空中含有的少量 O_2 , N_2 等杂质; 其二可能为样品在大气中吸附的 O_2 , N_2 .

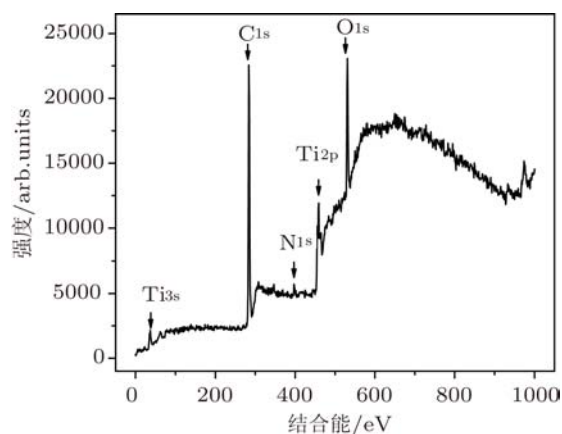


图 5 DLC 膜的 XPS 全谱 (偏压 100 V, 表面)

采用 C 1s 的结合能 284.6 eV (国际标准) 进行校准后, 将样品的 C 1s 窄谱进行拟合, 可以拟合为四个结合能不同的峰 (图 6 所示), 其结合能分别为: 281.92 eV, 283.68 eV, 284.84 eV, 287.12 eV. C 1s 谱中结合能为 281.92 eV 的峰, 属于与 Ti 结合的 C 1s 的

信号 [13-15]. 电子结合能位于 283.68 eV 的峰为 sp^2 C=C 的信号峰 [16], 而结合能位于 284.84 eV 的峰则与 sp^3 C—C 碳的信号峰相对应 [17]. 最后, 电子结合能位于 287.12 eV 的峰对应于 C=O 的结合能.

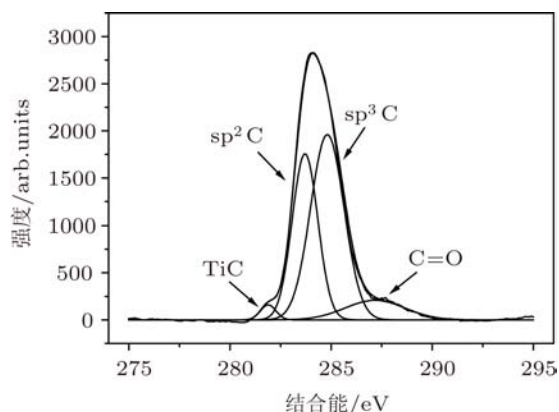


图6 DLC膜的C 1s窄谱解谱(偏压100 V, 表面)

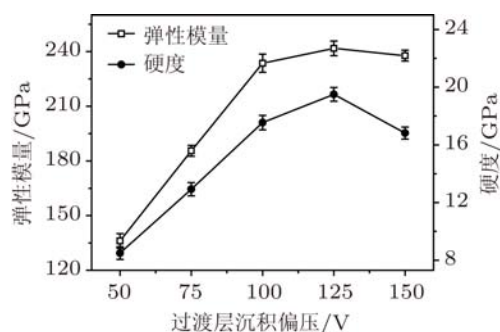


图7 硬度、弹性模量随过渡层沉积偏压变化的曲线

4.2 机械性能

材料的硬度是表征材料机械性能的重要参数. 传统的断裂理论认为, 高弹性模量阻止了裂纹的扩展, 有利于改善材料的抗磨损性. 基体材料上沉积一层具有高弹性模量的硬质涂层可提高基体的抗磨损性. 图7给出平均硬度和弹性模量随过渡层沉积偏压的变化曲线. 可以看出, 随着过渡层偏压的增大, 薄膜的硬度表现出增大的趋势, 偏压125 V时, 硬度达到最大值19.8 GPa. DLC的硬度受很多因素的影响, 一般认为DLC膜中 sp^3 键的含量越高, 薄膜的性质就越接近金刚石, 薄膜的硬度就越高; 另外, 薄膜的内应力以及键角的紊乱程度也影响着硬度值.

DLC膜与金属基体结合力差是制约DLC膜应用的主要因素之一. 图8是DLC膜与铜基体的临界载荷随过渡层沉积偏压变化的曲线. 随着过渡层

沉积偏压的增加, 临界载荷表现出先增大后减小的趋势, 当过渡层沉积偏压为100 V时, DLC膜与铜基体的临界载荷达到最大值11 N. 增大过渡层沉积偏压, 高能离子拥有足够的能量入射进基体内部, 增大了Ti过渡层的扩散深度, 使过渡层与基体间的界面不明显; 在离子轰击过程中对基体的加热, 也提高了膜与基体的结合性能.

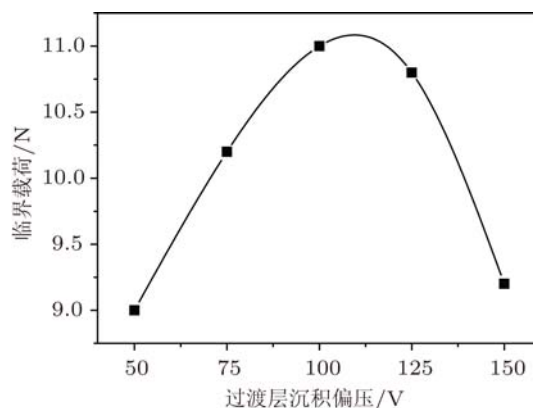


图8 DLC膜的临界载荷随过渡层沉积偏压的变化曲线

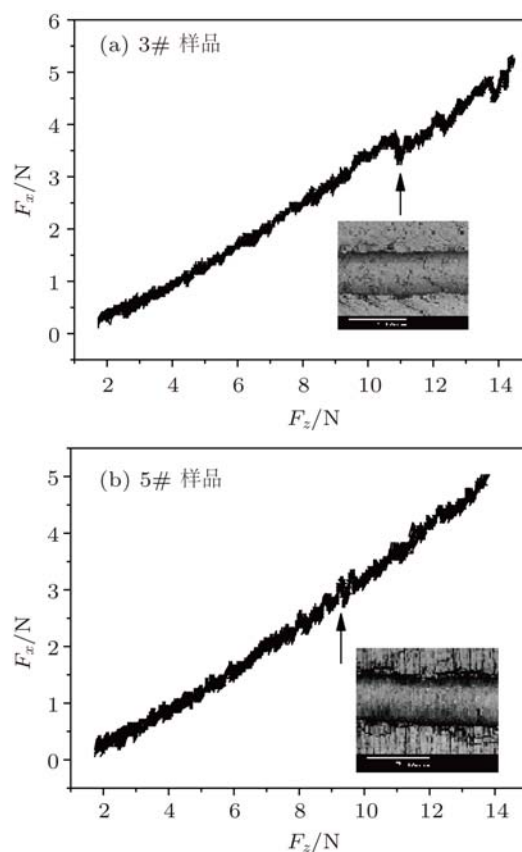


图9 改变过渡层偏压制备的DLC膜的划痕曲线 (a) 3#样品; (b) 5#样品(附图为临界载荷处的形貌)

薄膜弹性模量的提高, 有利于提高薄膜抗塑性

变形的能力. 但是在硬度与弹性模量高的 DLC 膜中, 薄膜的内应力也随之增加, 在相同载荷的作用下, 一旦产生塑性变形, 膜层随之弯曲, 在沟槽边缘和压头的前方产生应力集中, 使得该处的膜基界面容易产生裂纹. 通过对比图 9 中分别在过渡层沉积偏压为 100 V 和 150 V 时制备的 DLC 膜的划痕照片, 可以在图 9(b) 中清晰地观察到划痕处的膜基之间的裂纹.

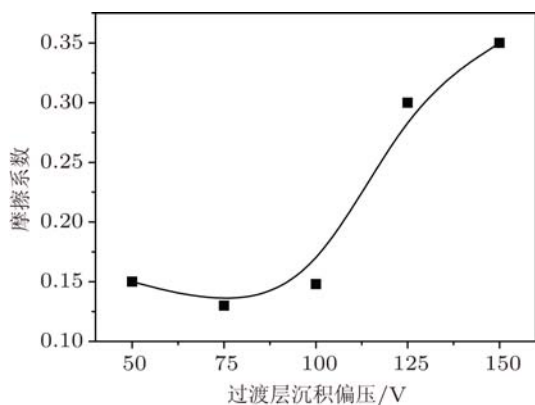


图 10 DLC 膜的摩擦系数随过渡层偏压变化的曲线

图 10 给出了 DLC 膜的摩擦系数随过渡层偏压变化的曲线. 摩擦系数随过渡层偏压的增大先减小后增大, 过渡层偏压 75 V 时, 摩擦系数达到最小值 0.13. Erdemir 等^[18]认为, DLC 膜低摩擦系数不是像低硬度润滑材料那样, 依靠低硬度和剪切应力来获得, 而是得益于其较高的硬度和良好的化学惰性; 硬度和化学惰性是阻止摩擦表面微粒发生接触和产生黏着效应的主要因素, 此外, 还与摩擦过程中 DLC 薄膜的石墨化有关. 随着偏压的增大, DLC 膜的硬度增大并且粗糙度降低, 这都有利于减小摩擦系数; 但是偏压较高时制备的 DLC 膜中, sp^2 含量较少, 并且此时表面的粗糙度增大, 这些都促使摩擦性能变差.

过渡层沉积偏压升高, 离子对基体的轰击作用增强, 沉积的膜变得更加致密, DLC 膜中的 sp^3 键呈上升趋势, 这些都有利于增大硬度和弹性模量^[19]. 离子轰击的增强还释放了残余应力, 降低了键角的紊乱程度, 使生成的 DLC 膜更加稳定. 但过高的偏压却会造成应力的集中, 还会破坏掉原本稳定的键结构, 反而降低了硬度与弹性模量. 由以上结果可以看出, 适当的增大偏压对提高 DLC 膜的硬度和耐磨损性是有益的. DLC 膜低的摩擦系数、良好的耐磨损性能, 使 DLC 膜能为基体提供良好

的耐划伤保护.

4.3 导热性能

瞬态热反射法依据金属反射率与温度的线性依赖关系得到金属层表面的温度变化, 通过数据拟合, 得到材料的热物性. Debye 首先引入声子概念来解释固体的热传导现象, 并得出类似于气体的热传导公式^[20].

$$k = \frac{1}{3}c\bar{v}\lambda, \quad (1)$$

其中: c 为质量热容, \bar{v} 为声子的平均速度, λ 为声子的平均自由程, 即在散射前所通过的距离.

$$\bar{v} = E/\rho, \quad (2)$$

其中: E 为弹性模量, ρ 为密度.

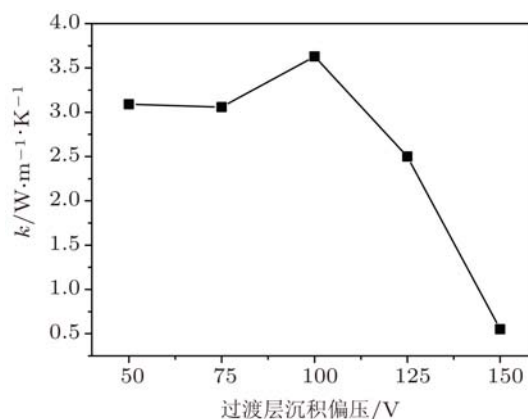


图 11 DLC 膜热导率 k 随基片偏压变化的曲线

无论自由电子或是声子, 其平均传输速度对温度是不敏感的. 声子的平均自由程 λ 与结构有关, 在高纯度、低缺陷、晶粒大的材料中可能很大. 致密度对材料的导热性能的影响主要是通过气孔来实现的. 气孔能引起声子的散射, 气孔内的气体导热系数低, 因此其总是降低材料的导热能力. 因此材料中的气孔、缺陷等引起的孔隙度对材料的导热性能造成不利的影晌. 所以, 要获得高的热导率时, 应选择弹性模量大、致密性好的材料.

图 11 给出 DLC 膜的热导率与基片偏压之间的关系曲线. DLC 膜的热导率随基片偏压的增大先增大后减小. DLC 膜的热导率与其微结构有关, 对于组成不同的碳材料, k 值是不相同的. Shamsa 等^[21]认为在无定形碳中, k 值与 sp^3 C 键的含量、 G 峰的 FWHM 成线性关系 (如图 12 所示). k 值随 sp^3 C 键的含量的增多而增大, 随 G 峰 FWHM 增大而增

大. 结合 Raman 光谱以及纳米硬度的检测结果, 可以进一步确定膜的结构与传热性能之间的关系. Raman 光谱检测结果显示, 随着 DLC 膜基片沉积偏压的增大, sp^3 C 键的含量减少, G 峰 FWHM 减小. 纳米硬度的检测结果显示, 随着 DLC 膜沉积偏压的增大, 弹性模量 E 是减小的, 由 (1) 和 (2) 式可以知道, 弹性模量的减小降低了声子的平均速度, 导热率也随之减小. 综合以上的结果, 可以知道, 基片偏压为 100 V 时制备的 DLC 膜热导率最大, 为 $3.63 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

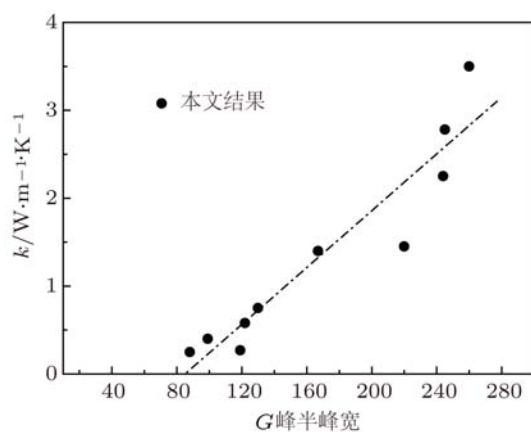


图 12 DLC 膜热导率 k 与 G 峰半峰宽之间的关系 [21]

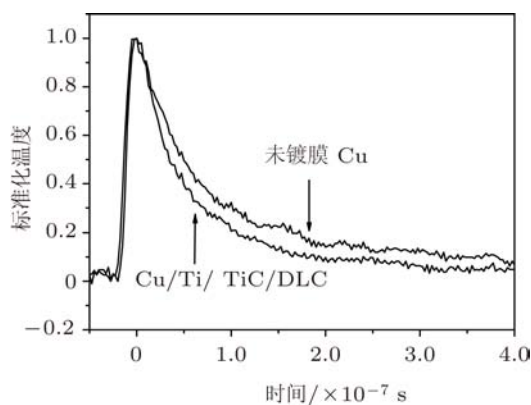


图 13 未镀膜的铜基体、铜基 $\text{Ti/Ti}_x\text{C}_y/\text{DLC}$ 梯度膜 (100 V) 的标准化温度随时间的响应曲线

图 13 显示了未镀膜的铜基体、沉积了 Ti/TiC/DLC 梯度膜的铜基体上的标准化温度随时间的响应曲线. 本实验采用短脉冲激光对样品表面加热, 氩氛激光温度传感器测得金属薄膜表面的温度响应. 样品的热导率越高, 热量传递的速度越快, 温度下降的速度越快, 在标准化温度 - 时间曲线上的表现为曲线越陡 (曲线越靠近 Y 轴). 由图可以看出, 覆盖有 DLC 梯度膜的铜基体较未镀膜的铜基体温度下降要快, 表明其导热效率要高.

5 结论

Cu 是一种良好的导热材料, 为了提高铜基体的硬度、耐划伤以及耐磨损性能, 采用 PEUMS-PVD 和 MW-ECRPECVD 技术相结合, 通过制备 Ti/TiC 过渡层, 在铜基体上成功地沉积了 DLC 膜.

检测结果表明, 随着过渡层沉积偏压的增大, 适当的辅助轰击效应会加快界面处成分的扩散并在过渡层表面形成大量的悬挂键, 促进了 DLC 膜中 sp^3 键的形成; 这样的结构还有利于接下来 DLC 膜的生长, 提高了硬度与膜层间的结合力. 但过高的偏压会造成应力的集中, 还会破坏掉原本稳定的键结构, 反而降低了硬度与弹性模量. 综合以上结果, 适当地增大偏压对提高 DLC 膜的硬度、耐磨损性等机械性能是有益的.

瞬态热反射检测结果表明, 过渡层沉积偏压为 100 V 时, 制备的 DLC 热导率最高, 并且铜基体 DLC 复合材料的温度下降的速度大于未镀膜的铜基体. 表明 DLC 以及其过渡层不会影响铜基体的传热效果. Ti/TiC/DLC 功能梯度膜可以作为铜基体的表面防护材料应用到散热材料中.

[1] Zhang J C, Zhou Z G, Yang W B 2006 *Computer Eng. Appl.* **34** 93 (in Chinese) [张建臣, 周智刚, 杨文彬 2006 计算机工程与应用 **34** 93]
 [2] Bejan A, Tsatouron G, Moran K 1996 *Thermal Design and Optimization* (New York: John Wiley & Sons Inc) p132
 [3] Yu X L, Feng J M, Feng Q K, Wang Q W 2005 *Appl. Thermal Eng.* **25** 173
 [4] Han N 2000 *J. Xidian Univ.* **29** 24 (in Chinese) [韩宁 2000 西安电子科技大学学报 **29** 24]

[5] Kim K S, Won M H, Kim J W, Back B J 2003 *Appl. Thermal Eng.* **23** 1137
 [6] Yu P 2003 *J. Eng. Thermophys.* **24** 87 (in Chinese) [余鹏 2003 工程热物理学报 **24** 87]
 [7] Zhang L, Qu X H, He X B, Duan B H, Ren S B, Qin M L 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **489A** 285
 [8] Oguri K, Arai T 1990 *J. Mater. Res.* **5** 2567
 [9] Kading O W, Skurk H, Goodson K E 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1629

- [10] Wang J, Liu G C, Wang L D, Deng X L, Xu J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3108
- [11] Liu D P, Liu Y H, Chen B X 2006 *Chin. Phys. Sin.* **15** 575
- [12] Xiao J R, Xu H, Guo A M, Wang H Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1802 (in Chinese) [肖剑荣, 徐慧, 郭爱敏, 王焕友 2007 物理学报 **56** 1802]
- [13] Ding X Z, Tay B K, Tan H S, Lau P S, Cheung W Y, Wong S P 2001 *Surf. Coat. Technol.* **138** 301
- [14] Delplancke-Ogletree M P, Monteiro O R 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1943
- [15] Li L H, Zhang H Q, Cui X M, Zhang Y H, Xia L F, Ma X X, Sun Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1549 (in Chinese) [李刘和, 张海泉, 崔旭明, 张彦华, 夏立芳, 马欣新, 孙跃 2001 物理学报 **50** 1549]
- [16] Dillon R O, Woollam J, Katkanant V 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3482
- [17] Das D, Chen K H, Chattopadhyay S, Chen L C 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4944
- [18] Erdemir A, Bindal C, Fenske G R, Zuiker C, Wilbur P 1996 *Surf. Coat. Technol.* **86-87** 692
- [19] Zhang Z Y, Lu X C, Luo J B, Shao T M, Qing T, Zhang C H 2006 *Chin. Phys. Sin.* **15** 2697
- [20] Wang L S 2003 *Special Ceramics* (Changsha: Central South University of Technology Press) 295 (in Chinese) [王零森 2003 特种陶瓷 (长沙: 中南工业大学出版社) 295]
- [21] Shamsa M, Liu W L, Balandin A A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 161921

Study on the thermal conductivity of diamond-like carbon functionally graded material on copper substrate

Wang Jing^{1)†} Liu Gui-Chang²⁾ Li Hong-Ling¹⁾ Hou Bao-Rong¹⁾

¹⁾ (Key Laboratory of Corrosion Science, Shandong Province, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

²⁾ (Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 12 April 2011; revised manuscript received 27 June 2011)

Abstract

In recent years, with the rapid development of electronic technology and digital network information, copper has increasing applications in micro-electronics, micro-electro-mechanical systems and Hi-tech materials. However copper has its material limitations. In particular, it has relatively low hardness, high oxidation and wear rate, which have severely restricted its widespread applications. In this paper, aiming at difficulties of copper applications, Ti/TiC/DLC has been proposed as functionally graded material to deposit on the copper substrate with plasma depositing method, which intensifies the adhesion between DLC film and copper substrate and improves the properties of copper. The maximal value of thermal conductivity of DLC film with optimized parameter of graded intermediate layer is $3.63 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, which enhances the heat transfer effect of copper substrate.

Keywords: copper substrate, diamond-like carbon, graded intermediate layer, thermal conductivity

PACS: 81.15.Gh, 62.20.Qp, 52.77.Dq

† E-mail: wangj0501@yahoo.com.cn