

PEEK 基底上厚度为 6.4 nm 的金薄膜导热导电性能研究

林 欢, 张建伦, 寇爱静, 董 华

(青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033)

摘 要: 运用高真空溅射镀膜仪在聚醚醚酮 (PEEK) 薄膜和纤维表面分别制备了厚度为 6.4 nm 的金薄膜, 并通过瞬态电热技术 (TET) 测量了该金薄膜的导热性和导电性。PEEK 薄膜基底上厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数、导电系数和洛伦兹数分别为 $283.97 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $2.46 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $3.49 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ 。PEEK 纤维基底上厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数、导电系数和洛伦兹数分别为 $81.11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $1.20 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $2.17 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ 。研究发现, 在不同基底材料上制备的金薄膜的导热系数、导电系数和洛伦兹数均不同。这种差异可以归因于以下两点: 一方面, 不同基底材料上制备的金薄膜的晶粒尺寸不同; 另一方面, 不同的基底材料会引起基底与金薄膜结合界面的平整度不同。金薄膜晶粒尺寸越小, 其电子的导热系数、导电系数越小; 金薄膜与基底的结合界面平整度越差, 其声子的导热系数越小。

关键词: PEEK 基底; 金薄膜; 导电系数; 导热系数; 洛伦兹数

中图分类号: TB383; O484 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2020)05-0379-06

Investigation on Thermal and Electrical Conductivity of 6.4 nm Gold Films Deposited on PEEK Substrate

LIN Huan, ZHANG Jianlun, KOU Aijing, DONG Hua

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: The gold films (the average thickness is 6.4 nm) coated on the surface of poly (ether-ether-ketone) (PEEK) film and PEEK fiber by the magnetron sputtering system were prepared. Transient electrothermal technique (TET) was used to acquire thermal and electrical conductivity of the gold films. The thermal conductivity, electrical conductivity and the Lorenz number of the gold film coated on PEEK film is $283.97 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $2.46 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ and $3.49 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, respectively. The thermal conductivity, electrical conductivity and the Lorenz number of the gold film coated on PEEK fiber is $81.11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $1.20 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ and $2.17 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, respectively. It can be seen that the thermal conductivity, electrical conductivity and Lorenz number of the gold films coated on the different substrate materials are different. The difference is attributed to the facts that the different substrate materials can affect the grain size of the gold film and the flatness of the interface between the substrate and the gold film. The smaller the grain size is, the smaller the electron conductivity and thermal conductivity is. The worse the interface roughness is, the smaller the phonon thermal conductivity is.

Key words: PEEK substrate; gold film; electrical conductivity; thermal conductivity; Lorenz number

1 前 言

随着微纳电子技术的发展, 电子芯片被设计得越来越小型化、多功能化和便携化。这也造成了芯片单位面

积产热量的大大增加, 为保证芯片的工作稳定性并延长其使用寿命, 需要将这部分热量及时从芯片中导出。进一步提高芯片的散热能力已经成为了电子产业发展的一大挑战。而附着在基底上的金属纳米薄膜作为芯片中集成电路的互连线, 对芯片的散热起着重要的作用。因此, 研究金属纳米薄膜的导热导电性, 可为解决芯片散热问题提供参考依据^[1, 2]。

由于纳米尺寸金属薄膜的力学性能比较差, 因此在实际应用中往往是将金属薄膜附着在基底材料上, 以提高其断裂应变, 增加其延展性。在作者课题组之前的工作中^[3, 4], 制备了以海藻纤维为基底, 厚度为 3.2 nm 的

收稿日期: 2019-06-16 修回日期: 2019-08-17

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2017M612225); 国家自然科学基金项目 (51506106); 青岛市青年专项基金项目 (18-2-2-72-jch)

第一作者: 林 欢, 女, 1983 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: linhuan@qut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906021

金薄膜,并运用瞬态电热技术(TET)测量了该金薄膜的导热性和导电性;此外,还运用TET技术测量了以蚕丝和玻璃纤维为基底的金属薄膜的导热性和导电性。结果表明,采用不同基底材料制备的金属薄膜的导热导电性是不同的。由此可见,基底材料的选择对金属薄膜的导热导电性至关重要。聚醚醚酮(PEEK)具有膨胀系数小、尺寸稳定性和易加工成型的特点,使其可以加工成尺寸精度很高的元件^[5];同时兼具耐低温和耐高温的特性,使其构建的元件可以在高温或者低温环境中工作;且具有耐剥离性好、阻燃性等级高、防水性好和耐腐蚀性好等优势^[6],使其构建的元件可以在多种复杂恶劣环境中稳定地工作。这些优异的性质使得PEEK在电子器件领域得到广泛的应用,例如,常被用来制造晶片承载绝缘膜、印刷电路板和高温接插件等器件^[7,8]。目前,美国和日本等国家超大规模集成电路的生产已经开始采用PEEK材料^[9]。

本文通过磁控溅射镀膜仪分别在PEEK薄膜和PEEK纤维表面制备了厚度为6.4 nm的金薄膜,并运用TET技术测量得到了不同基底材料上金薄膜的导热系数、导电系数和洛伦兹数。

2 实验

2.1 实验仪器

磁控溅射镀膜仪, Q150TS, 英国 Quorum 公司;微电流源, KEITHLEY 6221, 美国 Keithley 仪器公司;示波器, DSO-X3052A, 美国 Agilent 科技有限公司;数字万用表, 15B+, 美国 Fluke 公司;偏光显微镜, DM2700P, 德国 Leica 微系统有限公司。

2.2 样品制备

使用磁控溅射镀膜仪制备金薄膜:镀膜过程中,通过高能离子轰击金靶,使金原子在镀膜室中沉积,当其沉积平均厚度达到设定值时,自动停止镀膜。镀膜主要参数:溅射电流为 20 mA,最大速率为 $14 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, PEEK 薄膜表面镀膜厚度为 6.4 nm, PEEK 纤维表面镀膜厚度为 10 nm(纤维上表面为弧形, 10 nm 为最大厚度,计算后平均镀膜厚度是 6.4 nm)。图 1 为 PEEK 薄膜和 PEEK 纤维表面镀金后的 SEM 照片。

2.3 性能检测

将制备好的样品悬挂在基台电极片上,为了减小接触热阻,采用导电银胶将样品两端固定在基台电极片上,如图 2a 所示。为了减小对流换热对实验的影响,在测量过程中将基台放进真空腔体中,且腔体中真空度保持在 0.2 Pa。微电流源用于产生脉冲电流,基台用于连接导线和样品,电子示波器用于监测并记录样品两端电压。

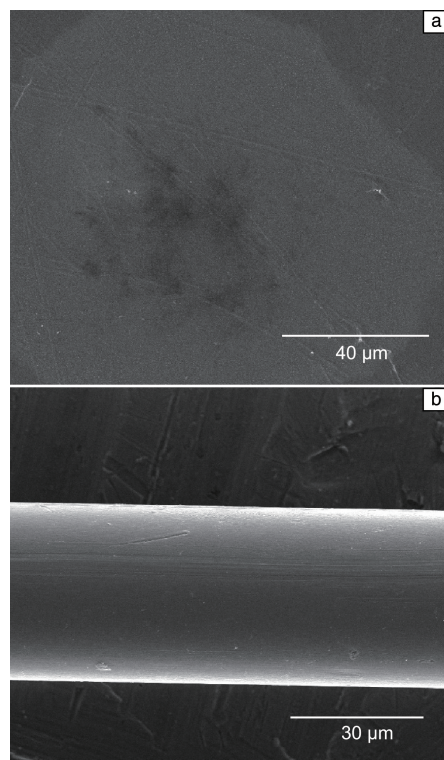


图 1 PEEK 薄膜(a)和 PEEK 纤维(b)表面镀金后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the surface of PEEK film (a) and PEEK fiber (b) after gold plating

用连接线将微电流源、基台和电子示波器进行并联连接,连接简图如图 2b 所示。

在实验开始时,用微电流源产生方波直流电流加热样品,使样品升温导致样品电阻发生变化。实验中电流设定为定值,电压与电阻成正比,最终为电压随着温度的变化而变化。示波器的作用是将样品两端的电压变化实时显示出来,并储存到设备中。样品两端的电压与通电时间的关系可以用式(1)表示^[10]:

$$V_{\text{sample}} = IR_0 + I\eta' \frac{8q_0L^2}{k\pi^4} \times \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1 - \exp[-(2m-1)^2\pi^2\alpha_{\text{eff}}t/L^2]}{(2m-1)^4} \quad (1)$$

式中 V_{sample} 为样品两端的电压, I 为通入样品的电流, R_0 为样品的初始电阻, η' 为样品的电阻温度系数, q_0 为样品单位体积的产热量, L 为样品的长度, α_{eff} 为样品有效热扩散系数, k 为样品的导热系数, t 为通电时间。通电后, V_{sample} 逐步升高最终趋于稳定,样品两端电压随时间变化曲线如图 2c 所示。

样品的实际归一化温升可以由其电压变化得出^[10]: $T_{\text{exp}}^* = (V_{\text{sample}} - V_0)/(V_1 - V_0)$, 其中 V_0 和 V_1 分别是样品的初始电压和最终电压。而样品的理论归一化温升可由式(2)计算^[11]:

$$T^*(t) = \frac{96}{\pi^4} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1 - \exp[-(2m-1)^2 \pi^2 \alpha_{\text{eff}} t / L^2]}{(2m-1)^4} \quad (2)$$

式中 T^* 与 L 和 α_{eff} 有关。将实验所得的不同的 α_{eff} 带入式(2)中,可得出不同的 T^* , 进一步将 T^* 与 T_{exp}^* 进行拟合, 拟合效果最好的即为样品的 α_{eff} 。

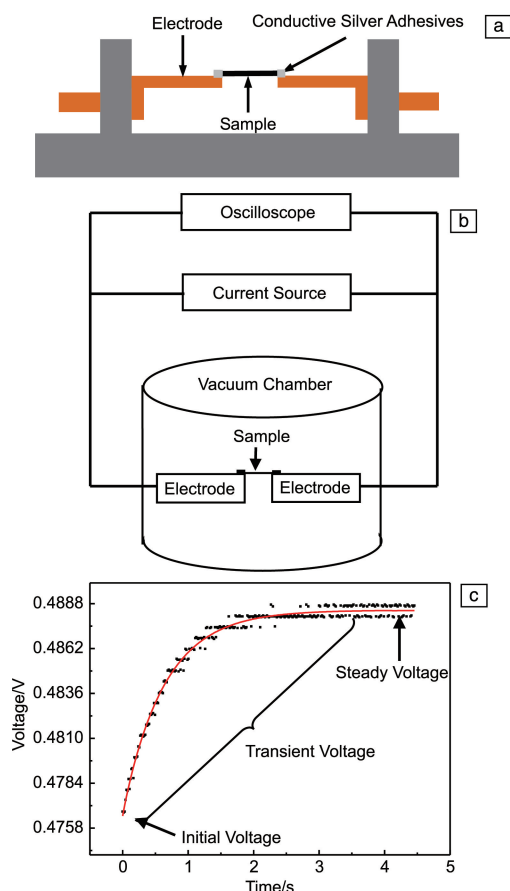


图2 基台示意图(a), TET 实验设备连接简图(b), 测量过程中样品两端电压随时间变化曲线(c)

Fig. 2 Schematic diagram of the base (a), connection diagram of the TET experimental equipment (b), variation curve of sample voltage with time during the measurement (c)

3 结果与讨论

3.1 金薄膜导热系数、导电系数和洛伦兹数的计算

通过 TET 技术测量得出的数据为基底材料和金薄膜综合的有效热扩散系数。要单独得到金薄膜的导热导电性,需要在原镀层基础上继续镀厚度为 6.4 nm 的金薄膜,并采用 TET 进行测量,连续进行 4 次镀膜与测量。将 4 次测量数据进行进一步处理,即可得到厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数、导电系数和洛伦兹数。

3.1.1 金薄膜的导热系数

样品由基底和金薄膜组成,其综合导热系数可以根

据基底和金薄膜的截面面积比例来进行计算,样品有效热扩散系数可由式(3)表示^[12]:

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{A_c k_c + A_w k_w}{A_c (\rho C_p)_c + A_w (\rho C_p)_w} \quad (3)$$

式中 α_{eff} 是样品有效热扩散系数, c 和 w 分别代表金薄膜和基底材料。 A 是截面的面积, k 是导热系数, ρ 是密度, C_p 是比热。

当基底材料为 PEEK 薄膜时,式(3)可以进一步计算得到式(4);当基底材料为 PEEK 纤维时,式(3)可以进一步计算得到式(5):

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_w + \frac{n \delta_{\text{max}}}{b (\rho C_p)_w} [k_c - \alpha_w (\rho C_p)_c] \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_w + \frac{4n \delta_{\text{max}}}{\pi D (\rho C_p)_w} [k_c - \alpha_w (\rho C_p)_c] \quad (5)$$

式中 b 为 PEEK 薄膜的厚度; α_w 为基底材料的热扩散系数, n 为镀膜次数, D 为 PEEK 纤维的直径, δ_{max} 为最大镀膜厚度。由式(4)和式(5)可以看出, α_{eff} 与 n 成线性关系。分别将 4 次 TET 测量得到的 α_{eff} 与 n 进行线性拟合,结果如图 3a 和 3b 所示。由拟合结果可以得出:当基底为 PEEK 薄膜时,拟合直线的斜率为 $1.44 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,截距为 $2.86 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;当基底为 PEEK 纤维时,拟合直线的斜率为 $1.45 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,截距为 $2.72 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。进一步分析可得,当基底材料为 PEEK 薄膜和 PEEK 纤维时, $\alpha_{\text{eff}}-n$ 直线的截距为 α_w ,斜率可分别由式(6)和式(7)表示:

$$\text{slope} = \frac{\delta_{\text{max}}}{b (\rho C_p)_w} [k_c - \alpha_w (\rho C_p)_c] \quad (6)$$

$$\text{slope} = \frac{4\delta_{\text{max}}}{\pi D (\rho C_p)_w} [k_c - \alpha_w (\rho C_p)_c] \quad (7)$$

经计算可得,以 PEEK 薄膜为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数为 $283.97 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,是金的体材料的导热系数的 98%。以聚酰亚胺(PI)薄膜为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数为 $166 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,小于以 PEEK 薄膜为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数^[10]。以 PEEK 纤维为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数为 $81.11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,是金的体材料的导热系数的 26%,是以玻璃纤维为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数的 1.31 倍^[13]。

3.1.2 金薄膜的导电系数

由于样品的基底部分是绝缘的,金薄膜是导电部分,所以整个样品的导电性可以用金薄膜的导电性代替。金薄膜的电阻可以由式(8)计算^[12]:

$$R = \frac{L}{A_c \sigma_c} = \frac{L}{Dn\delta_{\max} \sigma_c} \quad (8)$$

式中 σ 为金薄膜的导电系数, D 为金薄膜的宽度 (PEEK 薄膜基底上, 金薄膜的宽度等于 PEEK 薄膜的宽度; PEEK 纤维基底上, 金薄膜的宽度近似等于 PEEK 纤维的直径)。从式(8)可以看出, $1/R$ 与 n 成线性关系。将 4 次测量所得的 $1/R$ 与 n 进行拟合, 拟合结果如图 3c 和 3d 所示。当基底材料为 PEEK 薄膜时, 该拟合直线的斜率为 $1.27 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$; 当基底材料为 PEEK 纤维时, 该拟合直线斜率为 $7.24 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 。由式(8)可进一步得出拟合直线的斜率表达式, 如式(9)所示:

$$\text{slope} = \frac{D\delta_{\max} \sigma_c}{L} \quad (9)$$

将上述经拟合所得直线斜率代入式(9), 可得出结论: 以 PEEK 薄膜为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导电系数为 $2.46 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 是金的体材料的导电系数的 57%, 大于以 PI 薄膜为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导电系数^[10]。以 PEEK 纤维为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导电系数为 $1.20 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 是金的体材料的导电系数的 28%, 大于以玻璃纤维为基底制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导电系数^[13]。

3.1.3 金薄膜的洛伦兹数

样品的有效热扩散系数也可以由式(10)表示^[12]:

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_w + \frac{L_{\text{Lorenz}} TL}{RA_w(\rho C_p)_w} \quad (10)$$

式中 L_{Lorenz} 是金薄膜的洛伦兹数, R 是金薄膜的电阻, T 是金薄膜的温度。由式(10)可以看出, 样品的 α_{eff} 与 $1/R$ 成线性关系。将 4 次实验所得的 α_{eff} 与 $1/R$ 进行拟合, 拟合结果如图 3e 和 3f 所示。当基底材料为 PEEK 薄膜时, 拟合直线的斜率为 1.05×10^{-6} ; 当基底材料为 PEEK 纤维时, 拟合直线的斜率为 1.97×10^{-6} 。由式(10)可进一步得出拟合直线的斜率表达式, 如式(11)所示:

$$\text{slope} = \frac{L_{\text{Lorenz}} TL}{A_w(\rho C_p)_w} \quad (11)$$

将上述拟合所得直线斜率代入式(11), 可得出结论: PEEK 薄膜基底上厚度为 6.4 nm 的金薄膜的洛伦兹数为 $3.49 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, 与金的体材料相比, 其洛伦兹数增大了 42%; PEEK 纤维基底上厚度为 6.4 nm 的金薄膜的洛伦兹数为 $2.17 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, 与金的体材料的洛伦兹数相差不大。洛伦兹数发生变化, 表明金薄膜中电子导热和声子导热所占的比例发生了变化^[13]。

3.2 基底对金薄膜导电性、导热性的影响

作者课题组在以往工作中^[12, 13]已经研究了 PI 薄膜和玻璃纤维基底上金薄膜的导热导电性。以 PI 薄膜为基底材料制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数和

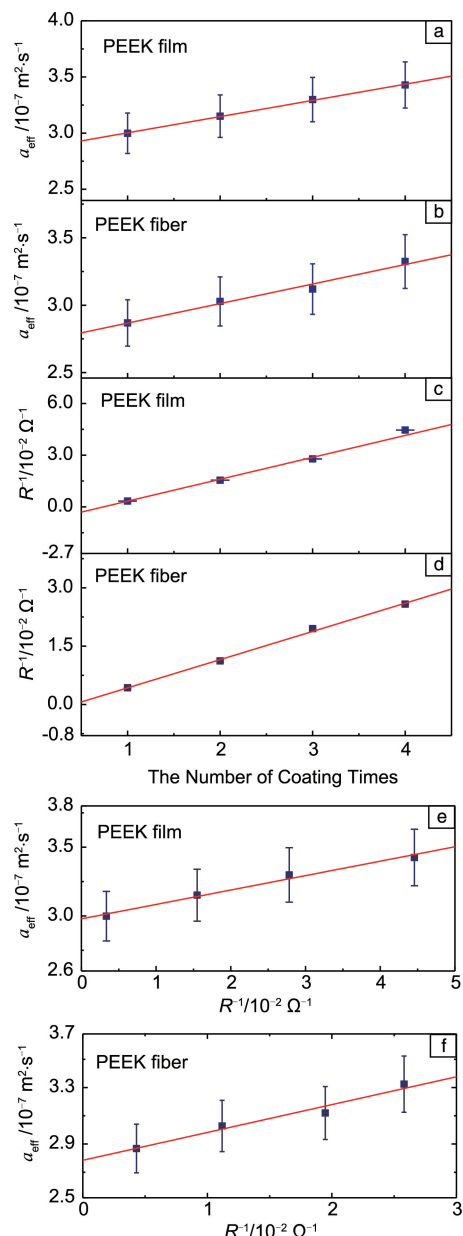


图 3 以 PEEK 薄膜(a)和 PEEK 纤维(b)为基底的样品有效热扩散系数与镀膜次数的拟合直线, 以 PEEK 薄膜(c)和 PEEK 纤维(d)为基底的样品的电阻倒数与镀膜次数的拟合直线, 以 PEEK 薄膜(e)和 PEEK 纤维(f)为基底的样品有效热扩散系数与电阻倒数的拟合直线

Fig. 3 Linear fitting of effective thermal diffusivity against the number of coating times of samples based on PEEK film (a) and PEEK fiber (b), linear fitting of reciprocal of resistance against the number of coating times of samples based on PEEK film (c) and PEEK fiber (d), linear fitting of effective thermal diffusivity against reciprocal of resistance of samples based on PEEK film (e) and PEEK fiber (f)

导电系数分别为 $166 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $2.3 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。以玻璃纤维为基底材料制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数和导电系数分别为 $61.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和

$2.7 \times 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。结合以上数据和本实验测量结果可得出结论: 基底材料会影响纳米金薄膜的导热性和导电性, 并且以 PEEK 为基底材料制备的纳米金薄膜的导热导电性优于以 PI 薄膜和玻璃纤维为基底材料制备的纳米金薄膜的导热导电性。

3.2.1 基底对金薄膜导电性的影响

采用 Maydas-Shatzkes 模型, 结合电子的晶界散射来分析基底材料对金薄膜导电性的影响, 所用 M-S 方程如式(12)所示^[14, 15]:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_b} = 1 - \frac{3}{2}\eta + 3\eta^2 - 3\eta^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\eta}\right) \quad (12)$$

式中 σ_f 和 σ_b 分别为薄膜材料和体材料的导电系数, η 为晶界散射强度, 表示晶界散射对电子导电的限制, 其中 η 可以进一步由式(13)来确定^[15]:

$$\eta = \frac{l_e R'}{d(1-R')} \quad (13)$$

式中 l_e 为体材料的电子平均自由程, R' 是电子在晶界处的反射系数, d 为平均晶粒尺寸。在相同温度下, R' 是相同的^[16, 17], 所以 η 随着 d 的改变而改变, 且 d 越大, η 越小。为了更加直观地看到 σ_f/σ_b 与 η 的关系, 根据式(12)作出 σ_f/σ_b 随 η 变化的曲线, 如图 4 所示。可以看出 σ_f/σ_b 随着 η 的增大而变小, 即晶界散射强度越大, 电子导电受到的限制越明显。由此可知, 晶粒尺寸越小, 晶界散射强度增大, 材料导电系数变小。而在之前的工作中发现, 基底材料的微观结构会对金薄膜晶粒尺寸产生影响^[4]。结合以上分析可知, 基底材料通过影响金薄膜的晶粒尺寸来影响金薄膜的导电性, 且金薄膜晶粒尺寸越小, 金薄膜的导电系数越小。分别以 PEEK 薄膜和 PI 薄膜为基底制备的金薄膜虽然厚度相同, 但是两种基底材料的表面微观结构不同, 使得金薄膜的平均晶粒尺寸不同, 进而导致两种基底上金薄膜的导电系数不同。

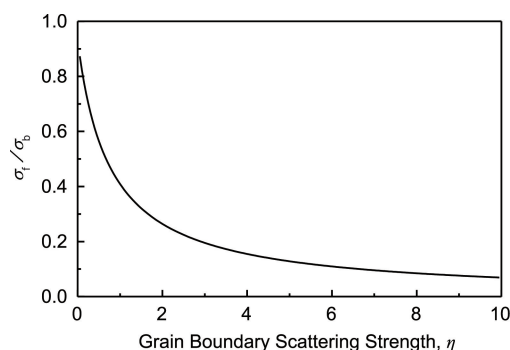


图4 金属薄膜导电系数与体材料导电系数比值随着晶界散射强度的变化曲线

Fig. 4 Variation curve of the electrical conductivity ratio between metal film and bulk material against grain boundary scattering strength

3.2.2 基底对金薄膜导热性的影响

材料总的导热系数为电子导热系数与声子导热系数之和, 即 $k_{\text{all}} = k_e + k_p$ 。其中 k_e 为电子的导热系数, k_p 为声子的导热系数。在金属的体材料中, k_p 占总导热系数的比例很小, 可以忽略。而在金属纳米薄膜中, 电子对导热的贡献减小, 声子对导热的贡献增大, k_p 不能忽略^[18, 19]。

电子的导热系数可以根据 M-S 模型中 $k_e/k_b = \sigma_f/\sigma_b$ 来确定, 其中 k_b 为体材料的电子导热系数, 为常数, 可以看出, k_e 和 σ_f 受晶粒尺寸的影响是一致的。结合上文的分析可得出结论: 基底材料会影响金薄膜晶粒尺寸的大小, 进而导致金薄膜的电子导热系数不同, 且金薄膜平均晶粒尺寸越小, 其电子导热系数越小。

声子的导热系数可以采用固体物理学中的分子动力学理论来分析。声子的导热系数可以由式(14)计算^[15]:

$$k_p = \frac{1}{3} \int_0^{\Theta_D} \nu^2 \tau(x) C'(x) dx \quad (14)$$

式中 Θ_D 为德拜 (Debye) 温度, T 为绝对温度, τ 为声子的弛豫时间, ν 为声子的平均速度。 C' 为声子的比热, 可以由德拜模型确定^[15]:

$$C' = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx \quad (15)$$

式中 N 为单元的震动粒子数, k_B 为玻尔兹曼常数。式(14)中除了 τ , 所有的参数都可以确定。 τ 由多种不同的散射机制共同决定, Goto 等^[19]研究了 YBCO (氧化钇钡铜) 的导热性, 并通过理论分析拟合得到了与实验数据相一致的结果, 证明了纳米金属薄膜中声子的弛豫时间主要由边界散射 (τ_b)、声子-声子 Umklapp 散射 (τ_u)、缺陷点散射 (τ_{pd}) 和隧穿态散射 (τ_{ts}) 共同决定。根据马西森定则, 总的弛豫时间与各散射机制的弛豫时间的关系可由式(16)表示:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_u} + \frac{1}{\tau_{pd}} + \frac{1}{\tau_{ts}} + \dots \quad (16)$$

在相同的温度下, τ_u 是相同的。因为制备方法和制备过程一样, 以不同基底制备金属薄膜, τ_{pd} 也是相同的。低温对 τ_{ts} 影响较大, 本实验均为常温测量, 所以不考虑 τ_{ts} 对 τ 的影响^[19]。以上几种散射机制不受基底材料的影响, 而金薄膜与基底结合的界面会影响 τ_b 。不同基底材料与金薄膜的结合界面的平整度是不同的。主要原因是由于在溅射镀膜过程中, 被高能离子轰击下来的金原子具有一定的热动能, 而基底聚合物质地松软、空隙率较大, 部分金原子能穿透基底聚合物表面, 进入基底内部, 导致金薄膜与基底结合界面平整度下降、金薄膜平均厚度减小, 从而使得声子边界散射弛豫时间减小^[19-21]。Dürr 等^[22]将金沉积到有机物上, 并用 TEM 观察其界面情况, 可发现结合界面不再平整, 金原子扩散

到了有机物中,如图 5 所示。以上分析可知,基底材料会影响结合界面的平整度,平整度越差,声子的 τ_b 越小,声子的 τ 越小, k_p 也越小。

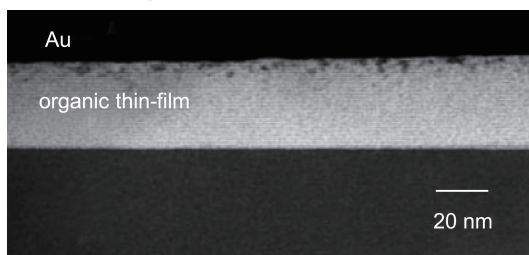


图 5 金沉积在聚合物表面的 TEM 照片^[22]

Fig. 5 TEM image of gold deposited on the polymer^[22]

PEEK 基底和 PI 基底上的金薄膜的导热系数不同可归因于两点:①晶粒尺寸不同导致其电子的导热系数不同;②界面平整度不同导致其声子的导热系数不同。

4 结 论

利用 TET 技术测量得到在 PEEK 薄膜和 PEEK 纤维上制备的厚度为 6.4 nm 的金薄膜的导热系数分别为 283.97 和 81.11 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 导电系数分别为 2.46×10^7 和 $1.20 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, 洛伦兹数分别为 3.49×10^{-8} 和 $2.17 \times 10^{-8} W \cdot \Omega \cdot K^{-2}$ 。本文结合金薄膜的晶粒尺寸以及金薄膜与基底结合界面的平整度两个因素分析了基底材料对金薄膜导热导电性的影响。并得出结论:金薄膜晶粒尺寸越小,其电子的导电系数、导热系数越小;金薄膜与基底结合界面的平整度越差,其声子的总弛豫时间、导热系数越小。

参考文献 References

- [1] 张威, 张大成, 王阳元. 微纳电子技术[J], 2002, 39(1): 22-27.
ZHANG W, ZHANG D C, WANG Y Y. Micronanoelectronic Technology[J], 2002, 39(1): 22-27.
- [2] 夏凯伦, 塞木强, 张莹莹, 等. 物理化学学报[J], 2016, 32(10): 2427-2446.
XIA K L, JIAN M Q, ZHANG Y Y, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2016, 32(10): 2427-2446.
- [3] DONG H, CHEN R R, MU Y Q, *et al.* Journal of Thermal Science and Engineering Applications[J], 2018, 10(1): 1-20.
- [4] LIN H, XU S, ZHANG Y Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(14): 11341-11347.
- [5] 龚云表, 石安富. 塑料科技[J], 1985(4): 3-8.
GONG Y B, SHI A F. Plastics Science and Technology[J], 1985(4): 3-8.
- [6] 付国太, 刘洪军, 张柏, 等. 工程塑料应用[J], 2006, 34(10): 69-71.
FU G T, LIU H J, ZHANG B, *et al.* Engineering Plastics Application [J], 2006, 34(10): 69-71.

- [7] 牛海涛, 焦晓宁, 程博闻. 北京纺织[J], 2004, 25(3): 30-32.
NIU H T, JIAO X N, CHENG B W. Beijing Textile Journal[J], 2004, 25(3): 30-32.
- [8] 许治平. 高性能连续纤维增强聚醚醚酮复合材料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
XU Z P. Preparation and Properties of High Performance Continuous Fiber Reinforced Polyetheretherketone Composites [D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [9] 崔小明. 工程塑料应用[J], 2004, 32(10): 63-66.
CUI X M. Engineering Plastics Application[J], 2004, 32(10): 63-66.
- [10] LIU G Q, XU S, CAO T T, *et al.* Biopolymers[J], 2014, 101(10): 1029-1037.
- [11] 陈然然. 纳米二氧化钛薄膜的制备及导热性能研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2017.
CHEN R R. Study on Preparation and Thermal Property of Nanotitanium Oxide Thin Film [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2017.
- [12] LIN H, XU S, WANG X, *et al.* Small[J], 2013, 9(15): 2585-2594.
- [13] 程健. PI 基底表面金薄膜导电、导热性能的研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.
CHENG J. Study on Electrical and Thermal Conductivity of Gold Films Coated on the PI Substrate[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2018.
- [14] MAYADAS A F, SHATZKES M. Physical Review B[J], 1970, 1(4): 1382-1389.
- [15] WANG H D, LIU J H, ZHANG X, *et al.* International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2013, 66: 585-591.
- [16] 张广平, 李孟林, 吴细毛, 等. 材料研究学报[J], 2014, 28(2): 81-87.
ZHANG G P, LI M L, WU X M, *et al.* Chinese Journal of Materials Research[J], 2014, 28(2): 81-87.
- [17] MANNAN K M, KARIM K R. Journal of Physics F: Metal Physics [J], 1975, 5(9): 1687-1693.
- [18] FENG B, LI Z, ZHANG X. Journal of Applied Physics[J], 2009, 105(10): 104315.
- [19] MURAKAMI Y, GOTO H, TAGUCHI Y, *et al.* International Journal of Thermophysics[J], 2017, 38(10): 160.
- [20] 潘宵. 聚合物光电器件中金属/聚合物界面结构与性质的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
PAN X. The Structures and Properties of Metal/Polymer Interfaces in Polymer-based Photoelectronic Devices [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.
- [21] 石文辉. 磁控溅射纳米晶钴的微观结构及力学行为研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
SHI W H. Study on Microstructure and Mechanical Behavior of Nanocrystalline Co by Magnetron Sputtering[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [22] DÜRR A C, SCHREIBER F, KELSCH M, *et al.* Advanced Materials [J], 2002, 14(13/14): 961-963.