文章编号:1000-5773(2012)03-0306-07

高压烧结镀 Cr、Ti 膜金刚石/铜复合材料热导率研究*

张文凯,彭　放,郭振堂,管俊伟,李荣祺

(四川大学原子与分子物理研究所,四川成都　610065)

摘要:采用磁控溅射方法,在金刚石表面镀覆活性金属 Cr 膜和 Ti 膜,在高温高压下合成了镀活性金属膜金刚石/铜复合材料。实验发现,活性金属的加入增强了金刚石与铜界面间的结合强度,减少了界面热阻,提高了复合材料的热导率。复合材料热导率随着金刚石体积分数的增加而降低,随着金刚石的粒度增大而提高。这主要是由界面热阻引起的,可以通过增大金刚石粒度和改善界面状态来提高复合材料热导率。

关键词:磁控溅射;高温高压;热导率;界面热阻

中图分类号:O521.2　　**文献标识码**:A

1　引　言

高导热热沉材料在高功率半导体器件、激光器件、微波器件、高密度集成电路散热等方面有着广泛的应用。随着现代电子技术的飞速发展,使得电子元器件能够具有更高的集成度、更快的运行速度和更大的容量。相应地,对更高导热率、更低膨胀系数热沉材料的需求也更加强烈[1]。传统的电子封装材料,包括陶瓷(如 AlN、Al_2O_3、SiC)和金属基复合材料(如 Cu-W、Cu-Mo、Al-SiC)的热膨胀系数相对于半导体材料是相匹配的,然而它们的热导率却显不足,一般都不超过 200 W/(m·K)[2-5]。

金刚石的热导率最高可达 2000 W/(m·K),其热膨胀系数也比较低。以铜、银等高热导率金属为基体,含有金刚石的复合材料在室温下热导率有望达到 500～800 W/(m·K),热膨胀系数在 4×10^{-6}～6×10^{-6} K^{-1}之间,与半导体材料相匹配,成为国内外研究开发的热点[6-7]。然而,由于金刚石表面能高及其化学惰性,金属导热材料,如铜、银对金刚石的浸润性和粘结性较差,因而降低了复合材料热导率。目前改善界面性能主要有两种方式:第一种是向金属基体中添加活性金属,如 Cr、Ti 和 B 等,然后再与金刚石混合烧结[8-9];第二种是在金刚石表面镀活性金属膜,如 Cr、Ti 和 B 等,然后再与金属混合烧结[10]。本研究采用磁控溅射方法,在金刚石表面镀覆一层活性金属 Cr 和 Ti,使金刚石表面金属化,改善金刚石与铜之间的浸润性,增强界面间的结合强度,提高金刚石和铜复合材料的热导率。

目前国内合成金刚石/铜复合材料主要采用熔渗法及放电等离子烧结的方法[10-11],样品热导率基本在 300 W/(m·K)之内。高压烧结金刚石/铜复合材料,不仅可以使烧结体界面结合更为紧密,相对密度更高,而且可以抑制金刚石表面石墨化。所以采用高压的方法合成金刚石/铜复合材料具有明显的优势。

2　实验方法

实验选用粒径为 5 μm 的电解铜(纯度 99.9%)、粒径范围为 40～160 μm 的人造金刚石(Model MBD-6)作为初始材料,其形貌为完整六-八面体晶形。金刚石分别用 HNO_3 和 NaOH 处理达到表面净

* **收稿日期**:2011-05-06;**修回日期**:2011-07-02

作者简介:张文凯(1985—),男,硕士研究生,主要从事新型高热导率复合材料方面研究. E-mail:zwk850712@163.com

通讯作者:彭　放(1960—),男,副教授,主要从事高压物理及新型复合材料研究. E-mail:pengfang8888@yahoo.com.cn

化,然后放入磁控溅射仪中进行溅射镀膜。溅射用的靶材料是纯度为 99.9%金属 Cr 和 Ti。镀膜过程中,为了清除金刚石表面的吸附杂质,先抽真空到 6.0 mPa,然后充入氩气。在真空度为 10^{-1} Pa 下进行溅射镀膜,溅射功率 10 kW,镀膜厚度约 0.5 μm,经镀膜后的镀 Cr 金刚石呈银白色,镀 Ti 金刚石呈黑色。镀膜过程中,金刚石温升小,没有损伤且镀层与金刚石结合牢固。其中粒径范围为 40～140 μm 的金刚石镀 Cr 膜,粒径为 140～160 μm 的金刚石镀 Ti 膜,图 1(a)为镀钛膜金刚石扫描电镜图,图 1(b)为图 1(a)中白色区域元素能谱图。

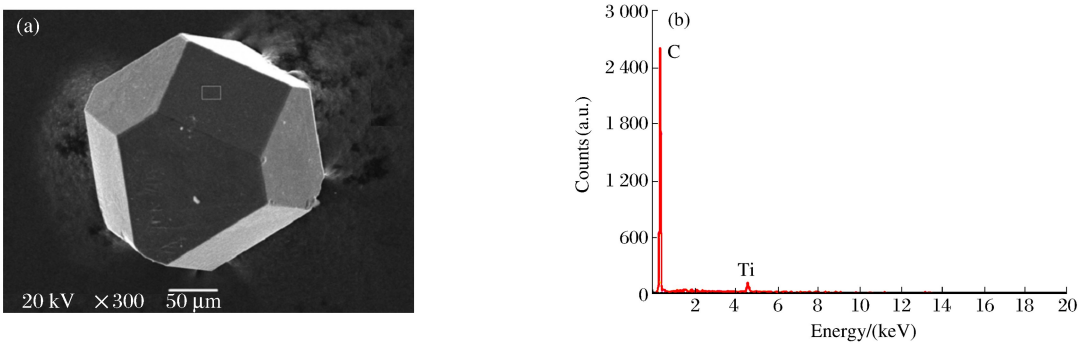


图 1　镀 Ti 膜金刚石颗粒 SEM 及 EDX 分析图

Fig. 1　SEM and EDS images of Ti-coated diamond particle

实验利用国产 DS6×800A 型铰链式压机,采用同步加温加压方法烧结镀膜金刚石/铜复合材料,其中样品采用实验室自主设计的组装方式进行组装,如图 2 所示。在烧结过程中,压力是 4～5 GPa,烧结温度是 1 300 ℃,保温时间 10 min。

样品经高温高压烧结后,利用线切割方法加工成 8 mm×8 mm×3 mm 长方体,然后采用热物性测试仪(LFA447Nnaoflash)测定材料的热导率。烧结体样品的密度利用 Archimedes 排水法测量。

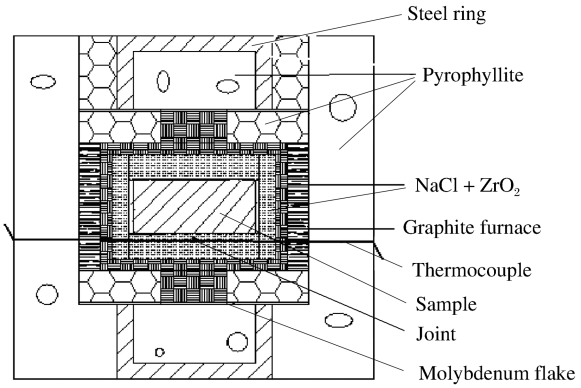


图 2　样品合成组装示意图

Fig. 2　Schematic diagram of the sample assembly part

3　结果与分析

制备出的镀 Cr 膜及镀 Ti 膜金刚石/铜复合材料性能测试结果如表 1 和表 2 所示。

表 1　镀 Cr 金刚石/铜复合材料的性能

Table 1　Properties of diamond/copper composite with Cr-coated diamond particles

Sample No.	Particle size /(μm)	Volume fraction of diamond/(%)	Measured density /(g/cm³)	Relative density /(%)	Thermal conductivity /[W/(m·K)]
1	40～50	60	5.53	97.5	135
2	80～100	0	8.74	98.2	357
3	80～100	30	7.11	97.6	325
4	80～100	60	5.49	96.8	234
5	80～100	80	4.28	95.6	175
6	100～120	60	5.35	94.4	276
7	120～140	60	5.21	91.9	314

表 2 镀 Ti 膜金刚石/铜复合材料的性能

Table 2 Properties of diamond/copper composite with Ti-coated diamond particles

Sample No.	Particle size /(μm)	Pressure /(GPa)	Volume fraction of diamond/(%)	Measured density /(g/cm^3)	Relative density /(%)	Thermal conductivity /[W/(m·K)]
8	140～160	4.5	40	6.52	96.7	323
9	140～160	4.5	50	5.82	93.8	265
10	140～160	4.5	60	5.41	95.6	199
11	140～160	4.5	70	4.97	97.1	183
12	140～160	4.0	60	5.56	98.2	267
13	140～160	5.0	60	5.55	98.1	240

3.1 微区显微形貌

影响金刚石复合材料导热性能的因素很多，其中金刚石是否石墨化、金刚石/铜组织的致密程度、金刚石和铜之间浸润度以及金刚石颗粒之间是否形成 D—D 键等因素对结果影响比较大。通过对烧结得到的样品进行 XRD 衍射检测，得出如图 3 所示的衍射图谱，可以看出并没有石墨化的峰出现，所以在这个压力和温度条件下，金刚石并没有发生碳化。同时由表 1 和表 2 也可以看出，高压烧结的镀活性金属膜金刚石/铜复合材料的致密度很高，相对密度平均值达到 96.0%。

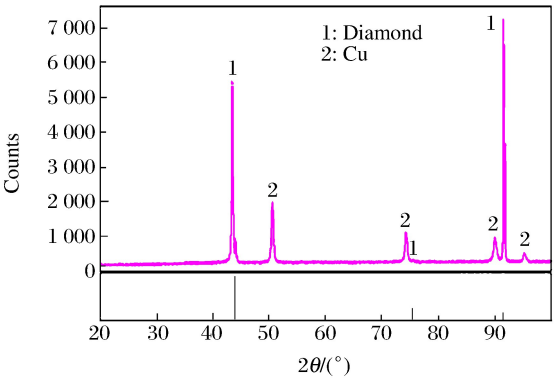
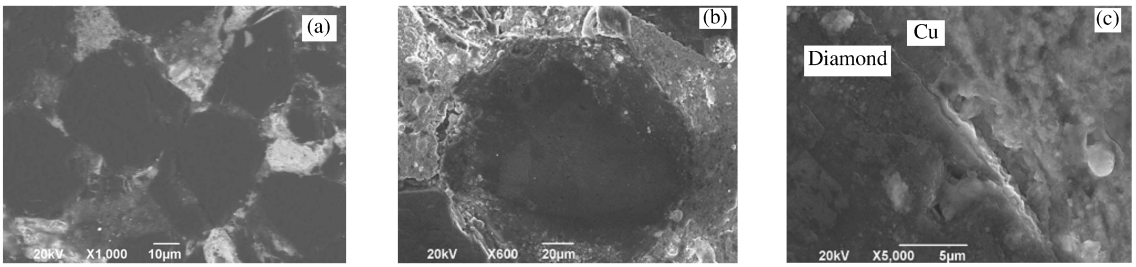


图 3 样品 7 烧结后 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of Sample 7 after sintering

图 4 给出了粒度 80～100 μm 镀 Cr 及粒度 140～160 μm 镀 Ti 金刚石，体积分数为 60%的复合材料扫描电镜图。从图 4(a)可以看出，金刚石颗粒比较均匀地镶嵌在铜基体中，同时在铜和金刚石之间有白色化合物连接。根据文献[12]报道，金刚石表面镀的金属 Cr 在高温下(大于 1 000 ℃)碳原子向镀 Cr 层扩散，镀 Cr 层与金刚石界面可能发生反应，形成金属化合物 Cr_7C_3。从图 4(b)、图 4(c)可以看出，镀 Ti 金刚石与铜界面结合非常紧密，基本上没有较大空隙，说明金属 Ti 的添加增强了界面的结合强度，根据文献[13]报道，在本实验条件下，金刚石与金属 Ti 层生成强碳合物 TiC，镀 Ti 层向基体 Cu 渗透，形成固溶体，于是可以形成比较良好的界面。



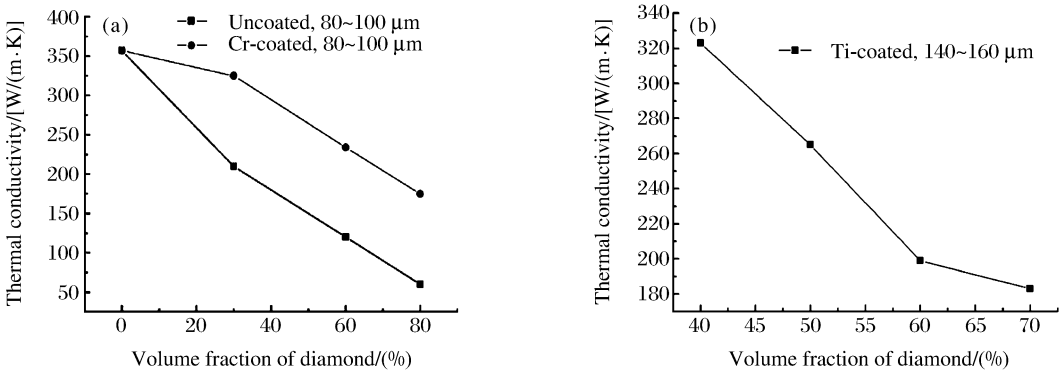
(a) Sample 7 with Cr-coated; (b), (c) Sample 8 with Ti-coated

图 4 镀膜金刚石/铜复合材料烧结的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of diamond/copper composites with coated diamond particles

3.2　金刚石粒度、含量对复合材料导热率的影响

图 5 是在相同条件下,镀 Cr 和 Ti 膜金刚石/铜和纯金刚石/铜复合材料随金刚石体积分数引起导热率变化的曲线图。图 6 是相同条件下,镀 Cr 膜金刚石/铜复合材料热导率随金刚石粒径的变化关系曲线图。从图 5 可见,镀活性膜金刚石/铜复合材料比纯金刚石/铜复合材料热导率要高很多。纯金刚石颗粒与基体铜在高温高压下,既不浸润也不相互反应,属于机械镶嵌,极大地影响了烧结体的热导率。而镀活性膜金刚石/铜复合材料中,一方面活性金属层与金刚石反应结合,使金刚石表面金属化,另一方面金属化的表层又能顺利地与金属铜实现结合,提高了镀活性膜金刚石/铜复合材料的热导率。



(a) 80-100 μm diamond particles with Cr-coated and uncoated; (b) 140-160 μm diamond particles with Ti-coated

图 5　金刚石/铜复合材料热导率随金刚石的体积分数变化曲线

Fig. 5　Thermal conductivity of diamond/copper composites as a function of particle volume fraction

关于金属基复合材料热导率可以根据基体和颗粒材料的导热率及颗粒在基体中的含量进行评价[9],根据几何平均值模型

$$\lambda_c = \lambda_i^{v_i} \lambda_m^{(1-v_i)} \tag{1}$$

式中:λ_c、λ_i、λ_m 分别为复合材料、颗粒、基体的热导率。v_i 为颗粒的体积分数。

镀 Cr 金刚石/铜复合材料属于颗粒增强金属基复合材料,由(1)式可知复合材料热导率与金刚石体积分数和金刚石热导率有关。由于金刚石热导率大于铜热导率,所以复合材料的热导率应随着金刚石体积分数的增加而增加。但是,如图 6 所示,增强体金刚石粒度 80～100 μm,镀 Cr 膜金刚石复合材料热导率随金刚石体积分数的增加,热导率却逐渐降低。这是因为影响复合材料热导率的因素除了金刚石热导率和体积分数外,还与复合材料的界面状态有关。金刚石和铜结合的界面间存在着界面热阻[14],当以热流穿过金属-非金属界面时,在界面两端产生一温度差 ΔT

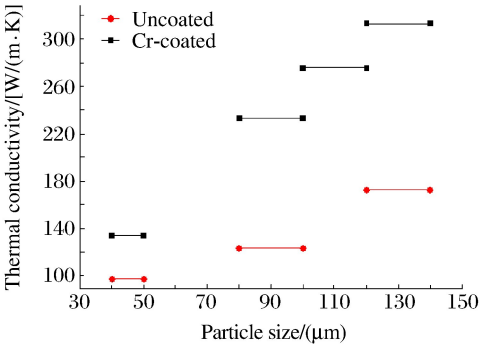


图 6　当金刚石体积分数为 60%时金刚石/铜复合材料热导率随金刚石粒度变化曲线

Fig. 6　Thermal conductivity of diamond/copper composites as a function of particle size (Volume fraction of diamond: 60%)

$$Q = \frac{\Delta T}{R_{Bd}} \tag{2}$$

式中:Q 为单位时间内通过单位面积界面的热流,R_{Bd} 为界面热阻。

研究发现,含金刚石复合材料的界面热阻很大,这是由于金刚石的声速(声子频率与德拜温度)很高,与金属相容性很低所致[15]。本实验烧结镀 Cr 金刚石/铜复合材料界面情况如图 7 所示,由金刚石区向铜区分别形成了 Cr_7C_3 层、Cr 层及 Cu-Cr 固溶体层,其中 Cr_7C_3 层和 Cu-Cr 固溶体层比较薄,且有利于金刚

石与铜的界面结合。Cr 层却对复合材料的导热性带来弊端，首先，Cr 层阻隔了金刚石与铜的直接接触；另外，Cr 层的热导率非常低，仅为 93.7 W/(m·K)，大大增加了复合材料的界面热阻。并且在界面处还有微裂纹及气孔的存在，界面热阻对复合材料热导率的影响依然是主要因素。所以金刚石含量越多，界面越多，界面热阻越大，界面间气孔随之增加，复合材料的导热性能越差。

如图 6 所示，复合材料热导率是随着金刚石颗粒的增大而升高的。Hasselman 等人研究了界面热阻对热导率的影响[16]，得出了下面表达式

$$\lambda_c = \frac{\lambda_m\left[2\left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m}-\frac{\lambda_d}{ah_c}-1\right)v_d+\frac{\lambda_d}{\lambda_m}+\frac{2\lambda_d}{ah_c}+2\right]}{\left(1-\frac{v_d}{\lambda_m}+\frac{\lambda_d}{ah_c}\right)v_d+\frac{\lambda_d}{\lambda_m}+\frac{2\lambda_d}{ah_c}+2} \quad (3)$$

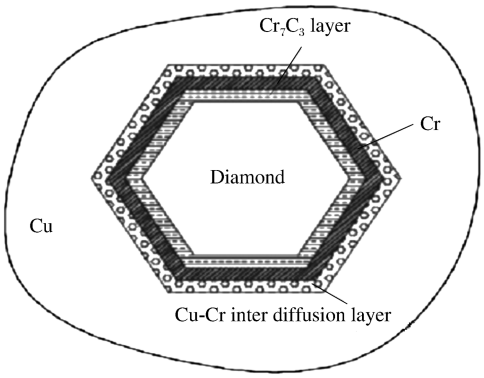


图 7 镀 Cr 膜金刚石/铜复合材料界面结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of structure in diamond/copper composites with Cr-coated diamond particles

式中：λ_c、λ_m、λ_i 分别为复合材料、基体、颗粒的热导率，v_d 为颗粒的体积分数，a 为增强体颗粒(球状)的平均直径，h_c 为界面热导率。

由临界半径公式 $a_0 = R_{Bd}\lambda_m/(1-\lambda_m/\lambda_i)$，可以估算出金刚石的临界半径约 14 μm(临界半径公式中，R_{Bd} 取 2.5×10^{-8} m²·K/W，λ_m、λ_i 分别取 390、1 300 W/(m·K))，根据 EMT(Effective Medium Theory)理论，当颗粒平均直径大于 a_0 时，界面热导率与增强体的颗粒大小成正比，复合材料热导率随着金刚石颗粒的增大而提高。当颗粒平均半径小于 a_0 时，界面热导率与增强体的颗粒大小成反比，复合材料热导率随着金刚石颗粒的增大而降低。实验选用的金刚石平均粒度大于 a_0，所以复合材料热导率随着金刚石颗粒的增大而提高，这与 EMT 理论是相符的。

4 结 论

(1) 采用磁控溅射方法，在金刚石表面镀 Cr 和 Ti 膜，在高温(大于 1 000℃)高压下烧结，在金刚石表面生成 Cr_7C_3 和 TiC，使金刚石表面金属化，增大了金刚石与铜界面间的结合力，减少了界面热阻，提高了金刚石/铜烧结体的热导率。镀 Cr 和镀 Ti 金刚石/铜复合材料最高的热导率分别达到 325 和 323 W/(m·K)。

(2) 在本实验条件下，镀活性金属膜金刚石/铜复合材料的热导率随着金刚石体积分数的增大而减小，主要是因为金刚石体积分数增加，使复合材料内的界面增多，界面热阻引起导热率下降。而复合材料的热导率却随金刚石颗粒的增大而升高。可以通过增大金刚石粒度和改善界面状态来提高复合材料的热导率。

(3) 用高温高压方法制备的镀活性膜金刚石/铜复合材料的致密性高，平均可达到 96%以上。

基于当前的研究结果，为了得到热导率更高的金刚石/铜复合材料，需要做进一步的实验研究，包括以下两个方面：一是通过控制磁控溅射镀膜的时间，优化金刚石表面上活性金属膜的厚度；二是继续优化烧结参数，以得到最佳合成条件。

References:

[1] Liu C Z, Wang Z F, Jiang G S. Advances in metal-matrix material for electronic packaging [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2001, 24(2): 49-53. (in Chinese)
刘春正，王志法，姜国圣. 金属基电子封装材料进展 [J]. 兵器材料科学与工程，2001，24(2)：49-53.

[2] Yang B C. Research advances in material for electronic packaging [J]. Function Materials Information,2006,5(3):9-13. (in Chinese)
杨邦朝. 电子封装材料的研究进展 [J]. 功能材料与信息,2006,5(3):9-13. (in Chinese)
[3] Wang T J,Zhou W P,Xiong N,et al. PM materials for electronic packaging [J]. Powder Metallurgy Technology,2005,23(2):145-150. (in Chinese)
王铁军,周武平,熊　宁,等. 电子封装用粉末冶金材料 [J]. 粉末冶金技术,2005,23(2):145-150.
[4] Zheng X H,Hu M,Zhou G Z. Status and prospects of new materials for electric packing [J]. Journal of Jiamusi University(Natural Science Edition),2005,23(3):460-464. (in Chinese)
郑小红,胡　明,周国柱. 新型电子封装材料的研究现状及展望 [J]. 佳木斯大学学报(自然科学版),2005,23(3):460-464.
[5] Tong Z S,Shen Z S. Status and development of materials for metal packaging [J]. Electronics & Packaging,2005,5(3):6-14. (in Chinese)
童震松,沈卓身. 金属封装材料的现状及发展 [J]. 电子与封装,2005,5(3):6-14.
[6] Luo X,Yang Y Q,Wang H Y,et al. Research progress on the copper matrix composites [J]. Materials Science,2006,20(8):76-78. (in Chinese)
罗　贤,杨延清,王含英,等. 铜基复合材料的研究现状 [J]. 材料导报,2006,20(8):76-78.
[7] Yoshida K,Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material [J]. Microelectron Reliab,2004,44:303-308.
[8] Schubert Th,Trindade B. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications [J]. Mater Sci Eng A,2008,475:39-44.
[9] Weber L,Tavangar R. On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X(X= Cr,B) diamond composites [J]. Scripta Mater,2007,57:988-991.
[10] Chu K,Liu Z F,Jia C C. Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/Diamond composites with Cr-coated diamond particles [J],J Alloy Compd,2010,490 ,453-458.
[11] Ma S Y,Wang E Z,Lu W Y,et al. Study on thermal conductivity of diamond/copper composite [J]. Material & Heat Treatment,2008,37(4):36-38. (in Chinese)
马双彦,王恩泽,鲁伟员. 金刚石/铜复合材料热导率研究 [J]. 热加工工艺,2008,37(4):36-38.
[12] Wang Y H,Wang M Z,Zhang X Y. Study on Cr coating on diamond by magnetron sputtering [J]. Thin Film Science and Technology,1992,5(4):29-34. (in Chinese)
王艳辉,王明智,张湘仪. 金刚石表面磁控溅射镀 Cr 的研究 [J]. 薄膜科学与技术,1992,5(4):29-34.
[13] Lin Z D. Metal and diamond bonding technology and its application [J]. Physics,1990,19(7):420-421. (in Chinese)
林增栋. 金属与金刚石粘结技术及其应用 [J]. 物理,1990,19(7):420-421.
[14] Progelhof R C,Throne J L,Ruetsch R R. Methodes for predicting the thermal conductivity of composite systems [J]. Polymer Eng Sci,1986,16(9):615-616.
[15] Davis L C,Artz B E. Thermal conductivity of metal matrix composites [J]. J Appl Phys,1995,77(10):4954-4960.
[16] Stoner R J ,Maris H J. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K [J]. Phys Rev B,1993,48(22):16373-16387.

Research on Thermal Conductivity of Diamond with Cr,Ti Coating/Copper Composite Materials by Sintering under High Pressure

ZHANG Wen-Kai,PENG Fang,GUO Zhen-Tang,
GUAN Jun-Wei,LI Rong-Qi

(*Institute of Atomic and Molecular Physics,Sichuan University,Chengdu* 610065,*China*)

Abstract:Cr or Ti is coated on diamond surface by magnetron sputtering,and diamond with active

metal coating/copper composite materials is sintered under high temperature and high pressure. The experimental results show that the introduction of active metals enhances the bond strength between diamond and copper, reduces the thermal boundary resistance and improves the thermal conductivity of diamond/copper composite materials. In addition, the experiments indicate that the thermalconductivity of the composites decreases with increasing diamond content and the reducing grain size of diamond. This phenomenon is attributed to the thermal boundary-resistance. The thermal conductivity of diamond/copper composite materials can be increased by increasing the grain size of diamond and improving the interface of diamond and copper.

Key words: magnetron sputtering; high temperature and high pressure; thermal conductivity; thermal boundary-resistance

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物，在国内外公开发行。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果，读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

(1) 来稿应具有科学性、先进性和实用性，论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在 6 000～8 000 字以内，请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用网站(www.gywlxb.cn)的作者投稿系统进行投稿。

(2) 所投稿件不得涉及国家及本单位机密，投稿时请附本单位保密审查意见，由审查者签名并加盖公章。

(3) 文章标题字数应在 20 字以内。文中图、表应有自明性，所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照，图、表中的文字一律用英文。

(4) 第一作者应确保全体作者同意文章署名，请提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等)，以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等)，以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号)，简要介绍工作背景和论文意义。

(5) 来稿应保证文章版权的独立性，严禁抄袭，文责自负，请勿一稿多投。

重点注意事项

▲ 中英文摘要 摘要用第三人称书写，语言要简练，应有具体内容。要求：(1) 拥有与论文同等量的主要信息，重点包括 4 个要素：即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的，不得评论、解释论文内容。中文摘要应在 200～400 个字之间，英文摘要不少于 120 个实词。为便于 Ei Compendex 以及国外其它数据库收录，英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式；第一句不要与英文题名重复；尽量用短句子并避免句形单调；用过去时态叙述主要工作，用现在时态叙述结论，尽量用主动语态代替被动语态。

▲ 参考文献 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献，引用条数不宜太少，并尽量引用近期国内外文献，采用“顺序编码制”著录。中文参考文献必须附英译文，著录项目应齐全。

▲ 版权与稿酬 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据——数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等，并被 Ei Compendex 光盘收录。凡经本刊录用的稿件，其著作权(包括光盘版和网络版出版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部，编辑部不再另行通知。来稿一经发表，即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在 3 个月内刊出。

通信地址：四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部，邮政编码：621900

网　　站：www.gywlxb.cn　电子邮件：gaoya@caep.ac.cn (征订、咨询)

电　　话：(0816)2490042　传　　真：(0816)2485139

《高压物理学报》编辑部