

金刚石(100)-(111)面微沉积钨/铜复合材料制备与性能

王长瑞 李宏钊 田威 胡俊山 廖文和

Preparation and properties of tungsten micro-deposited on diamond (100)-(111) facets/Cu composites

WANG Changrui, LI Hongzhao, TIAN Wei, HU Junshan, LIAO Wenhe

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211228.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基体中Ti元素含量对金刚石/Cu-Ti复合材料热导率的影响

Influence of minor Ti addition in matrix on the thermal conductivity of Diamond/Cu-Ti composites

复合材料学报. 2018, 35(4): 910-919 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170612.002>

金刚石/Al(或AlSi合金)复合材料性能衰退及抑制

Decline and restrain for the thermal conductivity of diamond/Al (or AlSi alloy) composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 669-676 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180530.005>

放电等离子体烧结制备 $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 颗粒增强Mg-9Al-1Zn复合材料组织与力学性能

Microstructural evolution and mechanical properties of $Mg_{85}Zn_6Y_9$ powder reinforced Mg-9Al-1Zn composites prepared by spark plasma sintering

复合材料学报. 2018, 35(9): 2512-2520 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171228.004>

放电等离子烧结WC/Fe复合材料摩擦磨损性能

Tribology characteristics of WC/Fe composites by spark plasma sintering

复合材料学报. 2017, 34(10): 2288-2295 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170302.007>

静电纺丝制备金刚石/聚丙烯腈杂化复合纤维

Preparation and thermal properties of the diamond/polyacrylonitrile composite fibers generated from electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(11): 2919-2926 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180122.003>

放电等离子烧结Ni/TiB₂-TiC复合材料微观组织及磨损性能

Microstructure and wear properties of Ni/TiB₂-TiC composites prepared by spark plasma sintering

复合材料学报. 2018, 35(1): 158-167 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170821.007>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211228.002

金刚石 (100)-(111) 面微沉积钨/铜复合材料制备与性能



分享本文

王长瑞, 李宏钊, 田威*, 胡俊山, 廖文和

(南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 金刚石/铜复合材料具有密度低、热导率高及热膨胀系数 (CTE) 可调等优点, 与核心芯片具有良好的热匹配性能, 在高热流密度电子封装领域具有广泛的应用前景。然而, 金刚石与铜界面润湿性差, 限制了其应用。为了改善金刚石与铜之间的润湿性, 采用真空微沉积技术在金刚石表面沉积钨膜, 并结合放电等离子烧结 (SPS) 技术制备了金刚石/铜复合材料。研究了金刚石 (100) 和 (111) 面钨镀层的形成、结构、复合材料断面形貌、致密性 (RD) 及导热性能 (TC)。结果表明: 在 1 050℃ 高温下, 当沉积时间为 60 min 时, 镀层表面较均匀、光滑、致密性高, 且金刚石 (100) 面镀层的形成优先于 (111) 面。镀层外延生长在金刚石表面, 生成了 WC-W₂C-W 的梯度结构。复合材料的断裂由金刚石颗粒与铜基体的脱黏及铜基体的韧性断裂组成, 界面结合紧密。在沉积工艺为 1 050℃ 且 50 min 时, 镀钨金刚石颗粒镀层厚度为 331.46 nm, 制备的金刚石/铜复合材料致密度与导热率最高, 分别为 99.71% 和 459 W/(m·K)。

关键词: 金刚石/铜复合材料; 润湿性; 微沉积法; 钨膜; 放电等离子体烧结; 热导率

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)12-6004-13

Preparation and properties of tungsten micro-deposited on diamond (100)-(111) facets/Cu composites

WANG Changrui, LI Hongzhao, TIAN Wei*, HU Junshan, LIAO Wenhe

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Diamond/Cu composites have the advantage of low density, high thermal conductivity and tailorable coefficient of thermal expansion (CTE), then possess a good thermal matching performance with core chips. Therefore, it has a widespread application prospect in electronic packaging with high heat flux density and other fields. However, due to the poor wettability between diamond and Cu, which restricts its application. To improve the wettability between diamond and copper, tungsten-coated diamond particles as the reinforcement particles, which were coated on diamond particles by vacuum micro-evaporation method, and diamond/copper composites were prepared by Spark plasma sintering (SPS) technique. The formation and structure of tungsten coating on diamond (100) and (111) facets, fracture morphology, relative density (RD) and thermal conductivity (TC) of the composites were studied. The results show that the coatings surface is uniform, smooth and compact at the high temperature of 1 050 °C for 60 min, and the formation of diamond coating on (100) surface is preferentially compared with that on (111) surface, the gradient structure of WC-W₂C-W grows epitaxial on the diamond surface. The fracture mode of the composites is composed of debonding diamond particles from copper matrix and the ductile fracture of copper, and tight interface bonding between diamond and copper are formed. The coat thickness of tungsten-coated diamond

收稿日期: 2021-10-13; 修回日期: 2021-11-29; 录用日期: 2021-12-20; 网络首发时间: 2021-12-28 15:09:48
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211228.002>
基金项目: 国家自然科学基金 (52075250); 中国博士后科学基金 (2020M683376); 直升机传动技术国家重点实验室项目 (HTL-O-19G09)
通信作者: 田威, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为航空航天机器人智能装配技术与装备 E-mail: tw_nj@nuaa.edu.cn
引用格式: 王长瑞, 李宏钊, 田威, 等. 金刚石 (100)-(111) 面微沉积钨/铜复合材料制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 6004-6016.
WANG Changrui, LI Hongzhao, TIAN Wei, et al. Preparation and properties of tungsten micro-deposited on diamond (100)-(111) facets/Cu composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(12): 6004-6016(in Chinese).

particles is 331.46 nm at 1 050℃ for 50 min, and the maximum RD and TC of diamond/copper composites are 99.71% and 459 W/(m·K), respectively.

Keywords: diamond/copper composites; wettability; micro-vapor deposition method; tungsten coating; spark plasma sintering; thermal conductivity

在未来舰载、机载、弹载及星载等军工装备升级牵引下，芯片级和模块级核心电子设备将向着尺寸小型化、结构紧凑化、功能一体化及高功率密度化等方向发展，导致电子元器件的面热流密度和体热流密度大幅度增加，热控问题凸显，成为系统性能提升和可靠性保证的瓶颈^[1-3]。因此，在高性能电子封装中，对核心芯片热管理材料的散热能力提出了较高的要求^[4-5]。

传统的散热材料已经无法满足现代电子元器件高导热要求。金刚石/铜复合材料作为新一代电子元器件热管理材料，具有良好的热导率(>500 W/(m·K))、低的热膨胀系数($4\times10^{-6}\sim6\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$)及高强度等优点，与新一代芯片($5\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$)的热膨胀匹配极佳，是替代现有热沉材料的极佳选择，在高性能电子封装领域应用前景广阔^[6-9]。但金刚石与铜之间润湿性差，仅为简单的机械结合或物理结合，导致金刚石/铜复合材料在界面处存在空洞、间隙及裂纹等缺陷，引起界面热阻增大，导热率低等问题^[10]。目前，金刚石表面金属化^[11-18]与铜基体合金化^[19-24]是提高金刚石/铜复合材料导热性能最有效的方法。铜基体合金化法由于合金元素的含量难以精确控制，而且会有少量合金元素在改善铜基体与金刚石连接时残留在铜基体中，严重影响铜与复合材料导热率，因此，限制了其广泛应用。而金刚石表面金属化是通过盐浴法、磁控溅射法及真空微沉积等技术在金刚石表面沉积一层纳米级至微米级的金属单质层或金属碳化物层。因金刚石表面金属化对镀覆温度与时间等工艺条件可以较精确的控制，可以实现镀层厚度的调控，受到广大研究者的青睐。同时，镀层在金刚石与铜基体之间起到了桥梁作用，使金刚石与铜连接加强，界面结合更紧密，制备的复合材料热导率较高。

然而，金刚石化学性质稳定，(100)和(111)晶面原子结构不同表面能存在较大差异^[25]，不同晶面间形核成膜存在差异^[26-27]。目前，大部分学者对金刚石(111)面的成膜行为进行了表征，但对(100)面的形核行为，尤其是对(100)与(111)晶面镀膜形核行为的研究还较少。此外，热导率较高的金刚石/铜复合材料的制备多数都是采用高

温高压、渗透等技术。渗透法和高温高压法已被证明是提高金刚石/铜复合材料导热性的有效方法，但由于其对设备要求极高、制备工艺复杂等而难以得到广泛的应用。放电等离子烧结技术 (SPS) 是一种减少循环时间和降低成本的可行途径，在低于铜熔点并以较高的升温速率进行复合材料的制备。同时在电流脉冲作用下，复合材料孔隙内粉末火花放电被点燃，有效地去除了粉末颗粒表面吸附的杂质气体和氧化物，有利于金刚石与铜基体之间形成主动扩散^[28-31]。因此，对金刚石(100)-(111)面进行修饰并结合 SPS 技术开展金刚石/铜复合材料的研究对于其性能的提高具有理论指导意义。

针对以上存在问题，本文采用真空微沉积法在金刚石表面镀钨，并结合 SPS 技术制备金刚石微沉积钨/铜复合材料。讨论了金刚石(100)与(111)晶面镀层表面形态，并对镀层结构与厚度、复合材料断口形貌、致密性及导热性能进行了分析。

1 原材料及方法

1.1 原材料

实验材料采用河南黄河旋风有限公司生产的 HFD-B 型人造金刚石，平均粒径为 100 μm，其(111)和(100)面形貌如图 1 所示，根据 FTIR 测试其导热系数为 1 970 W/(m·K)。基体与镀覆金属粉末选用上海超威纳米科技有限公司的铜粉和氧化钨粉，平均粒径分别为 2 μm 和 10 μm，纯度均为 99.9%。

1.2 微沉积技术

将预处理后的金刚石颗粒与氧化钨粉按质量比 1 : 2 装进高能球磨机中 (XGB2，南京博运通有限公司)，为防止球磨时粉末氧化，球磨之前，抽真空处理。球磨后，将混合均匀的粉末放入坩埚中，一并装入真空管式炉 (TL1200，南京博运通有限公司) 内进行真空微沉积实验，并在 1 050℃ 分别镀覆 20 min、50 min、60 min、70 min 及 90 min。镀覆结束后，对粉末进行超声清洗，以去除加热时可能粘结在金刚石表面的多余粉末及杂质。清洗结束后，将镀钨金刚石粉末颗粒放入干燥箱进行干燥处理。

1.3 镀钨金刚石/铜复合材料的制备

将镀钨金刚石与铜粉按体积比为 1 : 1 混合均

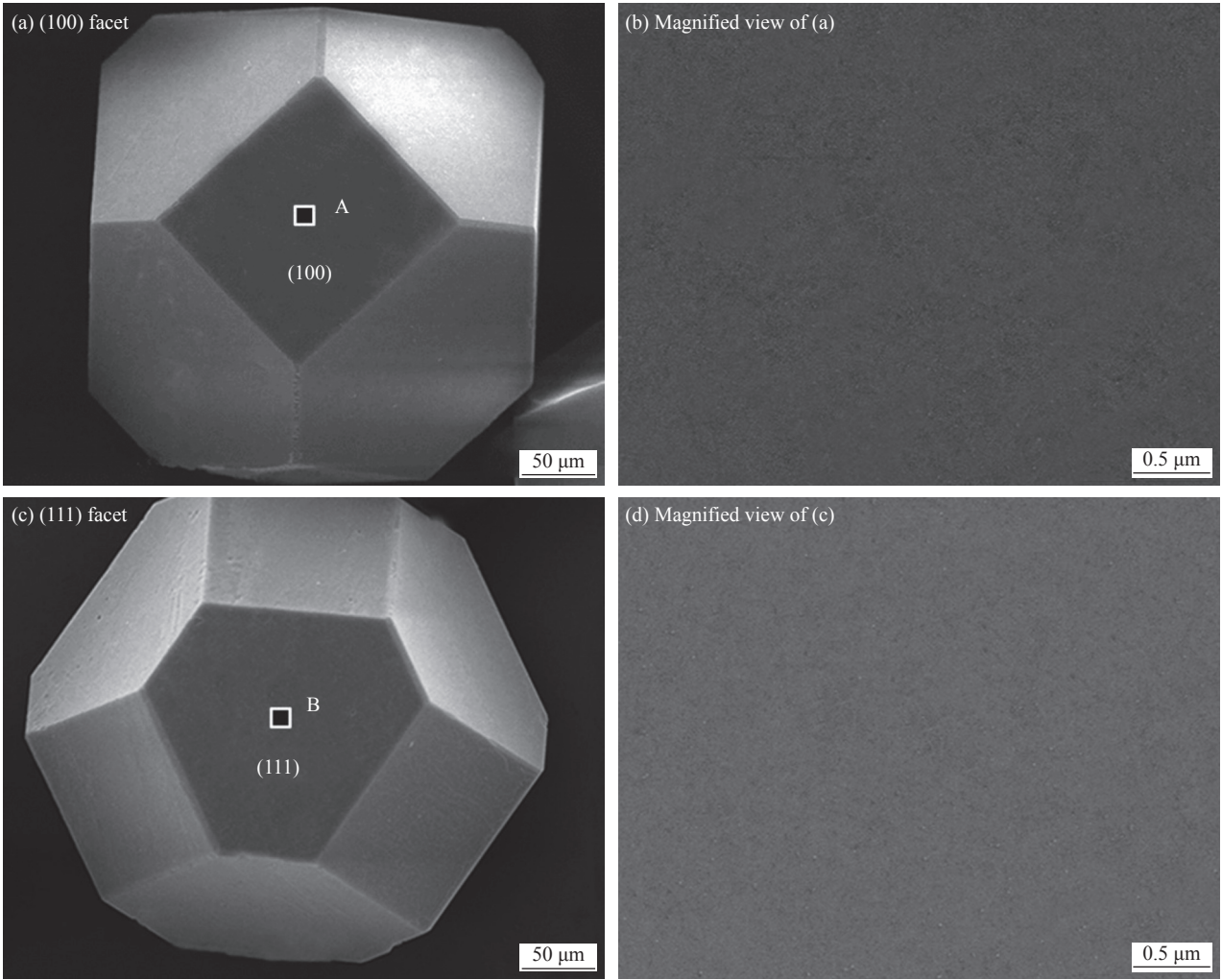


图1 原始金刚石颗粒 (100) 与 (111) 面形貌

Fig. 1 Morphologies of diamond (100) and (111) facet

匀后装入直径 $\Phi 30\text{ mm}$ 石墨模具中，并在放电等离子烧结炉 (LABOX-325R, SINTER LAND Inc., 日本) 进行复合材料制备。当炉内真空度小于 10 Pa 时，开始加热，在 $0\sim 600^\circ\text{C}$ 内，以升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ，之后以 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 900°C 温度，加载压力 80 MPa ，保温时间为 10 min ，保温结束后，随炉冷却至室温。复合材料制备流程与工艺曲线如图2与图3所示。

1.4 微观表征与分析

采用高精度天平和量具通过等体积法进行金刚石质量变化分析，通过研磨法对金刚石镀层进行破坏以表征镀层的实际厚度。采用阿基米德排水法测量金刚石/铜复合材料致密度。复合材料的热导率是通过 LFA457 型热系数测量仪，采用激光闪光法进行测量，试样尺寸为 $12.7\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ，热导率 λ ：

$$\lambda = \alpha \rho C \tag{1}$$

其中： α 为金刚石/铜复合材料的热扩散系数； ρ 为复合材料的密度； C 为复合材料的比热容。

利用 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM, 日本电子) 对原始金刚石、镀钨金刚石及复合材料断口形貌进行分析，并对其进行 EDS 分析。使用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学) 对镀钨金刚石与复合材料进行 XRD 分析。

2 结果与讨论

2.1 金刚石微沉积钨微观组织分析

图4是在 $1\ 050^\circ\text{C}$ 下不同沉积时间镀钨金刚石 (100) 面微观组织。当沉积时间为 20 min 时，与原始金刚石 (100) 面形貌相比 (图1(a))，微沉积后金刚石 (100) 面被反应形成的镀层部分覆盖，颗粒棱角分明，晶型完整，仍属正十四面体结构，但在棱角处存在未镀覆区域，如图4(a) 所示。由

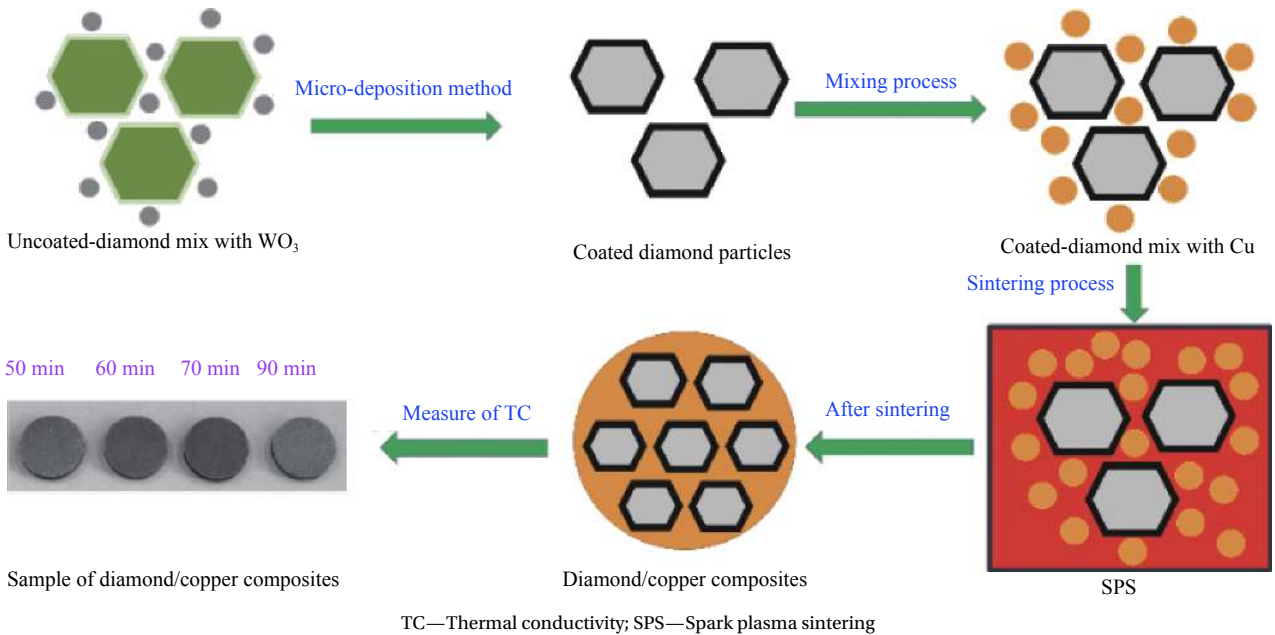


图2 沉积法制备镀钨金刚石/铜复合材料的流程示意图

Fig. 2 Schematic of W coated diamond particles/copper composites deposited by micro-deposition method

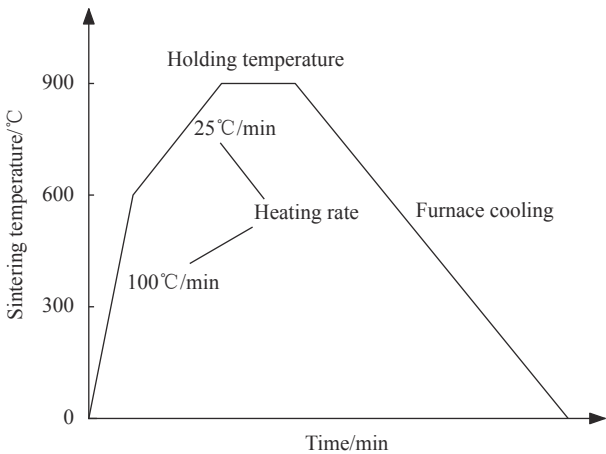


图3 放电等离子烧结技术 (SPS) 制备金刚石微沉积钨/铜复合材料工艺曲线

Fig. 3 Process of diamond/copper composite by spark plasma sintering (SPS)

局部放大图(图 4(b))看到金刚石(100)面所覆盖区域存在许多微小的孔隙。说明在 1 050℃ 高温下,钨与金刚石(碳)发生反应生成了碳化物,但由于镀覆时间较短导致镀层表面未被完全覆盖。当沉积时间为 50 min 时,金刚石(100)面被反应形成的镀层完全覆盖,如图 4(c)所示。通过局部放大图可以观察到镀钨金刚石(100)面(图 4(d))由不同大小类球形团聚颗粒组成,其中较小团聚颗粒约为 0.1 μm 左右,较大团聚颗粒约 0.5 μm 左右,主要

是在沉积过程中氧化钨与碳(金刚石)反应生成的镀层颗粒在平行金刚石(100)晶面局部长大所致,但由于镀层表面比较完整,颗粒尺寸较小,不影响后续复合材料散热。在沉积时间为 60 min 时,与沉积时间为 50 min 相比,金刚石(100)面镀层变得比较平整、光滑、均匀及致密,如图 4(e)所示;由局部放大图(图 4(f))可以看出金刚石镀层由原来的团聚颗粒(图 4(d))演变成细小的颗粒,镀层表面存在微小的凹陷。这是镀层晶粒沿着金刚石(100)面相互聚集生长与垂直于(100)面镀层沉积作用的结果。随着沉积时间延长至 70 min 时,可以看到金刚石(100)面被一层由不同大小团聚颗粒组成的镀层所覆盖,其棱角发生了较明显的钝化,如图 4(g)所示。从局部放大图(图 4(h))可以看到相互团聚粗大的颗粒,其尺寸为 0.8 μm 左右。镀覆时间增至 90 min 时,同镀覆时间 70 min 相比,金刚石(100)面镀层形貌依然比较粗糙,但粗大的晶粒尺寸明显减小,约为 0.5 μm 左右,如图 4(i)与图 4(j)所示。这是金刚石表面碳原子向外扩散与钨沉积在金刚石表面相互作用的结果。

图 5 是在 1 050℃ 下不同沉积时间镀钨金刚石(111)面微观组织。在沉积时间为 20 min 时,可以看到金刚石(111)面被反应生成的镀层部分所覆盖,即存在未镀覆的区域,且镀层覆盖面积小于(100)面的镀层,如图 5(a)与图 5(b)所示。当

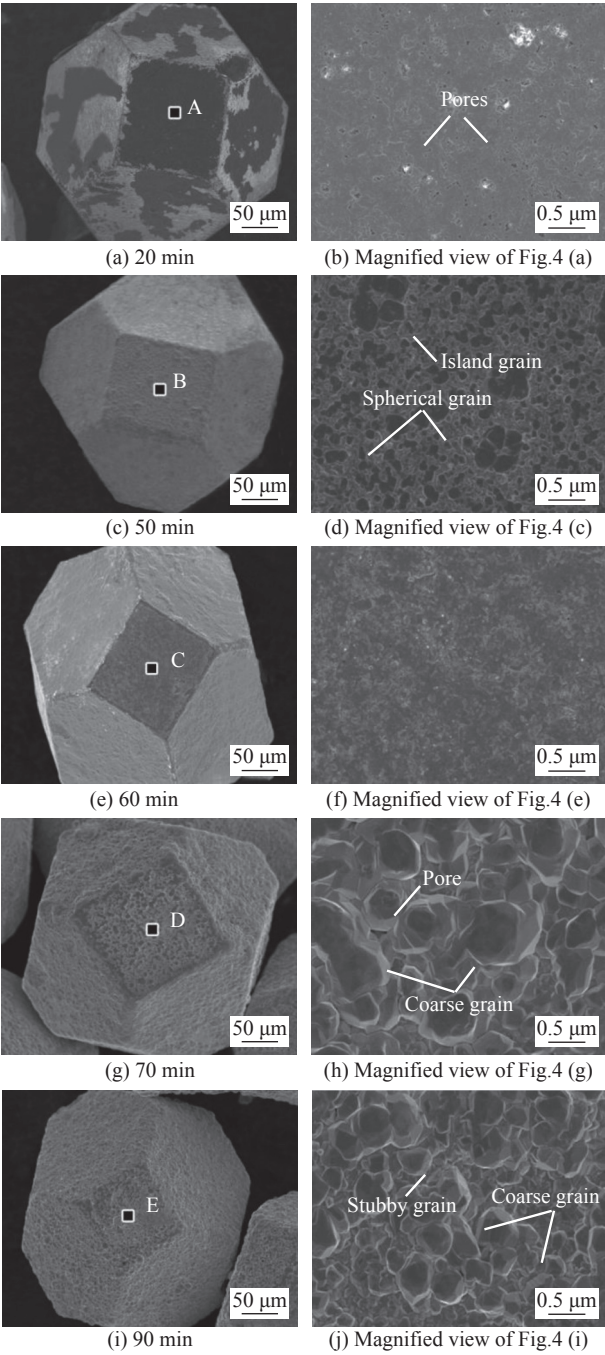


图 4 在 1 050℃ 下不同沉积时间镀钨金刚石 (100) 面微观组织
Fig. 4 Microstructures of W-coated diamond (100) facet
at 1 050℃ for different holding time

沉积时间为 50 min 时，可以看到金刚石 (111) 面被反应生成的镀层所覆盖，表面较粗糙，棱角分明，如图 5(c) 所示。由局部放大图 (图 5(d)) 可以看到镀层表面局部存在尺寸较大的岛状颗粒和较小的球状颗粒，较大岛状颗粒尺寸约为 0.5~0.8 μm 左右，球状颗粒尺寸在 0.1 μm 以下。与图 4(c) 与图 4(d) 相比，镀层表面岛状和球状颗粒尺寸较大，这是

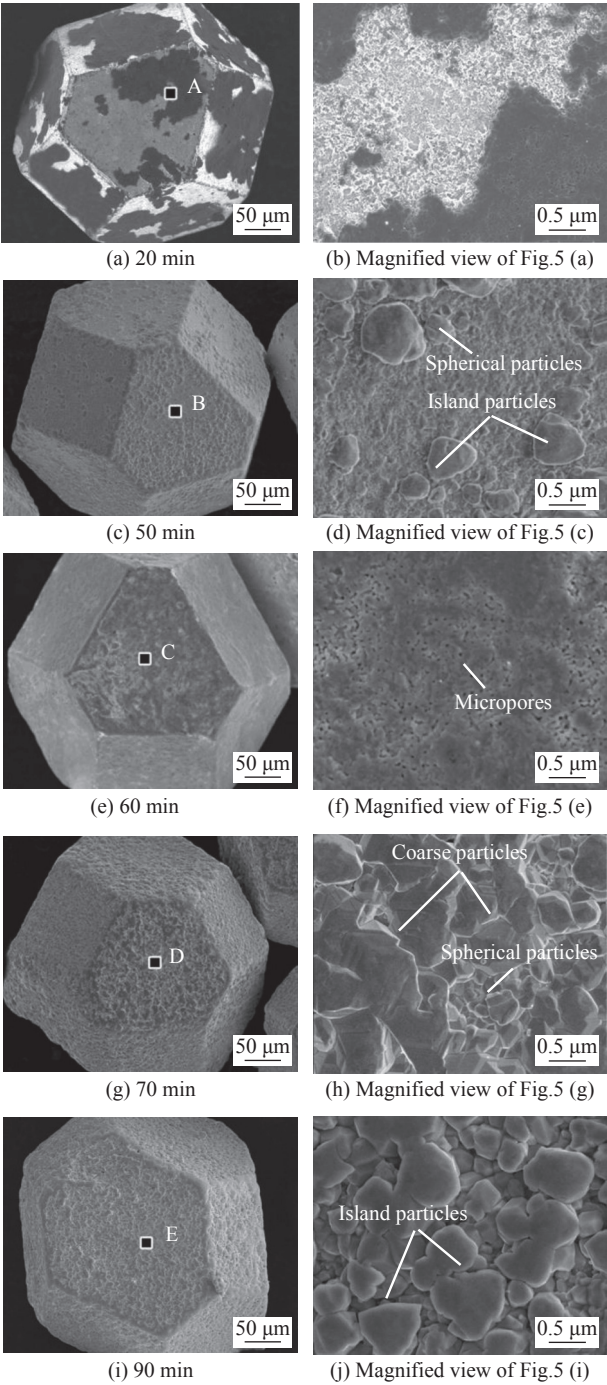


图 5 在 1 050℃ 下不同沉积时间镀钨金刚石 (111) 面微观组织
Fig. 5 Microstructure of W-coated diamond (111) facet
at 1 050℃ for different holding time

由于金刚石 (100) 与 (111) 面的碳原子结构不同，使金刚石 (碳) 不同晶面与氧化钨的反应速率不同，从而形成的镀层颗粒尺寸大小有区别，同时在 1 050℃ 高温下金刚石与钨的界面反应更容易，金刚石 (100) 面比 (111) 面更易与钨发生反应 [32-33]。当沉积时间为 60 min 时，如图 5(e) 与图 5(f) 所示，可以观察到镀层表面变得十分光滑，但与图 4(e) 与

图 4(f) 相比, 镀层表面存在较小的微孔。随着沉积时间延长至 70 min 时, 可以明显看到金刚石 (111) 面镀层由不同大小的岛状晶粒与球状晶粒组成, 岛状颗粒相互连接长大, 且发生了团聚形成粗大的镀层颗粒, 如图 5(g) 与图 5(h) 所示。这是由于在 1 050℃ 高温下, 金刚石中的碳原子扩散与钨反应生成的镀层在沿着金刚石 (111) 面的铺展与钨沉积其晶面的速率较高所致, 同时随着时间的延长, 镀层铺展与沉积进行的程度较明显, 因此在金刚石 (111) 面形成粗大的镀层颗粒。当镀覆时间增至 90 min 时, 如图 5(i) 与图 5(j), 与沉积时间为 70 min 时相比, 金刚石 (111) 面镀层晶粒较小, 同时较大岛状镀层颗粒覆盖在较小颗粒之上, 这说明在高温下随着沉积时间的延长, 钨在金刚石表面不断沉积的结果。

通过以上分析, 在 1 050℃ 高温下, 随着镀覆时间的增加, 镀层在沿着金刚石 (100)-(100) 面生长的速率低于垂直于金刚石 (100)-(100) 面, 因此, 镀层在沿着金刚石表面的生长较慢, 均匀性差; 同时, 由于金刚石 (100) 与 (111) 晶面 C=C 共价键数目不同, 导致在 1 050℃ 高温下 (100) 面比 (111) 面反应较快, 即金刚石 (100) 面镀层的形成优于 (111) 面。当镀覆时间为 60 min 时, (100) 与 (111) 晶面镀层表面变得光滑、致密, 且均匀性好。

2.2 金刚石微沉积钨的相组成与厚度分析

图 6 是在 1 050℃ 下不同沉积时间镀钨金刚石 XRD 图谱。在沉积时间为 20 min 时, 镀钨金刚石表面主要是 WC、W₂C、W 与金刚石的衍射峰, 并无氧等其他相的存在。说明碳(金刚石)与氧化钨反应生成了 WC、W₂C 与 W, 由于碳元素是垂直于金刚石向外扩散, 靠近金刚石一侧的碳原子浓度高, 其与氧化钨反应生成碳化物^[34], 沿着金刚石表面向外碳元素的浓度梯度降低。另外, 根据生成 WC、W₂C 与 W 衍射峰的的含量及文献^[35], 可以判定金刚石表面外延生长镀层结构为 WC-W₂C-W。随着沉积时间的延长, 由 XRD 结果可以明显看出金刚石的主要组成依然是 WC、W₂C 及 W 相的衍射峰, 且 WC、W₂C 及 W 相的衍射峰的强度逐渐增加。由图 4 与图 5 微观组织分析可知, 在 1 050℃ 高温下, 随着沉积时间的延长, 金刚石外延碳原子扩散与钨沉积程度增加, 即镀层厚度逐渐变厚; 因此, 生成的 WC、W₂C 及 W 相的衍射峰增强。此外, 由于沿着金刚石表面碳原子浓度降低, 镀层在金刚石表面生成了 WC-W₂C-W 的

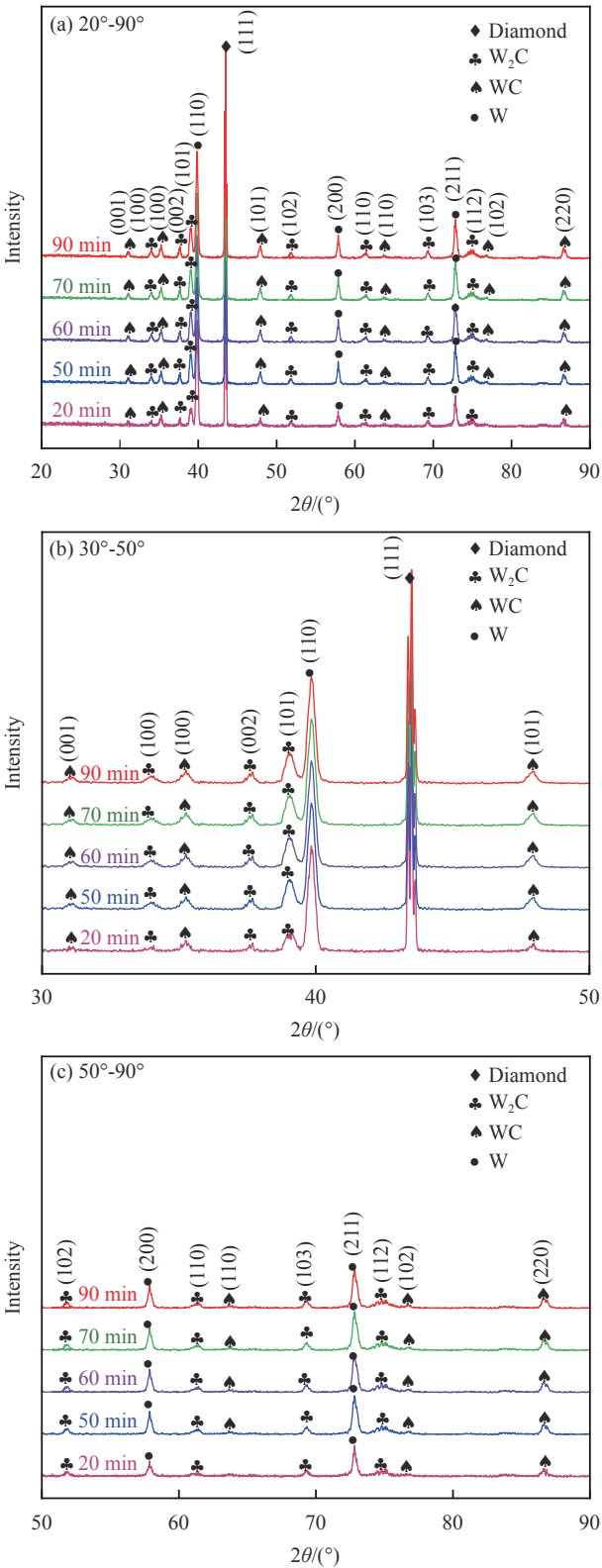


图 6 在 1 050℃ 下不同沉积时间镀钨金刚石 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of W-coated diamond at 1 050℃ for different holding time

梯度结构, 即镀层外侧是以 W 单质保留在金刚石表面, 未转化成碳化钨^[36-37]。

金刚石镀层厚度是影响金刚石/铜复合材料散热性能的关键。常锐等^[38]在研究金刚石镀层厚度时：假设金刚石为球体并认为镀层外延连续生长在金刚石表面，同时，采用如下理论模型对金刚石表面镀层厚度进行了预测：

$$\delta = \left[r^3 + \Delta m \rho_{\text{dia}} r^3 / \rho_{\text{coating}} \right]^{\frac{1}{3}} - r$$

(2)

其中： r 为金刚石平均半径，可用金刚石粒径表示； Δm 为增重； ρ_{dia} 和 ρ_{coating} 是原始金刚石和涂层金刚石的密度，分别为 3.52 g/cm^3 、 15.63 g/cm^3 。

在 $1\,050^\circ\text{C}$ 下不同沉积时间镀钨金刚石的厚度用式(2)进行理论计算，如图7所示，理论厚度分别为 111.86 nm 、 331.46 nm 、 503.42 nm 、 539.64 nm 及 $1\,018.05\text{ nm}$ 。

图8是在 $1\,050^\circ\text{C}$ 下不同沉积时间镀钨金刚石镀层实验厚度。可以清楚观察到镀层是外延生长在金刚石表面，在沉积时间分别为 20 min 、 50 min 、 60 min 、 70 min 及 90 min 时，镀层的平均厚度分别为 111.86 nm 、 358.58 nm 、 515.85 nm 、 763.32 nm 及 $1\,032.41\text{ nm}$ 。通过对理论计算与实验厚度进行对比，可以发现其厚度值比较接近，它们之间误差主要是由于在理论计算中并未考虑镀层表面的钨单质。金刚石表面镀层生长是碳(金刚石)与氧化钨反应、扩散及沉积的结果。在 $1\,050^\circ\text{C}$ 高温下镀层扩散及沉积比较快，随着镀覆时间的延长，

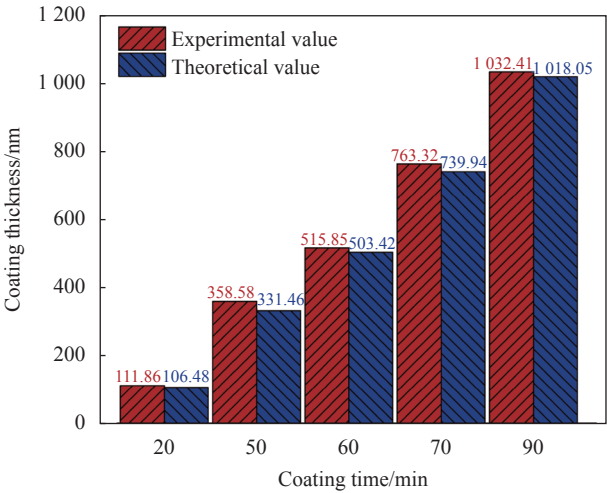


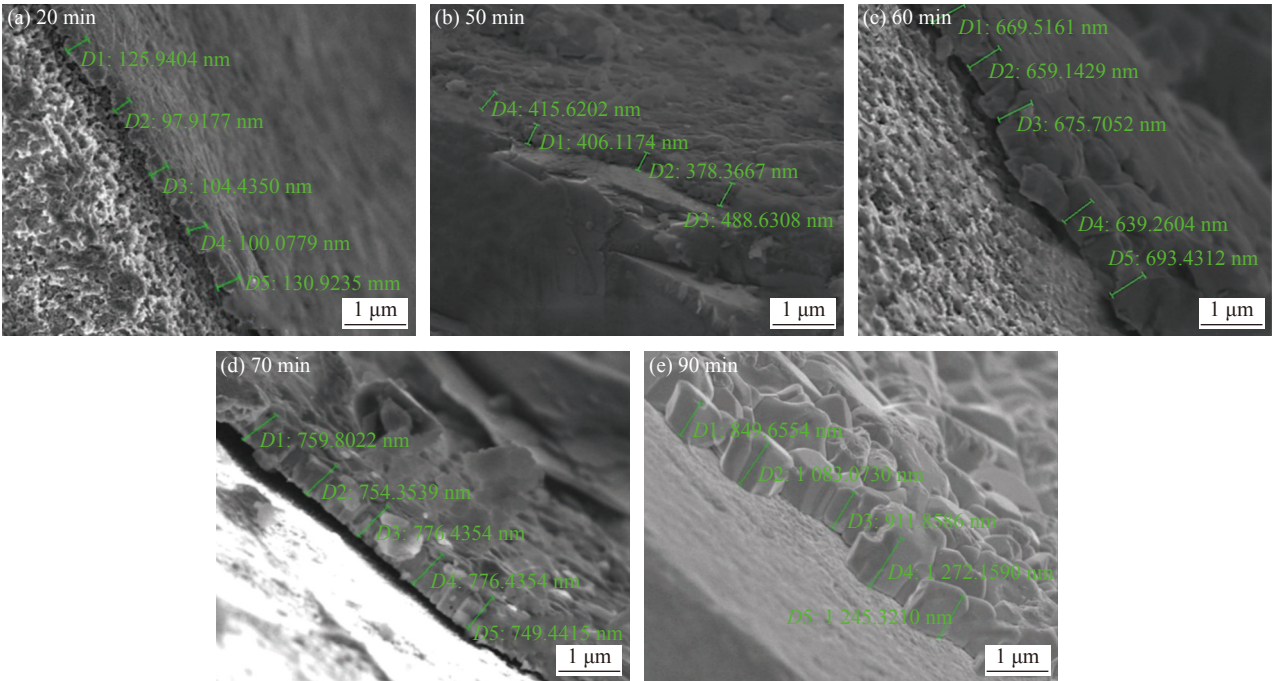
图7 金刚石镀层厚度理论与实验值对比分析

Fig. 7 Theoretical and experimental thickness analysis of diamond coating

生成的镀层厚度逐渐增加，结合XRD分析结果，可知：在金刚石表面形成了具有外延生长的梯度结构镀层，即Diamond-WC-W₂C-W向外的梯度结构。

2.3 金刚石/铜复合材料微观结构分析

由于在沉积温度为 20 min 时，镀钨金刚石未被完全覆盖，本文只讨论沉积时间分别为 50 min 、 60 min 、 70 min 及 90 min 时的情况。图9是在 $1\,050^\circ\text{C}$ 下不同沉积时间镀钨金刚石/铜复合材料断口形貌。当沉积时间为 50 min 时，如图9(a)所示，可以明



D—Plating thickness

图8 在 $1\,050^\circ\text{C}$ 下不同沉积时间镀钨金刚石镀层厚度

Fig. 8 Thickness of W-coated diamond at $1\,050^\circ\text{C}$ for different holding time

显看到金刚石表面存在残留的镀层，复合材料断口形貌主要由金刚石颗粒的脱黏与铜基体的韧性断裂组成。这说明金刚石表面钨镀层的存在加强

了金刚石与铜基体的结合。通过图 9(a) 中的局部放大图，可以看出铜基体与金刚石界面结合较紧密。从图 9(c) 中面扫分析可以看出铜基体与金刚

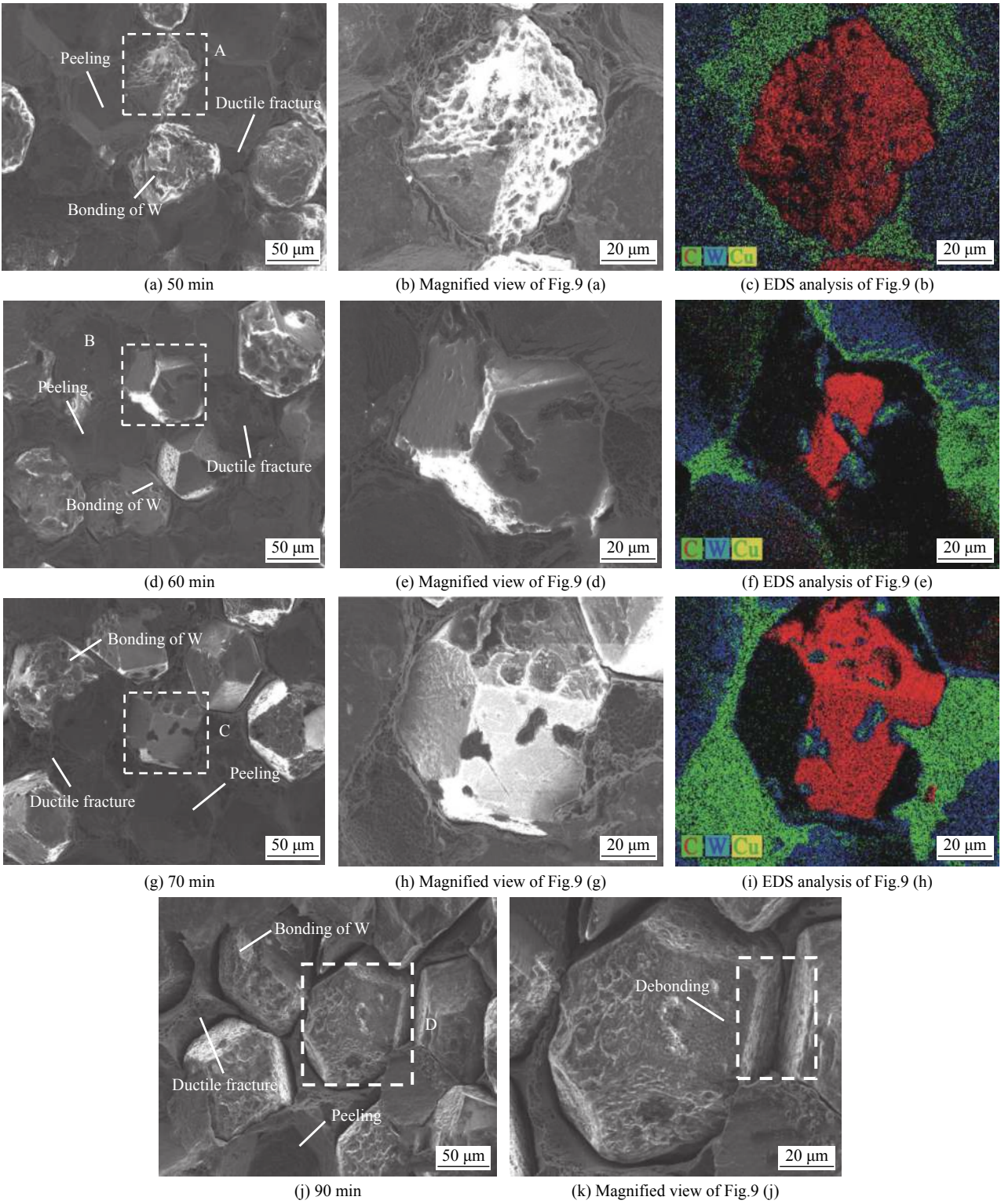


图 9 在 1 050℃ 下不同沉积时间镀钨金刚石/铜复合材料断口形貌

Fig. 9 Fracture morphologies of W-coated diamond/copper composites surface at 1 050℃ for different plating time

石界面存有钨元素，同时，在金刚石颗粒表面还存在残留的 W 元素。这说明镀层的存在改善了金刚石与铜基体之间的润湿性，在界面处形成了较强的结合 [39-40]。沉积时间分别延长至 60 min (图 9(d)) 与 70 min(图 9(g))时，复合材料的断口形貌仍然由金刚石颗粒的脱黏与铜基体的韧性断裂组成。与镀覆时间为 50 min相比，可以看出金刚石与铜基体之间的界面结合比较紧密，且残留在金刚石表面的钨镀层增多，这说明金刚石与铜基体之间的界面结合加强，如图 9(e) 与图 9(h) 所示。同时，金刚石颗粒与铜之间的界面仍然存在 W 元素，如图 9(f) 与图 9(i)。这进一步说明金刚石与铜基体之间被 W 元素所包覆，界面结合加强。当镀覆时间延长至 90 min，复合材料的断口形貌依然由金刚石颗粒的脱黏与铜基体的韧性断裂组成，金刚石颗粒表面仍残留钨。但铜基体韧窝的数量明显减少，且金刚石与铜基体之间发生了分离，如图 9(j) 与图 9(k) 所示。这是由于随着镀覆时间的延长，镀层厚度逐渐增大，在 90 min 时增至 1 μm 左右 (图 8(d))，由于铜、金刚石与钨膨胀系数相差较大，较厚的镀层制备的复合材料在随炉冷却时，更易发生分离。图 10 是在 1 050℃ 下沉

积 50 min 时金刚石/铜复合材料断口形与 EDS 面扫分析。可以更明显地观察到镀钨金刚石与铜基体之间界面紧密接触，铜韧性断裂的表面形态，金刚石表面残留的钨镀层及金刚石颗粒在铜基体中的分布。进一步说明钨镀层加强了金刚石与铜基体的界面接触，使界面结合比较紧密，界面结合强度增大。

图 11 是在 1 050℃ 下沉积不同时间镀钨金刚石/铜复合材料 XRD 图谱。当沉积时间为 50 min 时，从图 11(a) 中可以看到镀钨金刚石/铜复合材料的主要是 WC、W₂C、W、铜及金刚石相的衍射峰，这说明在烧结过程没有其他元素的引入及相的生成。随着沉积时间延长，可以看到金刚石/铜复合材料的相组成依然是 WC、W₂C 及 W 的衍射峰，且衍射峰的强度略有增加，如图 11(b)-11(d) 所示。以上结果表明复合材料界面碳化物逐渐增加，结合镀层厚度 XRD 分析结果可知，界面结构组成为金刚石-WC-W₂C-W-Cu。

2.4 金刚石/铜复合材料致密性与导热性分析

图 12(a) 是在 1 050℃ 下不同沉积时间镀钨金刚石/铜复合材料致密度与热导率。当沉积工艺为 50 min 时，复合材料致密度相对最高，即为

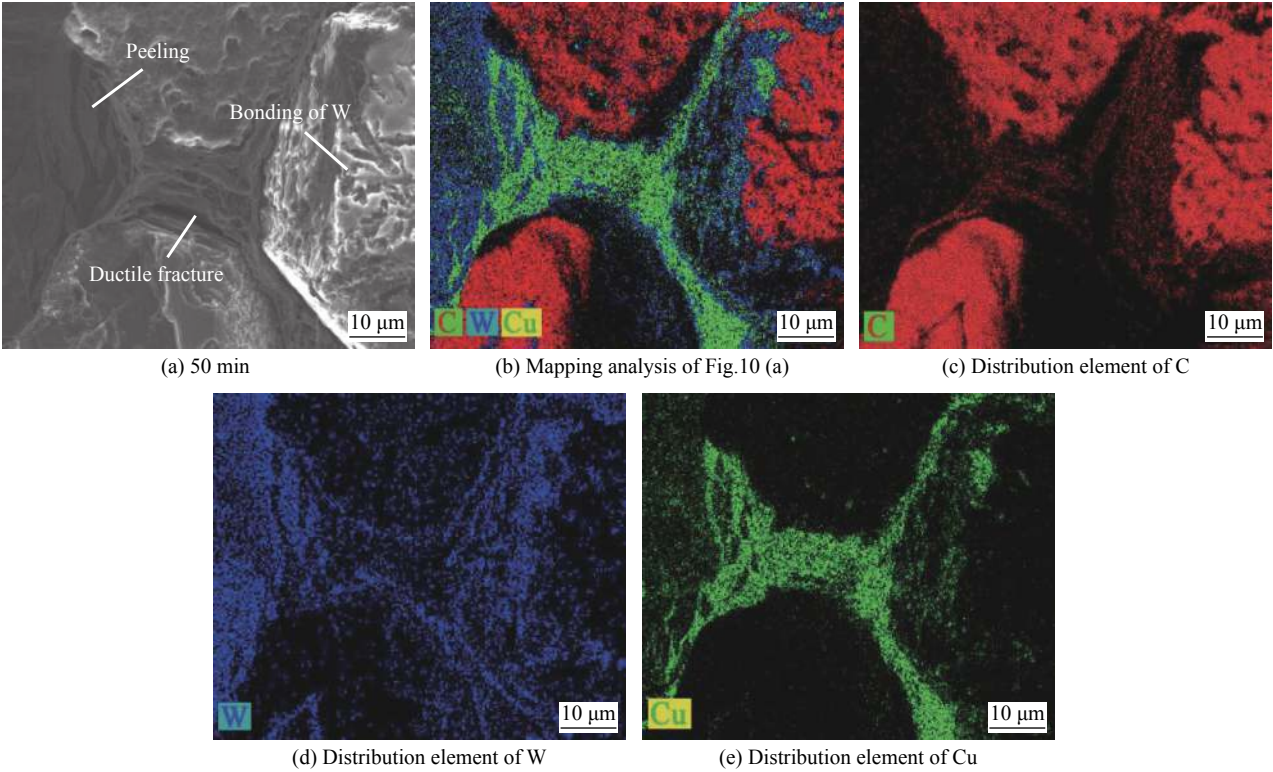


图 10 在 1 050℃ 下沉积 50 min 时镀钨金刚石/铜复合材料断口形貌

Fig. 10 Fracture morphologies of W-coated diamond/copper composites surface at 1 050℃ for 50 min

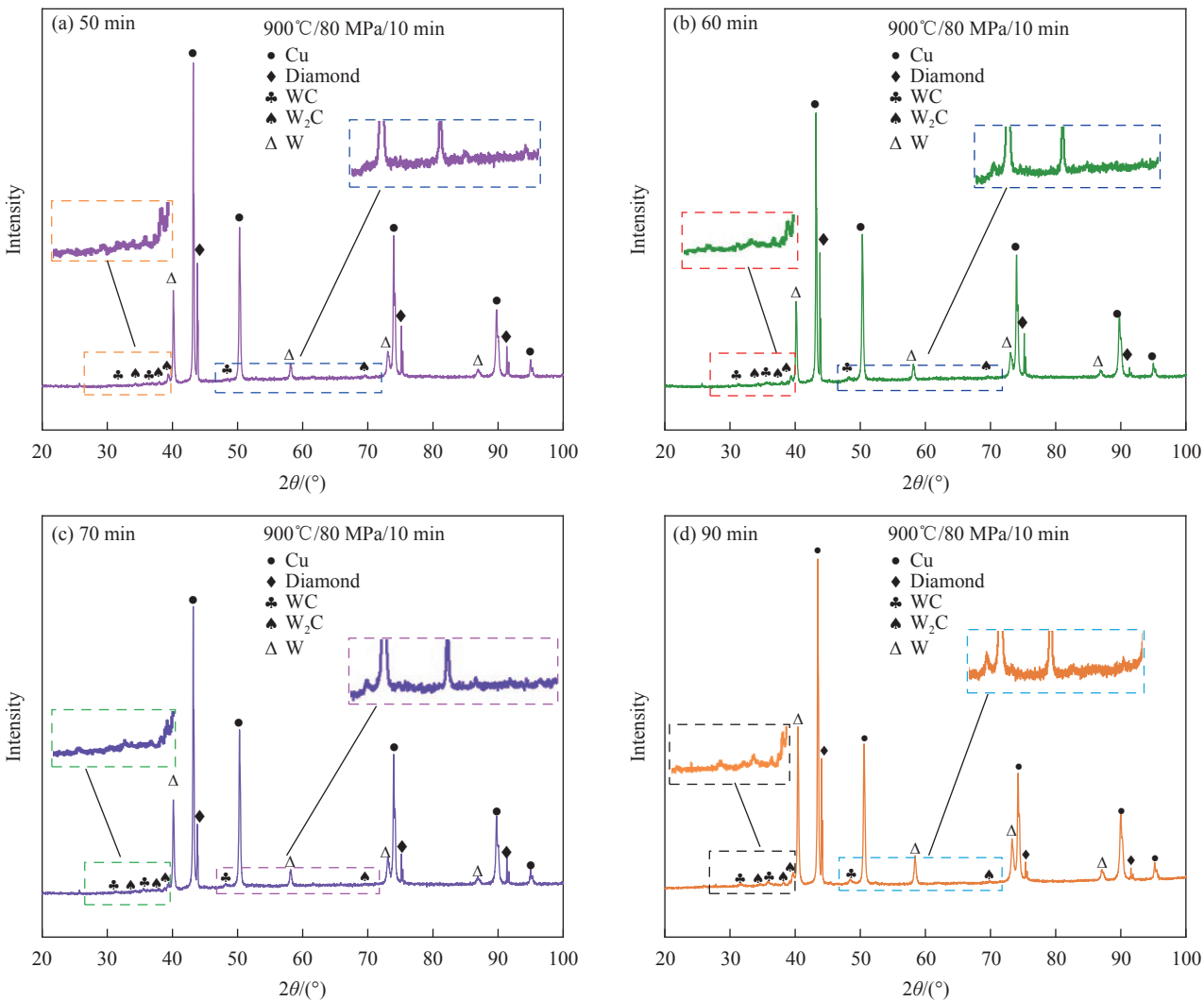


图 11 在 1 050℃ 下沉积不同时间镀钨金刚石/铜复合材料 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of W coated diamond particles/copper composites deposited at 1 050℃ for different plating time

99.71%。随着沉积时间增至 90 min 时，可以看出复合材料致密度逐渐降低。说明钨镀层的存在改善了金刚石与铜基体之间的润湿性，界面结合比较紧密(图 9(a))，从而提高了复合材料的致密性。但当沉积时间延长，镀层厚度却逐渐增加(图 8(b)-8(d))，由于铜、金刚石及钨膨胀系数相差较大，复合材料在冷却时，较厚的镀层使界面较易分离如图 9(d) 所示，因此金刚石与铜基体致密性降低。

金刚石/铜复合材料 TC 最高为 459 W/(m·K)，这是由于在沉积时间为 50 min 时，镀钨金刚石镀层厚度为 331.46 nm(图 8(a))，复合材料界面热阻相对较低。随着沉积时间的延长，复合材料 TC 逐渐降低。一方面，从复合材料断口均可观察到金刚石表面残留钨镀层(图 11)，说明钨镀层改善

了其界面润湿性，加强了界面结合(图 9)。同时增强了电子和声子之间的耦合作用，使传热在界面传递更加顺利^[41]，因此复合材料的热导率得到提高。另一方面，随着沉积时间的延长，镀层增厚逐渐增加，界面热阻增大，界面导热降低；特别是在 90 min 时，镀层厚度达到 1 μm 左右，金刚石与铜基体界面发生了剥离现象(图 9(d))，导致金刚石与铜基体界面之间存在间隙，而空气热导率仅为 0.026 W/(m·K)^[42]，使界面热阻进一步增大，界面导热降低更明显。因此，随着沉积时间的延长，复合材料的热导逐渐降低。图 12(b) 是本文的最高热导与其他文献的对比分析。可以看出本文复合材料 TC 虽有一定的增大，但还有一定提升空间，尤其是金刚石相体积分数为 50% 时，主要体现在金刚石镀层的均匀化、致密

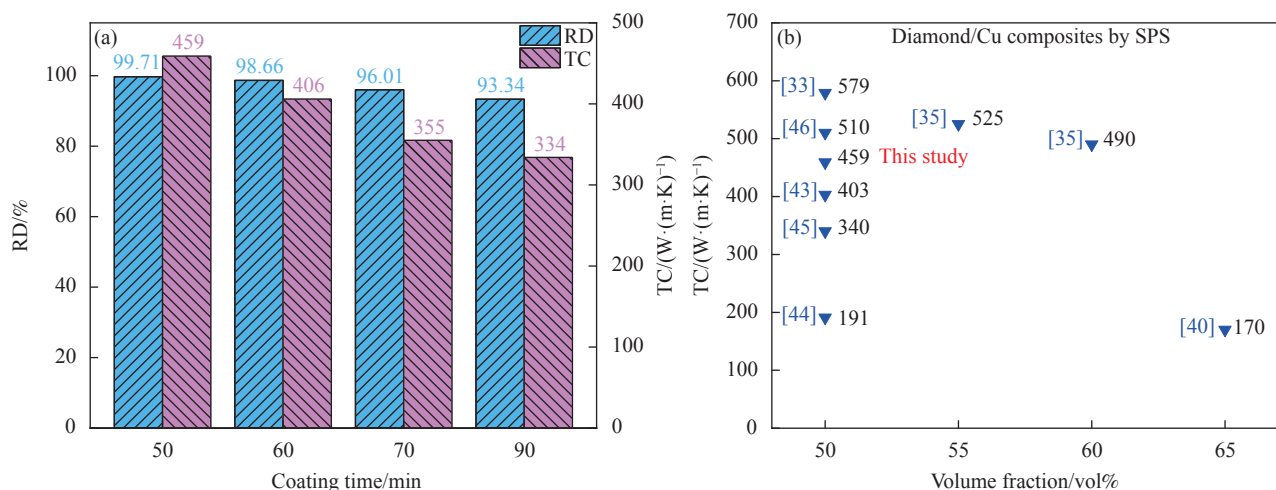


图 12 金刚石/铜复合材料致密度与热导率: (a) 致密度 (RD) 与导热率 (TC); (b) 本文 TC 与其他文献的对比

Fig. 12 Relative density and thermal conductivity of diamond/copper composites: (a) Relative density (RD) and thermal conductivity (TC); (b) Comparison of the TC between this study and the literatures

化及厚度的控制。

3 结论

(1) 在 1 050℃ 高温下, 沉积时间为 60 min 时, 金刚石 (100) 与 (111) 面镀层表面变得光滑、致密且均匀性好。同时, 由于金刚石 (100) 与 (111) 晶面 C=C 共价键数目不同, 使 (100) 面比 (111) 面反应快, 则金刚石 (100) 面镀层的形成优于 (111) 面。

(2) 金刚石/铜复合材料断裂均由金刚石与铜基体的脱黏及铜基体的韧性断裂组成, 且镀层的存在使金刚石与铜基体的界面结合更紧密。

(3) 在 1 050℃ 高温下, 当沉积时间为 50 min 时, 金刚石镀层厚度为 331.46 nm, 复合材料致密性最高, 即为 99.71%。镀层的存在使金刚石与铜基体的界面结合加强, 复合材料的致密性提高, 但较厚的镀层更易使界面发生分离, 降低复合材料的致密性。

(4) 金刚石/铜复合材料导热率相对最高, 即为 459 W/(m·K)。一方面, 镀层钨的存在使金刚石与铜基体之间形成了碳化物, 加强了界面结合, 增强了电子和声子之间的耦合作用。另一方面, 在保证界面良好结合前提下, 镀层越薄, 界面热阻低, 复合材料的热导最高。

参考文献:

[1] 姜海涛, 崔健磊, 殷东平, 等. 雷达功率组件的金刚石微通道热沉激光加工工艺[J]. *中国机械工程*, 2021, 32(3): 261-268.

JIANG Haitao, CUI Jianlei, YIN Dongping, et al. Femto-

second laser processing technology of diamond micro-channel heat sink based on radar power module[J]. *China Mechanical Engineering*, 2021, 32(3): 261-268(in Chinese).

- [2] ZWEBEN C. Advances in high-performance thermal management materials: A review[J]. *Journal of Advanced Materials*, 2007, 39: 3-10.
- [3] AZINA C, ROGER J, JOULAIN A, et al. Solid-liquid co-existent phase process: Towards fully dense and thermally efficient Cu/C composite materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 738: 292-300.
- [4] GANIJA M, OTTAWAY D, VEITCH P, et al. Cryogenic, high power, near diffraction limited, Yb: YAG slab laser[J]. *Optics Express*, 2013, 21(6): 6973-6978.
- [5] CHEN M H, LI H Z, WANG C R, et al. Progress in heat conduction of diamond/Cu composites with high thermal conductivity[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(12): 4146-4158.
- [6] NOSAEVA K, AL-SAWAF T, JOHN W, et al. Multifinger indium phosphide double-heterostructure transistor circuit technology with integrated diamond heat sink layer[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2016, 63(5): 1-7.
- [7] AZMI K, DERMAN M N, BAKRI A, et al. Cu-SiCp composites as advanced electronic packaging materials[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 594-595: 852-856.
- [8] YOSHIDA K, MORIGAMI H. Thermal properties of diamond/copper composite material[J]. *Microelectronics Reliability*, 2004, 44(2): 303-308.
- [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 Materialia*, 2007, 57(11): 988-991.

- [10] ROSINSKI M, CINPIUSKI L J, GRZONKA A, et al. Synthesis and characterization of the diamond/copper composites produced by the pulse plasma sintering (PPS) method[J]. *Diamond and Related Materials*, 2012, 27-28: 29-35.
- [11] ABYZOV A, KRUSZEWSKI M, CIUPINSKI L, et al. Diamond-tungsten based coating-copper composites with high thermal conductivity produced by Pulse Plasma Sintering[J]. *Materials & Design*, 2015, 76: 97-109.
- [12] HELL J, CHIRTOC M, EISENMENGER-SITTNER C, et al. Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper-diamond system[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 208: 24-31.
- [13] LI H Z, WANG C R, WU L M, et al. Optimization of process parameters, microstructure, and thermal conductivity properties of Ti-coated diamond/copper composites prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 9115-9125.
- [14] PAN Y P, HE X B, REN S B, et al. Optimized thermal conductivity of diamond/Cu composite prepared with tungsten-copper-coated diamond particles by vacuum sintering technique[J]. *Vacuum*, 2018, 153: 74-81.
- [15] PATRYCJUSZ M, DOMINIAK A, ROMAN D, et al. Thermal conductivity enhancement of copper-diamond composites by sintering with chromium additive[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 116(2): 881-885.
- [16] 王艳辉. 金刚石磨料表面镀钛层的制备、结构、性能及应用[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2003.
- WANG Yanhui. Preparation, structure, properties and applications of titanium coating on diamond abrasive[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2003(in Chinese).
- [17] 张纯, 王日初, 彭超群, 等. 表面镀钨层对金刚石/铜复合材料热导率的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(10): 2692-2696.
- ZHANG Chun, WANG Richu, PENG Chaoqun, et al. Effects of tungsten coating layer on thermal conductivity of diamond-copper composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(10): 2692-2696(in Chinese).
- [18] 李毅, 于爱兵, 洪鑫, 等. 旋转摩擦挤压加温法制备金刚石表面Ti涂层[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(1): 292-301.
- LI Yi, YU Aibing, HONG Xin, et al. Fabrication of Ti layer on diamond surface with rotary friction extrusion heating method[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(1): 292-301(in Chinese).
- [19] WANG C R, LI H Z, CHEN M H, et al. Microstructure and thermo-physical properties of Cu-Ti double-layer coated diamond/Cu composites fabricated by spark plasma sintering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 109: 108041.
- [20] GRZONKA J, KRUSZEWSKI M J, ROSIŃSKI M, et al. Interfacial microstructure of copper/diamond composites fabricated via a powder metallurgical route[J]. *Materials Characterization*, 2015, 99: 188-194.
- [21] CIUPIŃSKI L, KRUSZEWSKI M, GRZONKA J, et al. Design of interfacial Cr_3C_2 , carbide layer via optimization of sintering parameters used to fabricate copper/diamond composites for thermal management applications[J]. *Materials & Design*, 2017, 120: 170-185.
- [22] HE J S, WANG X T, ZHANG Y, et al. Thermal conductivity of Cu-Zr/diamond composites produced by high temperature-high pressure method[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 68: 22-26.
- [23] ZHANG H L, WU J H, ZHANG Y, et al. Effect of metal matrix alloying on mechanical strength of diamond particle-reinforced aluminum composites[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(6): 2556-2562.
- [24] BAI G Z, WANG L H, ZHANG Y J, et al. Tailoring interface structure and enhancing thermal conductivity of Cu/diamond composites by alloying boron to the Cu matrix[J]. *Materials Characterization*, 2019, 152: 265-275.
- [25] HARKINS W D. Energy relations of the surface of solids I. Surface energy of the diamond[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1942, 10(5): 268-272.
- [26] ZHANG H D, ZHANG J J, LIU Y, et al. Unveiling the interfacial configuration in diamond/Cu composites by using statistical analysis of metallized diamond surface[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 152: 84-88.
- [27] MA S D, ZHAO N Q, SHI C S, et al. Mo_2C coating on diamond: Different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 372-383.
- [28] WANG Y L, DUAN K Y, WANG K K, et al. Structure and thermal properties of layered Ti-clad diamond/Cu composites prepared by SPS and HP[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(7): 2011-2016.
- [29] YUSHIN D I, SMIRNOV A V, SOLIS P, et al. Modeling process of spark plasma sintering of powder materials by finite element method[J]. *Materials Science Forum*, 2015, 834: 41-50.
- [30] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, et al. Effect of boron addition on the thermal conductivity of Cu/diamond composites fabricated by SPS[J]. *Journal of the Japan Society of Powder & Powder Metallurgy*, 2015, 62(1): 27-34.
- [31] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, et al. Thermal conductivity of diamond particle dispersed aluminum matrix composites fabricated in solid-liquid co-existent state by SPS[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(5): 1029-1034.
- [32] CHEN H, JIA C C, LI S J, et al. Selective interfacial bonding and thermal conductivity of diamond/Cu-alloy compo-

- sites prepared by HPHT technique[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, 19(4): 364-371.
- [33] XIN L, TIAN X, YANG W S, et al. Enhanced stability of the diamond/Al composites by W coatings prepared by the magnetron sputtering method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 305-313.
- [34] CHUPRINA V G. Physicochemical interaction and structure development during the formation of metal gas-transfer coatings on diamond (review). 1. Kinetics[J]. *Soviet Powder Metallurgy & Metal Ceramics*, 1992, 31(7): 578-583.
- [35] 闫建明. 金刚石/铜复合材料的界面调控和导热性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- YAN Jianming. Study on interface control and thermal conductivity of diamond/Cu composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018(in Chinese).
- [36] ZHANG C, WANG R C, CAI Z Y. Effects of dual-layer coatings on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by vacuum hot pressing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 277: 299-307.
- [37] JIA J H, BAI S X, XIONG D G, et al. Effect of tungsten based coating characteristics on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by pressureless infiltration[J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 10810-10818.
- [38] CHANG R, ZANG J B, WANG Y H, et al. Preparation of the gradient Mo layers on diamond grits by spark plasma sintering and their effect on Fe-based matrix diamond composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 70-75.
- [39] GU M Y, ZHANG G D, WU R J. Interfacial bondings in Grf/Al composites[J]. *Progress in Natural Science Material International*, 1997, 7: 600.
- [40] CHU K, LIU Z F, JIA C C, et al. Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 529: 453-458.
- [41] 王海鹏, 彭坤. 基体中Ti元素含量对金刚石/Cu-Ti复合材料热导率的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(4): 910-919.
- WANG Haipeng, PENG Kun. Influence of minor Ti addition in matrix on the thermal conductivity of diamond/Cu-Ti composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(4): 910-919(in Chinese).
- [42] CHU K, JIA C C, GUO H, et al. Microstructure and thermal conductivity of Cu-B/diamond composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2013, 47(23): 2945-2953.