

文章编号: 1000-3851(2011)06-0184-05

镀钛金刚石/铜复合材料的热导率

王青云, 沈卫平*, 马明亮, 张庆玲, 周亚南, 张萍萍

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用粉末冶金法在高温热压炉中制备金刚石/铜复合材料, 研究了钛镀层、烧结温度、金刚石颗粒体积分数对金刚石/铜复合材料热导率的影响。结果表明: 钛镀层能改善金刚石/铜复合材料的界面浸润性, 降低孔隙率, 提高热导率。烧结温度低于 980 °C 时, 烧结驱动力不足, 致使金刚石/铜复合材料的致密度下降, 热导率降低; 烧结温度高于 980 °C 时, 由于铜和金刚石的热膨胀性能相差较大, 冷却过程中铜和金刚石颗粒容易在界面处分离, 致使金刚石/铜复合材料的致密性和热导率降低。随着高热导金刚石颗粒体积分数的增加, 铜不能充分填充金刚石颗粒之间的孔隙, 降低了金刚石/铜复合材料的致密度, 致使热导率先增加后降低。

关键词: 金刚石/铜复合材料; 热导率; 界面; 钛镀层

中图分类号: TB333

文献标志码: A

Thermal conductivity of Ti-coated diamond/Cu composites

WANG Qingyun, SHEN Weiping*, MA Mingliang, ZHANG Qingling,
ZHOU Ya'nan, ZHANG Pingping

(School of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Diamond/Cu composites were fabricated by powder metallurgy in a hot-pressing furnace. The impacts of the titanium film, sintering temperature and volume fraction of diamond particles on the thermal conductivity of diamond/Cu composites were investigated. The results show that the titanium film can improve the interfacial soakage, decrease porosity and increase the thermal conductivity of diamond/Cu composites. When the sintering temperature was below 980 °C, it can not make diamond/Cu composites get enough sintering driving force, resulting in low relative density and thermal conductivity. When the sintering temperature was above 980 °C, it can cause the interfaces to break away because of the large difference of thermal expansion between diamond particles and copper, and can make the relative density and thermal conductivity of diamond/Cu composites decrease. The increasing of the diamond particle volume fraction can cause the copper to insufficiently fill the porosity between diamond particles, and decrease the relative density of diamond/Cu composites, which results in the increasing first and then decreasing of the thermal conductivity of diamond/Cu composites.

Keywords: diamond/Cu composites; thermal conductivity; interface; titanium coating

大规模集成电路的快速发展, 使得电子部件的功率密度越来越高, Kovar 合金、Invar 合金和 W-Cu 合金等传统的散热材料已经不能满足散热要求^[1-3]。目前人工合成金刚石技术已十分成熟, 生产成本大幅下降, 使人造金刚石在复合材料中大规模应用成为可能。将高热导、低膨胀的金刚石与高热导、高膨胀的铜进行复合制成金刚石/铜复合材料, 已引起世界范围内的普遍关注。Scott 等^[4]

研究了金刚石和铜基钛合金、铬合金和钒合金的界面浸润性和界面连接强度。Schubert 等^[5]研究了金刚石/铜复合材料中碳化铬界面层的形成、作用及界面优化。Katsuhito 等^[6]采用超高压技术制备出了高热导、低膨胀的金刚石/铜复合材料, 但不适合大规模商业生产。Sergey 等^[7]总结了多种金刚石/铜复合材料的制备技术和热导率理论分析模型。由于铜和金刚石的界面不浸润, 使得金刚石/铜复

收到初稿日期: 2010-10-12; 收到修改稿日期: 2011-02-21; 网络出版时间: 2011-07-20 13:33:17

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110720.1333.002.html

DOI: CNKI:11-1801/TB.20110720.1333.002

基金项目: 国家 973 计划(2008CB717802); 国家磁约束核聚变能研究专项(2010GB109000)

通讯作者: 沈卫平, 教授, 主要从事核聚变材料的研究 E-mail: shenwp@ustb.edu.cn

合材料界面连接强度较低, 致密度不高, 热导率也偏低。目前解决金刚石/铜复合材料界面问题的方法主要是在金刚石/铜复合材料中加入少量碳化物形成元素(Ti、Cr、Bi 和 Zr 等)^[5]。加入方式有两种: (1) 铜合金化, 在铜中加入碳化物形成元素制成铜合金; (2) 金刚石表面金属化, 在金刚石表面镀上一层碳化物形成元素。本文中的实验采用化学微真空镀技术^[8], 在金刚石颗粒表面镀钛, 并研究钛镀层、烧结温度以及金刚石颗粒体积分数对金刚石/铜复合材料热导率的影响。

1 实验材料及方法

原料: 电解铜粉, 粒度大小为 75 μm ; MBD4 型金刚石颗粒, 粒度大小为 109~120 μm 。铜和金刚石的基本物理性能如表 1 所示。

表 1 铜和金刚石基本物理性能

Table 1 Typical properties of diamond and copper			
Material	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Coefficient of thermal expansion/ ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Copper	8.96	16.42	400
Diamond	3.52	2.30	1500

采用化学微真空镀在金刚石颗粒表面镀钛, 镀膜情况如图 1 所示, 镀膜厚度由下式得出(约为 1 μm):

$$m = \int_a^{a+x} 4\pi^2 \rho \, dr \tag{1}$$

其中: m 为单个金刚石颗粒的平均增加质量(g); a 为金刚石颗粒的平均粒径(cm); ρ 为金属钛的密度(g/cm^3); x 为钛镀层的厚度(cm)。采用 V 形混料机混料, 转速为 30 r/min, 时间为 8 h, 转速过高会使粉体产生抛体运动, 导致偏析。

采用高温热压炉进行烧结, 压力为 40 MPa, 烧结时间为 2 h(升温 1 h, 保温 1 h), 通过改变烧结温度(880~1030 $^{\circ}\text{C}$)、金刚石颗粒体积分数(30%~60%)研究其对金刚石/铜复合材料热导率和致密度的影响。烧结样品的直径为 30 mm, 厚度为 3 mm。用激光加工技术把样品切割成直径为 12.7 mm、厚为 3 mm 的测试件, 测热扩散系数和比热容。本文中实验采用排水法测样品密度。用 LEO1450 扫描电镜观察金刚石颗粒和金刚石/铜复合材料样品的表面形貌。用 LFA447 激光热导率/热扩散系数测定仪测金刚石/铜复合材料的热扩散系数和比热容。金刚石/铜复合材料的热导率可通过下式计算得到:

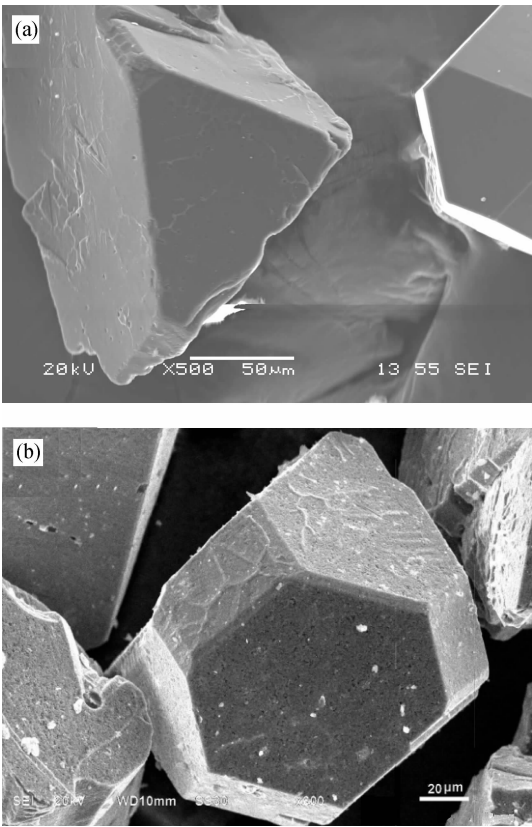


图 1 未镀钛(a)和镀钛(b)金刚石颗粒的 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of uncoated (a) and Ti-coated (b) diamond particles

$$K = D\rho C \tag{2}$$

其中: K 为热导率($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$); D 为热扩散系数(m^2/s); ρ 为密度(g/cm^3); C 为比热容($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)。

2 实验结果及讨论

2.1 金刚石颗粒表面钛镀层对金刚石/铜复合材料热导率的影响

表 2 为金刚石体积分数为 50% 的镀钛和未镀钛金刚石/铜复合材料致密度和热导率, 可知金刚石颗粒表面镀钛提高了金刚石/铜复合材料的致密度和热导率。

表 2 金刚石体积分数为 50% 的镀钛和未镀钛金刚石/铜复合材料致密度和热导率

Table 2 Relative density and thermal conductivity of Ti-coated and uncoated diamond/Cu composites with 50% volume fraction of diamond particles		
Material	Relative density/%	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Uncoated	90	160
Ti-coated	92	410

Hasselman 和 Johnson^[9]在考虑界面热阻的基础上提出了经典的 Hasselman-Johnson 模型:

$$K_c = K_m \left[\frac{1 + \frac{K_m}{K_p^{eff}} - 2V_p \left(\frac{K_m}{K_p^{eff}} - 1 \right)}{1 + 2 \frac{K_m}{K_p^{eff}} + V_p \left(\frac{K_m}{K_p^{eff}} - 1 \right)} \right] \tag{3}$$

$$K_p^{eff} = \frac{K_p}{1 + 2 \frac{K_p}{hd}} \tag{4}$$

$$h = \frac{1}{R_k} \tag{5}$$

其中: K_c 、 K_m 、 K_p 分别为金刚石/铜复合材料、铜和金刚石颗粒的热导率; K_p^{eff} 为金刚石颗粒在金刚石/铜复合材料中的有效热导率; V_p 表示金刚石颗粒的体积分数; h 为界面热阻的倒数($W/(m \cdot K)$); d 为金刚石颗粒的平均粒径(m); R_k 为界面热阻($(m \cdot K)/W$)。镀钛和未镀钛的金刚石/铜复合材料截面形貌如图 2 所示,对于未镀钛金刚石/铜复合材料,由于金刚石颗粒与铜的界面不浸润,材料在界面处产生一层薄薄的空气层,致使界面热阻 R_k 增大, h 变小^[10], 金刚石颗粒的有效热导率 K_p^{eff}

大幅度降低,最终导致材料的整体热导率不高,甚至低于铜基体。金刚石颗粒表面镀钛,减少甚至消除了界面处的孔隙,降低界面热阻,提高金刚石颗粒的有效热导率,最终使金刚石/铜复合材料的整体热导率得到提高。马双彦等^[11]用两面顶压机合成的金刚石颗粒体积分数为 50% 的金刚石/铜复合材料,致密度达到 96% 以上,但热导率只有 185 $W/(m \cdot K)$,远低于本实验同样体积分数的金刚石颗粒表面镀钛的金刚石/铜复合材料。除了金刚石种类和粒度选择的原因外,主要是材料的界面处存在孔隙,致使金刚石颗粒的有效热导率降低,最终导致金刚石/铜复合材料的整体热导率偏低。

2.2 烧结温度对金刚石/铜复合材料热导率的影响

图 3(a)给出了烧结温度对金刚石/铜复合材料致密度的影响。可以看出,在 880~1030 $^{\circ}C$ 的温度范围内,金刚石/铜复合材料的致密度随温度的升高而先升高后降低,在 980 $^{\circ}C$ 左右达到最大值。烧结温度低于 980 $^{\circ}C$ 时,不能产生足够的烧结驱动力,粉体之间较难形成烧结颈,致使材料致密性较差;当温度高于 980 $^{\circ}C$ 时,由于铜和金刚石的热膨

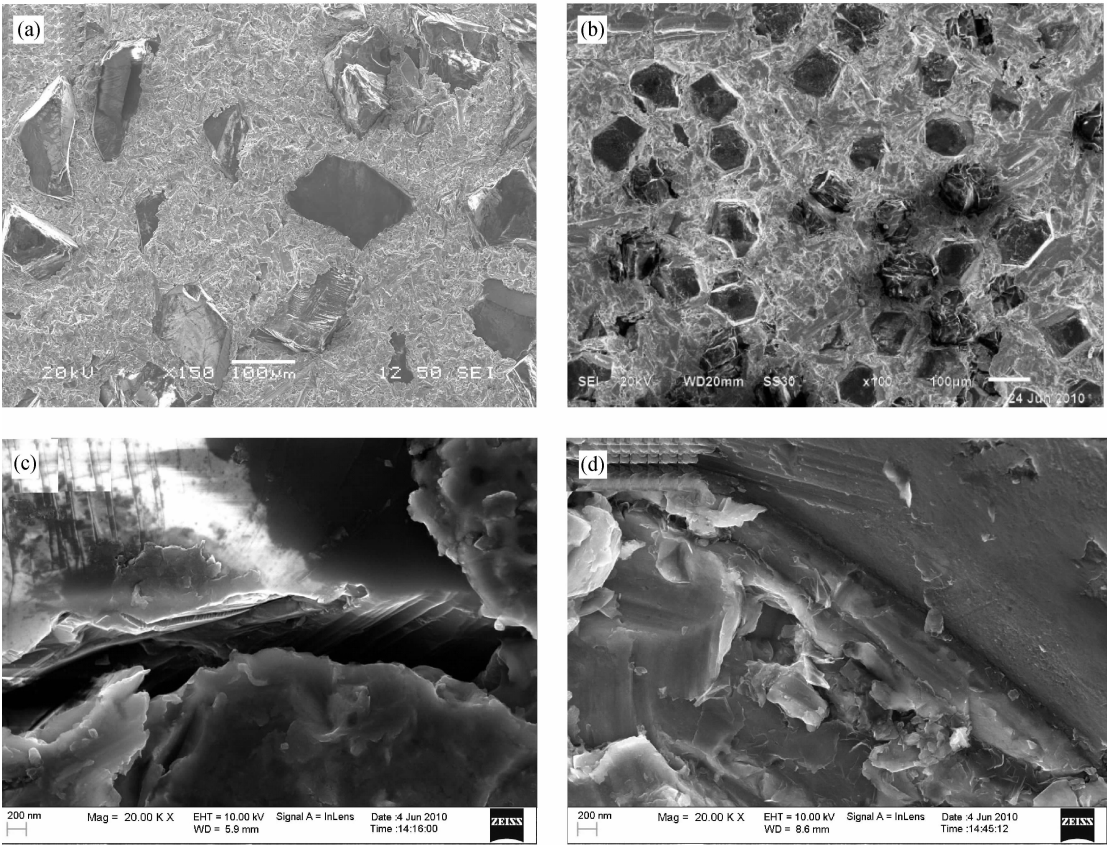


图 2 金刚石/铜复合材料的表面形貌 ((a)和(c)未镀钛; (b)和(d)镀钛)

Fig. 2 SEM micrographs of diamond/Cu composites ((a) and (c) uncoated; (b) and (d) Ti-coated)

胀系数相差较大, 在加热后冷却过程中, 铜和金刚石会在界面处出现分离现象, 降低金刚石/铜复合材料的致密度。图 3(b)为金刚石/铜复合材料的热导率与烧结温度的关系图。可以看出, 金刚石/铜复合材料的热导率随温度的升高而先升高后降低, 与金刚石/铜复合材料致密度有相似的变化趋势。

Molina 等^[12]在 Hasselman-Johnson 模型基础上提出二步 Hasselman-Johnson 模型:

$$K_c = K_m^{eff} \left[\frac{1 + \frac{K_m^{eff}}{K_p^{eff}} - 2V_p \left(\frac{K_m^{eff}}{K_p^{eff}} - 1 \right)}{1 + 2 \frac{K_m^{eff}}{K_p^{eff}} + V_p \left(\frac{K_m^{eff}}{K_p^{eff}} - 1 \right)} \right] \quad (6)$$

$$\xi' = \frac{\xi}{1 - V_p} \quad (7)$$

$$K_m^{eff} = \frac{K_m(1 - \xi')}{1 + 0.5\xi'} \quad (8)$$

其中: K_c 为复合材料的热导率; K_m^{eff} 为基体的有效

热导率; K_p^{eff} 为增强颗粒的有效热导率; V_p 为增强颗粒的体积分数; ξ 和 ξ' 分别表示复合材料的孔隙率和有效孔隙率。由式(6)~式(8)可以看出金刚石/铜复合材料的致密度下降, 孔隙率增加, 复合材料中铜基体的有效热导率降低, 进而降低复合材料的整体热导率。

2.3 金刚石体积分数对金刚石/铜复合材料致密度和热导率的影响

图 4 为金刚石/铜复合材料的致密度和热导率与金刚石体积分数的关系图。由图 4(a)可以看出, 随着金刚石体积分数的增加, 金刚石/铜复合材料致密度逐渐降低。这是因为金刚石含量过高时, 金刚石颗粒之间相互搭架形成拱桥效应, 铜不能充分填充金刚石颗粒之间的孔隙, 致使金刚石/铜复合材料的孔隙率升高, 致密度下降。由图 4(b)可以看出, 随着金刚石体积分数的增加, 金刚石/铜复合

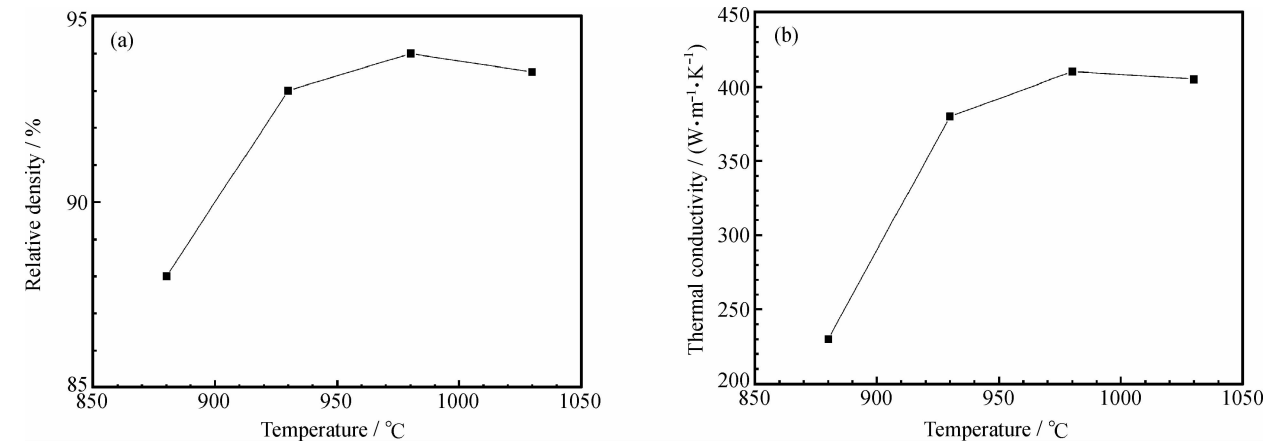


图 3 金刚石/铜复合材料致密度和热导率与烧结温度的关系

Fig. 3 Relationship between the relative density and thermal conductivity of diamond/Cu composites and sintering temperature

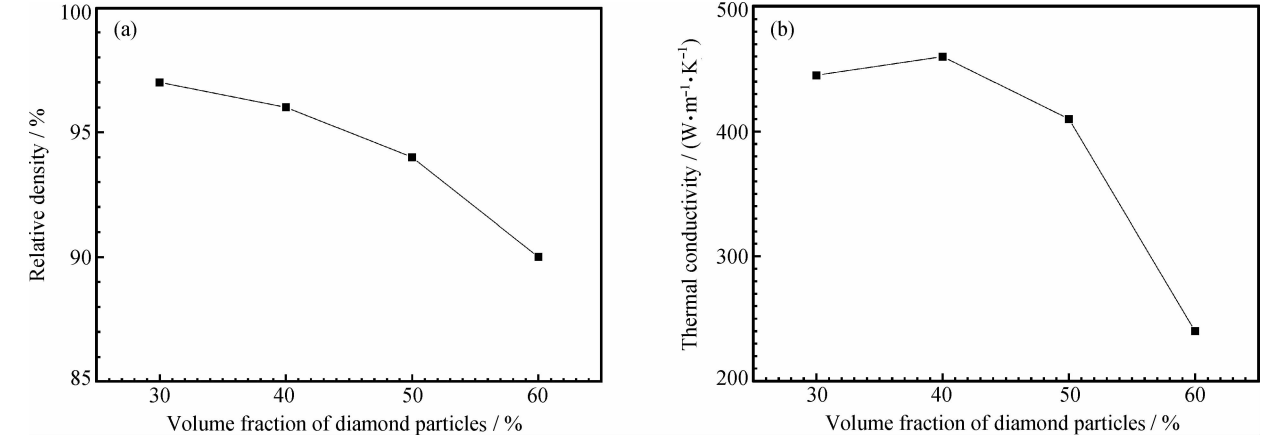


图 4 金刚石/铜复合材料的致密度和热导率与金刚石体积分数的关系

Fig. 4 Relationship between relative density and thermal conductivity of diamond/Cu composites and volume fraction of diamond particles

材料的热导率先增加后降低。根据 Maxwell-Eucken 导热理论模型^[13]

$$K_c = K_m \left[\frac{1 + \frac{K_m}{K_p} - 2V_p \left(\frac{K_m}{K_p} - 1 \right)}{1 + 2 \frac{K_m}{K_p} + V_p \left(\frac{K_m}{K_p} - 1 \right)} \right] \quad (9)$$

可知,随着高热导的金刚石颗粒含量的增加,金刚石/铜复合材料热导率将逐渐增加,但 Maxwell-Eucken 导热理论模型忽略了孔隙率对复合材料导热率的影响。由 Molina 等的二步 Hasselman-Johnson 模型,如式(6)~式(8)可知,孔隙率对金刚石/铜复合材料热导率影响也很大。因此,金刚石/铜复合材料的热导率随金刚石含量的增加而先增加后降低,主要是由高热导金刚石颗粒体积分数和孔隙率同时增加共同作用的结果。

3 结 论

(1) 金刚石颗粒表面镀钛,能够有效改善金刚石/铜复合材料的界面浸润性,降低孔隙率,提高金刚石/铜复合材料的热导率。

(2) 烧结温度为 980 ℃ 时,能够制得高致密度、高热导率的金刚石/铜复合材料。

(3) 高热导金刚石颗粒体积分数的增加,使铜不能充分填充金刚石颗粒之间的空隙,降低金刚石/铜复合材料的致密性,致使铜基体在金刚石/铜复合材料中的有效热导率降低。因此,在高热导金刚石体积分数和孔隙率同时增加的共同作用下,金刚石/铜复合材料的整体热导率出现先增加后降低的趋势。

参考文献:

- [1] 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.
Tong Zhensong, Shen Zhuoshen. Status and development of materials for metal packaging [J]. Electronics & Packaging, 2005, 5(3): 6-14.
- [2] 黄 强,顾明元. 电子封装用金属基复合材料的研究现状 [J]. 电子与封装, 2003, 3(2): 22-25.

- Huang Qiang, Gu Mingyuan. Status and prospects of metal matrix composites for electronic packaging [J]. Electronics & Packaging, 2003, 3(2): 22-25.
- [3] Tummala R R, Rymaszewski E J. Microelectronics packaging handbook [M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989: 277-280.
- [4] Scott O M, Nicholas M. The wetting and bonding of diamonds by copper-base binary alloys [J]. J Mater Sci, 1975, 10: 1833-1840.
- [5] Schubert T, Ciupiński L, Zieliński W, et al. Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink application [J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 263-266.
- [6] Katsuhito Y, Hideaki M. Thermal properties of diamond/copper composite material [J]. Microelectronics Reliability, 2004, 44: 303-308.
- [7] Kidalov S V, Shakhov F M. Thermal conductivity of diamond composites [J]. Materials, 2009, 2: 2467-2495.
- [8] 赵玉成,邹 芹,闫 宁,等. 真空微蒸发镀膜工艺参数对镀层质量及金刚石性能的影响 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2006, 155(5): 17-19.
Zhao Yucheng, Zou Qin, Yan Ning, et al. Effects of vacuum slowly vapor deposition parameters on coating quality and diamond properties [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2006, 155(5): 17-19.
- [9] Hasselman D P H, Johnson L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance [J]. Compos Mater, 1987, 21: 508-515.
- [10] 褚 克. 高热导复合材料导热性能的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2010.
- [11] 马双彦,王恩泽,鲁伟员,等. 金刚石/铜复合材料热导率的研究 [J]. 材料热处理技术, 2008, 37(4): 36-38.
Ma Shuangyan, Wang Enze, Lu Weiyuan, et al. Study on thermal conductivity of diamond/copper composite [J]. Material & Heat Treatment, 2008, 37(4): 36-38.
- [12] Molina J M, Prieto R, Narciso J. The effect of porosity on the thermal conductivity of Al - 12 wt% Si/SiC composites [J]. Scripta Mater, 2009, 60: 582-585.
- [13] Maxwell J C. A treatise on electricity and magnetism [M]. Oxford: Oxford University Press, 1904.