

热等静压制备铜金刚石复合材料

王方宇^{1,2}, 王文超^{1,2}, 石明², 林岳², 郭旺^{1,2}, 袁轩一¹, 曹永革¹

(1. 中国人民大学 光电功能材料与微纳器件北京市重点实验室, 北京 100872)

(2. 中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002)

摘要: 利用包套热等静压 (HIP) 烧结在温度 900 °C 和压力 110 MPa 下烧结 1 h 实现了铜金刚石复合材料的制备, 并对复合材料的显微结构和热学性能进行了研究。结果表明: 该材料中金刚石分布均匀且未发生石墨化。随着金刚石体积分数的增大, 复合材料的致密度、热导率与热膨胀系数下降。制得样品中的最高致密度和热导率分别为 98.5% 和 305 W/(m·K)⁻¹。和热压烧结 (HP) 及放电等离子体烧结 (SPS) 相比, 热等静压制得的铜金刚石复合材料的热导率达到相同水平甚至更高。可见, 热等静压在制备铜金刚石复合材料上具有很大潜力。

关键词: 热等静压; 铜基复合材料; 金刚石; 热管理材料

中图分类号: TB333; TF124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0853-04

随着微电子技术的高速发展, 电子元器件具有越来越高的集成度和功率, 因此其能量密度和发热也随之急剧升高, 电子封装的热管理越来越重要。铜金刚石复合材料因为具有高的热导率和可调节的热膨胀系数, 被认为是下一代热管理材料, 成为国内外研究开发的热点^[1-3]。然而在实际应用中, 热管理材料需要满足特殊的形状设计和尺寸要求。由于金刚石具有极高的硬度, 这会对铜金刚石复合材料的后期加工造成困难, 因此如何低成本制备复杂形状的铜金刚石材料器件需要进一步研究。

目前铜金刚石复合材料的性能和机理已被广泛研究, 并且已经利用如下几种方法成功制得, 包括: 液态铜浸渗^[4]、热压烧结^[5]、放电等离子体烧结^[6]以及高温高压烧结^[7]等等。其中, 热压烧结和放电等离子体烧结可以制备高致密度铜金刚石复合材料, 然而作为轴向加压的烧结方式, 通常只能制备简单柱状或片状材料; 高温高压烧结利用苛刻的制备条件可制备致密度高、性能优异的铜金刚石复合材料, 但是该工艺对设备要求极高, 生产成本高昂, 而且所制备的样品尺寸较小, 形状简单, 需要二次加工才能投入应用。目前尚未在文献中看到利用热等静压制备铜金刚石复合材料的相关报道。热等静压烧结是利用高温高压载荷 (通常为惰性气体) 来实现粉末材料的制备和成型的工艺方法, 该工艺被广泛应用于生产金属、陶瓷、航天材料及新型复合材料等。热等静压能够制得致密度

极高且密度分布均匀的制件, 更为重要的是, 它能够生产复杂形状和近净形状的工件^[8,9]。

本研究利用粉末包套热等静压烧结工艺成功制得铜金刚石复合材料, 介绍了制备工艺, 对样品测量了微观形貌和热学性质。并且, 通过与热压烧结和放电等离子体烧结制备的铜金刚石复合样品的热导率做对比, 分析热等静压用于制备铜金刚石复合材料的潜力。

1 实验

实验原料粉体选用平均粒度为 100 μm 的 MBD8 型人造金刚石颗粒, 采购自北极星金刚石粉料有限公司; 以及粒度小于 74 μm 的高纯铜粉, 纯度为 99.8%, 采购自有研粉末新材料(北京)有限公司。

具体制备过程如下所述: 如图 1a 所示, 将金刚石颗粒和铜粉按比例用 V 型混料机混匀后, 倒入不锈钢包套中真空除气密封。为了使复合材料得到更好的热性能, 金刚石体积分数选择 20%~60%。如图 1b, 将填料的包套放入 QIH-15 型热等静压机的炉腔内以 Ar 作为气体传压介质进行 HIP 烧结。烧结温度和压力分别为 900 °C 和 110 MPa, 时间为 1 h。温度压力曲线借鉴传统 HIP 烧结铜工艺, 如图 1c 所示。去除包套后, 利用激光加工技术得到各种所需尺寸的铜金刚石复合材料样品。

铜金刚石复合材料样品的密度利用 Archimedes 排水法测得; 利用 JSM-6700F 型扫描电镜 (SEM) 观

收稿日期: 2016-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51272282, 51302311); 北京市教育委员会-科学研究与研究生培养共建项目

作者简介: 王方宇, 男, 1989 年生, 博士生, 中国人民大学物理系, 北京 100872, 电话: 010-62513093, E-mail: wangfy1989@hotmail.com

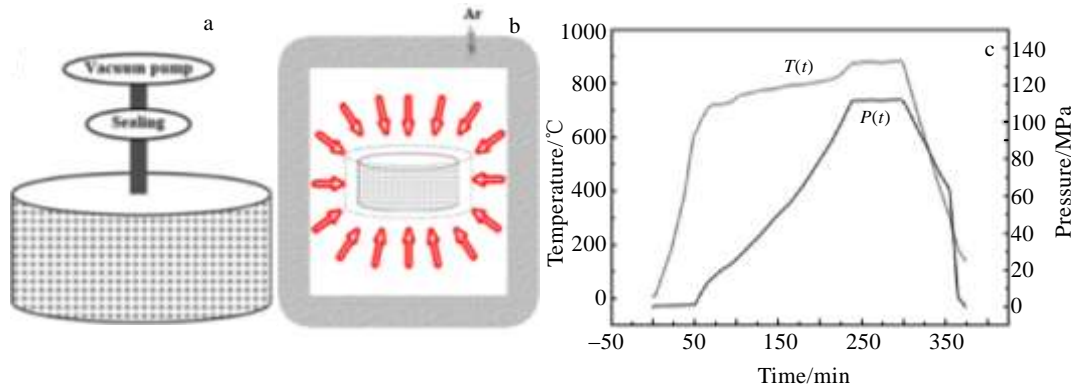


图 1 铜金刚石复合材料制备流程图

Fig.1 Fabrication process of diamond/copper composites

察样品的微观形貌；采用 LFA457 型激光导热仪测量样品的热扩散系数，样品尺寸为直径 10 mm、厚度 2 mm；采用 DIL402PC 型热膨胀仪测量样品的热膨胀系数，升温速度为 10 °C/min，样品尺寸为 25 mm×3 mm×2 mm。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物相分析及分布

图 2 是利用 HIP 制得的铜金刚石复合材料样品，直线收缩率在 10% 左右，所得样品尺寸变化均匀，只需简单加工即可投入使用，说明采用 HIP 工艺可以实现铜金刚石复合材料的近净成形。图中样品直径达到 6 cm 以上，可以满足多种电子元器件封装尺寸要求。

图 3 是 HIP 制得的铜金刚石复合材料样品的 XRD 图谱。由图可知，该复合材料中只存在铜和金刚石两相。此外，复合材料中未观测到石墨峰说明金刚石在该温度和压力条件下的 HIP 过程中并未石墨化。抑制金刚石的石墨化有助于提高复合材料的热物理性能。

图 4 给出了金刚石体积分数为 40% 的铜金刚石复合材料样品的断面 SEM 照片。从图 4a 中可以看出复合材料中金刚石颗粒均匀地镶嵌在铜基体中。在更高

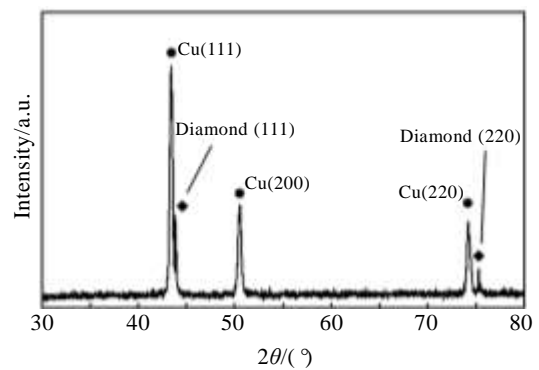


图 3 热等静压铜金刚石复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of diamond/copper composites fabricated by HIP



图 2 热等静压制得铜金刚石复合材料的样品图

Fig.2 Diamond/copper composites samples prepared by HIP

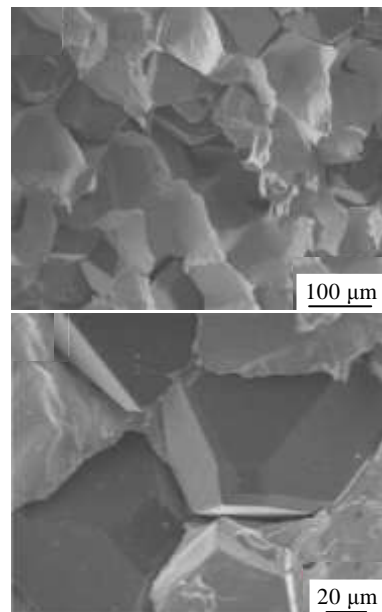


图 4 铜金刚石样品断面 SEM 照片

Fig.4 Fracture SEM images of diamond/copper composites

倍的 SEM 照片 (图 4b) 中, 金刚石颗粒形状规则, 且与铜基体的边界清晰, 并没有发现石墨相和中间相, 说明金刚石既没有和铜反应也没有发生石墨化, 这个结果与 XRD 的观察一致。另外, 金刚石与铜基体的部分界面观察到孔隙, 这种现象在利用其他方式制备的纯金刚石和纯铜复合材料的文献中也都有出现。由于纯铜既不润湿金刚石也不和金刚石发生反应, 铜与金刚石表面的结合力弱, 在降温阶段由于铜和金刚石的热膨胀系数差异巨大从而产生孔隙。

2.2 复合材料的热膨胀系数

图 5 给出了不同金刚石含量的铜金刚石复合材料的热膨胀系数。随着金刚石体积分数的增大, 复合材料的热膨胀系数下降, 可以在 $15.5 \times 10^{-6} \sim 10.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间调节, 和铜的热膨胀系数 ($17.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 相比有较大改善。

2.3 复合材料的热导率

由于只有铜和金刚石 2 种物质存在, 因此可以利用复合材料混合定律 (ROM) 计算出铜金刚石复合材料的理论密度和比热。铜和金刚石的理论密度分别为 8960 和 3520 kg/m^3 , 比热分别为 385 和 $512 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ 。热导率可由比热、测得的热扩散系数和密度计算得出。

图 6 中列出了金刚石体积分数为 20%~60% 的铜金刚石复合材料的致密度与热导率的关系, 可以看出, 不同金刚石体积分数的铜金刚石样品 HIP 后致密度均在 92% 以上, 金刚石体积分数为 20% 的样品致密度更是高达 98.5%。说明该温度和压力下的 HIP 工艺足够完成铜金刚石复合材料的致密化。随着金刚石含量的增大, 致密度逐步下降。热导率的变化趋势与致密度的类似, 随着金刚石体积分数的增大而降低。体积分数为 20% 的铜金刚石复合材料样品热导率最高, 可以达到 $305 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。公式 (1)、(2) 为 Hasselman-Johnson (H-J) 导热理论模型^[10]:

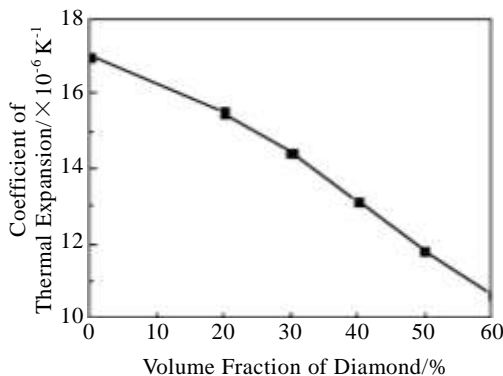


图 5 复合材料热膨胀系数与金刚石体积分数的关系

Fig.5 Coefficient of thermal expansion of diamond/copper composites dependence on volume fraction of diamond

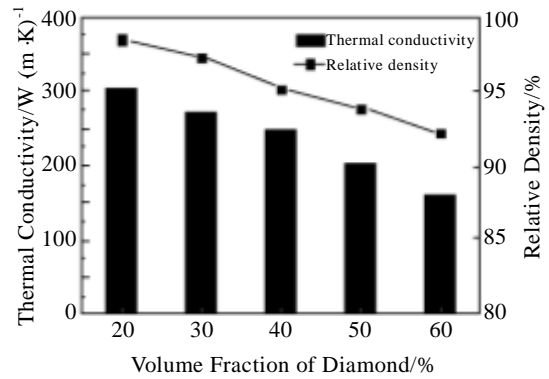


图 6 铜金刚石复合材料致密度和热导率与金刚石体积分数的关系

Fig.6 Relative density and thermal conductivities of diamond/copper composites as functions of diamond volume fraction

$$K_c = K_m \cdot \frac{\left[1 + \frac{K_m}{K_d^{\text{eff}}} - 2V_d \left(\frac{K_m}{K_d^{\text{eff}}} - 1 \right) \right]}{\left[1 + 2 \frac{K_m}{K_d^{\text{eff}}} + V_d \left(\frac{K_m}{K_d^{\text{eff}}} - 1 \right) \right]} \quad (1)$$

$$K_d^{\text{eff}} = \frac{K_d}{1 + 2 \frac{K_d}{dh}} \quad (2)$$

式中, K_c 、 K_m 、 K_d 分别为复合材料、铜和金刚石的热导率, K_d^{eff} 为金刚石的有效热导率, V_d 为金刚石的体积分, d 为金刚石颗粒平均粒径, h 为界面热导。由式 (1)、(2) 可知, 铜金刚石复合材料的热导率与金刚石体积分、金刚石颗粒大小以及铜金刚石界面热阻有关。随着金刚石体积分数的增大, 铜与金刚石的界面更多, 纯铜与纯金刚石的弱结合力引入了更多的界面热阻, 导致热导率下降。利用金刚石表面镀膜技术^[6]或者采用铜合金原料^[5]都可以在很大程度上改善铜与金刚石的结合力, 降低界面热阻, 从而进一步提高致密度和热导率。本研究中不考虑这些界面改善, 单纯分析热等静压对于铜金刚石复合材料的烧结驱动力。

为了评估 HIP 作为铜金刚石材料烧结方式的能力, 文献中通过 HP^[5]、SPS^[6]所得的样品热导率与 HIP 制得的样品热导率一同放入图 7 中作为比较。因为铜金刚石复合材料的热导率与金刚石体积分、金刚石颗粒大小以及铜金刚石界面热阻有关, 用于对比的热导率中均是采用纯铜和粒径 $100 \mu\text{m}$ 左右的纯金刚石为原料所得的复合材料。由图 7 可见, 在金刚石体积分相同的情况下, HIP 制备的铜金刚石复合材料的热导率可以达到 HP 以及 SPS 所得的相同水平甚至更高。这得益于 HIP 提供了更高的烧结驱动力, 因为 HP

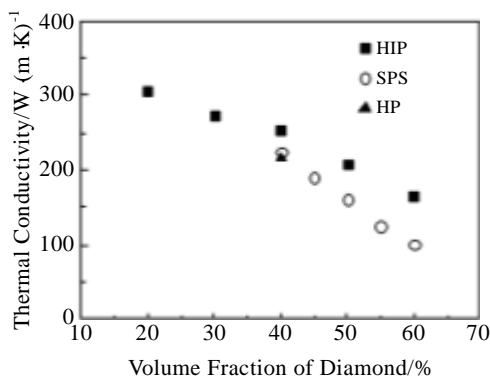


图 7 HIP、HP、SPS 烧结铜金刚石复合材料热导率对比

Fig.7 Thermal conductivities of diamond/copper composites fabricated by HIP, HP and SPS

和 SPS 等单轴向加压烧结方式, 可提供的压力受限于模具的承受能力, 施压通常不会超过 50 MPa, 而 HIP 通常提供各向均匀压强 100~200 MPa。此外, 再考虑包套热等静压在近净成形方面的独特优势, 有理由相信 HIP 在铜金刚石复合材料的制备上具有很大潜力, 在未来的研究和生产中也应得到更多的重视。

3 结 论

1) 利用粉末包套热等静压可以近净成形地制得铜金刚石复合材料, 其中金刚石颗粒分布均匀, 且没有发现石墨化。

2) HIP 制得的样品中, 金刚石体积分数为 20% 的

铜金刚石复合材料拥有最高致密度和热导率, 分别达到 98.5% 和 305 W (m·K)^{-1} 。

3) 同热压烧结、SPS 烧结相比, HIP 后样品的热导率达到相同水平甚至更高, 说明 HIP 是一种理想的替代方法。

参考文献 References

- [1] Zweben C. *Power Electronics Technology*[J], 2006, 32(2): 40
- [2] Zweben C. *Journal of Advanced Materials*[J], 2007, 39(1): 3
- [3] Tong Zhensong, Shen Zhuoshen. *Electronics & Packaging*[J], 2005, 5(3): 6
- [4] Dong Yinghu, He Xinbo, Rafi-ud-din *et al. Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(11): 3862
- [5] Schubert Th, Trindade B, Weigärber T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 475(1): 39
- [6] Chu Ke, Liu Zhaofang, Jia C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 490(1-2): 453
- [7] Yoshida K, Morigami H. *Microelectronics Reliability*[J], 2004, 44: 303.
- [8] Atkinson H V, Davies S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2000, 31A: 2981
- [9] Hou Zhiqiang(侯志强), Shi Yusheng(史玉升), Liu Guocheng(刘国承) *et al. Journal of Materials and Metallurgy(材料与冶金学报)*[J], 2011, 10(2): 136
- [10] Hasselman D P H, Johnson L F. *Journal of Composite Materials*[J], 1987, 21: 508

Fabrication of Diamond/Copper Composites by Hot Isostatic Pressing

Wang Fangyu^{1,2}, Wang Wenchao^{1,2}, Shi Ming², Lin Yue², Guo Wang^{1,2}, Yuan Xuanyi¹, Cao Yongge¹

(1. Beijing Key Laboratory of Opto-electronic Functional Materials & Micro-nano Devices,

Renmin University of China, Beijing 100872, China)

(2. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Diamond/copper composites were fabricated by hot isostatic pressing (HIP) at 900 °C and under 110 MPa for 1 h, and their microstructure and thermal properties were also studied. The results show that diamond particles are dispersed homogeneously in the copper matrix without evident graphitization. With increasing the volume fraction of diamond, the relative density, thermal conductivity and coefficient of thermal expansion of the composites decrease. The maximum relative density and thermal conductivity of these samples are up to 98.5% and 305 W (m·K)^{-1} , respectively. The diamond/copper composites prepared by HIP can achieve a thermal conductivity equal to or even higher than those fabricated by hot pressing (HP) and spark plasma sintering (SPS). Obviously, HIP shows great potential in preparing diamond/copper composites.

Key words: hot isostatic pressing (HIP); copper matrix composites; diamond; thermal management materials

Corresponding author: Cao Yongge, Ph. D., Professor, Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, P. R. China, Tel: 0086-10-62513093, E-mail: caoyongge@ruc.edu.cn