

Diamond/Cu Composites Fabricated by Pressureless Infiltration Method

Jia Jin-Hao*, Xiong De-Gan, Bai Shu-Xin, Guo Wei-Qiang, Du Guang-Bao

College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, China

Email address:

jiajinhao12@foxmail.com (Jia Jin-Hao)

*Corresponding author

To cite this article:

Jia Jin-Hao, Xiong De-Gan, Bai Shu-Xin, Guo Wei-Qiang, Du Guang-Bao. Diamond/Cu Composites Fabricated by Pressureless Infiltration Method. *Science Discovery*. Vol. 4, No. 2, 2016, pp. 151-155. doi: 10.11648/j.sd.20160402.26

Received: April 26, 2016; Accepted: May 20, 2016; Published: May 23, 2016

Abstract: Copper matrix composites reinforced diamond (diamond/Cu) composites were successfully fabricated by pressureless infiltration method. The composition and structure of the coating are investigated using scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction. The results indicate that the composition of the coatings is WC which is uniform on diamond. The microstructure and properties of diamond/Cu composites were investigated. The results show that the diamond/Cu composites were compact and WC transition layers onto diamond can greatly promote the compatibility between diamond and Cu. Further investigation reveals that the diamond/Cu composites possess low density (5.3907g/cm^3), excellent thermal management function as a result of high thermal conductivity up to $761.1\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ and a fine tightness ($2.5\times 10^{-10}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$).

Keywords: Pressureless Infiltration Method, Diamond/Cu Composites, Coating

无压浸渗法制备Diamond/Cu复合材料

贾进浩*, 熊德赣, 白书欣, 郭伟强, 杜广报

航天科学与工程学院, 国防科学技术大学, 长沙, 中国

邮箱

jiajinhao12@foxmail.com (贾进浩)

中文摘要: 用无压浸渗法成功制备了金刚石颗粒增强铜基体 (Diamond/Cu) 复合材料。用扫描电镜和X衍射仪对金刚石表面涂层进行表征, 发现金刚石颗粒表面的涂层均匀并且其相组成为WC。同时对, 金刚石铜复合材料的显微组织及性能进行研究。结果表明, Diamond/Cu复合材料致密, 并且发现碳化钨镀层显著改善了铜和金刚石之间的润湿性。进一步研究发现Diamond/Cu复合材料具有低密度(5.3907g/cm^3)、热导率高达 $761.1\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 和气密性好($2.5\times 10^{-10}\text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$)的特性。

关键词: 无压浸渗法, Diamond/Cu复合材料, 涂层

1. 引言

以SiC为代表的第三代半导体材料由于发光效率高、击穿电场高、热导率高、电子饱和速率高及抗辐射能力强,

特别适于制作高温、高频、抗辐射及大功率器件。这对封装技术、封装材料提出了严峻的挑战[1-3]。

金刚石铜复合材料以下简称为 (Diamond/Cu) 具有导热率高($\geq 600\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)、热膨胀系数较低($5\sim 7\times 10^{-6}/\text{K}$)、

密度小、净重可实现复杂形状的制备等优良特点有望取代目前广泛应用的Cu、Al/SiC、Al、W/Cu、Mo/Cu、BeO等材料。但是金刚石和铜间附着功仅为 316×10^{-7} 、润湿角在 1100°C 真空时为 140° ，所以两相的界面结合强度低，很难制备得到高致密，高热导的Diamond/Cu复合材料[4]。为了改善金刚石与铜基体的界面结合状况，常用的方法有：金刚石表面金属化即通过过渡族元素和周期表中第IV周期元素，如W, Mo, Cr, Ti等与金刚石表面反应形成碳化物改善与基体铜的润湿性；铜基体添加合金元素（B, Cr, Ti, V, 稀土）以降低液态铜的表面张力；压力控制如高温高压技术来改善界面结合状况[5]。目前制备Diamond/Cu复合材料的方法有粉末冶金、热压烧结、放电等离子烧结、压力熔渗、高温高压等方法，但是这些方法制备Diamond/Cu复合材料成本高、工艺复杂，难以有效降低生产成本，无压浸渗法制备Diamond/Cu复合材料由于设备要求及工艺参数简单可以实现大规模生产从而有效降低成本[6-9]。

WC的热导率较高（ $147\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）热膨胀系数小（ $3.9\times 10^{-6}/\text{K}$ ）与金刚石颗粒的热匹配好，可以有效改善金刚石与铜液的润湿性、降低界面热阻。基于上述特性本实验的目的在于探索金刚石表面磁控溅射镀钨与无压浸渗法制备Diamond/Cu复合材料的可行性。同时也研究金刚石表面磁控溅射钨热处理后的表面组织及Diamond/Cu复合材料的微观组织和物理特性[10]

2. 试验

2.1. 原材料

实验所用金刚石颗粒为商业用MBD-4级粒径为80/100目。所用铜为无氧铜，纯度为99.995%密度为 $8.94\text{ g}/\text{cm}^3$ 。物理特性如表1所示。

表1 原材料的物理性能。

materials	CTE/ $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$	TC/ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	Density/ (g/cm^3)
Cu	17.0	400	8.94
Diamond	3.73	1350	3.52

2.2. 实验过程

图1是本论文的实验流程图。

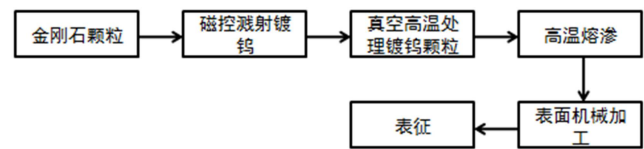


图1 实验流程图。

金刚石颗粒表面预处理：首先将金刚石颗粒置于丙酮液中超声15分钟，再依次用酒精、去离子水清洗数次后置于10%的氢氧化钠溶液中煮沸10分钟，取出后用去离子水

清洗至中性，烘干金刚石颗粒后将其置于30%的稀硝酸中煮沸25分钟，后去离子水冲洗至中性。金刚石表面磁控溅射钨9h，并将镀覆有钨的金刚石粉真空高温（ $1050^{\circ}\text{C}\times 2\text{h}$, 10Pa）处理，模具固定金刚石颗粒，放置铜块于模具中。最后将其放到真空炉中，炉内压力保持在2.5Pa左右，在 1300°C 保温45min，随炉冷却至室温，待到温度降到 500°C 卸压。制备所得Diamond/Cu复合材料的尺寸为 $\Phi 12.7\text{ mm}\times 4\text{mm}$ 。如图2所示。



图2 无压浸渗法制备Diamond/Cu复合材料的宏观形貌。

2.3. 性能测试方法

M6700场发射扫描电镜观察复合材料断面形貌，EDS能谱分析界面的成分。德国耐驰LFA447型激光闪射仪法测定复合材料的热扩散系数。材料的气密性用ZQJ-542 (KYKY Corp.) 氦质谱仪检测。用型号为ICT-3450高分辨CT验证材料的致密性。用Archimedes排水法测量复合材料的密度。采用D8 Advance X射线衍射仪对金刚石颗粒表面镀层进行物相分析。试样尺寸为 $12.7\text{mm}\times 4\text{mm}$ 。

3. 结果与分析

Diamond /Cu复合材料的性能如表1所示，测试结果表明材料具有密度低，气密性好，热导率高的优异的特性。能满足现代电子封装器件对材料性能的要求。

表2. 制备所得Diamond/Cu复合材料的性质。

materials	Volume ration of diamond%	Gas tightness/ $(\text{mPa}\cdot\text{cm}^3/\text{s})$	Density/ (g/cm^3)	Thermal diffusivity (m^2/s)	TC/ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Diamond/Cu	65.48%	2.5×10^{-10}	5.3907	328.348	761.1

3.1. 镀钨金刚石颗粒高温处理的结果

金刚石颗粒镀钨后高温处理后的形貌如图3所示。从图中可以看出, 镀层完整性较好, 镀层的不连续主要分布在金刚石颗粒的棱角处。图4是利用X-ray衍射技术对镀层的物相进行分析得到的谱图。可知主要物相为WC。

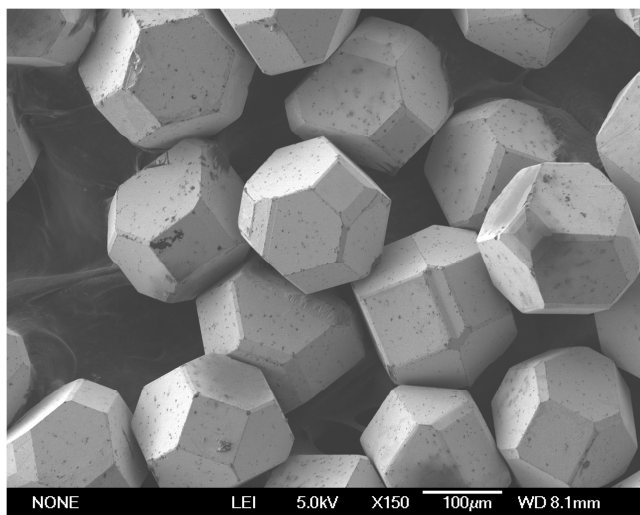


图3 镀钨金刚石颗粒高温处理后金刚石形貌 (SEM) $\times 150$ 。

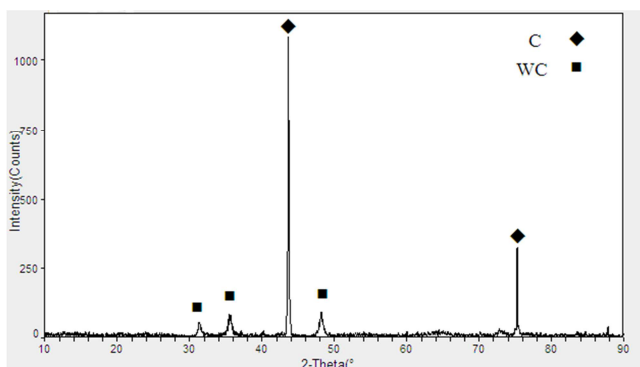


图4 镀覆金刚石的X射线衍射图。

3.2. Diamond/Cu微观组织观察

通过断口形貌可以更加直观地观察和分析复合材料界面形貌以及两相结合情况。图5是无压浸渗制备得到的diamond/Cu复合材料典型断口的SEM照片。由图5可以看到Diamond/Cu复合材料的组织致密, 颗粒分布均匀。同时Diamond颗粒棱角分明, 很好地维持了最初的外形, 均匀地镶嵌在铜基体中, 无颗粒团聚和搭接现象。这主要得益于金刚石颗粒间孔隙的连通性及金刚石表面金属化改善了液-固两相的润湿, 使得基体充分填充到颗粒的间隙中。基体金属沿金刚石与铜连接处的沿晶断裂, 从图5(b)中还可看出金刚石表面呈较光洁状态, 且多个位置的金刚石已从铜基体中拔出, 说明界面结合弱于金刚石本身, 同时也说明金刚石表面金属化后与基体之间是不连续的机械咬合, 从图7也可以得到证明。这是由于界面处两相既不发生反应又不发生扩散, 所以界面结合力为强度较低机

械咬合。从图5(b)中发现材料内部有凹陷处有少的孔隙, 结合气密性数据得知这是金刚石脱落所形成的。从图5(c)中可以观察到铜铺展包覆在了镀钨金刚石表面, 说明镀钨金刚石颗粒经高温处理后和铜液之间的润湿效果很好。在近垂直于断口方向的界面位置有基体金属与金刚石颗粒的两相剥离, 各颗粒表面的残留金属呈不连续分布以上断口形貌特征指明, 在复合材料断裂过程中, 基体铜发生塑性破坏, 而两相界面可以稳定存在

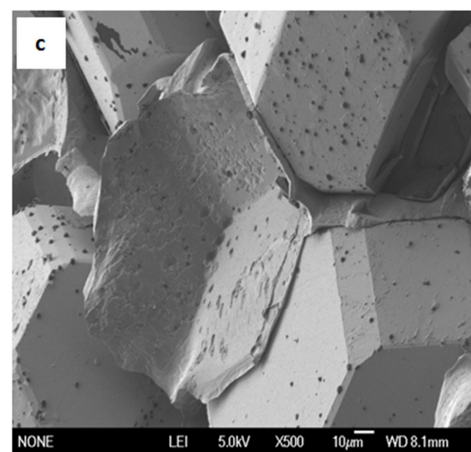
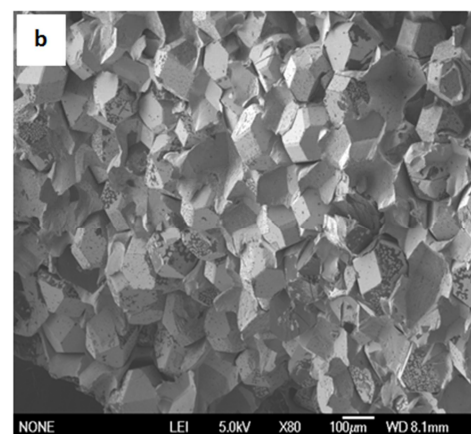
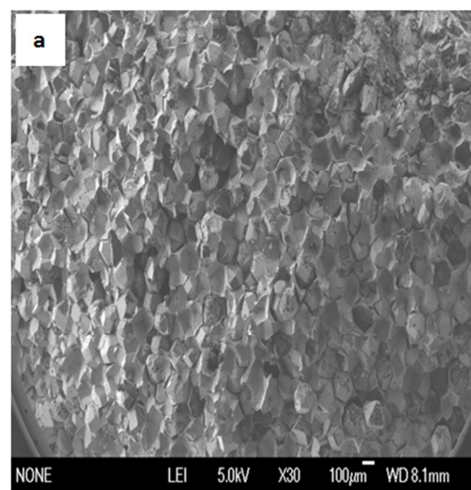


图5 Diamond/Cu复合材料的断面形貌。

3. 3. Diamond/Cu复合材料界面分析

材料断口的扫描电镜组织分析和EDS能谱分析结果见图6和图7。从上图6中可以观察到一部分金刚石金属化后表面镀层存在明显的破裂。这是样件被破坏时剥落的。在不考虑基体铜的影响下从图a的先扫描结果可以看出衬度较深的部分显示的是金刚石颗粒表面即能谱结果为碳。而衬度较浅的部分从能谱结果蓝色的曲线和红色的曲线可以看出是钨和碳。再结合上图4所示结果可知金刚石表面衬度较浅的一层为WC铜包覆于其上。即Diamond/Cu复合材料界面如图7所示。结合图6和图7可知镀覆金刚石颗粒之间形成了Diamond-WC-Cu-WC-Diamond的过渡。如界面示意图8所示。Diamond/Cu复合材料的热导率为761 W/(m•K)，这有赖于界面的结合状态。机械结合的强弱很大程度上依赖于基体表面的粗糙度，因此适当地提高基体表面的粗糙度将促进镀层与基体结合力的提高[11]。

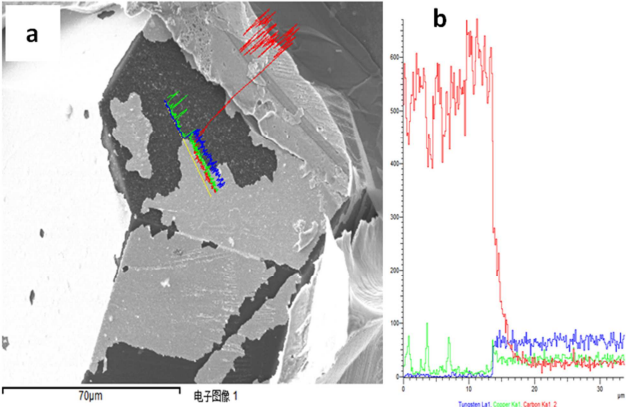


图6 Diamond/Cu复合材料金刚石表面形貌a), b) 线扫图。

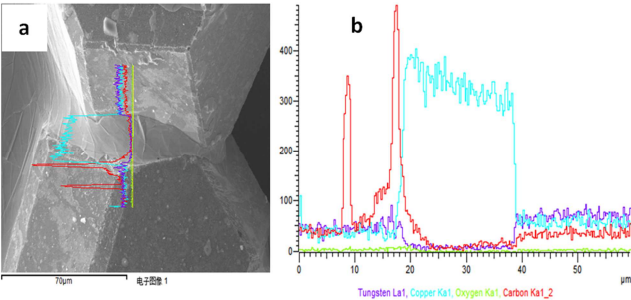


图7 Diamond/Cu复合材料界面形貌a), b) 线扫图。

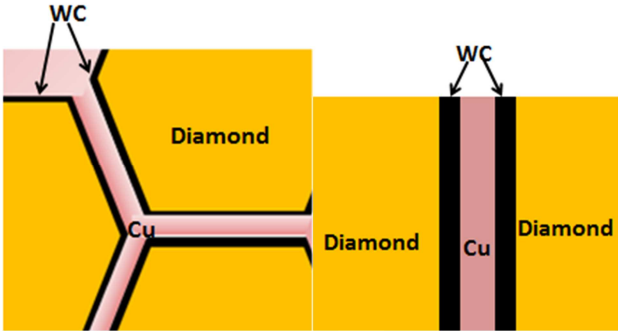


图8 Diamond/Cu复合材料界面结构示意图。

3. 4. Diamond/Cu复合材料的气密性

测得Diamond/Cu复合材料和参比铜块的气密性数据列于表3。从两个数据的比较中得出Diamond/Cu复合材料的致密性很好，这说明实验的熔渗温度、压力、镀层和金刚石颗粒尺寸很适合制备高导热和高致密的Diamond/Cu材料。同时也可以推断出所制备得到的Diamond/Cu复合材料中金刚石颗粒间的搭接和缺陷非常少。说明铜液能顺利的渗入表面已经金属化金刚石颗粒之间，从侧面也说明金刚石表面金属化提高与铜液的润湿性。同时从图9是高分辨率CT扫描图可以看出材料均匀致密，无明显的缺陷。

表3 制备所得Diamond/Cu气密性和铜块比较。

materials	Mass ration of Cu %	Gas tightness/(mPa•cm ³ /s ¹)
Cu	99.995	1.3 × 10 ⁻¹⁰
Diamond/Cu	57	2.5 × 10 ⁻¹⁰

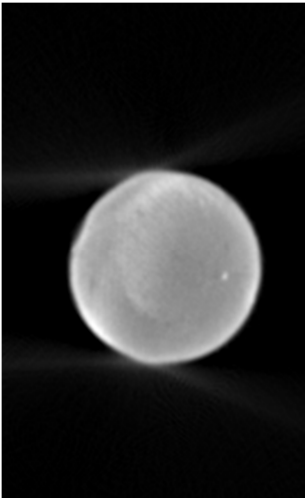


图9 Diamond/Cu复合材料CT扫描图。

4. 结论

1. 镀钨金刚石颗粒真空高温(1050℃ × 2h)处理后其表面生成的WC有效改善了金刚石与铜液的润湿。
2. 采用金刚石表面改性和无压浸渗的工艺成功制备出了热导率高达761.1W/(m•K)。气密性为2.5 × 10⁻¹⁰ mPa•cm³/s¹的Diamond/Cu (65.48% Diamond) 的复合材料。
3. Diamond/Cu复合材料具有致密、均匀的微观组织结构，其断裂特征为基体的韧性断裂。

参考文献

[1] 高文珈, 贾成光, 褚克. 金刚石/金属基复合新型热管理材料的研究与进展[J]. 材料导报, 2011, 25 (2) : 17-26.

[2] 李 信, 龙剑平, 胥明. 金刚石颗粒/金属基复合材料的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32 (7) : 654-656.

- [3] Zweben C., High-performance thermal management materials [J]. Advanced packaging, 2006, 15: 20.
- [4] CHEN Chao, GUO Hong. Thermal conductivity of diamond/copper composites with a bimodal distribution of diamond particle sizes prepared by pressure infiltration method [J]. RARE METALS, 2011, 30(4): 408.
- [5] XIA Yang. Influence of Interfaces on Thermal Conductivity of Diamond-Cu Composites for Heat Sink Application [J]. JOURNAL OF SYNTHETIC CRYSTALS, 2009, 38(1): 171-174.
- [6] Andrey M. Abyzov• Sergey V. Kidalov•Fedor M. Shakhov. High thermal conductivity composites consisting of diamond fillerwith tungsten coating and copper (silver) matrix [J]. Mater Sci, 2011, 46: 1424 - 1438.
- [7] William B. Johnsonand B. Sonuparlak. Diamond/Al metal matrix composites formed by the pressureless metal infiltration process [J]. Mater. Res, 1993, 8(5): 1171-1173.
- [8] MA Shuangya. Studyon Thermal Conductivity of Diamond / Copper Composite [J]. Material&Heat Treatment, 2008, 37: 36-38.
- [9] Congxu Zhu, Chan Wang, Nangang Maet. Si-coated diamond particles reinforced copper composites fabricated by spark plasma sintering process [J]. Materials and Manufacturing Processes. 2013, 28: 143-147.
- [10] Chun Zhang• Richu Wang• Zhiyong Cai. Low-temperature densification of diamond/Cu compositeprepared from dual-layer coated diamond particles [J]. Mater Electron, 2015, 26: 185 - 190.
- [11] Hua Bai, Nangang Ma, Jing Lang, Ying Jin, Congxu Zhu, Yi Ma. Thermo-physical properties of boron carbide reinforced copper composites fabricated by electroless deposition process [J]. Mater Des. 2013, 46: 740 - 74.