

表面镀钨层对金刚石/铜复合材料热导率的影响

张 纯, 王日初, 彭超群, 蔡志勇, 冯 艳

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用真空微蒸发-扩散镀技术, 在金刚石表面镀覆不同厚度的钨层, 并结合真空熔渗法制备金刚石铜复合材料。通过 X 射线衍射分析镀覆层相结构, 采用扫描电镜观察镀覆层表面微观形貌和复合材料中金刚石与铜界面结合形貌, 分析金刚石表面镀钨层组织、结构及厚度对金刚石/铜复合材料热导率的影响。结果表明: 金刚石表面镀钨能改善与基体的润湿性; 随着镀覆层均匀性和厚度增加, 复合材料热导率先增加后减小; 完整均匀的镀覆层可以获得较高界面热导。

关键词: 金刚石/铜复合材料; 镀钨金刚石; 界面热导; 热导率

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)10-2692-05

电子技术的高速发展对电子器件散热性能要求越来越高, 新型电子封装材料的开发已成为解决该问题的关键。金刚石与高导热金属的复合材料由于具有高热导率、低膨胀系数和低密度等特点, 已成为新一代理想的电子封装材料^[1]。金刚石在常温下的热导率为 1500~2000 W/(m K), 热膨胀系数为 $0.86 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 铜在常温下的热导率为 400 W/(m K), 热膨胀系数为 $16.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 因此金刚石/铜复合材料是一种理想的新型电子封装材料, 受到许多研究者的青睐^[2, 3]。由于金刚石与液体铜不浸润, 两者直接复合时界面上基本没有结合强度。在金刚石表面镀覆或在铜基体中添加可以形成碳化物的元素(如 Ti^[4]、Cr^[5]、B^[6]、W^[7]、Mo^[8]等), 可以增强液体铜与金刚石的润湿性, 提高两者的界面结合强度。目前, 已采用高温高压^[9]、等离子体烧结^[10, 11]、热压烧结^[12]以及熔渗^[13]等方法制备出热导率为 300~900 W/(m K)的高导热金刚石/铜复合材料。但界面生成物会产生界面热阻, 影响复合材料的热导率, 因此需控制界面生成相厚度^[14]。这个界面过渡层制备的方法各不相同, 张等^[3]采用真空微蒸发制备出镀 Cr、Ti 的金刚石及其与铜的复合材料, 并分析镀覆层厚度对材料热导率的影响。Cr、Ti 的热导率低, 导致生成的界面热阻大^[5, 15]。在形成碳化物元素中 W、Mo 的热导率较高, 但是由于镀覆方法困难, 研究的人较少^[16]。本作者采用真空微蒸发-扩散镀在金刚石表面镀覆不同厚度的金属钨层, 该方法可以在镀覆过程中直接形成碳化物层, 然后采用真空熔渗法制备金刚石/铜复合材料, 并通过观察界面组织的形貌, 分析不

同厚度钨镀层对金刚石/铜复合材料导热率的影响。

1 实 验

采用市售人造金刚石 MBD 6~400 μm , 其氮的质量分数为 0.018%, 热导率约为 1500 W/(m K)。采用真空微蒸发扩散法, 在 800 °C、1 h 以及 900 °C 不同时间(1, 2, 4 h)对金刚石进行镀覆。将镀覆好的金刚石按照体积分数 55%的比例置入石墨模具中并振实, 然后采用上置法将体积分数为 40%的 Cu 放置于振实后的金刚石上方, 再将石墨模具置于氧化铝坩埚中, 在 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空条件下升温至 1200 °C, 同时施加压力 0.5 MPa 并保温 15 min 后获得金刚石/铜的复合材料。

采用阿基米德排水法测量金刚石复合材料密度, 采用热脉冲法测试其热扩散系数, 所用仪器为 JR-3 激光导热仪。金刚石/铜复合材料的热导率可通过下式计算得到:

$$\lambda = \alpha \rho C \quad (1)$$

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

采用 D/MAX-2550 X 射线衍射仪分析表面镀钨层的相结构, 测试条件为: Cu 靶, 加速电压 50 V, 电流 100 mA, 扫描速度 8 °/min, 2θ 角范围 25 °~80 °。采用 Quanta-200 环境扫描电镜观察镀钨金刚石的表面形貌以及金刚石/铜复合材料的微观组织。

2 结果与讨论

2.1 镀层结构及表面形貌分析

收稿日期: 2015-10-11

作者简介: 张 纯, 女, 1986 年生, 博士, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88836638, E-mail: rcwcsu@163.com

图 1 所示为不同镀覆条件下镀钨金刚石颗粒的 X 射线衍射图谱。从图 1a 可以看出, 当温度为 800 °C、处理时间为 1 h 时, 金刚石表面镀层主要由金属钨组成, 该镀钨层相对较薄, 且由于镀覆层中未形成碳化物, 其界面结合强度较低^[17]。当处理温度为 900 °C、时间 1 h 时, 镀层中出现微量 W₂C, 如图 1b 所示。当镀覆时间延长到 2 h 时, 根据图 1c 可知, 镀层中有 WC 相生成。因此, 从碳化物产生的顺序可以看出, 镀覆层组成由里到外是 WC、W₂C 和 W^[7]。进一步将镀覆时间延长为 4 h 时, 镀层的物相组成基本不变(图 1d)。由于碳化物具有较低的热导率(29~36 W/(m·K)), 与基体铜的润湿性也比金属钨差, 但是碳化物的生成可以提高表面镀覆层与金刚石的结合强度。因此, 金刚石表面镀覆钨层的最佳状态为生成微量的 W₂C, 这样既可以保证良好的界面结合强度, 又可以保证产生较低的界面热阻。所有金刚石中均未检测出石墨的成分, 因此该镀覆过程中金刚石不会产生石墨化。

图 2 所示为镀覆钨金刚石表面形貌, 金刚石镀覆后仍保持正多面体的原始形态, 因此该处理并不损伤金刚石。当处理条件为 800 °C、1 h 时(图 2a), 由于金刚石晶面的各向异性, 金刚石表面镀覆层不连续, 局部区域没有金属膜覆盖。从图 2b 可以看出镀层颗粒之间未形成连续分布, 膜层存在孔洞、凹坑等缺陷。图 2c 所示为 900 °C、1 h 处理后金刚石表面的显微形貌, 从中可以看出在此条件下金刚石表面镀覆层完整性比 800 °C 好, 只是在晶面交界处存在少量未覆盖区域。

从图 2d 也可以看出, 镀覆层颗粒之间发生连接, 但是连接不完整仍存在孔洞, 并且在相同标尺下可以看到约 100 nm 细小均匀的钨颗粒镀层。图 2e 为 900

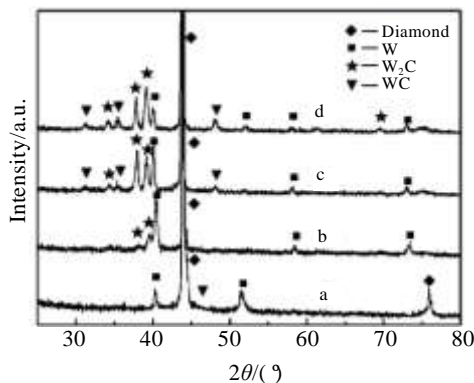


图1 不同状态下金刚石表面镀覆后的X射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of diamond particles with tungsten layer under different conditions: (a) 800 °C, 1 h; (b) 900 °C, 1 h; (c) 900 °C, 2 h; (d) 900 °C, 4 h

°C、2 h 处理后金刚石表面形貌, 可以看出该表面镀覆层已趋于完整, 金刚石表面缺陷已被镀覆层完整覆盖, 镀层平整致密, 颗粒尺寸约为 150 nm。当处理条件为 900 °C、4 h 时, 镀层加厚, 颗粒长大, 颗粒之间发生粘结甚至堆垛。

2.2 金刚石/铜复合材料界面形貌及性能分析

将不同条件镀覆得到的金刚石与铜复合制备成金刚石体积分数约 60% 的复合材料, 其形成的界面形貌

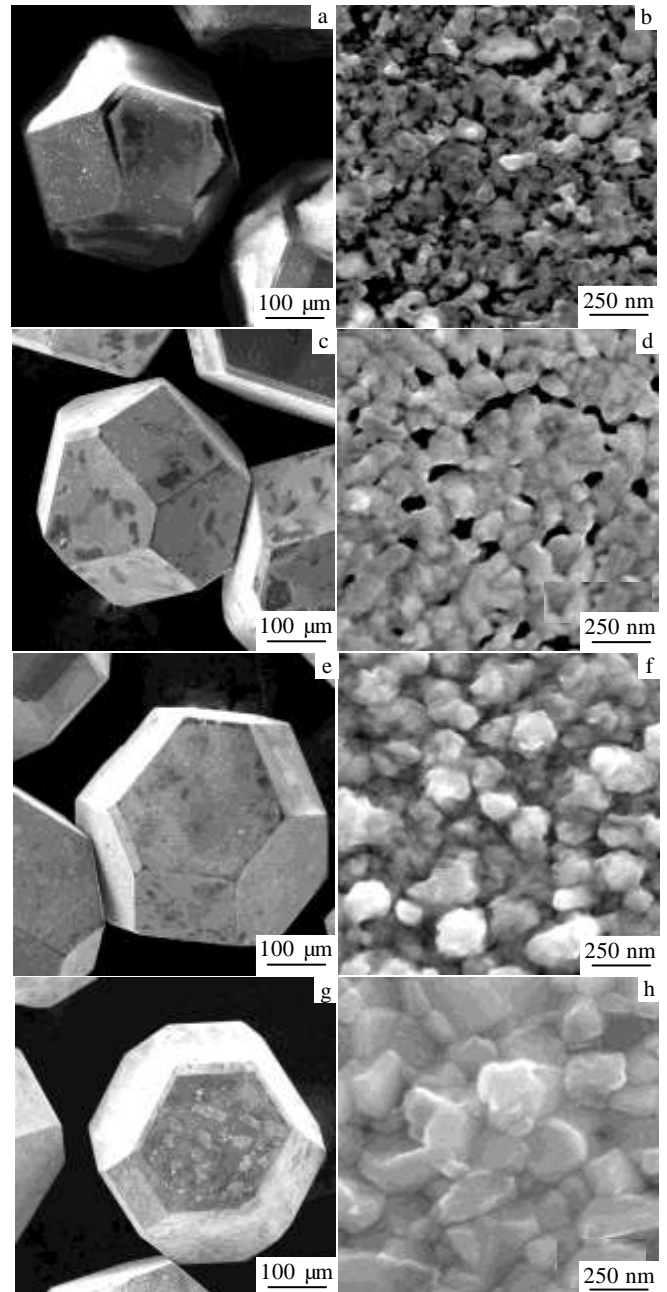


图 2 不同条件下镀覆后金刚石表面形貌

Fig.2 Morphologies of diamond particles with tungsten layer under different conditions: (a, b) 800 °C, 1 h; (c, d) 900 °C, 1 h; (e, f) 900 °C, 2 h; (g, h) 900 °C, 4 h

如图 3 所示。图 3a 中的金刚石与铜的界面存在明显缝隙，从上述该状态下镀覆金刚石表面形貌分析可知，金刚石表面镀覆层没有形成连续完整的膜层，此时金刚石润湿性没有得到整体改善，因此在熔渗过程中金刚石与铜之间仍然不浸润，在冷却过程中由于两者之间的热膨胀系数相差较大，使得金刚石与铜之间界面发生分离产生缝隙。随着膜层完整性的增加，如图 3b 所示，铜与金刚石发生不连续的结合，且随着完整性的进一步提高，如图 3c 和 3d 所示，界面结合已趋于完整，此时金刚石与铜能形成结合良好的界面层。由于金属铜与钨在高真空下的润湿角在 1150 °C 为 39°、1250 °C 为 29°、1350 °C 为 0°，并且在 1150 °C 时高真空下 WC 的润湿角比金属钨的润湿角还要小，为 17°。因此，在烧结温度为 1200 °C、 1×10^{-3} Pa 的真空条件下，拥有镀覆层的金刚石能被铜润湿，而且碳化钨是所有已知金属碳化物中与铜在真空高温下润湿角最小的。因此通过金刚石表面镀覆金属钨层能改善其与液体铜的润湿性，从而能采用熔渗技术制备界面结合良好的金刚石/铜复合材料。

根据镀覆前后金刚石质量的变化采用以下公式^[5]来计算镀覆层的平均厚度：

$$h = \frac{m_w}{\rho_w m_s} \times 10^3 \quad (2)$$

式中， m_w (g) 是表面金属钨的质量， ρ_w ($\rho_w = 19.3 \text{ g/cm}^3$)

是金属钨的密度， m (g) 是金刚石的质量， s (m^2/g) 是金刚石颗粒的比表面积。 h 值表征的是连续均匀的膜层厚度，由于金刚石晶面的各向异性以及粗糙度不同，实际膜层在不同区域其厚度是不同的，但是 h 值可以用来表征不同处理条件下镀层厚度值。由于碳化物的形成，镀覆层实际厚度会发生变化，镀覆层中主要形成的碳化物为 W_2C 和 WC ，当镀覆层全部由 W_2C 或 WC 组成时，其厚度 $h_{\text{W}_2\text{C}}$ 为 $1.16h_w$ ， h_{WC} 为 $1.32h_w$ ，其中 $h_{\text{W}_2\text{C}}$ 按公式(3)计算， h_{WC} 按公式(4)计算。

$$h_{\text{W}_2\text{C}} = 2 \left(\frac{M_{\text{W}_2\text{C}}}{M_w} \right) \left(\frac{\rho_w}{\rho_{\text{W}_2\text{C}}} \right) h_w \quad (3)$$

$$h_{\text{WC}} = \left(\frac{M_{\text{WC}}}{M_w} \right) \left(\frac{\rho_w}{\rho_w} \right) h_w \quad (4)$$

式中， M_{WC} 、 $M_{\text{W}_2\text{C}}$ 和 M_w 分别为 WC 、 W_2C 和 W 的分子摩尔质量， $M_{\text{WC}} = 195.85 \text{ g/mol}$ ， $M_{\text{W}_2\text{C}} = 379.70 \text{ g/mol}$ ， $M_w = 183.85 \text{ g/mol}$ ， ρ_{WC} 和 $\rho_{\text{W}_2\text{C}}$ 分别是 WC 和 W_2C 的密度， $\rho_{\text{WC}} = 15.6 \text{ g/cm}^3$ ， $\rho_{\text{W}_2\text{C}} = 17.15 \text{ g/cm}^3$ 。实际的膜层由 W 、 W_2C 和 WC 组成，因此计算出来的 h 要比实际的膜层厚度小。由于只需将不同处理条件下镀覆层进行比较，因此忽略膜层成分的多形态因素。

金刚石的表面积 s 通过公式(5)计算：

$$s = \frac{6}{\rho_d D \Psi} \quad (5)$$

式中， ρ_d 是金刚石的密度，为 3.52 g/cm^3 ， D 是金刚石的平均粒径， $D = (D_{\text{min}} + D_{\text{max}}) / 2$ (μm)， Ψ 是形状因子， $\Psi = 0.7$ 。代入以上数据可得金刚石的比表面积 s 为 $0.0064 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

由公式(2)计算所得各个状态下镀覆层厚度值列于表 1。当镀覆条件为 800 °C、1 h 时，计算的镀覆层厚度值最小，为 90 nm。随温度升高到 900 °C，厚度值增大，处理时间越长 (1 ~ 4 h) 镀层厚度由 170 nm 增加到 420 nm。影响镀覆层性能的因素主要有：膜层结构的完整性；膜的厚度 h 、晶粒大小 L 及其组成。随着膜厚度以及膜晶粒尺寸的增加，由膜层表面和晶粒界面引起的对载热体的散射作用减小，因此膜层厚度以及膜组成晶粒尺寸增加都会提高热导率，并且 h 、 L 的上限也可以达到 1 μm 甚至更大(特别是声子的热传导)。但是实际上随着膜层厚度增加，复合材料热导

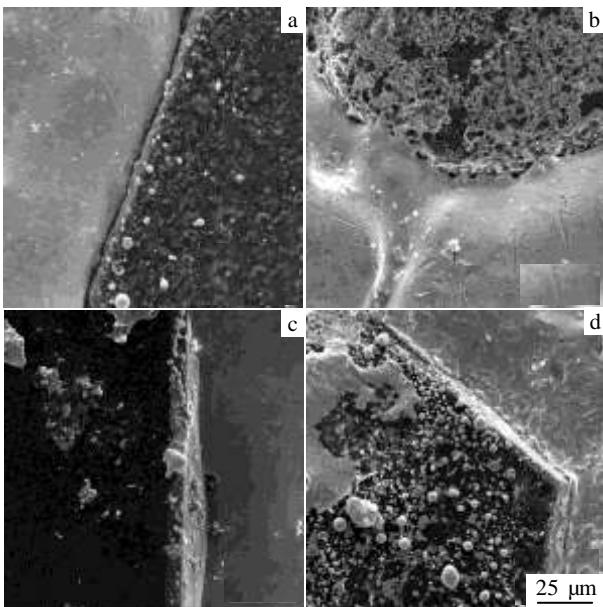


图 3 金刚石/铜复合材料在不同处理条件下的界面形貌
Fig.3 Morphologies of diamond/copper composites with different layer thickness under different conditions: (a) 800 °C, 1 h; (b) 900 °C, 1 h; (c) 900 °C, 2 h; (d) 900 °C, 4 h

率降低。因为不管是金属钨还是其碳化物,热导率都不超过 170 W/m K, 小于金刚石的热导率(约 1500 W/m K)和铜的热导率(390 W/m K), 所以当金刚石表面存在钨的镀覆层都会产生界面热阻, 且界面热阻与其厚度成正比($R=h/\lambda_s$, λ_s 是膜层的热导率)。因此金刚石表面镀覆层越厚, 其复合材料的热导率越低。

不同厚度镀覆层金刚石与金属铜制备得到的复合材料的相对密度以及热导率亦列于表 1。从表 1 可以看出, 随着膜层厚度增加, 其复合材料的热导率增加, 证明金刚石表面镀覆钨改善金刚石表面对液体铜的润湿性, 获得良好的界面结合状态。当金刚石镀覆温度为 900 °C 时, 其制备的金刚石/铜复合材料热导率均超过铜的热导率, 证明该复合材料中金刚石的优异性能得到发挥。当膜层厚度由 310 nm 增加到 420 nm 时, 金刚石/铜复合材料的热导率由 618 W/m K 降低到 574 W/m K。虽然随着镀覆时间的延长, 镀层颗粒增大, 而晶界对声子的散射作用随晶粒越大对热导的影响越小, 但是随着镀层厚度增加其界面热导呈下降趋势, 因此证明厚度对热导的影响大于镀层晶粒对热导的影响, 再一次印证了膜层厚度的增加产生的界面热阻越大。因此要将金刚石与铜达到较好的结合又使得生成的界面不影响界面热传导, 需对金刚石表面镀覆层厚度严格控制。Naidich 等^[16]发现当 Cu-Ni-Mn 合金熔渗到 ASK160/125 金刚石中, 其金刚石表面钼的金属膜层不能小于 70 nm, 并且要完整的发生浸渍需要膜厚 h 不小于 150 nm。Abyzov 等^[7]则发现铜熔渗到 SDB1085 金刚石, 其表面的金属钨层不能小于 50 nm。本研究中在 800 °C、1 h 金刚石镀覆层厚度为 90 nm, 但是由于膜层不完整, 虽然发生浸润, 仍不能改善金刚石的表面整体性能。在完整膜层下, 金刚石/铜复合材料的热导率可提高到 500 W/m K 以上。

表 1 金刚石不同条件下镀覆层性能以及与铜烧结后复合材料性能

Table 1 Properties of diamond/copper composites on the basis of a diamond with different type of tungsten coating

Treating condition	Coating thickness, h/nm	Composite		
		Diamond volume fraction, v_d	Pycnometric density/ $g\ cm^{-3}$	Thermal conductivity, λ /W(m K) ⁻¹
800 °C, 1 h	90	0.56	5.736	286
900 °C, 1 h	170	0.55	5.857	437
900 °C, 2 h	310	0.55	5.913	618
900 °C, 4 h	420	0.57	5.822	574

2.3 界面热阻的计算

迄今为止, 计算金刚石-金属基复合材料界面热阻运用最广泛的是 Hasselman-Jonhson 方程^[18], 该方程是在 Maxwell 方程的基础上考虑界面热阻对热导率的影响, 其方程如式(6)所示(MMF)。但是该方程只能用于计算体积分数较低的复合材料, 在增强体体积分数较大的金刚石-金属基复合材料中运用还存在误差。因此, Tavangar (DEM)等^[19]进一步修订 Hasselman-Jonhson 方程, 使它在计算增强体体积分数高的金刚石-金属基复合材料界面热阻时更加精确。改进后的方程如式(7)所示。

$$A = \frac{2\left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 2\frac{\lambda_d}{CD} - 1\right)v_d + \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 4\frac{\lambda_d}{CD} + 2\right)}{\left(1 - \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2\frac{\lambda_d}{CD}\right)v_d + \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 4\frac{\lambda_d}{CD} + 2\right)} \quad (6)$$

$$1 - v_d = \frac{\varphi - A}{\varphi - 1} A^{-1/2} \quad (7)$$

式中, $A = \frac{\lambda}{\lambda_m}$, $\varphi = \frac{\lambda_d}{\lambda_m \left(1 + 2\frac{\lambda_d}{CD}\right)}$, λ 、 λ_m 和 λ_d 分别

为复合材料、基体和金刚石的热导率, $\lambda_m=390\ W/m\ K$, $\lambda_d=1500\ W/m\ K$ 。 v_d 为金刚石在复合材料中的体积分数, $D(m)$ 是金刚石颗粒的直径, $C(W/(m^2\ K))$ 为金刚石与铜的界面热导, 即界面热阻的倒数。两种模型计算所得界面热导列于表 2。实际上计算所得界面热导为金刚石与镀覆层, 镀覆层与铜的界面热导。当镀覆层平均厚度为 310 nm 时, 界面热导为 $1.10 \times 10^7\ W/(m^2\ K)$, 这说明完整均匀的金刚石表面钨镀层, 可以明显改变金刚石与铜的界面结合状态。由于在金刚石中热以声子的形式传递, 而在铜中则以电子的形式传递, 而镀覆的碳化物层可以将声子和电子发生耦合使热能从金刚石与铜之间顺利传递, 因此该界面具有较高界面热导, 并且镀覆层性质对界面热导的影响较大, 当镀覆层厚度增加时其界面热导随之减小。

表 2 完整镀覆层金刚石/铜复合材料不同模型下的界面热导值

Table 2 Heat conductance of diamond/copper composites interface with complete coating layer calculated by different models

Coating thickness, h/nm	Mean particle size, D / μm	Thermal conductivity, $\lambda/W\ (m\ K)^{-1}$	$C/W\ (m^2\ K)^{-1}$	
			MMF	DEM
310	380	618	1.10×10^7	1.05×10^7
420	380	574	3.4×10^6	7.89×10^6

3 结 论

1) 采用真空微蒸发扩散法在金刚石表面镀覆不同厚度的钨镀层, 在 900 °C 镀覆 2 h 的金刚石表面镀覆层完整、组织细小均匀, 镀层厚度为 310 nm, 镀层结构从里到外依次为 WC、W₂C 和 W。

2) 镀覆后金刚石能改善其表面与液体铜的润湿性, 可以直接通过真空熔渗法制得致密金刚石/铜复合材料, 并且金刚石镀覆层的完整性直接影响界面结合性。由镀覆层完整、组织均匀的金刚石制备的体积分数为 55% 的金刚石铜/复合材料, 其热导率可以达到 618 W/m·K。

3) 采用 MMF 和 DEM 两种模型分别计算得到金刚石/铜复合材料界面热导率, 从计算结果可以看出金刚石表面镀覆金属钨制备的金刚石/铜复合材料其界面结合性能得到明显改善, 其界面热导可达 1.10×10^7 W/(m²·K)。

参考文献 References

- [1] Kidalov S, Shakhov F. *Materials*[J], 2009, 2(4): 2467
- [2] Qu X H, Zhang L, Wu M *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(3): 189
- [3] Zhang Ximin(张习敏), Guo Hong(郭 宏), Yin Fazhang(尹法章) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2013, 37(3): 335
- [4] Zhang Y, Zhang H L, Wu J H *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 65(12): 1097
- [5] Ren S, Shen X, Guo C *et al. Composites Science and Technology*[J], 2011, 71(13): 1550
- [6] Weber L, Tavangar R. *Scripta Materialia*[J], 2007, 57(11): 988
- [7] Abyzov A, Kidalov S, Shakhov F. *Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(5): 1424
- [8] Shen X Y, He X B, Ren S B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 529: 134
- [9] Ekimov E A, Suetin N V, Popovich A F *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2008, 17(4-5): 838
- [10] Mizuuchi K, Inoue K, Agari Y *et al. Materials Science Forum*[J], 2010, 638-642: 2115
- [11] Chu K, Liu Z, Jia C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 490(1-2): 453
- [12] Chu K, Jia C, Guo H *et al. Materials & Design*[J], 2013, 45: 36
- [13] Dong Y, Zhang R, He X *et al. Materials Science and Engineering: B*[J], 2012, 177(17): 1524
- [14] Schubert T, Ciupiński Ł, Zieliński W *et al. Scripta Materialia*[J], 2008, 58(4): 263
- [15] Zhang Ximin(张习敏), Guo Hong(郭 宏), Yin Fazhang(尹法章) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2010, 34(2): 221
- [16] Naidich Y V, Volk G P, Lavrinenko I A. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 1981, 20(9): 610
- [17] Li Chenhui(李晨辉), Lv Haibo(吕海波), Liu Xiongfei(刘雄飞). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 1999, 28(6): 401
- [18] Hasselman D P H, Johnson L F. *Journal of Composite Materials*[J], 1987, 21(6): 508
- [19] Tavangar R, Molina J M, Weber L. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(5): 357

Effects of Tungsten Coating Layer on Thermal Conductivity of Diamond-Copper Composites

Zhang Chun, Wang Richu, Peng Chaoqun, Cai Zhiyong, Feng Yan
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The tungsten coating layers on diamond were obtained by a micro vacuum evaporation diffusion method, and then diamond copper composites were prepared by vacuum pressureless infiltration. The plating layer structure was analyzed with XRD, and the surface morphology of plating layer and the diamond/copper interface morphology in the composite materials were observed by scanning electron microscopy. The effect of the tungsten coating layer structure and thickness on the thermal conductivity of diamond/copper composites was investigated. The results indicate that the diamond coating layers on tungsten improve the wettability of the matrix. The thermal conductivity first increases and then decreases with the increasing coating thickness. The full uniform plating layer on the diamond/copper interface has a high heat conductance.

Key words: diamond/copper composite; W-coated diamond; heat conductance; thermal conductivity

Corresponding author: Wang Richu, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836638, E-mail: rcwcsu@163.com