

Research on High Thermal Conductivity of Diamond/Aluminium Composites

Yong-zheng Liu, Yan Cui

Beijing insitute of aeronautical materials,national key laboratory of advanced composites, Beijing,China

Email:liuyongzheng19@126.com

Abstract: Due to the good physical properties of diamond, diamond/metal composites as a new generation electronic packaging material receive more and more attention. It is one of the greatest potential for the development of packaging materials. Diamond/aluminium composites were produced by pressureless metal infiltration process. Three different diamond single crystals were investigated as Reinforcement. The diamond/aluminium composites have high relative density, and the diamond particles distribute uniformly. The composites exhibite thermal conductivities as high as 559 W/(m·K),and the CTE is $4.37 \times 10^{-6}/K$.

Keywords: composites; high thermal conductivity; diamond/aluminium

超高导热金刚石/铝复合材料研究

刘永正, 崔岩

北京航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京, 中国, 100095

Email:liuyongzheng19@126.com

摘 要: 由于金刚石的良好物理性能, 金刚石/金属复合材料作为新一代电子封装材料受到广泛的重视, 是封装材料最有潜力的发展方向之一。本文选择三种不同的单晶金刚石颗粒为原料, 采用无压浸渗制备工艺制备复合材料, 所制备的金刚石/铝复合材料组织致密, 颗粒分布均匀。热导率最高可达 559 W/(m·K), 热膨胀系数为 $4.37 \times 10^{-6}/K$ 。

关键词: 复合材料; 高导热; 金刚石/铝

1 引言

随着电子技术的不断发展, 电子元器件集成化程度越来越高, 芯片的运算速度越来越快, 发热量也越来越大, 据美国的相关报告显示高功率集成电路可达到 $1-2kW/cm^2$, 微处理器及功率半导体器件在应用过程中常常因为温度过高而无法正常工作。美国军方报告显示影响电子系统稳定性方面的四个因素——温度、湿度、振动及灰尘, 其中温度因素就占到 55%, 散热问题已成为电子信息产业发展面临的主要技术瓶颈之一^[1,2]。理想的电子封装材料不仅要有高的热导率, 还必须具有与半导体材料相匹配的热膨胀系数。金属材料中铜、铝的热导率较高, 但热膨胀系数与 Si 和 GaAs 等相差较大, 器件工作时会产生较大的应力; Invar 和 Kovar 合金具有非常低的热膨胀系数和良好的焊接性, 但热导率还不到 20 W/(m·K), 根本无法满足大功率器件上的应用; 目前应用广泛的 W/Cu、Mo/Cu 以及 Si/Al、SiC/Al 等材料的

热导率也仅在 120-210W/(m·K)的范围内, 还是无法满足高功率集成电路的要求, 因此研究开发具有更高导热性能(热导率 $\geq 400 W/(m \cdot K)$)且膨胀系数与半导体相匹配的新型电子封装材料具有重要的意义。目前研究主要集中于以高导热碳纤维、高定向热解石墨、金刚石作增强相来制备高导热复合材料。其中高导热碳纤维、高定向热解石墨都存在各向异性和生产成本昂贵的问题, 而金刚石具有着良好的物理性能, 其室温热导率为 600~2200W/(m·K), 热膨胀系数 $0.8 \times 10^{-6}/K$ ^[3], 且不存在各向异性, 并且随着人工合成金刚石技术的不断成熟, 生产成本大幅下降, 使得人造金刚石在复合材料中的大规模应用成为可能, 国内外一些研究机构及公司已经开始利用原材料价格较低的金金刚石来制备金刚石/金属复合材料^[4-8], 以此来获得高导热、低膨胀的理想封装材料。在各种金属中铜和银的热导率较高, 但成本较高, 密度较大, 而铝具有低密度、低价格、易加工的特点, 25℃时热导率为 237 W/(m·K)。因此金刚石/铝复合材料可兼具金刚石与铝的特性——高的热导率、低的线膨胀系数、

资助信息: 航空科学基金项目 (20095221004)

低密度、低成本等优点，研究该复合材料体系具有重要意义。

2 实验

基体合金采用高纯铝(99.99%)、高纯镁(99.95%)和铝硅合金(硅含量 18-22%)，按照所需的成分冶炼而成的 Al-Mg-Si-X 系铸造铝合金；增强体选用粒径为 100 μ m 的三种不同品级的金刚石颗粒：普通研磨级单晶金刚石颗粒(如图 1)、MBD4 品级金刚石颗粒(如图 2)以及 SMD 品级金刚石颗粒(如图 3)。采用无压浸渗法制备复合材料，浸渗温度 800 $^{\circ}$ C，保温时间为 2h。

采用 Archimedes 排水法测量复合材料的密度，采用线切割的方法加工 Φ 10mm $\times$ 3mm 的圆片，用 LFA447 激光导热性能测试仪测定材料的热扩散系数和比热，并计算出材料的热导率；委托航天材料工艺性能检测和失效分析中心采用其自行研制的设备测定室温 $\sim$ 100 $^{\circ}$ C 时复合材料的线膨胀系数；采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜、JEM-2010 透射电子显微镜观察复合材料的微观结构及相组成。

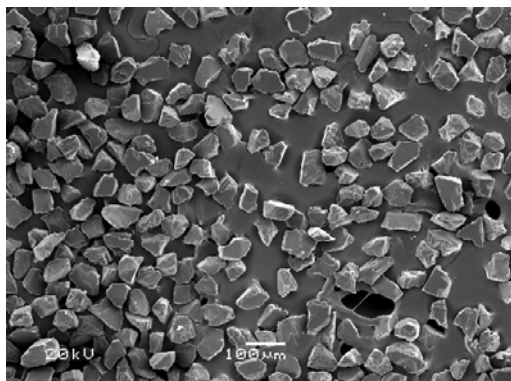


Figure 1. Grinding single crystal diamond

图 1. 普通研磨级单晶金刚石颗粒

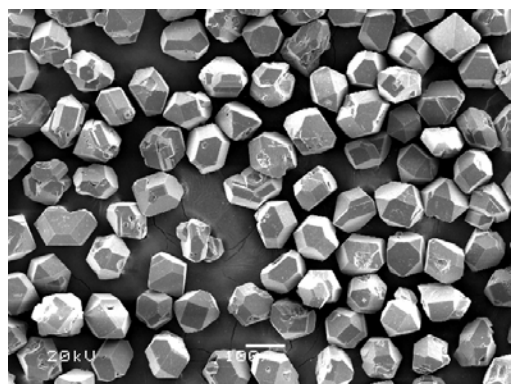


Figure 2. Diamond of the MBD4 grade

图 2. MBD4 品级金刚石颗粒

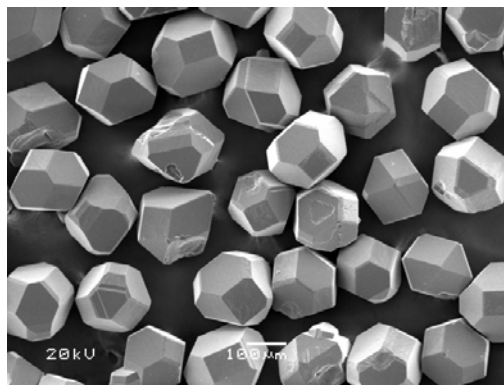


Figure 3. Diamond of the SMD grade

图 3. SMD 品级金刚石颗粒

Table 1. The thermal conductivities of diamond/aluminium composites with different diamond single crystals

表 1. 不同金刚石颗粒制备的金刚石/铝复合材料热导率

序号	金刚石颗粒种类	热导率(W/(m·K))
1	研磨级	298
2	MBD4	394
3	SMD	559

3 结果与讨论

如图 1-3 可知金刚石的品级越高，晶体形状越规则，SMD 品级的金刚石颗粒大都为十二面体的近球形规则晶体；MBD4 品级的金刚石颗粒中仅有少数较规则的十二面体近球形晶体，其余的大都为形状不规则的近球形；普通研磨级单晶金刚石颗粒为形状不规则的多边形晶体。由表 1 可知所制备的金刚石/铝复合材料热导率都远高于基体铝合金的热导率(167W/(m·K))，说明金刚石与铝合金的界面结合情况良好，复合材料的界面热阻较小。在界面结合良好的情况下随着增强体颗粒品级的提高复合材料的热导率明显提高，采用 MBD4 和 SMD 品级的金刚石颗粒制备的复合材料热导率是普通研磨级金刚石为原料所制备的复合材料热导率的 1.32 和 1.88 倍。这主要是因为金刚石的品级越高，晶形越好，缺陷越少，金刚石颗粒本身的热导率也越高。

Hasselman-Johnson 模型^[9]可用来预计复合材料的热导率：

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{[2(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 - \frac{\lambda_d}{a \cdot h})V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{2\lambda_d}{a \cdot h} + 2]}{[(1 - \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{\lambda_d}{a \cdot h})V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{2\lambda_d}{a \cdot h} + 2]} \quad (1)$$

其中 λ_c ， λ_m ， λ_d 分别为复合材料、基体、增强体

颗粒的热导率, V_d 是颗粒所占的体积分数, a 为颗粒增强体的颗粒半径, h 为界面导热系数。Flaquer 等人^[10]在 Hasselman-Johnson 模型的基础上经过研究认为不同晶面与铝之间的界面导热情况也不同, 金刚石的(001)晶面与铝的结合较好, 而(111)晶面与铝的界面导热系数仅为(001)界面的 1/10。比较本实验所选的三种不同品级的金刚石颗粒, 品级越高, 各晶面也越规则, (001)界面所占的比例也越大, 因此采用品级高的金刚石所制备的复合材料可获得更高的热导率。

图 4 为采用 SMD 品级金刚石制备的金刚石/铝复合材料的微观形貌图, 由图可知金刚石颗粒较均匀的分布于基体之中, 被铝合金紧紧包围, 复合材料组织致密。由于金刚石与铝合金的热导率相差较大, 因此只有金刚石含量相对较高时所制备的复合材料才能具有较高的热导率, 但高的增强体含量容易导致所制备的复合材料致密度较差, 粉末冶金制备工艺过程尤其突出, 这也是目前采用粉末冶金工艺制备金刚石/铝复合材料导热性能不高的主要原因。

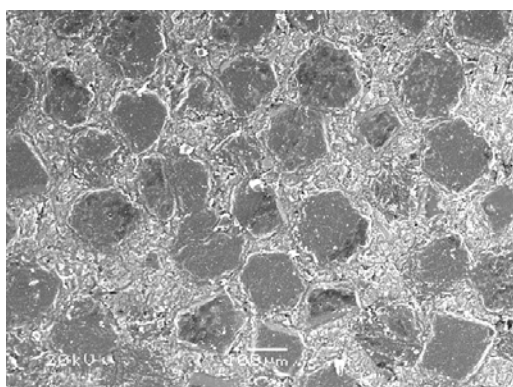


Figure 4. SEM micrograph of diamond/aluminium composites

图 4. 金刚石/铝复合材料的 SEM 照片

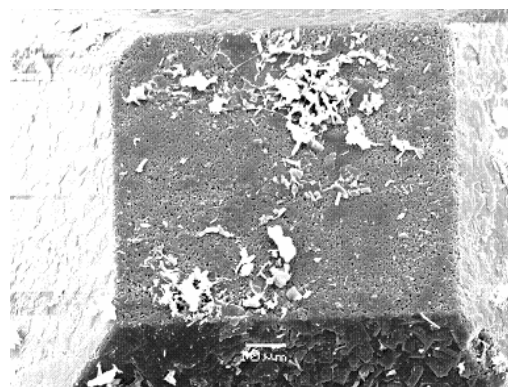


Figure 5. SEM micrograph of diamond particles after chemical etching

图 5. 化学腐蚀后的金刚石颗粒的 SEM 照片

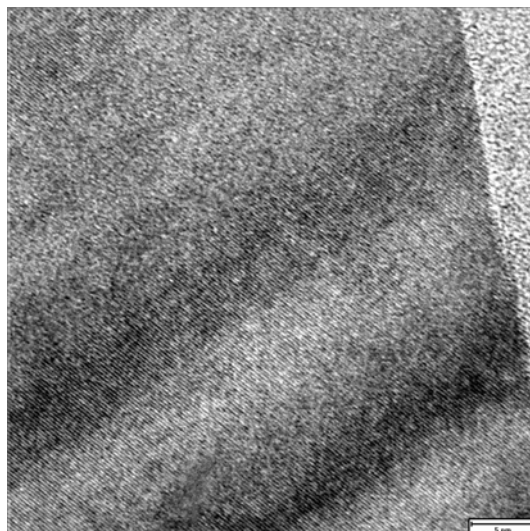


Figure 6. TEM micrograph of the interface of diamond/aluminium composites

图 6. 金刚石/铝复合材料界面的 TEM 照片

图 5 为采用 HCl 溶液腐蚀后的复合材料中的金刚石颗粒表面微观形貌, 在金刚石颗粒各晶面上均发现了白色絮状物, 该物不溶于盐酸且与金刚石颗粒结合较紧密, 通过能谱分析可知该絮状物为 Si, 由此可见 Si 富集于金刚石与铝的界面接合处, 这与文献^[11]报道相一致, 也正是由于 Si 在界面区域的聚集, 减少了 Al 和金刚石的界面接触, 从而抑制了可能发生的界面反应, 可获得良好的金刚石/铝复合材料结合界面。如图 6 为金刚石与铝的透射电镜的界面区域的高分辨像照片 (其中左侧为铝, 右侧为金刚石), 通过更加微观的界面观察可知, 金刚石与铝的界面为物理结合型界面, 该界面具有低热阻的特点, 对提高复合材料的热导率极为有利, 这也是所制备的复合材料最终获得 559 W/(m·K) 的超高导热的内在原因。

经测试采用 SMD 品级金刚石颗粒制备的复合材料的热膨胀系数为 $4.37 \times 10^{-6}/K$ (室温~100℃), 该膨胀系数与 Si ($2.5 \times 10^{-6}/K$)、InP ($4.5 \times 10^{-6}/K$) 和 GaAs ($5.8 \times 10^{-6}/K$) 均相近, 金刚石/铝复合材料的超高导热及低膨胀性能使其作为电子封装材料具有广阔的应用前景。

4 结论

(1) 无压浸渗制备工艺可获得界面结合良好、组织致密的金刚石/铝复合材料。

(2) Si 元素主要富集于界面处, 从而抑制了可能发生的界面反应, 所制备的复合材料中金刚石与铝的界面为物理结合型界面。

(3) 选用的金刚石颗粒品级越高, 制备的复合材料热导率也越高, 采用 SMD 品级的金刚石颗粒制备的复合材料热导率可达 559 W/(m·K), 线膨胀系数为 $4.37 \times 10^{-6}/K$, 是极其理想的封装材料。

5 致谢

感谢航空科学基金委员会对本项目的大力支持，感谢先进复合材料国防科技重点实验室各位领导和同事的无私帮助，感谢家人对我工作的理解和支持。

References (参考文献)

- [1] Zhensong Tong, Zhuoshen Shen. Status and Development of Materials for Metal Packaging[J]. *Electronics and Packaging*, 2005, 5 (3) :6-14
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
- [2] Qiang Huang, Mingyuan Gu. A Review of Metal-Matrix Composites for Electronic Packaging[J]. *Electronics and Packaging*, 2003,3 (2) :22-25
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
- [3] Field J E. The properties of natural and synthetic diamond[M]. London, Academic Press,1992:681
- [4] Johnson W B, Sonuparlak B. Diamond/Al metal-matrix composites formed by the pressureless metal infiltration process[J]. *Journal of Materials Research*, 1993,8(5):1169-1173
- [5] Hanada K, Matsuzaki K, Sano T. Thermal properties of diamond particle-dispersed Cu composites [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004,153-154:514-518
- [6] Beffort O, Khalid F A, Weber L, Ruch P, Klotz U E, Meier S, Kleiner S. Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006(15): 1250 – 1260
- [7] Tavangar R, Molina J M, Weber L. Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast[J]. *Scripta Materialia*, 2007(56):357-360
- [8] Bollina R, Knippscheer S. Advanced metal diamond composites-structure and heat relationship[J]. *Electronics Cooling*, 2008 (14):18-24
- [9] Hasselman D P H, Johnson L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance[J]. *Journal of Composite Materials*, 1987,21:508-515
- [10] Flaquer J, Rios A, Martin-Meizoso A, et al. Effect of diamond shapes and associated thermal boundary resistance on thermal conductivity of diamond-based composites[J]. *Computational Materials Science*, 2007, 41 (2):156-163
- [11] Ruch P W, Beffort O, Kleiner S, et al. Selective interfacial bonding in Al(Si)-diamond composites and its effect on thermal conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2006,66 (15): 2677-2685.