



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103276265 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201310231261. X

B22F 3/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 09

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 李成明 魏俊俊 黑立富 刘金龙

陈良贤 朱瑞华 郭建超 化称意

吕反修

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C22C 26/00 (2006. 01)

C22C 1/05 (2006. 01)

B22F 1/00 (2006. 01)

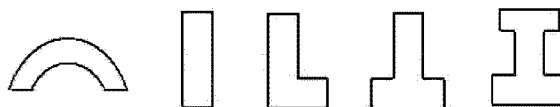
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

金刚石自支撑膜 - 金刚石颗粒 - 金属复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种金刚石自支撑膜 - 金刚石颗粒 - 金属复合材料的制备方法, 首先将金刚石自支撑膜激光切割成形, 对金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面镀覆金属过渡层, 其后将铜粉和金刚石颗粒进行混合均匀, 在所需的散热体形状的模具中将金刚石自支撑膜条规则埋放铜粉和金刚石颗粒的混料中, 然后进行热压成型和表面加工; 得到所述复合材料。本发明的主要优点在于在金刚石自支撑膜条的方向热导率增加显著, 同时金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的金属过渡层, 通过烧结后改善了金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条与铜的浸润性, 减小铜与金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条之间的界面热阻, 提高复合材料的强度。



1. 一种金刚石自支撑膜-金刚石颗粒-金属复合材料的制备方法,其特征在于:所述金刚石自支撑膜-金刚石颗粒-金属复合材料的制备方法是首先将金刚石自支撑膜激光切割成形,对金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面镀覆金属过渡层,其后将铜粉和金刚石颗粒进行混合均匀,在所需的散热体形状的模具中将金刚石自支撑膜条规则埋放铜粉和金刚石颗粒的混料中,然后进行热压成型和表面加工;具体包括以下步骤:

1) 金刚石自支撑膜条的成形:将用直流电弧等离子体 CVD、微波等离子体 CVD 或热丝 CVD 技术制备的直径 60~300mm、厚度 0.2~3mm 的 CVD 金刚石自支撑膜,然后用激光切割而成,其长度、宽度和形状可根据散热体的形状而定,所述的金刚石自支撑膜条的热导率在 1200-2000W/(m·K);

2) 金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面处理:应用磁控溅射、电弧离子度或过滤电弧方法镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛、钨、钼、铌、钽或铬组成的物质中的任意一种或它们的组合,镀覆层的厚度为 0.1-2 $\mu$ m;

3) 混料:以铜粉和金刚石颗粒为原料进行混合形成胎体料,所选用的铜粉的粒度范围 30-150 $\mu$ m, 金刚石颗粒的粒径范围 1-150 $\mu$ m, 金刚石颗粒在胎体中的含量按质量计为 5-65%,将铜粉和金刚石颗粒装入聚氨酯磨料罐中,在三维混料机中混合,混料时间为 0.5-4 小时;

4) 金刚石自支撑膜条放置:先将部分铜粉和金刚石颗粒的混合胎体料装入所需的散热体形状的热压石墨模具中,混合胎体料的高度为模具高度的 1/3,然后将金刚石自支撑膜条规则插入放置,再用铜粉和金刚石颗粒的混合胎体料填满;

5) 热压烧结:将规则放置有金刚石自支撑膜条及铜粉和金刚石颗粒的混合胎体料的热压石墨模具放置在真空热压烧结炉中,烧结温度 500-950 $^{\circ}$ C,压制压力 5-35MPa,烧结时间 0.5-3 小时;

6) 材料加工:采用线切割再打磨或直接打磨方法将热压烧结制品加工成所需形状和尺寸。

2. 根据权利要求 1 所述的定向超高导热的金刚石自支撑膜-金刚石颗粒-金属复合材料的制备方法,其特征在于:所述金刚石自支撑膜条是弧形、“I”形、“L”形、“T”形或“工”形。

3. 根据权利要求 1 所述的金刚石自支撑膜-金刚石颗粒-金属复合材料的制备方法,其特征在于:所述制备出的金刚石自支撑膜条是提高复合材料定向热导率的主体,金刚石自支撑膜条使用直流电弧等离子体 CVD、微波等离子体 CVD 或热丝 CVD 技术制备直径 60~300mm、厚度 0.2~3mm 的 CVD 金刚石自支撑膜,然后用激光切割而成,其长度和形状可根据散热体的形状而定,可以是弧形、“I”形、“L”形、“T”形以及“工”形的长条。

4. 根据权利要求 3 所述的金刚石自支撑膜-金刚石颗粒-金属复合材料的制备方法,其特征在于:所述金刚石颗粒和金刚石自支撑膜表面金属过渡层镀覆的方法是磁控溅射、电弧离子度、过滤电弧方法或它们的任意组合,镀覆层的厚度为 0.1-2 $\mu$ m。

5. 根据权利要求 3 所述的金刚石自支撑膜-金刚石颗粒-金属复合材料的制备方法,其特征在于:所述复合材料是由铜为金属基体与金刚石颗粒形成的混合料为胎体,分布于胎体中的各种形状的金刚石自支撑膜条为导热增强体,以及改善铜与金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条界面结合状况的金属过渡层构成,所选用的铜粉的粒度范围 30-150 $\mu$ m, 金刚

石颗粒的粒径范围 1-150  $\mu\text{m}$ , 金刚石颗粒在胎体中的含量按质量计为 5-65%, 所述的金刚石自支撑膜条厚度为 0.2-3mm, 热导率在 1200-2000W/(m·K), 所述的金属过渡层为镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛、钨、钼、铌、钽或铬组成的物质中的任意一种或它们的组合。

## 金刚石自支撑膜 - 金刚石颗粒 - 金属复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电子器件散热体材料制备技术领域。特别是提供了一种金刚石自支撑膜 - 金刚石颗粒 - 金属复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 电子器件的热扩散能力已经成为电子器件发展的制约因素,如大集成电路芯片,高功率微波器件等,特别影响到通讯卫星用高功率密度器件和航天飞行器的许多电子部件高度集成,以及电子器件的小型化。因此,开发新型高导热、低密度的新材料成为迫切需要解决的问题。

[0003] 金刚石是自然界所有材料中导热性能最好的材料,具有  $2000\text{W/m}\cdot\text{k}$  导热率,而铜是金属中导热性能优良的材料,国内外研究者对金刚石 - 铜复合材料进行了广泛研究与开发。美国的 Lawrence Livermore 国家实验室与 Sun Microsystems 公司早在 1995 年开发了金刚石 - 铜复合材料,称之为 Dymalloy, 制备的复合材料热导率达到  $420\text{W/m}\cdot\text{k}$ 。日本 Sumitomo Electric 公司采用高压烧结技术制备了名为 DMCH (Diamond Metal Composite Heatsink) 的用作热沉的金刚石 - 铜复合材料,具有  $600\text{W/m}\cdot\text{k}$  的热导率。国内,也开展了金刚石与金属的复合材料用于导热材料的研究,如实用型新专利,200920089841.9 一种采用大颗粒单晶金刚石热沉材料散热的散热器件,将金刚石颗粒镶嵌在铜板上。其他研究包括使用的金属有铜、铝、银等,利用热压、烧结、熔渗等方法将金刚石颗粒与金属成型加工,最高的热导率达到  $570\text{W/m}\cdot\text{k}$ 。其共同的特点是对金刚石颗粒表面进行改性处理,使用金刚石颗粒与胎体材料进行复合成型。同时由于金刚石颗粒的尺寸较小,热导率进一步提高的受到极大限制。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种定向超高导热的金刚石自支撑膜 - 金刚石颗粒 - 金属复合材料的制备方法,满足高性能大功率微波功率器件、高度集成电子器件的散热体及电子封装材料的高导热、低密度性能要求。

[0005] 本发明的一种定向超高导热的金刚石自支撑膜 - 金刚石颗粒 - 金属复合材料的制备方法,首先金刚石自支撑膜激光切割成形,对金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面镀覆金属过渡层,其后将铜粉和金刚石颗粒进行混合均匀,在所需的散热体形状的模具中将金刚石自支撑膜条规则埋放铜粉和金刚石颗粒的混料中,然后进行热压成型和表面加工。具体包括以下步骤:

1) 金刚石自支撑膜条的成形:将直流电弧等离子体 CVD、微波等离子体 CVD 或热丝 CVD 技术制备直径  $60\sim 300\text{mm}$ 、厚度  $0.2\sim 3\text{mm}$  的 CVD 金刚石自支撑膜,然后用激光切割而成,其长度、宽度和形状可根据散热体的形状而定,可以是弧形、“I”形、“L”形、“T”形或“工”形,如图 1 所示。所述的金刚石自支撑膜条的热导率在  $1200\sim 2000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;

2) 金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面处理:应用磁控溅射、电弧离子镀或过滤电弧

方法镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛、钨、钼、铌、钽或铬组成的物质中的任意一种或它们的组合,镀覆层的厚度为  $0.1-2\mu\text{m}$ ;

3) 混料:以铜粉和金刚石颗粒为原料进行混合形成胎体料,所选用的铜粉的粒度范围  $30-150\mu\text{m}$ , 金刚石颗粒的粒径范围  $1-150\mu\text{m}$ , 金刚石颗粒在胎体中的含量按质量计为  $5-65\%$ ,将铜粉和金刚石颗粒装入聚氨酯磨料罐中,在三维混料机中混合,混料时间为  $0.5-4$  小时;

4) 金刚石自支撑膜条放置:先将部分铜粉和金刚石颗粒的混合胎体料装入于所需的散热体形状的热压石墨模具中,混合胎体料的高度为模具高度的  $1/3$ ,然后将金刚石自支撑膜条规则插入放置,再用铜粉和金刚石颗粒的混合胎体料填满;

5) 热压烧结:将规则放置有金刚石自支撑膜条及铜粉和金刚石颗粒的混合胎体料的热压石墨模具放置在真空热压烧结炉中,烧结温度  $500-950^\circ\text{C}$ ,压制压力  $5-35\text{MPa}$ ,烧结时间  $0.5-3$  小时;

6) 材料加工:采用线切割再打磨或直接打磨方法将热压烧结制品加工成所需形状和尺寸。

[0006] 通过本发明提供的制备方法制得的金刚石自支撑膜-金刚石颗粒-金属复合材料是由铜为金属基体与金刚石颗粒形成的混合料为胎体,分布于胎体中的各种形状的金刚石自支撑膜条为导热增强体,以及改善铜与金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条界面结合状况的金属过渡层构成,所选用的铜粉的粒度范围  $30-150\mu\text{m}$ , 金刚石颗粒的粒径范围  $1-150\mu\text{m}$ , 金刚石颗粒在胎体中的含量按质量计为  $5-65\%$ ,所述的金刚石自支撑膜条厚度为  $0.2-3\text{mm}$ , 热导率在  $1200-2000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,所述的金属过渡层为镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛、钨、钼、铌、钽或铬组成的物质中的任意一种或它们的组合。

[0007] 本发明中的铜基体是所述复合材料的支撑体,是各种散热体材料中应用领域常用的基本材料,具有高的热导率  $398\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0008] 本发明中加入的金刚石颗粒起到提高复合材料热导率、减少热膨胀系数、提高强度的作用,其在胎体中的用量以质量计为  $5-65\%$ ,所选用的粒径范围为  $1-150\mu\text{m}$ 。单晶金刚石的热导率可达到  $2000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,在室温下的热膨胀系数为  $1.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

[0009] 本发明中加入的金刚石自支撑膜条是提高复合材料定向热导率的主体,金刚石自支撑膜条使用直流电弧等离子体 CVD、微波等离子体 CVD 或热丝 CVD 技术制备直径  $60\sim 300\text{mm}$ 、厚度  $0.2\sim 3\text{mm}$  的 CVD 金刚石自支撑膜,然后用激光切割而成,其长度和形状可根据散热体的形状而定,可以是弧形、“I”形、“L”形、“T”形以及“工”形的长条,如图 1 所示。所述的金刚石自支撑膜条的热导率范围在  $1200-2000\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0010] 本发明中所述金属过渡层为应用磁控溅射、电弧离子度或过滤电弧方法镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛、钨、钼、铌、钽或铬组成的物质中的任意一种或它们的组合,在本发明中起到改善铜与金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条界面热阻、提高复合材料强度的作用。在复合材料制备过程中,这些元素可以与金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条的界面发生反应,形成相应的碳化物,提高复合材料的致密度,降低空隙率,提高界面结合强度的作用。

[0011] 金刚石颗粒和金刚石自支撑膜表面金属过渡层镀覆的方法可以是磁控溅射、电弧离子度、过滤电弧方法或它们的任意组合,镀覆层的厚度为  $0.1-2\mu\text{m}$ ,过厚的金属过渡层将

会增加界面的热阻。

[0012] 本发明的主要优点在于高导热的金刚石自支撑膜条能有效提高金刚石-铜基复合材料的热导率,特别是在金刚石自支撑膜条的方向热导率增加显著,同时金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的金属过渡层,通过烧结后改善了金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条与铜的浸润性,减小铜与金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条之间的界面热阻,提高复合材料的强度。

#### 附图说明

[0013] 图 1 是金刚石自支撑膜条的形状示意图。

[0014] 具体实施方式:

下面通过实施例对本发明进行详细说明,

本发明中加入的金刚石自支撑膜条是提高复合材料定向热导率的主体,金刚石自支撑膜条使用直流电弧等离子体 CVD、微波等离子体 CVD 或热丝 CVD 技术制备直径 60~300mm、厚度 0.2~3mm 的 CVD 金刚石自支撑膜,然后用激光切割而成,其长度和形状可根据散热体的形状而定,可以是弧形、“I”形、“L”形、“T”形以及“工”形的长条,如图 1 所示。所述的金刚石自支撑膜条的热导率范围在 1200-2000W/(m·K)。

[0015] 实施例 1

(1) 将直流电弧等离子体 CVD 制备直径 100mm、厚度 0.8mm 的 CVD 金刚石自支撑膜,用激光切割成长度 3 mm、宽度 1 mm 的“I”形条,金刚石自支撑膜条在长度和宽度方向的热导率在 1940W/(m·K),在厚度方向的热导率在 1764W/(m·K);

(2) 将粒度 50 μm 金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条应用电弧离子镀镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛厚度为 1.2 μm;

(3) 以铜粉和镀覆后金刚石颗粒为原料进行混合形成胎体料,所选用的铜粉的粒径为 80 μm,金刚石颗粒在胎体中的含量按质量计为 55%,将铜粉和金刚石颗粒装入聚氨酯磨料罐中,在三维混料机中混合,混料时间为 3 小时;

(4) 先将部分铜粉和镀覆后金刚石颗粒的混合胎体料装入于热压石墨模具中,混合胎体料的高度为模具高度的 1/3,然后将镀覆后金刚石自支撑膜条沿长度方向规则插入放置,所占面积为模具面积的 18%,再用铜粉和镀覆后金刚石颗粒的混合胎体料填满;

(5) 将规则放置有镀覆后金刚石自支撑膜条及铜粉和镀覆后金刚石颗粒的混合胎体料的热压石墨模具放置在真空热压烧结炉中,烧结温度 850℃,压制压力 30MPa,烧结时间 2 小时;

(6) 采用直接打磨方法将所形成的样品表面和侧面打磨,样品的厚度方向为金刚石条的长度方向,测得样品厚度方向的平均导热率超过 900W/(m·K)。

[0016] 实施例 2

(1) 将直流电弧等离子体 CVD 制备直径 60mm、厚度 1mm 的 CVD 金刚石自支撑膜,用激光切割成长度 3 mm、宽度 1 mm 的“I”形条,金刚石自支撑膜条在长度和宽度方向的热导率在 1900W/(m·K),在厚度方向的热导率在 1720W/(m·K);

(2) 将粒度 80 μm 金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条应用电弧离子镀镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛厚度为 1.5 μm;

(3) 选用铜粉的粒径  $40\ \mu\text{m}$  和镀覆后金刚石颗粒为原料进行混合形成胎体料, 金刚石颗粒在胎体中的含量按质量计为 50%, 将铜粉和金刚石颗粒装入聚氨酯磨料罐中, 在三维混料机中混合, 混料时间为 2.5 小时;

(4) 先将部分混合胎体料装入于热压石墨模具中, 混合胎体料的高度为模具高度的  $1/3$ , 然后将镀覆后金刚石自支撑膜条沿长度方向规则插入放置, 所占面积为模具面积的 15%, 再用铜粉和镀覆后金刚石颗粒的混合胎体料填满;

(5) 将规则放置有镀覆后金刚石自支撑膜条及铜粉和镀覆后金刚石颗粒的混合胎体料的热压石墨模具放置在真空热压烧结炉中, 烧结温度  $800^\circ\text{C}$ , 压制压力 25MPa, 烧结时间 2.5 小时;

(6) 采用直接打磨方法将所形成的样品表面和侧面打磨, 样品的厚度方向为金刚石条的长度方向, 切割成测试样品尺寸, 测得样品厚度方向的平均导热率超过  $850\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

#### [0017] 实施例 3

(1) 将直流电弧等离子体 CVD 制备直径 60mm、厚度 0.6mm 的 CVD 金刚石自支撑膜, 用激光切割成长度 3 mm、宽度 1 mm 的“1”形条, 金刚石自支撑膜条在长度和宽度方向的热导率在  $2060\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 在厚度方向的热导率在  $1840\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;

(2) 将粒度  $60\ \mu\text{m}$  金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条应用电弧离子镀镀覆于金刚石颗粒和金刚石自支撑膜条表面的钛厚度为  $1.0\ \mu\text{m}$ ;

(3) 选用铜粉的粒径  $40\ \mu\text{m}$  和镀覆后金刚石颗粒为原料进行混合形成胎体料, 金刚石颗粒在胎体中的含量按质量计为 45%, 将铜粉和金刚石颗粒装入聚氨酯磨料罐中, 在三维混料机中混合, 混料时间为 2.0 小时;

(4) 先将部分混合胎体料装入于热压石墨模具中, 混合胎体料的高度为模具高度的  $1/3$ , 然后将镀覆后金刚石自支撑膜条沿长度方向规则插入放置, 所占面积为模具面积的 16%, 再用铜粉和镀覆后金刚石颗粒的混合胎体料填满;

(5) 将规则放置有镀覆后金刚石自支撑膜条及铜粉和镀覆后金刚石颗粒的混合胎体料的热压石墨模具放置在真空热压烧结炉中, 烧结温度  $750^\circ\text{C}$ , 压制压力 27MPa, 烧结时间 2 小时;

(6) 采用直接打磨方法将所形成的样品表面和侧面打磨, 样品的厚度方向为金刚石条的长度方向, 切割成测试样品尺寸, 测得样品厚度方向的平均导热率超过  $800\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0018] 以上的实施例只是符合本发明技术内容的几个实例, 并不说明本发明仅限于下述实例所述的内容, 本行业中的技术人员依照本发明权利要求项制造的产品均属本发明内容。

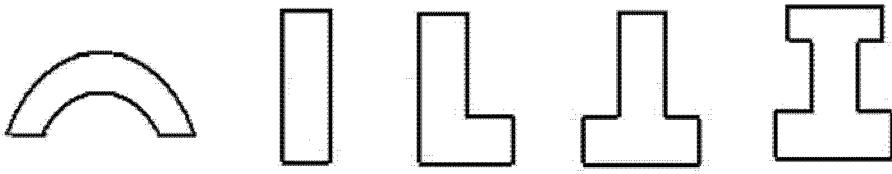


图 1