

CuCr0.5 表面制备 Cu-Diamond 层及其性能

邱万奇¹, 李 浩¹, 洪 涛¹, 刘仲武¹, 钟喜春¹, 焦东玲¹, 周克崧^{1,2}

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

(2. 广东省新材料研究所, 广东 广州 510650)

摘 要: 在 CuCr0.5 基体上复合电沉积 Cu-Diamond “上砂”层, 用模压法将“上砂”层中的金刚石压入基体中, 在纳米铜悬浮液中补粉+模压来填充“V”型沟槽, 最后烧结形成与基体结合牢固的 Cu-Diamond 复合层。用扫描电镜对不同制备阶段的 Cu-Diamond 进行分析, 并用电阻应变分析法对 Cu-Diamond 的表面热膨胀系数进行了评估。结果表明: 用 W40 金刚石粉制备的 Cu-Diamond 层模压后金刚石/基体界面出现“V”型沟槽, 在纳米铜悬浮液中补粉+模压, 填充在“V”型沟槽中的铜粉疏松, 经 900 °C/60 min 烧结后, “V”型沟槽得到完整填充。当 Cu-Diamond 复合层中金刚石体积含量为 40%~45%时, 表面热膨胀系数为 $11.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

关键词: 金刚石; CuCr0.5; 模压; 沟槽

中图法分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3554-05

现代国防和航空航天领域的大功率电子器件, 不仅集成封装密度越来越高, 体积也越来越小, 导致器件的温度迅速升高, 极大影响器件的稳定性和可靠性^[1,2]。在芯片底部结合一个低热阻热沉, 吸收芯片热量并迅速传输到封装件外部环境中是控制芯片温度的有效方法^[3]。封装热沉不仅要传热效率高, 与芯片热膨胀系数匹配, 还要易于小型化成型加工及成本低等性能要求^[1-2,4]。高热导率的铜和金刚石复合烧结, 形成 Cu-diamond 复合材料, 能在保证较高热导率的同时, 有效降低热膨胀系数^[1,5-7], 当金刚石的体积分数超过 55%时, Cu-diamond 的热膨胀系数能与芯片匹配, 添加微量 Cr、Ti 等活性元素, 能改善 Cu/diamond 界面润湿性、降低界面热阻并提高热导率^[3,4]。然而, 过高金刚石体积含量和脆弱的 Cu/diamond 界面使 Cu-diamond 烧结体的强度急剧降低, 很难二次加工以实现小型化要求^[4,8], 即使采用一次成型, 因抗弯强度低^[9], 在扩展散热面积设计时仍需要较大的厚度才能满足应用强度需求, 增加热沉散热方向的尺寸不仅增大了体积, 而且提高了热阻, 降低散热效率。

铜与金刚石复合的主要目的在于降低铜的热膨胀系数, 金刚石的加入量基本由热膨胀系数要求决定。封装热沉与芯片间的热疲劳失效只发生在与芯片接触的界面, 只要热沉表面的热膨胀系数与芯片匹配, 就能避免热疲劳失效问题。本研究在 CuCr0.5 合金表面

制备单金刚石颗粒 Cu-diamond 层, CuCr0.5 作为 Cu-diamond 层的支撑来保证热沉的力学强度和加工性能。整个热沉犹如单颗粒金刚石层嵌入到 CuCr0.5 基体中, 将这种全新的设计称为嵌入式组合热沉。

1 实 验

铜基嵌入式组合热沉的制备方法是將金刚石微粉均匀分散在 CuCr0.5 基体表面, 利用铜和金刚石巨大的硬度和塑性差异, 用模压法将金刚石颗粒压入基体中, 包括 Cu-diamond “上砂”复合镀、模压、补粉、模压和烧结 5 步工艺。“上砂”复合镀主要作用是分散并固定金刚石^[10]。具体方法是, 将 CuCr0.5 切割成 10 mm×10 mm×2 mm 大小并抛光后, 水平置于电镀槽中, 缓慢倒入含有 W40 金刚石粉的柠檬酸盐电镀铜液中, 超声搅拌 10 s 使悬浮液均匀, 然后静置使金刚石粉沉降至基体表面, 沉降 30 s 后用 5 A/dm² 电流密度电镀 90 min, 获得 8~10 μm 的铜固砂层 (Cu-diamond 层), 取出样品用去离子水冲洗掉未被固定的金刚石并风干。柠檬酸盐电镀液成分为: CuCO₃Cu(OH)₂·xH₂O 60 g/L、C₆H₈O₇·H₂O 270 g/L、[CH₂N(CH₂-COOH)₂]₂ 15 g/L、C₄H₄O₆KNa·4H₂O 45 g/L、NH₄HCO₃ 15 g/L、NaOH 8~9 g/L、HCONH₂ 20% (体积分数), 悬浮的 W40 金刚石粉末浓度为 60 g/L。将风干样品置于液压机上, 用 600 MPa 压力模压 (平面模), 然后

收稿日期: 2017-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51271079); 广东省自然科学基金项目 (2015A030313223)

作者简介: 邱万奇, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640, 电话: 020-87111312, E-mail: mewqiu@scut.edu.cn

水平置于悬浮有 10 g/L 的纳米铜粉 (200~300 nm 粒径) 的悬浮液中补粉, 待纳米铜粉沉降在样品表面并形成一层铜粉后取出风干, 用 840 MPa 压力模压成型, 最后在 Ar+H₂(10%, 体积分数) 保护性气氛炉中用 900 °C/60 min 烧结, 缓冷至室温获得嵌入式组合热沉样品。

目前没有专门测量表面热膨胀系数的仪器。本研究采用在测量表面粘贴电阻应变片, 用 KYOWA 应变仪来研究表面膨胀量随温度的变化规律, 来评估样品的表面热膨胀系数^[11]; 用 Navo Nano430 型扫描电镜对样品的表面形貌进行分析。

2 结果与讨论

图 1 为铜-金刚石“上砂”复合镀的表面形貌, 显示金刚石尺寸约为 40 μm 等轴颗粒, 均匀分布在 CuCr0.5 基体表面, 未见重叠搭接现象, 金刚石颗粒覆盖面积为 40%~45%。金刚石颗粒间的沟槽很深, 这是因为经 90 min 的电镀只能获得 8~10 μm 的铜镀层, 无法填充深达 40 μm 沟槽。本实验采用“上砂”复合镀的目的在于固定电镀液中均匀沉降在基体表面的金刚石颗粒, 确保金刚石在取出镀液冲洗和风干时不会因液膜表面张力的变化而重新偏聚和搭接, 金刚石颗粒主要依靠模压嵌入到 CuCr0.5 基体中。

图 2a 是经 600 MPa 模压后的表面形貌, 金刚石颗粒已被深深的压入到 CuCr0.5 基体中, 但仍有少许凸出基体, 未见金刚石被压碎痕迹, 基体与金刚石颗粒边界出现“V”型沟槽, “V”型沟槽减少了金刚石与基体间的接触面积, 因而增大了 CuCr0.5/diamond 间的界面热阻。图 2b 是“V”型沟槽形成原理示意图, 均匀分布的金刚石颗粒大部分突出在基体表面, 模压时被硬质合金压头将突出表面的金刚石颗粒压入基

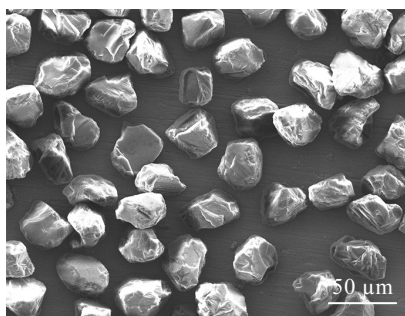


图 1 铜-金刚石“上砂”复合镀表面形貌

Fig.1 SEM surface morphology of sample after Cu-diamond composite plating

体, 因 CuCr0.5 具有良好的塑性, 在金刚石颗粒附近产生弯曲下沉的弹性和塑性变形, 弯曲变形的基体与金刚石颗粒侧面一起构成了“V”型沟槽 (图 2b), 卸载后, 虽然基体的弹性变形得以恢复, 但残余塑性变形仍与金刚石颗粒侧面形成“V”型沟槽; 金刚石颗粒通常不是柱形颗粒, 往往是中间大, 两头小的不规则形状, 模压至半金刚石颗粒深度时, 基体的变形最大, 加工硬化也最大, 使金刚石颗粒难以更进一步的压入基体, 不规则形状的金刚石颗粒增大了“V”型沟槽的宽度。本研究采用在初模压后样品表面补粉+模压处理来填充“V”型沟槽。

图 3 是样品补粉并用 840 MPa 压力模压后的 SEM 表面形貌。从图 3a 可见, 表面粗糙度显著降低, 表面平整性显著提高, 大部分金刚石被铜粉覆盖, 露头很少, 被压实的铜粉颗粒大部分已粘结在一起, 少量金刚石呈黑色露头。图 3b 是图 3a 中一颗金刚石露头及其附近区域的放大形貌图, 吸附在“V”型槽中的球形铜纳米粉处于松散状态, 只有表面部分被压扁成片, 说明吸附在“V”型槽内的铜粉基本未受到模压应力作用, 露头金刚石表面部分被铜覆盖, 露头面积减小。由图 3a 可见, 深灰色表面分布着一些浅灰色点状区

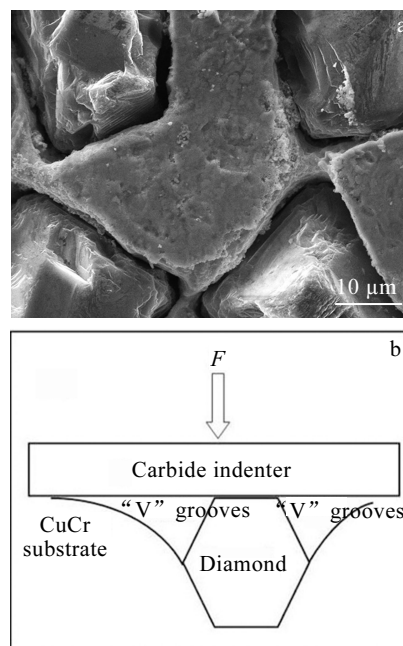


图 2 复合镀样品经 600 MPa 模压后的表面形貌和“V”型沟槽形成原理示意图

Fig.2 SEM surface morphology of sample after 600 MPa mould pressing on as-plated Cu-diamond layer (a) and schematic diagram of forming procedure of “V” grooves (b)

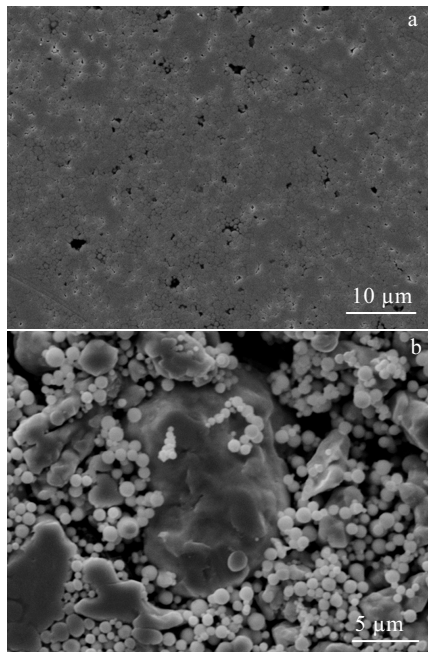


图 3 样品补粉+模压后表面的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of diamond particles (a) and diamond particle embedded in CuCr0.5 layer (b) after filling “V” grooves with nano-copper and mould pressing

域, 结合图3b可知是铜粉未能压实区域, 而黑点处是模压后铜粉不能充分变形并连接成膜, 与金刚石粘附力弱, 内应力和扭曲变形使此处铜脱落所致。“V”型沟槽内的铜粉疏松, 不能有效包覆金刚石颗粒, 需进行高温烧结处理来改善。

图 4 是补粉+模压后样品经 900 °C/60 min 烧结后的 SEM 形貌。对比图 3 可知, 烧结后露头金刚石数量明显增多, 露出的金刚石面积也明显增大, 与 CuCr0.5 基体一起密实成片; 图 4b 为图 4a 中露头金刚石的放大形貌。可见, 金刚石与基体界面处的“V”型沟槽内松散的铜粉已经完全与基体铜连接在一起, 填充了“V”型沟槽, 金刚石与基体之间连接紧密, 金刚石凹陷在基体中, 被基体完整包覆, 金刚石露出面积增大, 这可能是因为烧结时“V”沟槽内铜粉及基体间相互扩散并致密化, 基体 CuCr0.5 中的 0.5% 的 Cr 向 Cu/diamond 界面扩散, 显著改善铜与金刚石间的润湿性能, 提高界面粘附力^[12]。覆盖在金刚石表面的铜粉因 Cu/diamond 互不相容, 基体中的 Cr 也因扩散距离太长而难以改善此处 Cu/diamond 润湿性, 覆盖在金刚石表面的铜原子只能向界面处的“V”型沟槽扩散, 表面覆盖的铜减少。冷却时覆盖在金刚石表面部分被

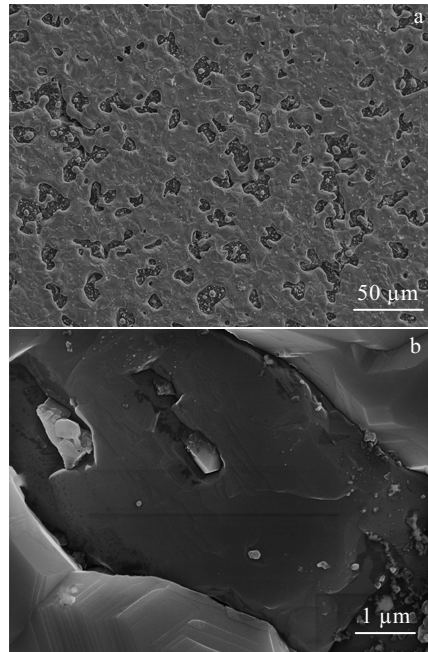


图 4 补粉+模压样品经 900 °C/60 min 烧结后表面 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of diamond particles (a) and diamond particle embedded in CuCr0.5 layer (b) after 900 °C/60 min sintering process

压扁的铜膜因热应力而脱落, 使金刚石的显露面积增大, 并凹陷在基体中。

嵌入式组合热沉的表面热膨胀系数采用电阻应变片法进行研究^[11,13]。图 5a 为测试电路图, 参考样为石英片, 热膨胀系数为 $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 应变仪的输出应变值等于样品和石英的应变差乘以温度差, 即 $dL/L = (\alpha_s - \alpha_{\text{石英}}) \Delta T$ 。测试样品不同温度下的应变值, 在温差不大时为线性关系, 对数据进行线性拟合, 结果见图 5b。样品的热膨胀系数为拟合线斜率与石英热膨胀系数之和。

由图 5b 可见, 在相同的温升条件下, CuCr0.5 合金的热膨胀量比嵌入式组合热沉 Cu-diamond 面大。CuCr0.5 在 22~50 °C 范围内的平均热膨胀系数为 $18.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 比铜合金手册中给出的 $17.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 有 5.7% 的相对误差。依据图 5b 中的数据测出的嵌入式组合热沉 Cu-Diamond 表面的热膨胀系数为 $11.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 较 CuCr0.5 有显著降低。Cu-Diamond 复合层中金刚石的体积含量约为 40%~45%, 这也与烧结 Cu-diamond (50%) 复合材料的热膨胀系数一致^[14]。需要指出的是, 受电阻应变片粘贴胶测试温度的限制, 本研究只测量到 50 °C 的温度上限, 更高测量温度需要用更好的高温胶来研究。

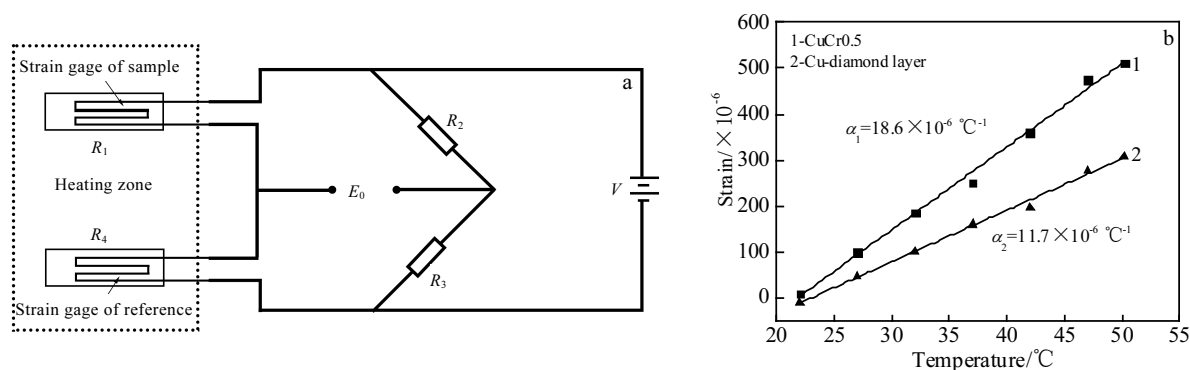


图 5 热膨胀系数测试电路图

Fig.5 Electrical circuit of testing coefficient of thermal expansion (a) and strain vs temperature curves of CuCr0.5 and Cu-Diamond layer on CuCr0.5 substrate with quartz (b)

嵌入式组合热沉只在基体表面制备单金刚石颗粒 Cu-diamond 层, 所用金刚石体积含量大幅度减少, 可根据需要制备局部区域 Cu-diamond 层, 热沉的力学性能基本与基体一致, 保持了较高的强度与韧性, 有利于热沉小型化二次成型加工。本研究采用复合电镀法分散金刚石也只是各种方法中的一种, 如何进一步提高金刚石分散的密度和均匀性, 仍需大量研究。

3 结论

1) 采用 Cu-diamond “上砂” 复合镀+模压+补粉+模压+烧结工艺, 成功在 CuCr0.5 基体表面制备出单颗粒金刚石 Cu-Diamond 复合层。

2) 用 W40 金刚石在 CuCr0.5 上制备的 Cu-diamond 复合层, 复合层中金刚石的体积分数为 40%~45%, 表面热膨胀系数为 $11.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Zhang L, Qu X H, He X B *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 489(1-2): 285
- [2] Gan Zuoteng(淦作腾), Ren Shubin(任淑彬), Shen Xiaoyu(沈晓宇) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2010, 15(1): 59
- [3] Qiu W Q, Liu Z W, He L X *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 81(3): 155
- [4] Schubert T, Ciupiński Ł, Zieliński W *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2008, 58(4): 263
- [5] Kang Q P, He X B, Ren S B *et al.* *Applied Thermal Engineering*[J], 2013, 60(1-2): 423
- [6] Bai H, Ma N G, Lang J *et al.* *Composites: Part B*[J], 2013, 52(9): 182
- [7] Grzonka J, Kruszewski M J, Rosiński M *et al.* *Kurzydłowski. Materials Characterization*[J], 2015, 99: 188
- [8] Ren Shubin(任淑彬), Guo Caiyu(郭彩玉), Li Gai(李改) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013, 18(1): 39
- [9] Fan Yeming(范叶明), Guo Hong(郭宏), Yin Fazhang(尹法章) *et al.* *Transaction of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报) [J], 2011, 32(11): 7
- [10] Chen Xingting(陈星婷), Qiu Wanqi(邱万奇), Liu Zhongwu(刘仲武) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3110
- [11] John N F. *American Journal of Physics*[J], 1990, 58(9): 875
- [12] Tao Z C, Guo Q G, Gao X Q *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 128(1-2): 228
- [13] Ratanawilai T, Hunter B, Subbarayan G *et al.* *The Seventh Intersociety Conference, Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*[C]. Las Vegas: IEEE, 2000
- [14] Shang Qingliang(尚青亮), Tao Jingmei(陶静梅), Xu Mengchun(徐孟春) *et al.* *Electronics Process Technology*(电子工艺技术)[J], 2009, 30(1): 5

Fabrication and Characterization of Cu-Diamond Composite Layer on CuCr0.5 Substrate

Qiu Wanqi¹, Li Hao¹, Hong Tao¹, Liu Zhongwu¹, Zhong Xichun¹, Jiao Dongling¹, Zhou Kesong^{1,2}

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Research Institute of New Materials, Guangzhou 510650, China)

Abstract: A Cu-Diamond composite layer was fabricated on CuCr0.5 alloy substrate by electroplating a Cu-diamond composite ‘planting sands’ layer, and the diamond particles were pressed into CuCr0.5 substrate by molding. The “V” grooves were filled with the nano-copper grains suspending in water and the composite layer was mould pressed to fix the nano-copper powder on Cu-diamond layer. Finally the sample was sintered at 900 °C/60 min in Ar+H₂(10vol%) protecting atmosphere. The surface morphology at different fabricating stages was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and the surface thermal expansion coefficient of the Cu-diamond composite layer was tested by electric resistance strain gauge method. The results show that the “V” grooves are formed at the vicinity of substrate/diamond interface after molding of Cu-diamond composite layer fabricated using W40 diamond powder. The “V” grooves can be perfectly filled by the nano-copper grains filling, mould pressing and sintering at 900 °C/60 min. The surface thermal expansion coefficient of the Cu-diamond composite layer is $11.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ when the volume percent of W40 diamond particles on Cu-diamond layer is 40%~45%.

Key words: diamond; CuCr0.5; mold pressing; groove

Corresponding author: Qiu Wanqi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, E-mail: mewqqiu@scut.edu.cn