



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113084176 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(21) 申请号 202110380978.5

(22) 申请日 2021.04.09

(71) 申请人 武汉工程大学

地址 430000 湖北省武汉市东湖新技术开发区光谷一路206号武汉工程大学(流芳校区)

(72) 发明人 康雨航 张伟堂 毛样武

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限公司 33246

代理人 裴金华

(51) Int. Cl.

B22F 7/04 (2006.01)

G22C 21/12 (2006.01)

G22C 9/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法。一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其包括自支撑金刚石膜、Cu基体和位于自支撑金刚石膜和Cu基体之间的复合层;该复合层具有三层结构,该复合层包括与自支撑金刚石膜相邻的Ag-Cu-Ti箔层、中间W箔层和与Cu基体相邻的Cu-TiH<sub>2</sub>层。本发明的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料采用“三明治”式三层复合结构作为自支撑金刚石膜和Cu基体之间的复合层,该复合层均匀致密,采用该复合层结合后得到的自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料界面结合良好,无裂纹等缺陷,且制得的金刚石膜/Cu复合热沉材料的界面结合强度较高。本发明的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法简单,易于操作,制备过程成本较低。



1. 一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其特征在于,包括自支撑金刚石膜、Cu基体和位于所述自支撑金刚石膜和所述Cu基体之间的复合层;所述复合层具有三层结构,所述复合层包括与所述自支撑金刚石膜相邻的Ag-Cu-Ti箔层、中间W箔层和与所述Cu基体相邻的Cu-TiH<sub>2</sub>层。

2. 根据权利要求1所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其特征在于,所述Ag-Cu-Ti箔层中Ag、Cu和Ti的质量比为(67~71):(25~27):(2~8)。

3. 根据权利要求1所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其特征在于,所述Cu-TiH<sub>2</sub>层中Cu的质量百分含量为70~80%,TiH<sub>2</sub>的质量百分含量为20~30%。

4. 根据权利要求1所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其特征在于,所述Ag-Cu-Ti箔层的厚度为50~100 μm。

5. 根据权利要求1所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其特征在于,所述W箔层的厚度为50~100 μm。

6. 根据权利要求1所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其特征在于,所述Cu基体中还含有Cr、Zr金属元素。

7. 权利要求1~6任一项所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 向Cu和TiH<sub>2</sub>粉的混合粉末中加入酒精研磨,直至酒精完全挥发,得到Cu-TiH<sub>2</sub>粉末;

2) 向步骤1)制得的所述Cu-TiH<sub>2</sub>粉末中加入丙三醇,调和,得到Cu-TiH<sub>2</sub>膏;

3) 在Cu基体表面均匀涂覆步骤2)制得的所述Cu-TiH<sub>2</sub>膏,然后再依次放上W箔和Ag-Cu-Ti箔,最后放上自支撑金刚石膜,将整体放入真空炉中进行复合,得到所述自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料。

8. 根据权利要求7所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法,其特征在于,所述复合条件为真空炉内的真空度低于 $1 \times 10^{-2}$  Pa,施加压力为8~12 kPa,升温至870~970 °C并保温5~15 min。

9. 根据权利要求7所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法,其特征在于,所述自支撑金刚石膜、所述Cu基体、所述Ag-Cu-Ti箔和所述W箔在复合前均进行抛光和超声清洗处理。

10. 根据权利要求9所述的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法,其特征在于,所述超声清洗处理的洗涤剂为酒精,清洗时间为10~15 min。

## 一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子封装材料领域,尤其是,本发明涉及一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 金刚石由于具有高耐热冲击性、高耐化学腐蚀性、高抗辐射能力、高硬度、高耐磨损、高热导以及低摩擦系数等优点,在切削刀具、航空航天、电子和光学等领域有着广泛应用。为了充分利用金刚石膜的优异性能,在许多应用场合往往需要将金刚石与金属材料进行复合。由于铜(Cu)具有优良的导电性、导热性和延展性等优点,将自支撑金刚石膜与铜进行复合在电子封装领域有着重要应用。然而,由于自支撑金刚石膜与铜的热膨胀系数差异过大,导致复合热沉材料中会产生较大残余热应力,从而导致自支撑金刚石膜与铜复合后产生裂纹。

[0003] 为了克服金刚石与金属材料复合过程中因膨胀系数差异大产生的缺陷,目前已有许多关于这方面的研究,如中国专利CN202011039883.9公开了一种热膨胀系数梯度分布的复合热沉材料及其制备方法,该发明采用制备不同体积含量的金刚石预制体、熔渗、冷却脱模的方法,制备出由金刚石体积含量不同的第一金刚石/金属复合层、第二金刚石/金属复合层、金属散热层三个部分组成的热膨胀系数梯度分布的复合热沉材料,且三者之间由金属相连、一体成型。该发明实现了热膨胀系数在散热路径方向上的梯度分布,简化了封装结构和工艺,避免了热沉和散热器之间的热应力问题,从而提升了功率半导体器件的散热能力、可靠性和质量稳定性。中国专利CN201510660439.1公开了一种片状金刚石增强金属基复合材料及制备方法,所述的复合材料是在基体金属中设置有金刚石薄片,金刚石薄片与基体金属为冶金结合;其制备方法,是采用熔铸、熔渗、冷压烧结、热压烧结、等离子烧结中的一种工艺,将基体金属或包含表面改性金刚石颗粒的基体金属与金刚石薄片复合,得到金刚石薄片与基体金属冶金结合的片状金刚石增强金属基复合材料。该发明通过金属基体中分布片状金刚石骨架,并在金属基体中添加一定量的金刚石颗粒,金刚石薄片采用底层金属膜与面层金属膜之间夹装石墨烯层的三明治构成进行表面改性,使该复合材料具有优异的导热性能,该复合材料可用作电子封装和热沉材料等,解决了高温、高频、大功率电子器件的封装问题。此外,中国专利CN201510037466.3公开了一种高热导率金刚石/Cu电子封装复合材料的制备方法,属于金属基复合材料和电子封装材料领域。该方法首先采用粉末覆盖燃烧法对金刚石表面镀Mo,然后采用气体压渗法制备金刚石/铜复合材料。镀覆层从内向外,内层是Mo<sub>2</sub>C层,该层强固地附着在金刚石表面上;外层为Mo层,该层的形成,使金刚石表面具有金属特性。由于压力熔渗在真空中进行,压力下凝固,复合材料中无气孔、疏松、缩孔等缺陷,组织致密。该发明制备的金刚石/Cu电子封装复合材料的热导率高达837 W/(m·K)。

[0004] 然而,上述现有技术公开的制备金刚石/金属复合材料的制备工艺都比较复杂,操作不便,制备过程成本较高。

## 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的不足,针对自支撑金刚石膜与铜(Cu)的复合需求,本发明的目的在于提供一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法。

[0006] 为解决上述问题,本发明采用如下技术方案:

一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其包括自支撑金刚石膜、Cu基体和位于所述自支撑金刚石膜和所述Cu基体之间的复合层;所述复合层具有三层结构,所述复合层包括与所述自支撑金刚石膜相邻的Ag-Cu-Ti箔层、中间W箔层和与所述Cu基体相邻的Cu-TiH<sub>2</sub>层。

[0007] 优选地,所述Ag-Cu-Ti箔层中Ag、Cu和Ti的质量比为(67~71):(25~27):(2~8)。

[0008] 优选地,所述Cu-TiH<sub>2</sub>层中Cu的质量百分含量为70~80%,TiH<sub>2</sub>的质量百分含量为20~30%。

[0009] 优选地,所述Ag-Cu-Ti箔层的厚度为50~100 μm。

[0010] 优选地,所述W箔层的厚度为50~100 μm。

[0011] 优选地,所述Cu基体中还含有Cr、Zr金属元素。

[0012] 本发明还提供一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 向Cu和TiH<sub>2</sub>粉的混合粉末中加入酒精研磨,直至酒精完全挥发,得到Cu-TiH<sub>2</sub>粉末。

[0013] 2) 向步骤1)制得的所述Cu-TiH<sub>2</sub>粉末中加入丙三醇,调和,得到Cu-TiH<sub>2</sub>膏;

3) 在Cu基体表面均匀涂覆步骤2)制得的所述Cu-TiH<sub>2</sub>膏,然后再依次放上W箔和Ag-Cu-Ti箔,最后放上自支撑金刚石膜,将整体放入真空炉中进行复合,得到所述自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料。

[0014] 优选地,所述复合条件为真空炉内的真空度低于 $1 \times 10^{-2}$  Pa,施加压力为8~12 kPa,升温至870~970 °C并保温5~15 min。

[0015] 优选地,所述自支撑金刚石膜、所述Cu基体、所述Ag-Cu-Ti箔和所述W箔在复合前均进行抛光和超声清洗处理。

[0016] 优选地,所述超声清洗处理的洗涤剂为酒精,清洗时间为10~15 min。

[0017] 与现有技术相比,本发明的技术效果体现在:

本发明的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料采用“三明治”式三层复合结构作为自支撑金刚石膜和Cu基体之间的复合层,该复合层均匀致密,采用该复合层结合后得到的自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料界面结合良好,无裂纹等缺陷。且制得的金刚石膜/Cu复合热沉材料的界面结合强度较高,达到20~40 MPa。

[0018] 本发明的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法简单,易于操作,制备过程成本较低。

[0019] 本发明的附加优点、目的以及特征将在下面的描述中将部分地加以阐述,且对于本领域普通技术人员在研究下文后部分地变得明显,或者可以根据本发明的实践而获知。

[0020] 本领域技术人员将会理解的是,能够用本发明实现的目的和优点不限于以上具体所述,并且根据以下详细说明将更清楚地理解本发明能够实现的上述和其他目的。

## 附图说明

[0021] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

图1为本发明实施例提供的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的结构示意图。

## 具体实施方式

[0022] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0023] 在详细描述本发明前,应了解,在此使用的术语只在于描述特定的实施方式,而不希望限制本发明的范围,本发明的范围仅由所附权利要求书限定。为了更完全地了解在此描述的本发明,采用以下术语,它们的定义如下所示。除非另外定义,在此使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员所理解的相同的含义。

[0024] 如无特别说明,下述实施例中提及的所有原料均为市售获得。

[0025] 本发明实施例提供一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料,其包括自支撑金刚石膜、Cu基体和位于自支撑金刚石膜和Cu基体之间的复合层;该复合层具有三层结构,该复合层包括与自支撑金刚石膜相邻的Ag-Cu-Ti箔层、中间W箔(钨箔)层和与Cu基体相邻的Cu-TiH<sub>2</sub>层。

[0026] 本发明的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的设计原理如下:首先,Ag-Cu-Ti箔在自支撑金刚石膜表面具有相对较好的润湿性,因此采用Ag-Cu-Ti箔复合自支撑金刚石膜。其次,Cu-TiH<sub>2</sub>粉成本低廉且与Cu基体相容性好,因此选择Cu-TiH<sub>2</sub>层复合Cu基体。W(钨)的热膨胀系数介于自支撑金刚石膜和Cu基体之间,可以减少材料之间的热错配,从而缓解自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的残余热应力。同时,W作为金属中间层可以改善复合热沉材料内部热应力的分布以及降低复合热沉材料中残余热应力的集中,从而进一步缓解应力。此外,Ag-Cu-Ti和Cu-TiH<sub>2</sub>与W之间润湿性好,但不发生溶解和扩散及界面反应等,可保证W箔在复合过程中不会发生与液态Cu-TiH<sub>2</sub>层的溶解或反应。

[0027] 本发明的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料采用“三明治”式三层复合结构作为自支撑金刚石膜和Cu基体之间的复合层,该复合层均匀致密,采用该复合层结合后得到的自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料界面结合良好,无裂纹等缺陷。且制得的金刚石膜/Cu复合热沉材料的界面结合强度较高,达到20~40 MPa。

[0028] 在本发明优选实施例中,Ag-Cu-Ti箔层中Ag、Cu和Ti的质量比为(67~71):(25~27):(2~8)。Cu-TiH<sub>2</sub>层中Cu的质量百分含量为70~80%,TiH<sub>2</sub>的质量百分含量为20~30%。Ag-Cu-Ti箔层的厚度为50~100 μm。W箔层的厚度为50~100 μm。

[0029] 本发明的Cu基体可以为纯铜基体,此外,Cu基体中还可以含有Cr、Zr金属元素,即Cu基体为CuCrZr合金。

[0030] 本发明实施例还提供一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 向Cu和TiH<sub>2</sub>粉的混合粉末中加入酒精研磨,直至酒精完全挥发,得到Cu-TiH<sub>2</sub>粉末。

[0031] 2) 向步骤1)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>粉末中加入丙三醇,调和,得到Cu-TiH<sub>2</sub>膏;

3) 在Cu基体表面均匀涂覆步骤2)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>膏,然后再依次放上W箔和Ag-Cu-Ti箔,最后放上自支撑金刚石膜,将整体放入真空炉中进行复合,得到自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料。

[0032] 本发明的一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的制备方法简单,易于操作,制备过程成本较低。

[0033] 在本发明优选实施例中,复合条件为真空炉内的真空度低于 $1 \times 10^{-2}$  Pa,施加压力为8~12 kPa,升温至870~970 °C并保温5~15 min。

[0034] 优选地,自支撑金刚石膜、Cu基体、Ag-Cu-Ti箔和W箔在复合前均进行抛光和超声清洗处理。更优选地,超声清洗处理的洗涤剂为酒精,清洗时间为10~15 min。

[0035] 以下结合具体实施例做进一步说明。

[0036] 实施例1

本发明实施例1提供一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法,具体步骤如下:

1) 称取质量比为78:22的Cu和TiH<sub>2</sub>的粉末,混合放入研钵中,并加入适量酒精,研磨至酒精完全挥发,得到Cu-TiH<sub>2</sub>粉末。

[0037] 2) 取适量步骤1)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>粉末,滴加少量丙三醇,调制成Cu-TiH<sub>2</sub>膏。

[0038] 3) 将自支撑金刚石膜与Cu块的待连接端面用砂纸逐级打磨,再放进超声波清洗机中用酒精清洗15 min,然后用吹风机吹干备用。

[0039] 4) 将厚度为100 μm的Ag-Cu-Ti箔(其中Ag、Cu和Ti的质量比为68.8:26.7:4.5)和厚度为50 μm的W箔用2000目的砂纸打磨,去除表面氧化物和杂质。然后放入酒精中超声清洗15 min。

[0040] 5) 取适量步骤2)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>膏均匀涂覆在Cu块表面,然后再依次放上W箔和Ag-Cu-Ti箔,最后放上自支撑金刚石膜,再整体放入真空度为 $1 \times 10^{-3}$  Pa的真空炉中,并施加8 kPa的压力,升温至920 °C,并保温10 min,得到自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料。制得的自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的界面结合强度达到34 MPa。

[0041] 实施例2

本发明实施例2提供一种自支撑金刚石膜/CuCrZr合金复合热沉材料及其制备方法,具体步骤如下:

1) 称取质量比为70:30的Cu和TiH<sub>2</sub>的粉末,混合放入研钵中,并加入适量酒精,研磨至酒精完全挥发,得到Cu-TiH<sub>2</sub>粉末。

[0042] 2) 取适量步骤1)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>粉末,滴加少量丙三醇,调制成Cu-TiH<sub>2</sub>膏。

[0043] 3) 将自支撑金刚石膜与CuCrZr合金的待连接端面用砂纸逐级打磨,再放进超声波清洗机中用酒精清洗15 min,然后用吹风机吹干备用。

[0044] 4) 将厚度为50 μm的Ag-Cu-Ti箔(其中Ag、Cu和Ti的质量比为70.6:25.2:4.2)和厚

度为50  $\mu\text{m}$ 的W箔用2000目的砂纸打磨,去除表面氧化物和杂质。然后放入酒精中超声清洗15 min。

[0045] 5)取适量步骤2)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>膏均匀涂覆在CuCrZr合金表面,然后再依次放上W箔和Ag-Cu-Ti箔,最后放上自支撑金刚石膜,再整体放入真空度为 $1 \times 10^{-3}$  Pa的真空炉中,并施加8 kPa的压力,升温至940  $^{\circ}\text{C}$ ,并保温15 min,得到自支撑金刚石膜/CuCrZr合金复合热沉材料。制得的自支撑金刚石膜/CuCrZr合金复合热沉材料的界面结合强度达到26 MPa。

#### [0046] 实施例3

本发明实施例3提供一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法,具体步骤如下:

1)称取质量比为75:25的Cu和TiH<sub>2</sub>的粉末,混合放入研钵中,并加入适量酒精,研磨至酒精完全挥发,得到Cu-TiH<sub>2</sub>粉末。

[0047] 2)取适量步骤1)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>粉末,滴加少量丙三醇,调制成Cu-TiH<sub>2</sub>膏。

[0048] 3)将自支撑金刚石膜与Cu块的待连接端面用砂纸逐级打磨,再放进超声波清洗机中用酒精清洗10 min,然后用吹风机吹干备用。

[0049] 4)将厚度为80  $\mu\text{m}$ 的Ag-Cu-Ti箔(其中Ag、Cu和Ti的质量比为67.2:25.3:7.5)和厚度为100  $\mu\text{m}$ 的W箔用2000目的砂纸打磨,去除表面氧化物和杂质。然后放入酒精中超声清洗10 min。

[0050] 5)取适量步骤2)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>膏均匀涂覆在Cu块表面,然后再依次放上W箔和Ag-Cu-Ti箔,最后放上自支撑金刚石膜,再整体放入真空度为 $1 \times 10^{-3}$  Pa的真空炉中,并施加10 kPa的压力,升温至950  $^{\circ}\text{C}$ ,并保温15 min,得到自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料。制得的自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的界面结合强度达到21 MPa。

#### [0051] 实施例4

本发明实施例4提供一种自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料及其制备方法,具体步骤如下:

1)称取质量比为80:20的Cu和TiH<sub>2</sub>的粉末,混合放入研钵中,并加入适量酒精,研磨至酒精完全挥发,得到Cu-TiH<sub>2</sub>粉末。

[0052] 2)取适量步骤1)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>粉末,滴加少量丙三醇,调制成Cu-TiH<sub>2</sub>膏。

[0053] 3)将自支撑金刚石膜与Cu块的待连接端面用砂纸逐级打磨,再放进超声波清洗机中用酒精清洗10 min,然后用吹风机吹干备用。

[0054] 4)将厚度为60  $\mu\text{m}$ 的Ag-Cu-Ti箔(其中Ag、Cu和Ti的质量比为70.7:26.5:2.8)和厚度为60  $\mu\text{m}$ 的W箔用2000目的砂纸打磨,去除表面氧化物和杂质。然后放入酒精中超声清洗12 min。

[0055] 5)取适量步骤2)制得的Cu-TiH<sub>2</sub>膏均匀涂覆在Cu块表面,然后再依次放上W箔和Ag-Cu-Ti箔,最后放上自支撑金刚石膜,再整体放入真空度为 $1 \times 10^{-3}$  Pa的真空炉中,并施加12 kPa的压力,升温至970  $^{\circ}\text{C}$ ,并保温5 min,得到自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料。制得的自支撑金刚石膜/Cu复合热沉材料的界面结合强度达到33 MPa。

[0056] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

[0057] 本发明不局限于上述具体的实施方式,本发明可以有各种更改和变化。凡是依据

本发明的技术实质对以上实施方式所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。





图1