

界面改性对 SiC_p/Cu 复合材料导热性能的影响*

刘 猛,白书欣,李 顺,赵 恂,熊德赣
(国防科技大学 航天科学与工程学院,湖南 长沙 410073)

摘要:采用磁控溅射法结合结晶化热处理工艺在 SiC 颗粒表面成功制备了金属 Mo 涂层,分析 Mo 涂层的成分和形貌;采用热压烧结工艺制备 SiC_p/Cu 复合材料,重点对比分析 Mo 界面阻挡层厚度对复合材料导热性能的影响。结果表明:磁控溅射法能够在 SiC 颗粒表面沉积得到 Mo 涂层,随溅射时间的延长,Mo 涂层的厚度增加、粗糙度增大,且磁控溅射后 SiC 颗粒表面直接得到的 Mo 涂层为非晶态,结晶化热处理后,变为致密平整的晶态 Mo 涂层。磁控溅射时间对 Mo 涂层厚度和复合材料导热性能影响明显。随磁控溅射时间的增加,复合材料的热导率先增后减趋势。采用磁控溅射 9 h 镀 Mo 改性并经过 800 °C 结晶化热处理的 SiC 复合粉体在 850 °C 下热压烧结制备的 SiC_p/Cu 复合材料 ($V_{SiC} = 50\%$),其热导率达到了最高值 274.056 W/(m·K)。

关键词:SiC_p/Cu 复合材料;界面改性;磁控溅射;热压烧结;热导率

中图分类号:TB33 **文献标志码:**B **文章编号:**1001-2486(2016)01-044-06

Effect of interfacial modification on the thermo-physical property of SiC_p/Cu composite

LIU Meng, BAI Shuxin, LI Shun, ZHAO Xun, XIONG Degan

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The molybdenum coating was successfully deposited on the surface of silicon carbide by the magnetron sputtering method and the crystallized heat treatment process, and its surface morphology and chemical composition were analyzed. The SiC_p/Cu composite was prepared by vacuum hot-pressing sintering, and the effects of the interfacial layer thickness on the thermal conductivity property were studied in detail. Results are as follows: molybdenum coating can be successfully deposited on the surface of silicon carbide by magnetron sputtering method, the roughness and the thickness of the film are enhanced with the sputter time postponed, and the molybdenum on the surface is in amorphous state. After the crystallized heat treatment, the molybdenum coating is in densification crystalline state. The sputtering time affects the thickness of the Mo coating and the thermal conductivity of SiC_p/Cu obviously. With the time postponed, the thickness of the Mo coating is increased. And the thermal conductivity increases firstly and then decreases as the sputtering time increases. The thermal conductivity of the SiC_p/Cu composite in 800 °C crystallized heat treatment fabricated by the 9 h Mo coated SiC powders in 850 °C hot pressing can reach 274.056 W/(m·K) when the volume fraction of SiC is about 50%.

Key words: SiC_p/Cu composite; surface modification; magnetron sputtering; hot pressing; thermal conductivity

SiC 颗粒具有热导率较高、热膨胀系数低、硬度高及耐磨性能好等一系列特性,是金属基复合材料中一种重要的增强相。纯 Cu 具有比纯 Al 更高的热导率(室温时分别为 401 W/(m·K) 和 237 W/(m·K))、熔点(分别为 1357.6 K 和 933.25 K)和更低的热膨胀系数(分别为 $16.5 \times 10^{-6}/K$ 和 $23.03 \times 10^{-6}/K$)^[1-2]。因此, SiC 颗粒增强 Cu 基复合材料(SiC_p/Cu)能够将 Cu 基体的高热传导性与 SiC 增强相的低热膨胀系数结合起来,并且容易通过控制 SiC 的体积分、粒径和材

料的制备工艺等实现复合材料热物理性能的设计,此外它与 Cu/Ag 基钎料有很好的相容性,是一种具有很好的应用前景的电子封装材料^[3-4]。但是,目前 SiC_p/Cu 复合材料存在的主要问题是:当 Cu 基体与增强相 SiC 在 850 °C 以上直接接触时,两者间产生界面反应生成 Cu₃Si 和 C;同时 SiC 分解产生的 Si 元素会向 Cu 基体中扩散,研究表明^[5-6],纯 Cu 中 Si 含量从 0.5 ppm 增加至 1100 ppm 时,其热导率将从 401.3 W/(m·K) 下降至 233 W/(m·K),致使制备出的 SiC_p/Cu 复

* 收稿日期:2015-09-07

基金项目:国防科技大学预研基金资助项目(JC11-01-07)

作者简介:刘猛(1985—),男,山东沂水人,博士研究生,E-mail:joge.jk@126.com;

白书欣(通信作者),男,教授,博士,博士生导师,E-mail:shuxinbai@hotmail.com

合材料的热导率明显低于理论值。此外, SiC 与 Cu 之间润湿性较差, 不利于 SiC 颗粒在 Cu 基体中均匀分散和复合材料致密度的提高^[7-9]。

因此, 制备 SiC_p/Cu 复合材料时, 通常采用化学镀、物理或化学气相沉积等方法对 SiC 颗粒进行表面金属化处理, 制备界面阻挡层以阻止 SiC 与 Cu 之间的界面反应, 改善 SiC 与 Cu 的润湿性、增强复合材料的界面结合、提高复合材料的综合性能^[10-11]。金属 Mo 具有熔点高, 化学稳定性好, 低温下 (<1000 °C) 与 Cu 不互溶、与 SiC 不发生化学反应等优点, 非常适合用来改善界面相容性并充当界面阻挡层以抑制界面反应^[1,6]。另外, 粉末冶金法是复合材料常用的制备方法, 其中热压烧结为固相烧结工艺, 制备温度低, 有利于降低 SiC 与 Cu 之间界面反应的可能性。因此, 选取金属 Mo 作为界面阻挡层, 采用磁控溅射法及后续热处理工艺在 SiC 颗粒表面制备金属 Mo 涂层, 使用热压烧结工艺成功制备 SiC_p/Cu 复合材料。

1 实验

实验选用了平均粒径为 90 μm 的 SiC 颗粒。原始 SiC 颗粒在磁控溅射镀 Mo 之前先进行表面预清洗处理, 首先采用丙酮超声清洗 20 min 进行表面除油去污处理; 然后在氢氟酸(质量分数为 20%) 中浸泡 15 min, 除掉表面少量 SiO₂; 最后用蒸馏水进行清洗直至清洗液 pH 值为 7 后真空烘干。表面预清洗过的 SiC 颗粒采用高真空颗粒镀膜仪进行磁控溅射镀 Mo 处理, 磁控溅射功率为 300 W, 溅射时间分别为 3 h, 6 h, 9 h 和 12 h, 为保证 SiC 颗粒表面涂层包覆完整性和均匀性, 颗粒在样品室中处于不断循环状态。磁控溅射后对镀 Mo 改性 SiC 复合粉体进行结晶化热处理。金属 Mo 的熔点为 2617 °C, 再结晶温度的经验公式为 $(0.35 \sim 0.4) T_m$, 因此, 金属 Mo 的再结晶温度为 738.5 ~ 883 °C, 所以, 结晶化热处理工艺为 800 °C × 2 h, 热处理过程在真空钢管炉中进行, 真空度保持在 10⁻² Pa 数量级。选取不同磁控溅射时间镀 Mo 并热处理后的 SiC 复合粉体分别与电解 Cu 粉按比例混合均匀, 先进行冷压得到生坯; 然后采用石墨磨具进行真空热压烧结, 烧结温度为 850 °C, 压制压力为 30 MPa, 保温时间为 120 min。

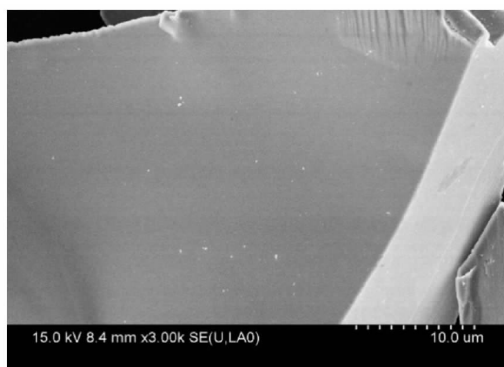
采用排水法测定复合材料的密度。采用日立 S4800 扫描电子显微镜观察分析原始 SiC、镀 Mo 改性 SiC 和热处理后 SiC 颗粒表面形貌, 并通过能谱(Energy-Dispersive Spectrometer, EDS)进行

SiC 颗粒表面 Mo 涂层成分分析。选用日本 Rigaku X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)分析不同 SiC 粉体成分。采用电感耦合等离子体质谱(Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometer, ICP-ES)分析 Cu 基体中 Si 含量。采用耐驰公司的 LFA 447 型激光导热仪测试复合材料的导热系数。

2 结果与讨论

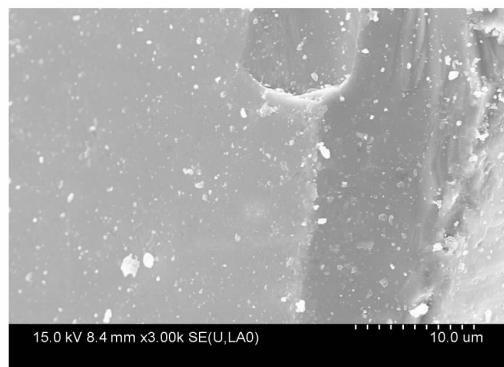
2.1 磁控溅射 SiC 颗粒表面 Mo 涂层的成分与形貌分析

图 1 为原始 SiC 颗粒及经不同时间磁控溅射镀 Mo 处理后的 SiC 颗粒表面形貌电镜照片与能谱。



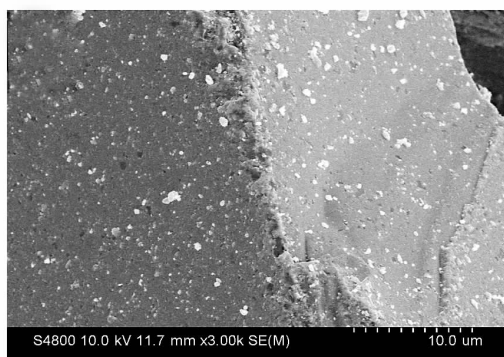
(a) 原始 SiC

(a) Original SiC



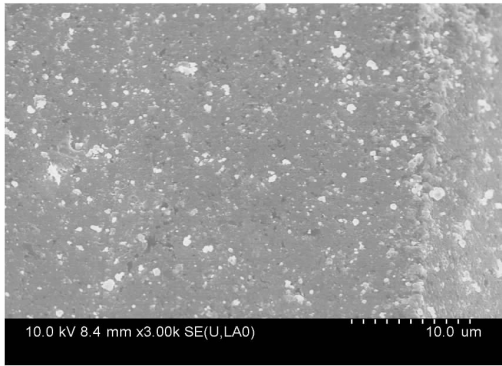
(b) 磁控溅射 3 h 处理

(b) Mo-coated SiC sputtered for 3 hours



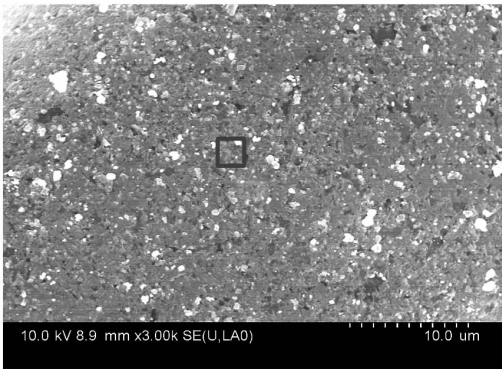
(c) 磁控溅射 6 h 处理

(c) Mo-coated SiC sputtered for 6 hours



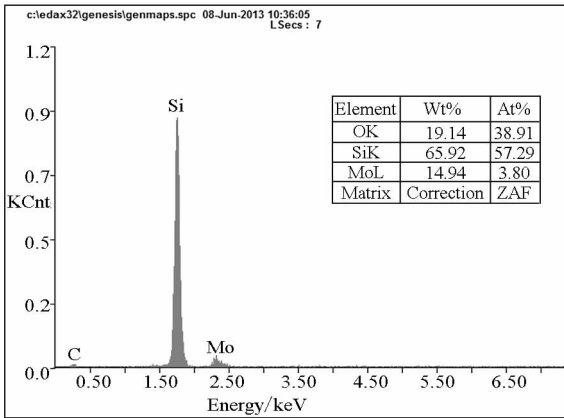
(d) 磁控溅射 9 h 处理

(d) Mo-coated SiC sputtered for 9 hours



(e) 磁控溅射 12 h 处理

(e) Mo-coated SiC sputtered for 12 hours



(f) 磁控溅射 9 h 镀 Mo 表面能谱

(f) EDS spectrogram of the 9 hours Mo-coated SiC

图 1 磁控溅射后 SiC 表面形貌

Fig. 1 SEM images of SiC particles used in the present study

如图 1(a) 所示, 经过丙酮超声清洗、氢氟酸浸泡清洗和蒸馏水清洗预处理后的 SiC 颗粒表面干净整洁, 基本没有小颗粒杂质附着在颗粒表面, 这将有利于磁控溅射过程中金属 Mo 原子或原子团在 SiC 颗粒表面的沉积。图 1(b)、图 1(c)、图 1(d) 和图 1(e), 分别为磁控溅射 3 h、6 h、9 h 和 12 h 镀 Mo 处理的 SiC 颗粒表面形貌。相比原始 SiC 颗粒表面形貌, 磁控溅射镀 Mo 处理后, 明显

有一层细小的颗粒覆盖在 SiC 颗粒表面。且随磁控溅射时间的延长, SiC 颗粒表面沉积的涂层颗粒不断增多、表面粗糙度不断增加, 通过观察还可以发现, 涂层颗粒在 SiC 颗粒表面排列较为疏松, 并未形成较致密的结合。图 1(d) 磁控溅射 9 h 镀 Mo 处理的 SiC 颗粒表面区域能谱分析, 结果如图 1(f) 所示, 能谱分析表明, SiC 颗粒表面沉积的细小颗粒涂层中存在金属 Mo 元素。

分别对原始 SiC, 磁控溅射 3 h、6 h、9 h 和 12 h 镀 Mo 处理的 SiC 颗粒进行了 X-ray 衍射分析, 结果如图 2 所示: 不论是原始 SiC, 还是磁控溅射 3 h、6 h、9 h 和 12 h 镀 Mo 处理后获得的 SiC 粉末, 其衍射谱图中均没有金属 Mo 或者 Mo 的化合物的衍射峰存在。由此可知, 磁控溅射后 SiC 颗粒表面沉积的 Mo 涂层为非晶态, 并没有形成金属键结合的结晶态, 这恰好与 SiC 颗粒表面 Mo 涂层的疏松排列的状态相对应。

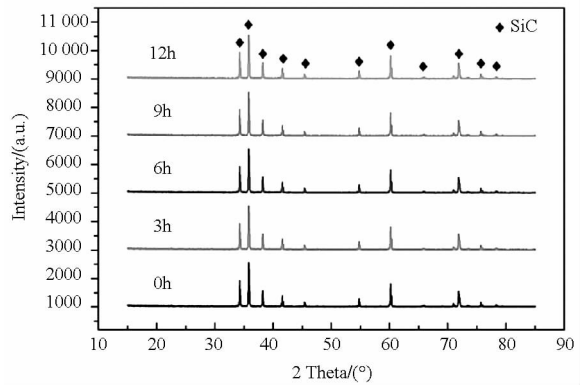


图 2 原始 SiC、磁控溅射 3 h、6 h、9 h 和 12 h 后 SiC 颗粒 X-ray 衍射图谱

Fig. 2 XRD of the SiC original and Mo-coated particles for 3 hours, 6 hours, 9 hours and 12 hours

分析认为^[12-13], 在磁控溅射镀 Mo 过程中, Mo 涂层结晶状态和结构参数的变化, 可以用 Mo 原子在衬底表面迁移能来解释, 迁移能的大小决定 Mo 原子的形核与长大过程, 进而决定 Mo 原子在衬底上的结晶程度和晶粒大小。而 Mo 原子迁移能的大小取决于磁控溅射的溅射功率, 溅射功率越高, Mo 原子在 SiC 颗粒表面的扩散移动的能量越大, 迁移率越高, 越有利于涂层中的 Mo 原子从无序向有序的排列转变, 且有助于由非晶体向晶体和多晶转变^[13]。而本实验受设备限制采用的磁控溅射功率为 300 W, 溅射功率较低, Mo 原子没有足够的迁移能使其由无序状态通过扩散移动聚集形核而形成晶态结构。因此, 在磁控溅射过程中, Mo 涂层是以原子或原子团的形式逐渐沉积在 SiC 颗粒表面上, 从开始沉积到最后包覆形

成连续完整的涂层的过程中,主要依靠 Mo 原子或原子团数量的无序排列增多而形成具有一定厚度的涂层薄膜,并非靠 Mo 原子的结晶形核和长大而成膜。因此,得到的涂层中 Mo 原子的排列是处于无序状态的非晶态 Mo 涂层,所以 X-ray 并不能检测到金属 Mo 衍射峰的存在。

因此,为了改善 SiC 颗粒表面 Mo 涂层的结晶状态,提高涂层致密度,增加涂层与 SiC 的界面结合力,有必要对其进行适当工艺的热处理。本文对磁控溅射 3 h, 6 h, 9 h 和 12 h 镀 Mo 处理的 SiC 复合粉体进行结晶化热处理。

结晶化热处理后复合粉体的成分如图 3 所示。在 800 °C 下热处理 2 h 后,磁控溅射 3 h, 6 h, 9 h 和 12 h 镀 Mo 处理的 SiC 复合粉体的 XRD 图谱中均检测到了金属 Mo 衍射峰的存在,这表明在热处理过程中,金属 Mo 涂层发生了非晶态向晶态的转变,从而有利于其结晶致密化和界面阻挡效果的有效发挥。

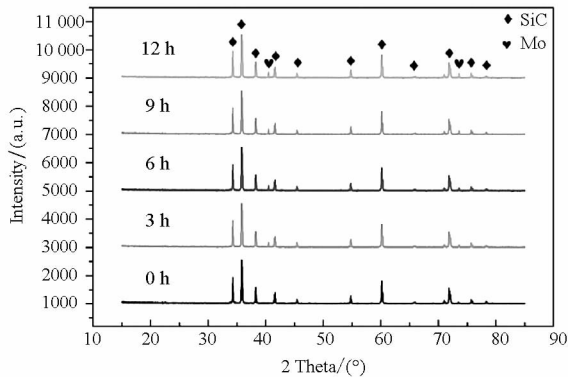
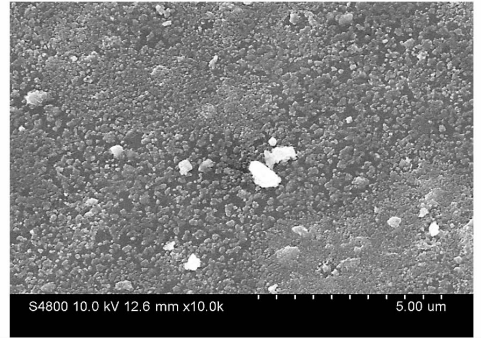


图 3 原始 SiC、磁控溅射 3 h, 6 h, 9 h 和 12 h 并经过 800 °C × 2 h 热处理后 SiC 颗粒 X-ray 衍射图谱

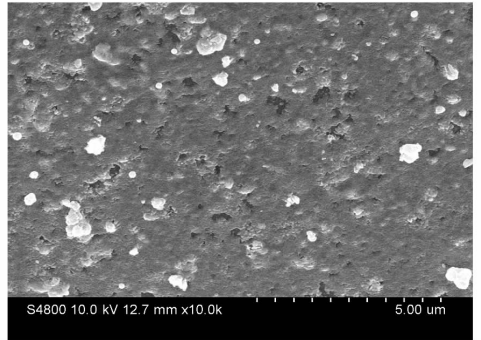
Fig. 3 XRD of the Mo-coated particles after crystallized heat-treatment

图 4 所示为磁控溅射 3 h, 6 h, 9 h 和 12 h 镀 Mo 处理的 SiC 复合粉体经 800 °C × 2h 结晶化热处理后复合粉体的形貌电镜照片。从图 4(a) 中磁控溅射 3 h 镀 Mo 处理的 SiC 复合粉体热处理后表面 Mo 涂层不能够完整包覆 SiC 颗粒, SiC 颗粒表面出现了部分裸露的现象。图 4(b) 显示, 磁控溅射 6 h 镀 Mo 处理的 SiC 复合粉体热处理后, SiC 颗粒表面 Mo 涂层仍有部分孔洞存在。如图 4(c) 和图 4(d) 所示, 磁控溅射 9 h 和 12 h 镀 Mo 处理的 SiC 复合粉体热处理后, SiC 颗粒表面基本没有孔洞存在, 更没有部分裸露的现象, Mo 涂层较为平整致密, 能够连续完整地包覆在 SiC 颗粒表面, 从而有利于其界面阻挡效果的有效发挥。



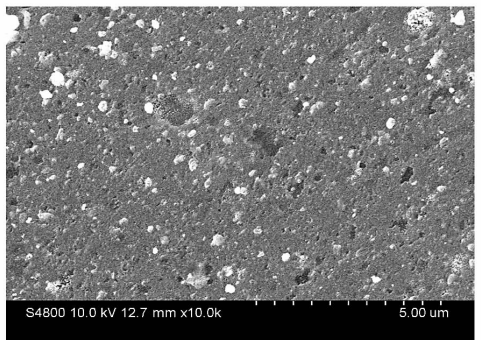
(a) 磁控溅射 3 h 处理

(a) Mo-coated SiC sputtered for 3 hours



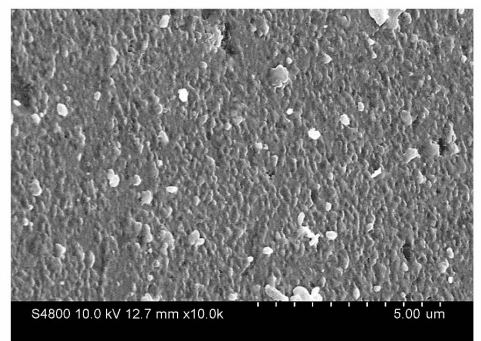
(b) 磁控溅射 6 h 处理

(b) Mo-coated SiC sputtered for 6 hours



(c) 磁控溅射 9 h 处理

(c) Mo-coated SiC sputtered for 9 hours



(d) 磁控溅射 12 h 处理

(d) Mo-coated SiC sputtered for 12 hours

图 4 磁控溅射并经过 800 °C × 2 h 热处理后 SiC 表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of the Mo-coated SiC particles after crystallized heat-treatment

2.2 磁控溅射时间对 SiC_p/Cu 复合材料导热性能的影响

表 1 所示为采用不同磁控溅射时间镀 Mo 改性处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料导热性能。表中所示 SiC_p/Cu 复合材料的密度均在 6.0g/cm³ 左右,体积分数均在 50% 左右,与粉末混合时的设计比例基本保持一致。不论是采用磁控溅射 3 h,6 h,9 h 还是 12 h 镀 Mo 处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料其热导率均明显高于采用原始 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料的热导率,提高幅度大于 30%,界面改性效果明显。对于镀 Mo 改性处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料进一步分析发现,随磁控溅射时间的延长,复合材料热导率呈现先增后减的趋势,采用磁控溅射 9 h 镀 Mo 处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料($V_{SiC} = 50\%$),其热导率达到了最高值 274.056 W/(m·K)。另外,表中致密度的变化规律与导热系数的变化规律基本保持一致。

表 1 不同磁控溅射时间下 SiC_p/Cu 复合材料导热性能
Tab.1 Thermo-physical properties of SiC_p/Cu composites

溅射时间/h	密度/(g/cm ³)	体积分数/%	致密度/%	导热系数/(W/(m·K))
0	6.077	50.576	97.765	165.560
3	5.973	51.370	97.968	224.160
6	6.030	49.825	98.353	251.528
9	5.972	51.369	98.711	274.056
12	6.101	49.110	98.220	265.501

为进一步证明 Mo 涂层作为界面阻挡层的效果,采用电感耦合等离子体质谱分析复合材料 Cu 基体中 Si 含量随磁控溅射时间的变化情况,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,相比 SiC 颗粒原始制备的 SiC_p/Cu 复合材料,采用磁控溅射镀 Mo 改性处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料 Cu 基体中 Si 含量明显降低,且随磁控溅射时间的延长,Cu 基体中的 Si 含量呈现不断降低的趋势。界面改性 Mo 涂层的存在有效阻止了复合材料制备过程中 Si 元素向 Cu 基体中的扩散,充分发挥了界面阻挡层的作用^[14]。但是,对应于 SiC_p/Cu 复合材料的热导率随磁控溅射时间的延长却呈现先增后减的趋势。这是因为,随磁控溅射时间的延长,Mo 涂层厚度增加,但是金属 Mo 材料本身热导率只有 146.5 W/(m·K),

比增强相 SiC 和基体相 Cu 都要低,因此其对复合材料热导率的影响是双向的。在阻止 Si 元素向 Cu 基体中扩散提高复合材料热导率的同时也会增加 SiC 和 Cu 之间的界面热阻,从而降低复合材料的热导率^[15]。因此,需要两者之间达到平衡才能在既有效阻止 Si 元素向 Cu 基体中扩散的同时最有效地提高复合材料的热导率。

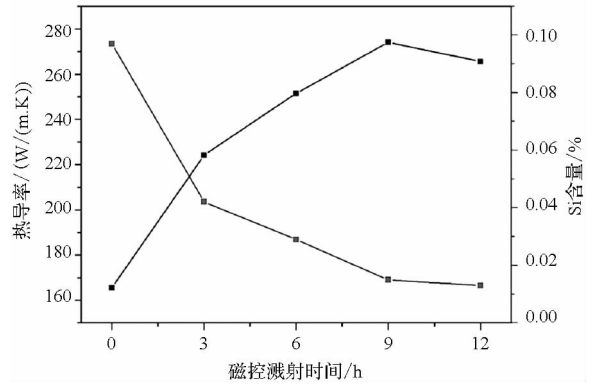
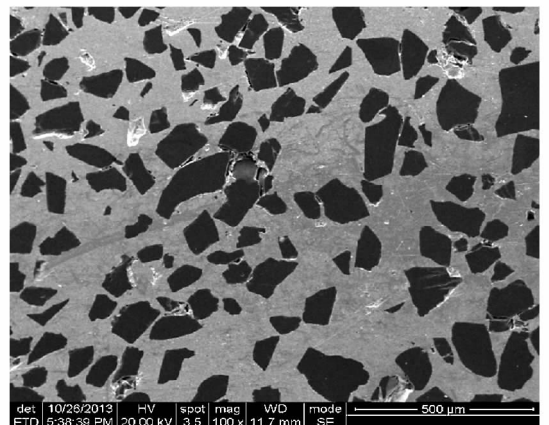


图 5 SiC_p/Cu 复合材料热导率及 Cu 中 Si 含量随磁控溅射时间的变化

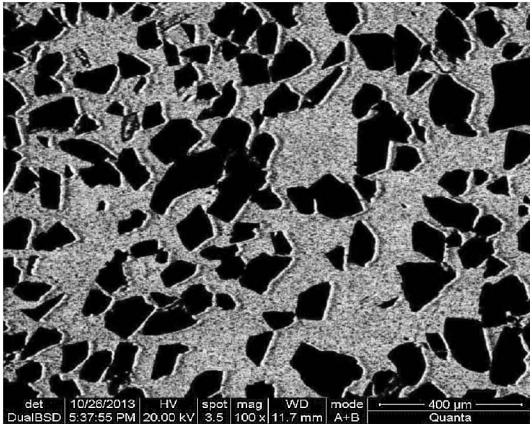
Fig.5 Dependence of thermal conductivity of the composites and the content of Si in Cu matrix on sputtering time

图 6 所示为磁控溅射 9 h 镀 Mo 改性处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料($V_{SiC} = 50\%$)的微观组织及界面结构。如图 6(a)所示, SiC_p/Cu 复合材料微观组织致密均匀,基本没有孔洞等缺陷存在, SiC 颗粒在 Cu 基体中分布均匀,且没有颗粒破碎的情况存在,致密均匀的微观组织是优异导热性能的前提。图 6(b)所示为 SiC_p/Cu 复合材料微观组织背散射照片,图中明显可以看出在 SiC 颗粒周围存在亮白色金属 Mo 涂层。图 6(c)所示界面区域高倍背散射照片显示 Mo 涂层厚度约为 2 μm。



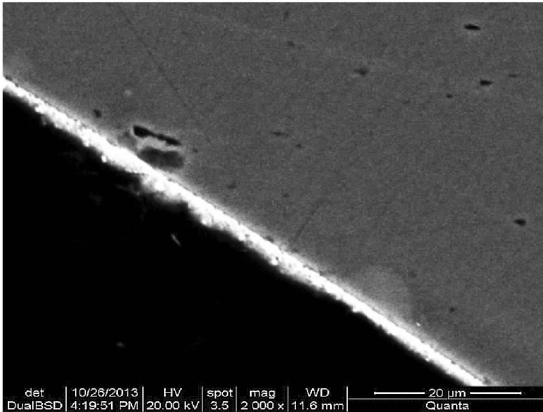
(a) 二次电子照片

(a) Secondary electron microscope photograph



(b) 背散射照片

(b) Back scattered electron microscope photograph



(c) 高倍背散射照片

(c) High magnification back scattered electron microscope photograph

图6 磁控溅射9 h 镀 Mo 改性处理的 SiC 颗粒制备 SiC_p/Cu 微观组织Fig. 6 Micrographs of the SiC_p/Cu composites reinforced with 9 h Mo coated SiC particles

3 结论

1) 磁控溅射法能够在 SiC 颗粒表面沉积得到 Mo 涂层, 随溅射时间的延长, Mo 涂层的厚度增加、粗糙度增大, 且磁控溅射后 SiC 颗粒表面直接得到的 Mo 涂层为非晶态, 结晶化热处理后, 变为致密平整的晶态 Mo 涂层。

2) 磁控溅射 Mo 涂层作为界面阻挡层效果明显, Mo 涂层的存在能有效阻止复合材料中 Si 元素向 Cu 基体中的扩散, 提高复合材料的热导率, 随磁控溅射时间的延长, Cu 基体中 Si 的含量不断降低, 复合材料的热导率呈现先增后减趋势, 采用磁控溅射 9 h 镀 Mo 改性处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料 ($V_{\text{SiC}} = 50\%$) 热导率达到了最高值 $274.056 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

3) 磁控溅射 9 h 镀 Mo 改性处理的 SiC 颗粒制备的 SiC_p/Cu 复合材料微观组织致密均匀, SiC 颗粒在 Cu 基体中分布均匀, 颗粒表面 Mo 涂层厚度约为 $2 \mu\text{m}$ 。

参考文献 (References)

- [1] Schubert Th, Brendel A, Schmid K, et al. Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(12): 2398-2403.
- [2] Wang C C, Min G H, Kang S B. Thermal conducting property of SiCp-reinforced copper matrix composites by hot pressing[J]. Journal of Composite Materials, 2011, 45(18): 1849-1852.
- [3] Ordonex S, Garvajal L, Martinez V, et al. Fracture toughness of SiC-Cu based alloys cermets[J]. Materials Science Forum, 2005, 498-499: 350-356.
- [4] Sundberg G, Psul P, Sung C, et al. Fabrication of CuSiC metal matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(2): 485-504.
- [5] Wang Z M, Wynblatt P. Study of a reaction at the solid Cu/ α -SiC interface[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(5): 1177-1181.
- [6] Schubert Th, Trindade B, Kieback B, et al. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 475(1-2): 39-44.
- [7] Zhang L, Qu X H, Duan B H, et al. Microstructure and thermo-mechanical properties of pressureless infiltrated SiCp/Cu composites[J]. Composites Science & Technology, 2008, 68(13): 2731-2738.
- [8] Shu K M, Tu G C. The microstructure and the thermal expansion characteristics of Cu/SiCp composites[J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 349(1-2): 236-247.
- [9] Martinez V, Ordonez S, Castro F, et al. Wetting of silicon carbide by copper alloys[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(19): 4047-4054.
- [10] Sunberg G, Paul P, Sung C, et al. Identification and characterization of diffusion barriers for Cu/SiC systems[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(13): 3383-3393.
- [11] Zhan Y Z, Zhang G D. The effect of interfacial modifying on the mechanical and wear properties of SiCp/Cu composites[J]. Materials Letters, 2003, 57(29): 4583-4591.
- [12] Yu X Z, Xu Z, Shen Z G. Preparation and characterization of metal-coated micro-particles by magnetron sputtering[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(2): 173-178.
- [13] Scofield J H, Duda A, Albin D, et al. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide based polycrystalline thin film solar cells[J]. Thin Solid Films, 1995, 260(1): 26-31.
- [14] Kang H K, Kang S B. Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit[J]. Materials Science & Engineering: A, 2006, 428(1-2): 336-345.
- [15] Davis L C, Artz B E. Thermal conductivity of metal matrix composites[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77(10): 4954-4960.