



КОМПОЗИТЫ "МЕДЬ–АЛМАЗНЫЕ ЧАСТИЦЫ", АГЛОМЕРИРОВАННЫЕ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

К.Мизуучи¹, К.Иноуэ², Я.Агари¹, С.Ямада¹, Т.Танака¹, М.Сугиока¹, Т.Такеучи¹, Дж.Тани¹, М.Кавахара³, Дж.Ли⁴, Ю.Макино⁵
amizuuchi@omtri.city.osaka.jp, bInoueRyu@msn.com, djhlee@dau.ac.kr

Для повышения диссипации тепла, минимизации термических нагрузок и деформации, играющих решающую роль при корпусировании микропроцессоров, силовых полупроводниковых приборов, мощных лазерных диодов, светодиодов и микроэлектромеханических систем материалы теплоотводов должны обладать высокой теплопроводностью и низкими коэффициентами теплового расширения (КТР). Достижение таких параметров позволяет снижать температуру перехода между двумя компонентами изделий до определенного уровня [1], обеспечивая требуемые рабочие характеристики и адекватный срок службы вышеназванных приборов. В этой связи разработка материалов теплоотводов имеет большое значение для различных областей электроники.

В качестве оснований корпусов хорошо зарекомендовали себя Cu-W, AlN, BeO и композиты на основе Al/SiC, имеющие удельную теплопроводность на уровне 200 Вт/мК. Следует отметить, что наибольшее значение этого параметра (около 2000 Вт/мК) среди материалов естественного происхождения имеет высококачественный алмаз с содержанием азота ниже 100 ppm, обладающий также низким уровнем ТКР (порядка 2,3 ppm/K) [2].

Недавно сообщалось о материалах с высокой теплопроводностью [3, 4], изготовленных из смеси алмазного и медного порошков, на основе которых был создан композиционный материал, состоящий из медной (Cu) матрицы с диспергированными в ней частицами алмаза (Cu) ($\lambda=385$ Вт/мК) [5]. Агломерация такой смеси порошков проводилась при температурах, выше точки плавления Cu. Недоста-

ток подобной термообработки заключается в снижении теплопроводности, обусловленном разрушением алмазных частиц при их прямом контакте с расплавленной медью.

Чтобы изготовить материалы высокоэффективных теплоотводов, недавно были начаты исследования, где в качестве исходного материала изготавливались металлоалмазные композиты на основе металлической матрицы с диспергированными в ней алмазными частицами, причем для предотвращения образования вышеуказанных дефектов в качестве метода получения композита было применено искровое плазменное спекание (ИПС) [6–8].

Ниже представлены результаты измерения теплопроводности и ТКР композита, полученного методом ИПС из алмазных частиц, покрытых медью и распределенных в медной матрице при температурах про-

цесса агломерации, ниже точки плавления меди. Микроструктура композитов, изготовленных при различных параметрах ИПС, исследовалась с использованием растрового электронного микроскопа. Измерялись плотность упаковки и теплопроводящие свойства, λ и КТР композитов. В результате оптимизированы параметры процесса спекания такого композита в ИПС-прессе.

Эксперимент

В качестве исходного материала использовались алмазные частицы с медным покрытием, поставляемые фирмой «Advanced Materials» (США). Доля алмаза в материале составляла 43,2 об.%, а средний диаметр частиц – около 100 мкм. Эти частицы подвергались агломерации в ИПС-прессе модели SPS SYNTEX DR. SINTER 1020. На рис.1 изображен вид сбоку специально изготовленной для этих целей графитовой пресс-формы.

Для изготовления образца композита в форме диска толщиной 3 мм и диаметром 10 мм

¹ Муниципальный технический исследовательский институт г. Осака (Япония).

² Университет шт. Вашингтон, г. Сиэтл (США).

³ Фирма «SPS Syntex Inc.», г. Кавасаки (Япония).

⁴ Университет Донг-А, г. Пусан (Республика Корея).

⁵ НИИ сварки при Университете г. Осака (Япония).

использовалось около 1,6 г алмазных частиц с медным покрытием, которые спекались между верхним и нижним пуансонами вышеописанной пресс-формы при давлении 50 МПа (рис.1).

ИПС проводилось при 973К–1173К со скоростью нагрева 1,7 К/с после откачки до вакуума 2 Па. При этих условиях материал выдерживался в течение 600 и 2100 с. Для визуализации изменений в относительной плотности упаковки композита в ИПС-процессе наблюдалось продольное перемещение пуансонов в зависимости от времени выдержки и от температуры. При спекании использовались искровые разряды тока вели-

чиной 400 А, производившиеся через постоянные промежутки времени $2,78 \times 10^{-3}$ с.

Полученные композиты в форме дисков исследовались с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 5800 LV.

Диски из алмазо-медного композита после изготовления покрывались золотом, и методом лазерных вспышек с помощью анализатора тепловых констант ULVAC-RIKO TC7000 измерялся коэффициент их теплопроводности.

Для оптимизации параметров процесса и расчета теплопроводности плотность упаковки дисков измерялась методом Архимеда. Чтобы измерить КТР

материала, из покрытых медью композитов вырезались образцы в форме столбиков квадратного сечения размером 4x4x15 мм. Измерения проводились в dilatометре Rigaku TMA8310 в проточной атмосфере сухого азота при скорости нагрева 3К/мин в интервале температур 243–483К.

КТР рассчитывались из наклона кривых теплового расширения в зависимости от температуры в интервале 288–298К.

Результаты и обсуждение

Относительная плотность упаковки изготовленных композитов

Этот параметр измерялся как функция температуры спекания (рис.2).

Плотность упаковки повышается с ростом времени выдержки композита в прессе на всем интервале температур спекания. Следует отметить, что когда спекание проводилось при 973К в течение 600 с, относительная плотность упаковки композита достигала 94,4% от теоретической. Кривая (пустые кружочки) показывает, что относительная плотность возрастает с ростом температуры спекания, достигая 97,0% в случае 1173К. Для времени спекания 2100 с (сплошные кружки), относительная плотность упаковки достигает максимальной величины 99,2% при 1173К, весьма близкой к теоретическому значению. Повышение плотности упаковки примерно на 3% связано с ростом температуры спекания от 973К до 1173К. Возможно, оно вызывается снижением числа полостей, образующихся во время ИПС-процесса, что может быть связано с частичной пластической деформацией медной матрицы в процессе спекания.

Необходимо подчеркнуть, что высокая плотность упаковки медно-алмазного композита, изготовленного при температурах ниже точки плавления (1356К) медной матрицы главным образом связана с уникальным механизмом спекания (плавлени-

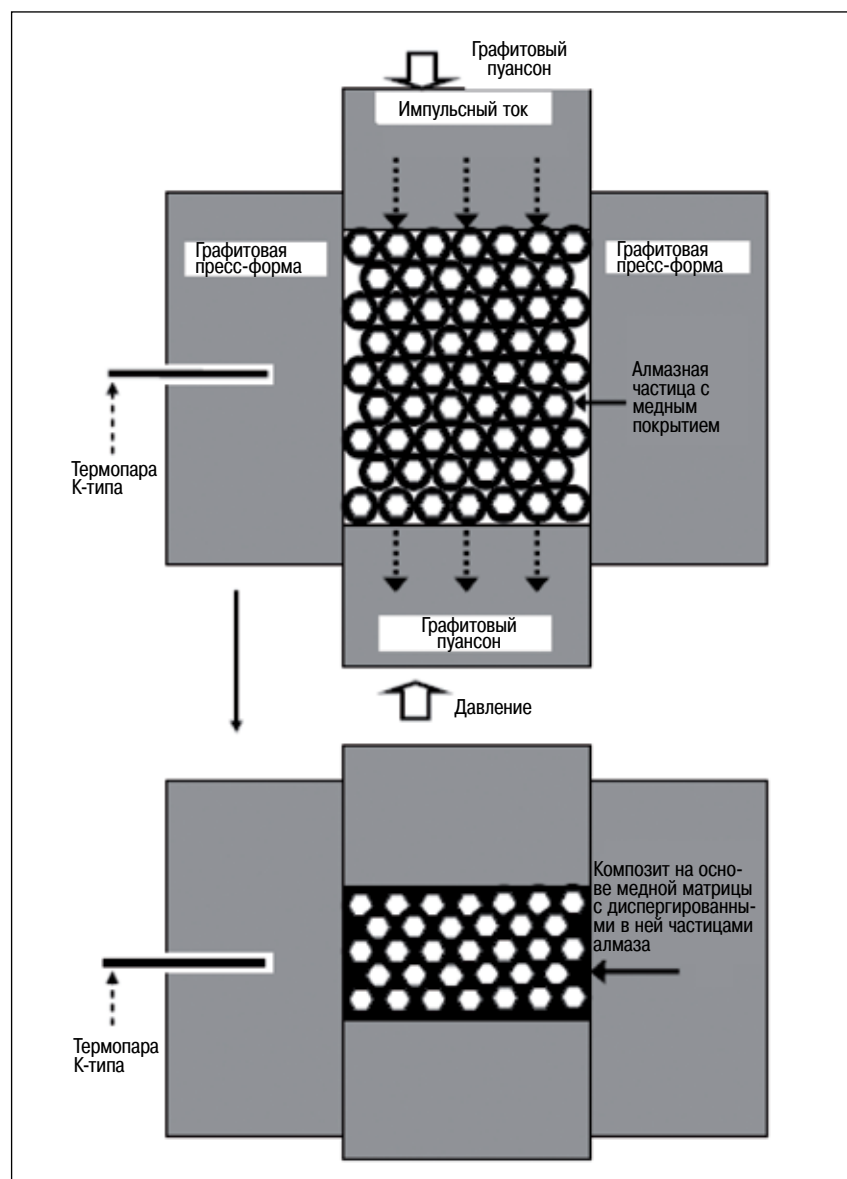


Рис. 1. Получение композита методом ИПС

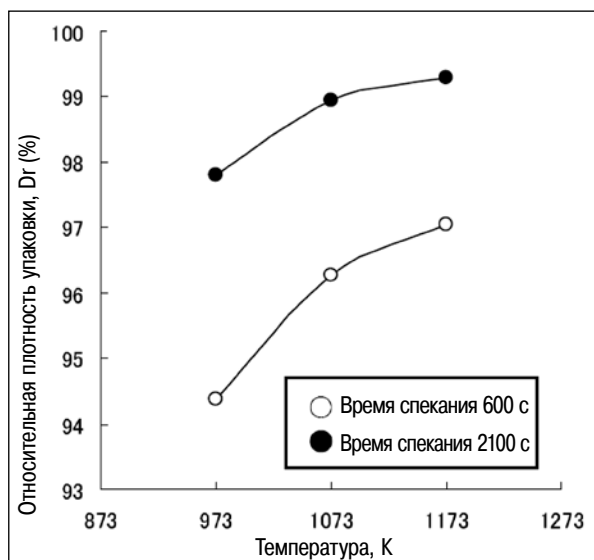


Рис.2. Изменение относительной плотности упаковки при различных условиях спекания. Пустые кружки – композиты, спекавшиеся 600 с, сплошные кружки – композиты, спекавшиеся 2100 с

ем-испарением-конденсацией), обеспечиваемым при использовании ИПС-процесса [6–8].

Микроструктура

Микроструктура медного композита с объемным содержанием алмаза 43,2%, спекае-

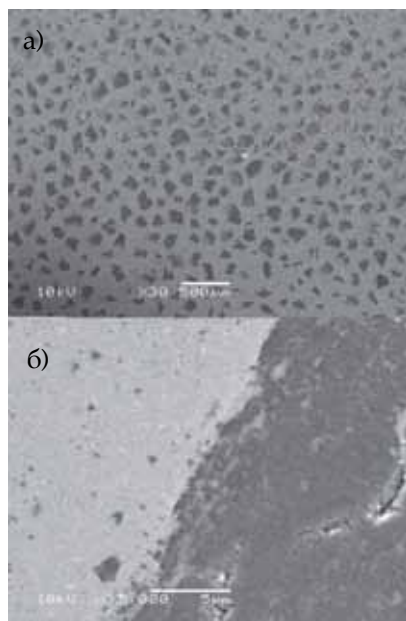


Рис. 3. РЭМ Микрофотографии исследованного композита, полученного методом ИПС

медной матрицей отсутствует - микрофотографии, полученные при более высоком увеличении (рис.3б). Это свидетельствует, что приложенное давление в 50 МПа, используемое в ходе ИПС-процесса, достаточно для консолидации алмазных частиц с медным покрытием. Также явно видно отсутствие подпадающих идентификации слоев реакции на границе раздела в исследуемом композите (см. рис.3б).

Об аналогичных результатах сообщалось в [4], где композиты на основе медной матрицы с рассеянными в ней алмазными частицами были получены при давлении 4,5 ГПа и 1423К. Поскольку условия (температура и давле-

ного при 1173К в течение 2100 с исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) на поперечных срезах данного материала (рис.3).

Алмазные частицы равномерно распределены в композите без прямого контакта между собой (рис.3а), что свидетельствует о равномерности медного покрытия на исходных алмазных частицах. Наблюдения выявили, что пористость на границах раздела между алмазной частицей и

медной матрицей в настоящей работе значительно ниже вышеназванных, следы межграницной реакции между алмазными частицами и медной матрицей в количествах, превосходящих естественные процессы, не были обнаружены. Кроме того, при данных условиях разрушение алмазных частиц могло быть пренебрежимо малым, даже если оно и происходило. Как описано далее, тот факт, что межграницная реакция не имела места, связан с высокой теплопроводностью, наблюдаемой в ходе настоящих исследований.

Теплопроводность

Результаты измерения теплопроводности алмазо-медных композитов, изготовленных при различных условиях ИПС-процесса, приведены на рис.4. Видно, что композиты, спеченные при 973 и 1073К в течение 600 с, демонстрируют теплопроводность около 300 Вт/мК, что ниже теплопроводности чистой меди (385 Вт/мК). Это обусловлено низкой плотностью упаковки (94,4–96,3%), полученной при вышеуказанных условиях ИПС-процесса.

С другой стороны, при спекании при 1173К теплопроводность композита возрастает до

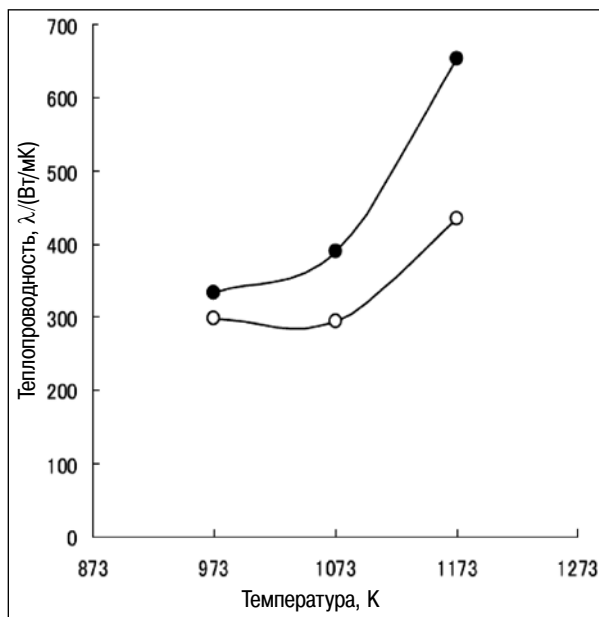


Рис.4. Изменение теплопроводности как функция температуры спекания. Пустые кружки – композиты, спекавшиеся 600 с, сплошные кружки – композиты, спекавшиеся 2100 с



435 Вт/мК. Существенное повышение теплопроводности наблюдается также для алмазо-медных композитов при увеличении продолжительности спекания до 2100 с (см. рис.4), что важно для повышения теплопроводности при всех температурах спекания. Существенный рост теплопроводности (более чем на 65%) также наблюдается при повышении температуры спекания с 1073 до 1173К.

Необходимо подчеркнуть, что когда алмазо-медный композит спекается при 1173К в течение 2100 с, теплопроводность достигает 654 Вт/мК.

Такой результат указывает на то, что теплопроводность композита на основе медной матрицы с диспергированными в ней алмазными частицами чувствительна к относительной плотности этого композита. Настоящие исследования показывают, что важную роль в достижении высокой теплопроводности таких композитов играют не только плотность упаковки выше 99%, но и отсутствие реакции на границе

раздела "алмазная частица-медная матрица".

Для оценки теплопроводности композиционных материалов, содержащих сферические частицы, в качестве представительной модели используется уравнение Максвелла-Ойкена [9], применявшееся также для оценки эффекта агломерации алмазо-медного композита, изготовленного методом ИПС-спекания при различных условиях.

Экспериментально полученные значения теплопроводности вместе с литературными данными [3, 4] представлены на рис.5 в виде зависимости данного параметра от объемной доли алмазных частиц и изображены теоретически рассчитанные значения с использованием уравнения Максвелла-Ойкена для их различного процентного содержания.

Экспериментальные данные составляют 83% от теоретического значения (см. рис.5), рассчитанного с помощью этого уравнения. Расчеты также проводились для композитов, полученных методом «самоинfiltrации», предложенным в [3] и лентообразным методом высоких давлений [4]. Сравнение результатов с [3, 4] дает следующее: теплопроводность композитов, синтезированных в настоящей работе, составляет 654 Вт/мК при объемной доле алмаза 43,2%; 420 Вт/мК при объемной доле алмаза 55% [3] и 572 Вт/мК при такой доле, равной 65% [4].

Следует отметить, что полученный алмазо-медный композит имеет значительно более высокую теплопроводность с учетом того, что объемная доля алмаза составляет

лишь 30–50%. Это меньше, чем в композитах, исследованных в [3, 4]. Другими словами, теплопроводность композита, полученного в настоящей работе, составляет около 80% от теоретического значения, а для композитов, полученных в [3, 4], она составляет лишь 45–54% от теоретического значения.

Такие высокие значения по сравнению с [3, 4] можно объяснить следующим образом:

- Алмазо-медный композит может быть изготовлен с помощью метода ИПС при температуре ниже точки плавления меди, и таким образом в процессе его агломерации существенно снижается разрушение алмазных частиц вследствие отсутствия прямого контакта между ними и медным расплавом.
- Первичный механизм образования связи при ИПС заключается в испарении и конденсации под давлением. При этом имеет место мгновенное испарение в результате протекания большого тока, обусловленное скин-эффектом [10] искрового разряда, с последующей конденсацией. Такое испарение делает поверхность слоев меди на алмазных частицах чистой, заставляя частицы с медным покрытием слипаться друг с другом под действием давления. В свою очередь, агломерация композита, полученного методом ИПС, происходит в течение короткого времени без образования щелей и каверн.

Коэффициенты теплового расширения

Расчет теоретических КТР композиционного материала предлагался в моделях Тернера [11] и Кернера [12], причем в последней учитываются эффекты сдвига на границе между частицами и матрицей, тогда как в модели Тернера эти эффекты не учитываются. Как следствие, модель Кернера более широко используется для теоретических расчетов ТКР композиционных материалов [13], чем модель Тернера. Поэтому для расчета

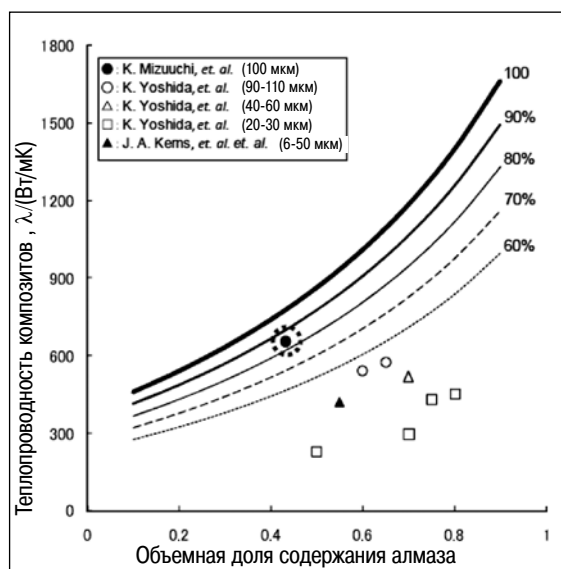


Рис. 5. Экспериментальные и теоретические зависимости теплопроводности от объемной доли диспергированных алмазных частиц в медной матрице. Кривые являются теоретически рассчитанными значениями для случаев с различным процентным содержанием по сравнению с теоретическими значениями

НАНОМАТЕРИАЛЫ

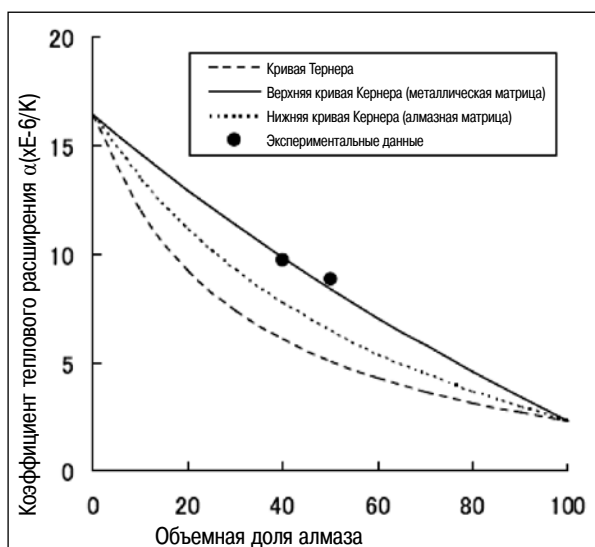


Рис.6. Сравнение данных теоретических расчетов и экспериментальных результатов

ТКР, полученных в настоящей работе композитов была применена модель Кернера. На рис. 6 приведено сравнение теоретически предсказанных и экспериментальных значений ТКР для композитов на основе медной матрицы с рассеянными в ней алмазными частицами.

На рисунке показаны две линии, полученные путем обращения роли матрицы и диспергированных частиц в модели Кернера. Экспериментальные ТКР этих композитов попадают на кривую модели Кернера, что указывает на наличие сильной связи между алмазными частицами и медной матрицей в композите, полученном методом ИПС.

Суммируя вышесказанное, следует отметить: композиты

и медной матрицей следов реакции не обнаружено. Относительная плотность упаковки композита повышалась с ростом температуры и времени, достигая 99,2% от теоретической в случае спекания при 1173К в течение 2100 с. У алмазо-медного композита с объемной долей алмаза 43,2% наблюдалась теплопроводность 654 Вт/мК при относительной плотности упаковки композита 99,2%, что составляет примерно 83% от ее теоретического значения, рассчитанного из уравнения Максвелла-Ойкена, причем КТР композитов соответствовал верхней кривой в модели Кернера.

Литература

1. G.Sai-Halaz: Proc. IEEE, Vol.83(1), (1995), pp.20–36.

на основе медной матрицы с равномерно рассеянными в ней алмазными частицами изготовлены из покрытых медью алмазных частиц методом ИПС, при этом исследованы микроструктура и термические свойства полученных композитов. Частицы агломерировались в композиты при температурах от 973 до 1173К, причем при использовании РЭМ на границе раздела между алмазной частицей

2. ASM Engineered Materials Reference Book, Second Edition, Michael Bauccio, Ed. ASM International, Materials Park, OH, 1994.

3. J.A.Kerns, N.J.Colella, D.Makowiecki, H.L.Davidson: Proc. Inter.Symp.Microelectronics, (1995), pp.28–37.

4. K.Yoshida and H. Morigami – Microelectronics reliability, 44(2004)303-308.

5. Metals Handbook, vol.2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International 10th Ed., 1990.

6. N.Tamari, T.Tanaka, K.Tanaka, I.Kondo, M.Kawahara and M.Tokita: – J. of Ceramic Society of Japan 103(1995) 12-17.

7. K.Mizuuchi, K.Inoue, K.Hamada, M.Sugioka, M.Itami, M.Fukusumi, M.Kawahara: Mater. Sci. Eng A, 367(2004), 343–349.

8. K.Mizuuchi, K.Inoue, M.Sugioka, M.Itami, M.Kawahara, I.Yamauchi – J. Japan Inst. Metals, 68(2004), 1083–1085.

9. A.Eucken: Fortschg. Gebiete Ingenieurw., B3, Forschungsheft, 16(1932), 353–360.

10. K.Nagae, M.Yokota, M.Nose, S.Tomita, T.Kamiya and S. Saji – J. Japan Inst. Metals 65(2001), 726–733.

11. P.S.Turner – J. Res. NBS. 37(1946), 239–250.

12. E.H.Kerner: Proc. Phys. Soc. B69(1956), 808–813.

13. W.D.Kingery, H.K.Brown, D.R.Uhlman: Introduction to ceramics. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons; 1975, pp.603–606.

Наноструктуры в электронике и фотонике

Под ред. Ф. Рахмана

Москва: Техносфера, 2010.
ISBN 978-5-94836-253-3
– 344 с. + 4 с. цв. вкл. Цена: 550 р.

В книге рассматриваются наномасштабные материалы и устройства, применяемые как в электронных, так и оптических технологиях. Основной акцент делается на экспериментальных методах, а не на теоретическом моделировании. Представленные материалы являются хорошей «пищей для ума» ученых и студентов, мечтающих развивать новые технологии производства ультрамалых устройств и открывать новые сферы исследований.



Как заказать книги?

По почте: 125319, Москва, а/я 91
По тел./факсу: (495) 956-3346, 234-0110

E-mail: knigi@technosphera.ru
sales@technosphera.ru