

## 电子封装用 diamond/Al 复合材料研究进展

马如龙, 彭超群, 王日初, 张 纯, 解立川

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** Diamond/Al 复合材料作为第四代电子封装材料, 具有高热导率、低热膨胀系数和低密度等优良性能, 成为研究重点。论述 diamond/Al 复合材料研究概况, 分析挤压铸造、浸渗法和放电等离子烧结制备方法的优点和缺点, 讨论热导率和热膨胀系数等热物理性能的影响因素, 并对其发展前景进行展望。

**关键词:** 电子封装; Diamond/Al 复合材料; 热导率; 热膨胀系数

**中图分类号:** TB333

**文献标志码:** A

## Research progress of diamond/aluminum composites for electronic packaging

MA Ru-long, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, ZHANG Chun, XIE Li-chuan

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Diamond/aluminum composites, the fourth generation of electronic packaging materials, have attracted much attention for their remarkable comprehensive properties, such as high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion and low density. The research situation in diamond/aluminum composites was surveyed, and the advantages and disadvantages of the preparation processes that include squeeze casting, infiltration and spark plasma sintering were analyzed. Factors related to thermophysical properties, such as thermal conductivity and coefficient of thermal expansion were discussed. Finally, the relevant problems and development tendency were also addressed.

**Key words:** electronic packaging; diamond/aluminum composites; thermal conductivity; thermal expansion coefficient

随着信息技术的飞速发展, 电子元器件的集成度和发热量越来越高, 温度过高已成为影响器件精度和造成器件失效的重要因素之一, 这对电子封装材料散热性提出更高的要求<sup>[1]</sup>。同时, 电子元器件热循环工作时易产生较大的热应力, 若电子封装材料和半导体芯片之间热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion, CTE)不匹配, 易导致电子元器件热疲劳失效。而对于航空航天材料来说, 希望电子封装材料具有较低的密度以节约成本<sup>[2-3]</sup>。因此, 高热导率、低热膨胀系数和轻量化是发展现代电子封装材料必须考虑的三大基本要素<sup>[4]</sup>。

电子封装材料主要包括塑料封装材料、陶瓷封装

材料、金属及金属基复合材料。其中, 金属基复合材料以金属或合金为基体, 以高性能第二相为增强体, 能够充分发挥各自组元的优良性能, 成为电子封装行业研究热点之一。表 1 所列为常用金属和金属基电子封装材料的主要性能<sup>[5-8]</sup>。其中, Al、Cu 虽然热导率较高, 但热膨胀系数太高。Kovar 和 Invar 合金的热膨胀系数虽较低, 但热导率太低, 密度较高。Al/Si、Al/SiC、Cu/W 和 Cu/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等复合材料具有与 Si、GaAs 等半导体材料相匹配的热膨胀系数, 但其热导率最高为 200 W/(m·K), 越来越难以满足未来大功率集成电路的要求。因此, 传统电子封装材料因其本身性能的局限性很难满足现代电子信息工业对封装材料高

性能和高可靠性的需求,迫切需要研发具有高热导率、低热膨胀系数、低密度及良好综合性能的新型电子封装材料。高导热金刚石/金属基复合材料是以具有高导热系数的金刚石为增强相,与 Al、Cu、Ag 等金属基体复合而成的一类新型材料,因其优异的性能而成为当前研究热点之一。

表 1 常用金属和金属基电子封装材料的性能<sup>[5-8]</sup>

Table 1 Performance of common metal and metal-matrix composite packing materials<sup>[5-8]</sup>

Material	Conductivity/ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	CTE/ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )
Al	221	23	2.7
Cu	400	17.7	8.9
Kovar	17	5.8	8.3
Invar	11	0.4	8.04
Al-60%Si	110	9~10	2.5
Al-38%SiC	126	14.5	2.84
Cu-80%W	180~210	7.6~9.1	15.6
Cu-50%ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	173	10.9	6.29

金刚石具有最高的热导率(1300~2200 W/(m·K)),低的热膨胀系数( $0.8 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )和高的弹性模量等优良性能。随着人造金刚石合成技术不断成熟,金刚石颗粒价格已大幅降低(<2000 元/kg),单位体积金刚石颗粒的价格已接近甚至低于 W、Mo 等难熔金属的价格<sup>[9]</sup>,可实现大规模生产。在各种金属材料中,Ag 和 Cu 的热导率较高,但存在成本和密度高等问题,而铝具有密度低、热导率高、成本低、耐腐蚀和易加工等优点,是电子封装领域广泛使用的一种散热材料。因此,将金刚石作为增强体和铝制备成复合材料,可以将金刚石和铝的特性结合起来,获得具有高热导率、低热膨胀系数和低密度的封装材料。美国、日本和英国等发达国家已开始将 diamond/Cu、diamond/Al 等第四代封装材料应用在军用便携计算机、高性能服务器、航空航天电子设备、光电子系统及离子显示器等领域<sup>[9]</sup>。

本文作者总结 diamond/Al 复合材料最新研究进展,分析挤压铸造、浸渗法和放电等离子烧结制备方法的优、缺点,讨论热导率和热膨胀系数等热物理性能的影响因素,并指出现阶段存在的问题及未来发展方向。

## 1 Diamond/Al 复合材料的研究概况

Diamond/Al 复合材料具有高热导率、低热膨胀系数和低密度等优异性能,具有广阔的应用前景,已成为国内外电子封装领域研究重点和发展方向。国内外学者对其进行大量研究,取得丰硕成果。

### 1.1 国外研究概况

对于 diamond/Al 复合材料的研究国外起步较早,主要集中在美国、日本和瑞士等发达国家,研究成果也较多。

JOHNSON 等<sup>[10]</sup>最早采用无压浸渗法制备金刚石体积分数为 50%的 diamond/Al 复合材料,同时采用化学气相浸渗法(Chemical vapor infiltration, CVI)在金刚石表面沉积 SiC 保护层,以防止制备过程中生成 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>,其热导率为 225~259 W/(m·K),热膨胀系数为  $4.5 \times 10^{-6} \sim 6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。之后,众多研究者采用浸渗法制备 diamond/Al 复合材料,并进行系统研究。BEFFORT 等<sup>[11]</sup>研究 diamond/Al 复合材料的结合机理,采用气压熔渗法制备金刚石体积分数为 60%的 diamond/Al 复合材料,其热导率为 375 W/(m·K),热膨胀系数为  $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,同时研究表明,在铝基体中添加 7.0%(质量分数)的硅,可有效改善复合材料的性能。WEBER 等<sup>[12]</sup>采用气压浸渗法制备 diamond/Al 复合材料,选用金刚石粒径为 350 μm、体积分数为 63%时,其热导率高达 760 W/(m·K),为目前最高值。

目前,PLANSEE 公司已小批量生产出高性能 diamond/Al 复合材料,其热导率为 350~500 W/(m·K),密度为 3.0 g/cm<sup>3</sup>,广泛应用于航空航天领域<sup>[13]</sup>。

近年来,材料研究者采用放电等离子烧结工艺(Spark plasma sintering, SPS)制备 diamond/Al 复合材料,取得了一定成果。MIZUUCHI 等<sup>[14]</sup>采用 SPS 工艺制备金刚石体积分数为 50%的 diamond/Al 复合材料,并于 798~876 K、80 MPa 下长时间保持材料固液共存状态进行烧结,其热导率达 552 W/(m·K)。

### 1.2 国内研究概况

国内对此类材料的应用方向主要局限于磨具制造和金刚石工具方面,而对于高导热 diamond/Al 复合材料的制备与性能研究起步相对较晚<sup>[15]</sup>,目前主要集中在北京科技大学、西北工业大学和北京有色金属研究总院等科研机构。

梁雪冰等<sup>[16]</sup>在 550 °C、30 MPa 条件下采用 SPS

工艺制备金刚石体积分数为 50% 的 diamond/Al 复合材料,但其致密度较低,热导率仅为 182 W/(m·K)。同时研究金刚石粒径、成分配比和工艺参数对复合材料热导率的影响。

为改善金刚石与铝合金之间的界面结合,研究者们在金刚石表面金属化处理和添加合金元素方面做了大量工作。沈晓宇等<sup>[17]</sup>和冯达等<sup>[18]</sup>对金刚石进行表面镀 Ti 处理,研究表明,金刚石表面镀 Ti 处理可有效降低复合材料的界面热阻,改善金刚石和铝基体之间的界面结合,进而提高复合材料热导率。陈代刚等<sup>[19]</sup>采用气压浸渗法制备体积分数为 60% 的 diamond/Al 复合材料,研究不同镀层厚度和不同粒径对复合材料热导率的影响。研究表明,复合材料临界镀层厚度为 1.5 μm,当镀层厚度超过临界厚度时,随着镀层厚度增加,复合材料热导率减小;金刚石粒径越小,镀层厚度对复合材料热导率影响越大。甘可可等<sup>[20]</sup>在 700 °C 条件下采用浸渗法制备 diamond/Al 复合材料,通过在预制件加入 Ti、Cr 和 B 元素改善铝和金刚石的润湿性,制备的复合材料热导率为 400 W/(m·K)。

TAN 等<sup>[21-22]</sup>采用真空热压法(Vacuum hot pressing, VHP)制备金刚石体积分数为 20%~55% 的 diamond/Al 复合材料,并研究烧结温度、烧结时间、金刚石含量以及不同制备方法对其热导率的影响,其热导率为 320~547 W/(m·K)。

## 2 Diamond/Al 复合材料的制备方法

Diamond/Al 复合材料作为第四代电子封装材料,是当今最具有潜力的电子封装材料之一,其制备过程中要解决的主要问题是保证金刚石颗粒与基体具有良好的界面结合。目前其制备方法主要有挤压铸造法、浸渗法和放电等离子烧结法等。

### 2.1 挤压铸造法

挤压铸造(Squeeze casting)<sup>[23-24]</sup>又称液态模锻,是一种使液态或半固态金属在高压下充型和凝固的精确成形技术,其基本原理如下:按零件形状制作增强体预制件,将预制件放入铸型后浇入液态金属或合金,液体在压头作用下渗入预制件。采用挤压铸造法制备金属基复合材料有两项关键技术:预制块制备和挤压铸造工艺参数选择<sup>[25]</sup>。

BEFFORT 等<sup>[11,26]</sup>采用挤压铸造法制备 diamond/Al-Si 复合材料,由于两者之间仅仅是机械结合,其热导率仅为 130 W/(m·K),研究发现在氢气保

护气氛下,可减轻金刚石热性能的损失。

挤压铸造技术具有工序简单、节约材料及制件组织细密等优点,是一种节能型液态成形技术。但挤压铸造技术存在挤压铸件质量轻,质量不稳定,难以制造复杂结构零件等缺点,因此,扩大应用领域,使铸件大型化、优质化和自动化是其未来的发展方向。

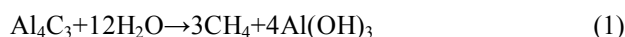
### 2.2 浸渗法

浸渗法又称为熔渗法,分为压力浸渗法和无压浸渗法。浸渗法基本原理为:将高熔点增强体颗粒制成预制件,在可控气氛中将基体合金放在增强体预制件上部或下部,在金属熔点以上保温,然后采用高压气体将低熔点金属液压入预制件中或依靠毛细管力和界面反应的作用渗入预制件中,最终形成复合材料<sup>[9,27]</sup>。

冯号等<sup>[28]</sup>采用气压浸渗法制备镀 Ti 金刚石颗粒增强铝基复合材料,其热膨胀系数为  $7 \times 10^{-6} \sim 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。刘永正等<sup>[29-30]</sup>采用无压浸渗法制备 diamond/Al 复合材料,浸渗温度 800 °C,保温时间 2 h,其热导率最高达到 559 W/(m·K),热膨胀系数为  $4.37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,并研究浸渗温度、金刚石粒径、品级和体积分数对复合材料热导率的影响。

浸渗法具有材料密度较高、基体对增强体的润湿效果好、生产周期短、成本低、效率高、能够制造大尺寸及形状复杂制品等优点,因此受到国内外学者广泛关注。但浸渗法需要增强体和基体具有良好的润湿能力,且增强体与熔融金属在高温下接触时间过长时,易导致金刚石的热损伤,从而影响金刚石增强体性能。

挤压铸造法和浸渗法属于液态法,采用液态法制备复合材料,由于温度较高,制备过程中易发生界面反应,生成具有吸湿性和脆性的  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,易发生如下反应<sup>[31]</sup>:



因此, $\text{Al}_4\text{C}_3$ 在潮湿环境下易吸湿而使材料粉化失效,且其热导率远低于铝合金和增强体的热导率,在界面处很容易成为复合材料热扩散的阻碍<sup>[9,14,27]</sup>,对复合材料导热性能不利,制备过程中应尽量避免生成  $\text{Al}_4\text{C}_3$ 。为获得颗粒-基体润湿性好、增强体体积分率高、界面结合适当及性能良好的金属基复合材料,应合理控制工艺参数。

### 2.3 放电等离子烧结法

放电等离子烧结(SPS)是一种快速烧结新工艺,其基本原理如下:将金属等粉末装入石墨等材质制成的

模具内,利用上、下模冲及通电电极将特定烧结电源和压制压力施加于烧结粉末,经放电活化、热塑变形和冷却完成制备高性能材料<sup>[16]</sup>。SPS可通过调节承压导电模具上的脉冲直流电,从而控制烧结温度和升温速度。同时,SPS可有效利用热压烧结的焦耳热、加压造成的塑性变形和粉体颗粒间放电产生的自发热作用促进烧结过程,提高工作效率<sup>[27]</sup>。

沈晓宇等<sup>[17]</sup>采用SPS工艺制备diamond/Al复合材料,采用先加压后送热的加压方式,在50 MPa、610℃条件下,最终获得的材料致密度为99.7%,热导率为486 W/(m·K)。MIZUUCHI等<sup>[32]</sup>采用SPS工艺制备金刚石体积分数为50%的diamond/Al复合材料,其热导率达到552 W/(m·K)。

与液态法和传统的烧结方法相比,SPS工艺具有快速、低温、高效率、组织结构可控及节能环保等优点,且由于温度低,不会生成对复合材料热导率不利的Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>,因此引起国内外广泛重视。但采用SPS工艺制备高体积分数增强体diamond/Al复合材料时,材料致密度大幅下降,热导率随之降低。因此,如何制备高体积分数增强体diamond/Al复合材料并提高其致密度是未来研究的重点。

## 2.4 其他方法

贾成广等<sup>[33]</sup>提出采用金刚石颗粒与铝箔排布制备diamond/Al双相各自连续高导热复合材料的新思路。为提高试样密度,采用SPS工艺进行致密化处理。研究表明,复合材料在铝-金刚石双相各自连续方向(并联结构)上的导热能力明显优于其垂直方向(串联结构),并联结构热导率大约为串联结构的3倍。

TAN等<sup>[21-22]</sup>采用真空热压法(VHP)制备diamond/Al复合材料,在650℃、67 MPa条件下烧结90 min,选用金刚石体积分数为20%~55%时,其热导率为320~567 W/(m·K)。与浸渗法和SPS相比,VHP方法烧结温度适中,烧结时间长,不会生成脆性和不稳定的Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>,并可获得更强的界面结合力,是一种制备diamond/Al复合材料可行且有效的方法。

# 3 Diamond/Al 复合材料性能的影响因素

## 3.1 热导率

### 3.1.1 导热机理与模型

金属基复合材料中金属基体和增强体导热机理不同。金属铝靠电子导热,而金刚石属于非金属材料,靠声子导热。金刚石/金属基复合材料的组分、缺陷和

金刚石与金属间的界面将影响电子和声子导热的传递,从而影响复合材料的热导率<sup>[15]</sup>。

一般可以用H-J模型预测复合材料的热导率。H-J模型假设增强体颗粒为球形,在Maxwell模型的基础上引入界面导热系数的概念,其表达式<sup>[30,34]</sup>为

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{\left[ 2 \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 - \frac{\lambda_d}{ah} \right) V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{2\lambda_d}{ah} + 2 \right]}{\left[ \left( 1 - \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{\lambda_d}{ah} \right) V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{2\lambda_d}{ah} + 2 \right]} \quad (3)$$

式中: $\lambda_c$ 、 $\lambda_m$ 和 $\lambda_d$ 分别为复合材料、基体和增强体颗粒的热导率; $V_d$ 为增强体颗粒所占的体积分数; $a$ 为增强体颗粒的粒径; $h$ 为界面导热系数。

FLAQUER等<sup>[35]</sup>和CHU等<sup>[36-37]</sup>进一步考虑增强体颗粒形状的影响,基于H-J模型给出了界面导热系数 $h$ 的计算公式:

$$\begin{cases} \frac{1}{h} = \frac{1}{h_{001}S_{001} + h_{111}(1 - S_{111})}, \text{上界} \\ \frac{1}{h} = \frac{S_{001}}{h_{001}} + \frac{1 - S_{111}}{h_{111}}, \text{下界} \end{cases} \quad (4)$$

式中: $S_{001}$ 和 $S_{111}$ 分别为{001}面和{111}面占整个金刚石界面的百分比; $h_{001}$ 和 $h_{111}$ 为金刚石{001}面和{111}面的界面本征热导率,分别为 $1.0 \times 10^8$  W/(m·K)和 $1.0 \times 10^7$  W/(m·K)。

由式(3)和(4)可知,复合材料的热导率与基体、增强体的性质,以及增强体体积分数、分布、尺寸形状和界面结合状态有关,而界面状态又受到制备工艺影响。

### 3.1.2 金刚石性质和体积分数

复合材料热导率与金刚石本征热导率密切相关。而金刚石热导率主要受纯度、结晶度和晶粒大小等因素影响<sup>[38]</sup>。

根据金刚石的晶型完整性、晶体杂质含量不同,金刚石可分为不同品级。不同品级的金刚石热导率会有差异,从而影响制备的复合材料的热导率。低品级的金刚石粉末形状不规则,晶型不完整,表面上存在很多缺陷,且晶体中含有较多杂质,故金刚石颗粒的本征热导率较低;反之,高品级金刚石晶型完整,缺陷较少和杂质含量较低,故其本征热导率较高,相应的金刚石/金属基复合材料的热导率也较高<sup>[39]</sup>。刘永正等<sup>[30]</sup>采用无压浸渗法制备diamond/Al复合材料,并比较普通研磨级、MBD4(Diamond grains for metal bond tool)和SMD(Diamond grains for metal bond saw)3种不同品级金刚石颗粒对热导率的影响,如表2所列,其

中 SMD 品级的热导率最高, MBD 的次之, 普通研磨级的最低。由表 2 可知, 增强体颗粒品级越高, 所制备的复合材料的热导率越高, 采用 MBD4 和 SMD 品级的金刚石颗粒制备的复合材料热导率分别是采用普通研磨级金刚石为原料所制备的复合材料热导率的 1.32 和 1.88 倍。但金刚石品级越高, 其制备工艺越复杂, 成本越高, 因此需要综合考虑产品的各项性能指标和成本等各项因素, 尽可能在降低成本的同时保证产品的性能<sup>[39]</sup>。

表 2 不同金刚石颗粒制备的 diamond/Al 复合材料的热导率<sup>[30]</sup>

Table 2 Thermal conductivities of diamond/aluminum composites with different diamond single crystals<sup>[30]</sup>

Sample No.	Diamond grade	Conductivity/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
1	Ground level	298
2	MBD4	394
3	SMD	559

金刚石的粒径大小对复合材料热导率也有重要影响。由 H-J 模型可知, 颗粒的粒径具有一个临界值  $a_0$ : 当颗粒的平均粒径大于  $a_0$  时, 复合材料的热导率随着颗粒尺寸的增大而提高; 当颗粒的平均粒径小于  $a_0$  时, 热导率随颗粒尺寸的增大而降低<sup>[40]</sup>。BEFFORT 等<sup>[26]</sup>通过比较不同合成环境下金刚石的质量损失速率和形貌, 发现微米级的人造金刚石最适合做增强相来制备 diamond/Al 复合散热材料。KHALID 等<sup>[41]</sup>在制备 diamond/Al 复合材料时得出的结果与之类似。梁雪冰等<sup>[16]</sup>采用平均粒度为 40、70 和 100  $\mu\text{m}$  3 种粒径的金刚石颗粒和铝粉制备 diamond/Al 复合材料, 发现在相同工艺条件下, 随着金刚石粒径的增大, 样品热导率先升高后降低, 其中 70  $\mu\text{m}$  金刚石样品热导率最高。这是因为当金刚石颗粒过小时, 铝和金刚石颗粒之间的相对界面增加, 必然导致界面热阻增大, 从而使材料的热导率降低; 反之, 当金刚石颗粒粒径过大时, 颗粒之间的空隙变大, 铝基体粉末难以充分填充空隙, 且铝对金刚石表面润湿性较差, 难以依靠毛细管力渗入金刚石颗粒之间的空隙中, 材料的致密度降低, 导致样品热导率下降。因此, 为获得高导热复合材料必须选择大小合适的金刚石粒径。

由于金刚石热导率远高于铝合金基体的, 在界面结合良好的情况下, 复合材料的热导率随金刚石体积分数增加而升高。表 3 所列为 800  $^{\circ}\text{C}$  条件下采用无压浸渗技术制备的含不同体积分数金刚石的 diamond/Al 复合材料热导率数据<sup>[42]</sup>。由表 3 可知, 在一定范围内,

金刚石体积分数越高, 复合材料的密度和热导率越高。但采用 SPS 工艺制备金刚石体积分数在 60% 以上的复合材料较为困难, 随着金刚石体积分数的增加, 金刚石颗粒间缺少足够的铝相进行填充粘结, 从而形成很多空隙, 使材料致密度降低甚至无法固结成形, 增大了界面热阻, 从而导致热导率下降<sup>[16-17]</sup>。

表 3 含不同体积分数金刚石的 diamond/Al 复合材料性能<sup>[42]</sup>

Table 3 Properties of diamond/aluminum composites with different volume fractions of diamond<sup>[42]</sup>

Sample No.	$\phi(\text{Diamond})/\%$	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Conductivity/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
1	25	2.83	158
2	40	2.86	184
3	55	3.17	298

### 3.1.3 基体性质

在基体金属中加入适当的合金元素, 改善金属基体与增强体的浸润性, 阻止有害的界面反应, 形成稳定的界面结构, 是一种有效、经济的优化界面及控制界面反应的方法。在选择加入基体中的合金元素时, 应尽量避免选择易参与界面反应生成脆性相的元素, 而选择加入能够提高界面稳定性和改善增强体与金属基体浸润性的元素<sup>[43]</sup>。制备铝基金属复合材料通常并不是采用纯铝而采用各种铝合金。这主要是由于与纯铝相比铝合金具有更好的综合性能, 至于选何种铝合金作为基体, 则往往根据实际中对复合材料的性能要求而定。

冯达等<sup>[18]</sup>对比 diamond/Al 和 diamond/Al-Si 复合材料的热导率发现, 后者的热导率远高于前者的。这是因为基体中 Si 元素的加入可增加铝对金刚石的润湿性, 增强界面结合力, 且 Si 元素的加入有利于降低铝合金的熔点, 增加合金液的流动性, 并有效降低烧结体的烧结温度。WU 等<sup>[44]</sup>采用挤压铸造法合成 diamond/Al 复合材料, 通过在铝基体中添加 Cu 元素研究其对 diamond/Al-Cu 复合材料热导率的影响。研究表明, 虽然 Cu 的添加可降低铝基体的热导率, 但也能降低铝合金的熔点, 并在铝基体中生成  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , 改善复合材料界面结合, 使复合材料的热导率大幅度提高, 随着铝基体中 Cu 含量从 0 增加到 3.0%(质量分数)时, 复合材料热导率从 210 W/(m·K) 升高到 330 W/(m·K)。

### 3.1.4 制备工艺

金属基复合材料界面反应程度主要取决于制备工艺。因此, 优化制备工艺方法和严格控制工艺参数是

改善界面结构和控制界面反应最重要的途径<sup>[43]</sup>。由于高温下金属基体和增强体元素的活性迅速增加,保温温度越高或时间越长,反应越剧烈,因此,在制备工艺方法和工艺参数的选择上首先应考虑制备温度、保温时间和冷却速度,同时其他工艺参数如压力、气氛等也不可忽视。综上所述,必须综合考虑制备方法的可操作性、经济性和有效性。

不同制备方法制备的复合材料界面结构会有差异,对声子和电子导热的阻碍不同,导致复合材料热导率有明显的差异。RUCH等<sup>[45]</sup>分别采用气压浸渗法和挤压铸造法制备 diamond/Al 复合材料,热导率最高分别为 670 和 130 W/(m·K)。造成热导率巨大差别的原因是两种方法所制备材料的界面结构不同。图 1 所示分别为两种不同工艺条件制备的 diamond/Al 复合材料的断口形貌。由图 1(a)可知,挤压铸造法制备的复合材料中金刚石颗粒表面光滑,两相界面间有较大孔隙,说明两相之间只是普通的机械结合,故热导率较低;而由图 1(b)可知,气压浸渗法制备的复合材料中金刚石颗粒表面粗糙,粘结有铝基体,两相界面处聚集 Si 相(如图 1(b)中箭头所示),说明界面和基体实现扩散结合,界面结合力强,从而提高复合材料的热导率。

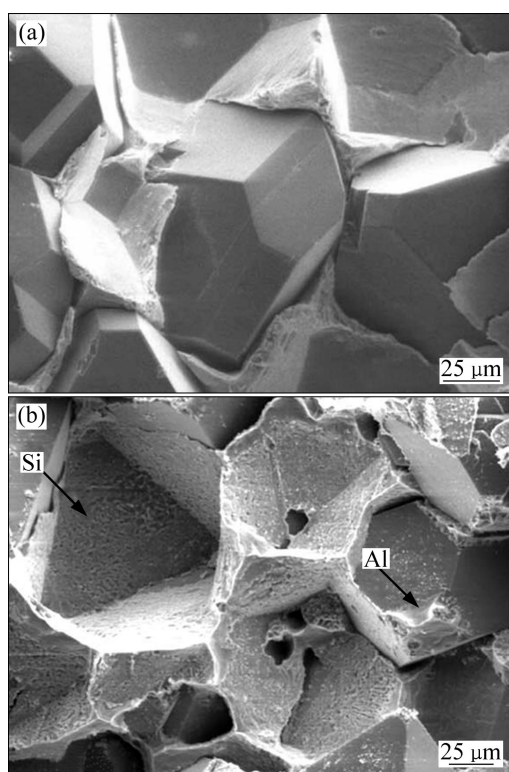


图 1 Diamond/AlSi7 断口扫描照片<sup>[45]</sup>

Fig. 1 SEM micrographs of fractures of diamond/AlSi7 composite: (a) Squeeze casting; (b) Gas pressure infiltration<sup>[45]</sup>

温度对复合材料的导热性能有着重要的影响。温度过低,铝液流动性差或烧结驱动力不足,体系不能发生浸渗反应或难以烧结。温度过高,Al 和金刚石反应生成热导率较低的  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,且高温条件下金刚石易发生石墨化,同时由于金刚石和 Al 的热膨胀系数差别较大,冷却过程中两相收缩不一致,两相发生剥离,导致致密度降低,从而影响复合材料热导率。梁雪冰等<sup>[16]</sup>分别选择 520、550 和 580 °C 烧结温度制备 diamond/Al 复合材料,研究 SPS 过程中烧结温度对复合材料性能的影响,研究结果表明,在 SPS 过程中,随着烧结温度升高,烧结体导热性能和致密度均呈现先升高后降低的趋势。因此,只有在合适的温度下,烧结才能顺利进行并减少界面剥离现象,材料的致密度才会提高,从而提高材料的热导率。

在制备过程中,粉末粒度配比、混合方式、气氛保护等都会影响复合材料的热导率。沈晓宇等<sup>[17]</sup>发现,对 diamond/Al 混合粉末进行 SPS 时,铝粉粒度配比影响混合粉末的均匀程度和烧结过程,采用粗、细铝粉搭配有利于 SPS 过程的顺利进行。CHU 等<sup>[46]</sup>研究 SPS 烧结前粉末混合方式对复合材料组织及热导率的影响,发现机械混合 30 min 和机械合金化 10 min 都会导致材料热导率下降,前者是由于孔洞较多,材料密度低,界面结合差,后者虽然材料密较高,但由于存在金刚石损伤以及掺入 Fe 杂质等缺陷导致材料热导率下降。研究结果表明,机械混合 2 h 能够获得较高的致密度和热导率。朱嘉琦等<sup>[47]</sup>为避免混料过程中因采用陶瓷材料作为磨球引入杂质从而导致复合材料热导率的下降,开发了以金属基材料作为磨球将原料湿混球磨的工艺,使制备的复合材料热导率得到明显提高。

### 3.1.5 界面

界面的结构和性能对金属基复合材料的性能起关键作用,深入研究界面反应和界面影响性能的规律是获得优异性能金属基复合材料的重点。

热量在物体内部以热传导的方式传递,在两相界面处会发生散射,界面对热传导的阻碍作用称为界面热阻。由于金刚石与一般金属和合金之间的界面能很高,因此金刚石和金属的润湿性差。Al 只有在 1000 °C 以上才能对金刚石有一定的润湿性,但高温下 Al 对金刚石有明显的侵蚀作用。对于金刚石-纯铝体系,当金刚石没有进行有效的表面处理时,金刚石 {111} 晶面和 {001} 晶面上碳原子活性不同,使得基体铝合金在金刚石不同晶面上存在选择性粘附现象<sup>[28, 45]</sup>。如图 2 所示,铝基体只能选择性地粘附在金刚石的 {001} 晶面上,而难以粘附到金刚石 {111} 晶面上。这些将导致复

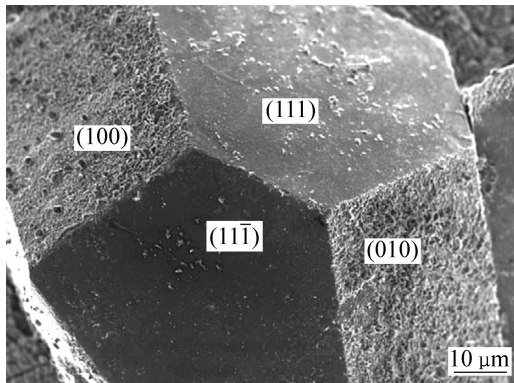


图 2 气压浸渗制备的 diamond/Al 复合材料腐蚀后的界面形貌<sup>[45]</sup>

Fig. 2 Morphology showing Diamond faces gas pressure infiltrated diamond/Al composite after electrochemical etching in diluted  $\text{HNO}_3$ <sup>[45]</sup>

合材料界面结合力变差, 产生微缝隙, 使得界面热阻增大, 从而降低复合材料的热导率。因此, 改善金刚石和 Al 基体的润湿性, 提高其界面结合力, 减小界面热阻, 是制备高导热 diamond/Al 复合材料的关键。

为提高金刚石对 Al 的浸润性, 通常对金刚石进行表面金属化处理, 即在金刚石表面镀覆金属或合金使其具有金属性能, 其原理如下: 金刚石表面与强碳化物形成元素在合适的工艺条件下将产生强烈的界面反应生成碳化物层。镀覆的金属及合金主要有 Ti、W、Cr、Mo、TiN 和 NiWB 等<sup>[48]</sup>。国外从 20 世纪 70 年代末开始研究金刚石表面金属化技术, 国内金刚石表面金属化技术由林增栋<sup>[49]</sup>研究成功并取得中国发明专利。此后, 不少学者在这方面做了许多研究工作。金刚石表面金属化的方法主要有化学镀、电镀、真空物理气相沉积、真空化学气相沉积和真空微蒸发镀覆技术等, 目前应用于 diamond/Al 复合材料制备的金刚石金属化技术主要是气相沉积和真空微蒸发镀覆技术。对于金刚石表面改性研究, 目前的重点为表面改性的工艺选择、所镀物质的选择以及镀层厚度和镀层质量的控制等<sup>[50]</sup>。

在金刚石表面改性方面, 材料研究者做了大量工作。PICKARD 等<sup>[51]</sup>采用 CVI 工艺在金刚石颗粒表面镀覆 SiC 保护层, 有效降低界面热阻, 制备的 diamond/Al 复合材料热导率达 585~620 W/(m·K)。张磊等<sup>[52]</sup>采用无压浸渗工艺制备 diamond/Al 复合材料, 通过对金刚石颗粒采用盐浴镀 Ti 或镀 Cr 处理, 改善金刚石和铝合金的界面结合, 其热导率高达 518 W/(m·K), 热膨胀系数为  $4.61 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。LIANG 等<sup>[53]</sup>

从理论上研究和讨论镀层对 diamond/Al 复合材料热导率的影响。研究表明, 随着界面层厚度的增加, 特别是当镀层本身热导率较低时, 材料的热导率将降低, 若镀层厚度趋近于零, 则材料的热导率将会很高。但镀层厚度过低将导致界面结合力下降。Ni、TiC、 $\text{Mo}_2\text{C}$ 、SiC 和 Si 等镀层可显著提高复合材料的热导率, 而 Ag 镀层对复合材料导热性能则会产生不利影响。WU 等<sup>[54]</sup>发现, 合适的 Ti 镀层能够有效提高界面结合力和 diamond/Al 复合材料的抗拉强度。TAN 等<sup>[55]</sup>对金刚石表面镀 W, 利用 VHP 制备 diamond/Al 复合材料, 选用金刚石体积分数为 50% 时, 其热导率为 599 W/(m·K), 比未镀 W 制备的复合材料热导率高 21%。

### 3.1.6 热处理

BEFFORT 等<sup>[11]</sup>研究热处理对 diamond/AlSi7 复合材料热导率的影响, 首先在 540 °C 下保温 12 h, 然后随炉冷却至 400 °C, 并保温 40 h, 之后空冷至室温, 发现经过上述热处理过程后复合材料热导率由 343 W/(m·K) 提高到 375 W/(m·K)。

## 3.2 热膨胀系数

热膨胀系数(CTE)是表征材料受热时长度或体积变化程度的参量, 它是电子封装材料的重要热物理性能之一。微电子领域中的电子封装材料要求低的热膨胀系数来减少器件中的热应力。由于铝相与金刚石热膨胀系数差别很大, 随着温度升高, 两者之间会产生热应力, 当热应力累积到一定程度便会释放, 导致材料热稳定性下降, 使材料变形或产生微裂纹。因此, 必须选择合适的制备工艺保证两者之间良好的界面结合。

对于各向同性组分构成的复合材料的热膨胀系数可以用 TURNER<sup>[56]</sup>和 KERNER<sup>[57]</sup>模型进行预测。

1) Turner 模型。在测量温度范围内, 如果复合材料内部没有内应力存在且各组分材料协调变形, 在交变温度场内, 复合材料内部裂纹和空隙的数量和大小不发生变化, 材料内部产生的所有附加应力均为压应力和拉应力, 这时复合材料的热膨胀系数遵循 Turner 模型, 其计算公式为

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m K_m V_m + \alpha_p K_p V_p}{K_m V_m + K_p V_p} \quad (5)$$

2) Kerner 模型。假定增强体为球形, 周围被一层均匀的基体所包围, 材料内部晶界或相界面之间同时存在剪切和等静应力, 则材料的热膨胀系数遵循 Kerner 模型, 其计算公式为



$$\alpha_c = \alpha_m - (\alpha_m - \alpha_p) \cdot$$

$$\frac{K_p(3K_m + 4G_m)V_p}{K_m(3K_p + 4G_m) + 4(K_p - K_m)G_mV_p} \quad (6)$$

式中： $\alpha_c$ 、 $\alpha_m$ 和 $\alpha_p$ 分别为复合材料、基体和增强体的热膨胀系数； $V_m$ 和 $V_p$ 分别为基体和增强体的体积分数； $K_m$ 和 $K_p$ 分别为基体和增强体的体积模量； $G_m$ 为基体的剪切模量。

影响复合材料热膨胀性能的主要因素有两个<sup>[58]</sup>：一是复合材料各组元的热膨胀性质；二是增强体与基体界面对复合材料热膨胀行为的约束作用。在 diamond/Al 复合材料中，金刚石的 CTE 为  $0.8 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，远低于纯铝的 CTE  $23.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。一般来说，金刚石的 CTE 越低，体积分数越大，界面约束作用越强，复合材料的 CTE 越低。

界面对复合材料热膨胀性能有着很大的影响。界面结合越好，对于复合材料协调作用越强，可有效减少增强体和基体在温度变化时产生的热应力，从而提高复合材料的热膨胀性能。通过在金刚石表面镀覆金属或合金来加强金刚石与基体的界面结合力是改善复合材料热膨胀性能的有效方法。冯号等<sup>[28]</sup>制备的 diamond/Al 复合材料 CTE 为  $7 \times 10^{-6} \sim 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，远低于铝合金基体的 CTE。这主要是因为金刚石表面的 Ti 镀层可加强金刚石颗粒与铝合金基体的界面结合，促进金刚石颗粒对铝基体受热膨胀的约束作用，从而降低复合材料的 CTE。王新宇等<sup>[59]</sup>研究金刚石粒径对复合材料 CTE 的影响，结果表明：在体积分数相同的条件下，diamond/Al 复合材料 CTE 随着金刚石颗粒尺寸的增大而增大。这是因为当金刚石体积分数相同时，颗粒尺寸越大，diamond/Al 复合材料界面总面积就越小，对基体约束能力越弱，从而导致复合材料的 CTE 升高。

## 4 结束语

Diamond/Al 复合材料作为第四代电子封装材料，具有高热导率、低热膨胀系数和低密度等优良性能，已引起国内外学者的广泛关注。但从国内外的研究现状可以看出，制备高性能的 diamond/Al 复合材料还存在一些难点，具体需要在从下方面进行努力。

1) 铝对金刚石润湿性较差，形成复合材料时界面结合力小，从而影响复合材料的热导率，这是研究高热导 diamond/Al 复合材料必须解决的首要问题。对于 diamond/Al 复合材料界面处组成元素、界面结合状况

和界面层厚度等对导热性能的影响仍缺乏足够的认识<sup>[60]</sup>。目前，一般通过金刚石表面改性或金属基体合金化以及优化各种制备技术来改善金刚石与铝的润湿性，增强两者之间的界面结合。

2) 高温下金刚石易发生热损伤，并有石墨化倾向，使其本征热导率下降。在真空条件下，当温度为 970~1670 K 时，金刚石会部分石墨化，当温度高于 2070 K 时，金刚石则会完全石墨化<sup>[6]</sup>。因此在制备 diamond/Al 复合材料的过程中，应合理选择制备工艺参数，并采用气氛保护、加压等工艺，以防止金刚石发生石墨化。

3) 由于金刚石硬度高，diamond/Al 复合材料后续加工困难，使用近终成形技术是解决这一问题的重要途径，然后目前这方面的技术还不成熟和完善。因此需进一步开发、完善近终成形技术，以实现 diamond/Al 复合材料在电子封装领域的广泛应用。

## REFERENCES

- [1] 黄强, 顾明元. 电子封装用金属基复合材料的研究现状[J]. 电子与封装, 2003, 3(2): 22-25.  
HANG Qiang, GU Ming-yuan. Status and prospects of metal matrix composites for electronic packaging[J]. Electronics & Packaging, 2003, 3(2): 22-25.
- [2] 王超, 彭超群, 王日初. AlN 陶瓷基板材料的典型性能及其制备技术[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11): 1729-1738.  
WANG Chao, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu. Typical properties and preparation technologies of AlN packaging material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(11): 1729-1738.
- [3] 钟鼓, 吴树森, 万里. 高 SiC<sub>p</sub> 或高 Si 含量电子封装材料研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 13-17.  
ZHONG Gu, WU Shu-sen, WAN Li. Research development of electronic packaging materials with high SiC<sub>p</sub> or Si content[J]. Materials Review, 2008, 22(2): 13-17.
- [4] 甘卫平, 陈招科, 杨伏良. 高硅铝合金轻质电子封装材料研究现状及进展[J]. 材料导报, 2004, 18(6): 79-82.  
GAN Wei-ping, CHEN Zhao-ke, YANG Fu-liang. Research status and development of high silicon aluminium alloy for light weight electronic package materials[J]. Materials Review, 2004, 18(6): 79-82.
- [5] 邹爱华. 电子封装 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料热导率研究[D]. 南昌: 南昌航空工业学院, 2007.  
ZOU Ai-hua. Study on thermal conductivity of SiC<sub>p</sub>/Al composites for electronic packaging[D]. Nanchang: Nanchang Hang Kong University, 2007.
- [6] 尚青亮. 电子封装用金刚石/铜复合材料的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.



- SHANG Qing-liang. Research of diamond/Cu composites for electronic packaging[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.
- [7] 解立川, 彭超群, 王日初. 高硅铝合金电子封装材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2578-2587.
- XIE Li-chuan, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu. Research progress of high aluminium-silicon alloys in electronic packaging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2578-2587.
- [8] 彭卓玮, 李劲风, 郑子樵. 高热导率低热膨胀系数 Cu-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 复合材料的制备与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(5): 337-342.
- PENG Zhuo-wei, LI Jin-feng, ZHENG Zi-qiao. Preparation and properties of Cu-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites with high thermal conductivity and low thermal expansion coefficient[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(5): 337-342.
- [9] 何新波, 任树彬, 曲选辉. 电子封装用高导热金属基复合材料的研究[J]. 真空电子技术, 2010(4): 1-4.
- HE Xin-bo, REN Shu-bin, QU Xuan-hui. Preparation of high thermal conductivity metal matrix composites for electronic packaging[J]. Vacuum Electronics, 2010(4): 1-4.
- [10] JOHNSON W B, SONUPARLAK B. Diamond/Al metal matrix composites formed by the pressureless metal infiltration process[J]. Materials Research Society, 1993, 8(5): 1169-1173.
- [11] BEFFORT O, KHALID F A, WEBER L. Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites[J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(9): 1250-1260.
- [12] WEBER L, TAVANGAR R. Diamond-based metal matrix composites for thermal management made by liquid metal infiltration-potential and limits[J]. Advanced Materials Research, 2009, 59: 111-115.
- [13] 宋月清, 夏 扬, 谢元锋. 金刚石热管理材料的研究进展[J]. 超硬材料工程, 2010, 22(1): 1-8.
- SONG Yue-qing, XIA Yang, XIE Yuan-feng. Progress in diamond composites for thermal management materials[J]. Superhard Material Engineering, 2010, 22(1): 1-8.
- [14] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y. Thermal properties of Al/diamond composites fabricated in continuous solid-liquid co-existent state by SPS[J]. Materials Science Forum, 2012, 706/709: 1967-1972.
- [15] 高文迦, 贾成厂, 褚 克. 金刚石/金属基复合新型热管理材料的研究与进展[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 17-22, 26.
- GAO Wen-jia, JIA Cheng-chang, CHU Ke. Research and advances of diamond/metal composites for thermal management materials[J]. Materials Review, 2011, 25(2): 17-22, 26.
- [16] 梁雪冰, 褚 克, 贾成厂. 放电等离子烧结制备 Diamond/Al 复合材料[J]. 复合材料学报, 2008, 25(6): 192-197.
- LIANG Xue-bing, CHU Ke, JIA Cheng-chang. Diamond/Al composites fabricated by spark plasma sintering[J]. Acta Material Compositae Sinica, 2008, 25(6): 192-197.
- [17] 沈晓宇, 任淑彬, 刘 楠. 放电等离子烧结法制备高导热金刚石/Al 复合材料[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(2): 260-265.
- SHEN Xiao-yu, REN Shu-bin, LIU Nan. High thermal-conductivity diamond/Al composites fabricated by spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2011, 16(2): 260-265.
- [18] 冯 达, 淦作腾. 界面对封装用金刚石/铝复合材料性能的影响[J]. 半导体技术, 2012, 37(10): 781-785.
- FENG Da, GAN Zuo-teng. Effect of the interface on characteristics of the diamond/aluminium composites for packaging[J]. Semiconductor Materials and Equipment, 2012, 37(10): 781-785.
- [19] 陈代刚, 于家康, 于 威. 镀层厚度对镀钛金刚石/铝复合材料热导率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 802-808.
- CHEN Dai-gang, YU Jia-kang, YU Wei. Effect of coating thickness on thermal conductivity of Ti-coated diamond/Al composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(1): 802-808.
- [20] 甘可可, 祁更新, 陈 晓. 电子封装用金刚石增强金属基复合材料及其制备方法: 中国, 200910055065.5 [P]. 2010-02-17.
- GAN Ke-ke, QI Geng-xin, CHEN Xiao. Diamond reinforced metal matrix composites and preparation technologies: CN, 200910055065.5 [P]. 2010-02-17.
- [21] TAN Z, LI Z, FAN G. Fabrication of diamond/aluminium composites by vacuum hot pressing: process optimization and thermal properties[J]. Composites Part B-Engineering, 2013, 47: 173-180.
- [22] TAN Z, LI Z, FAN G. Diamond/aluminium composites processed by vacuum hot pressing: microstructure characteristics and thermal properties[J]. Diamond and Related Materials, 2013, 31: 1-5.
- [23] 齐丕骧. 国内外挤压铸造技术发展概况[J]. 特种铸造及有色合金, 2002(2): 20-23.
- QI Pi-xiang. Survey of squeeze casting technology development home and abroad[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2002(2): 20-23.
- [24] 唐多光, 张金龙, 徐张翼. 挤压铸造原理及缺陷分析[J]. 特种铸造及有色合金, 2003(1): 43-45.
- TANG Duo-guang, ZHANG Jin-long, XU Zhang-yi. Principle of squeezing casting and analysis of casting defects[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2003(1): 43-45.
- [25] 唐 政. 颗粒增强铝基复合材料的制备及组织与性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- TANG Zheng. Fabrication of particle reinforced Al matrix composites and study on microstructure and properties[D]. Chongqing: Chongqing University, 2009.
- [26] BEFFORT O, VAUCHER S, KHALID F A. On the thermal and chemical stability of diamond during processing of Al/diamond

- composites by liquid metal infiltration (squeeze casting)[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(10): 1834–1843.
- [27] 李 信, 龙剑平, 胥 明. 金刚石颗粒/金属基复合材料的研究进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2012, 32(7): 654–656.
- LI Xin, LONG Jian-ping, XU Ming. Progress in diamond/metal matrix composites[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2012, 32(7): 654–656.
- [28] 冯 号, 于家康, 薛 晨. 电子封装用金刚石/铝复合材料的显微组织与热膨胀性能[J]. *热加工工艺*, 2010, 39(14): 59–62.
- FENG Hao, YU Jia-kang, XUE Chen. Microstructure and thermal expansion of diamond/Al composites used for electronic packaging[J]. *Material & Heat Treatment*, 2010, 39(14): 59–62.
- [29] 刘永正. 金刚石/铝复合材料影响因素研究[J]. *超硬材料工程*, 2009, 21(5): 15–17.
- LIU Yong-zheng. Research on influencing factors of diamond-aluminium composites[J]. *Superhard Material Engineering*, 2009, 21(5): 15–17.
- [30] 刘永正, 崔 岩. 超高导热金刚石/铝复合材料研究[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆: 重庆功能材料期刊社有限公司, 2010: 439–441.
- LIU Yong-zheng, CUI Yan. Research on high thermal conductivity of diamond/aluminium composites[C]//Proceedings of the 7th National Conference on Functional Materials and Applications, Chongqing: Chongqing Journal of Functional Materials Co. Ltd, 2010: 439–441.
- [31] JOHNSON W B, SONUPARLAK B. Diamond/Al metal matrix composites formed by the pressureless metal infiltration process[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(5): 1169–1173.
- [32] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y. Processing of diamond particle dispersed aluminium matrix composites in continuous solid-liquid co-existent state by SPS and their thermal properties[J]. *Composites (Part B): Engineering*, 2011, 42(4): 825–831.
- [33] 贾成广, 郭 静, 孙久姗. 一种制备高导热性铝-金刚石双相连续复合材料的方法: 中国, 201010034134.7 [P]. 2010–07–28.
- JIA Cheng-guang, GUO Jing, SUN Jiu-shan. Preparation of Al/diamond composite with consecutive phases: China, 201010034134.7 [P]. 2010–07–28.
- [34] CHU K, JIA C, LIANG X. Effect of particle size on the microstructure and thermal conductivity of Al-diamond composites prepared by spark plasma sintering[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(6): 646–650.
- [35] FLAQUER J, RIOS A, MARTIN-MEIZOSO A. Effect of diamond shapes and associated thermal boundary resistance on thermal conductivity of diamond-based composites[J]. *Computational Materials Science*, 2007, 41(2): 156–163.
- [36] CHU K, JIA C, LIANG X. Comment on “Effect of diamond shapes and associated thermal boundary resistance”[J]. *Computational Materials Science*, 2009, 45(4): 1142–1143.
- [37] CHU K, JIA C, LIANG X. Modeling the thermal conductivity of diamond reinforced aluminium matrix composites with inhomogeneous interfacial conductance[J]. *Materials & Design*, 2009, 30(10): 4311–4316.
- [38] YAMAMOTO Y, IMAI T, TANABE K. The measurement of thermal properties of diamond[J]. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(8): 1057–1061.
- [39] 董应虎, 何新波, 罗铁刚. 不同类型金刚石原始性能对比研究[J]. *矿业研究与开发*, 2011, 31(5): 43–45, 57.
- DONG Ying-hu, HE Xin-bo, LUO Tie-gang. Comparison and research on original properties of various diamond power[J]. *Mining R & D*, 2011, 31(5): 43–45, 57.
- [40] 马双彦, 王恩泽, 鲁伟员. 金刚石/铜复合材料热导率研究[J]. *热加工工艺*, 2008, 37(4): 36–38.
- MA Shuang-yan, WANG En-ze, LU Wei-yuan. Study on thermal conductivity of diamond/copper composite[J]. *Material & Heat Treatment*, 2008, 37(4): 36–38.
- [41] KHALID F, BEFFORT O, KLOTZ U. Microstructure and interfacial characteristics of aluminium–diamond composite materials[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(3): 393–400.
- [42] 刘永正. 低成本金刚石/铝复合材料的研究[J]. *材料导报*, 2013, 27(2): 8–11.
- LIU Yong-zheng. Research on the low-cost diamond/aluminium composites[J]. *Materials Review*, 2013, 27(2): 8–11.
- [43] 尹洪峰, 任 耘, 罗 发. 复合材料及其应用[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- YIN Hong-feng, REN Yun, LUO Fa. Composites and applications[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 2003.
- [44] WU J, ZHANG H, ZHANG Y. Effect of copper content on the thermal conductivity and thermal expansion of Al-Cu/diamond composites[J]. *Materials & Design*, 2012, 39: 87–92.
- [45] RUCH P W, BEFFORT O, KLEINER S. Selective interfacial bonding in Al(Si)–diamond composites and its effect on thermal conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(15): 2677–2685.
- [46] CHU K, JIA C, LIANG X. Effect of powder mixing process on the microstructure and thermal conductivity of Al/diamond composites fabricated by spark plasma sintering[J]. *Rare Metals*, 2010, 29(1): 86–91.
- [47] 朱嘉琦, 高 明, 王永杰. 一种制备金刚石增强金属基复合材料的混料方法: 中国, 201110208956.7 [P]. 2011–12–14.
- ZHU Jia-qi, GAO Ming, WANG Yong-jie. Material blending method for preparing diamond reinforced metal matrix composites: China, 201110208956.7 [P]. 2011–12–14.
- [48] 李荣久. 陶瓷–金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- LI Rong-jiu. Ceramic-metal composites[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.

- [49] 林增栋. 金刚石表面金属化的技术: 中国, 85100286[P]. 1987-01-21.  
LIN Zeng-dong. Diamond surface metallization technique: China, 85100286[P]. 1987-01-21.
- [50] 邓安强, 樊静波, 谭占秋. 金刚石/铜复合材料在电子封装材料领域的研究进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2010, 30(5): 56-61.  
DENG An-qiang, FAN Jing-bo, TAN Zhan-qiu. Research progress of diamond/Cu composite material for electronic packaging[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2010, 30(5): 56-61.
- [51] PICKARD S M, WITHERS J C, LOUTFY R O. High thermal conductivity metal matrix composites: US, 7641709[P]. 2010-01-05.
- [52] 张磊, 崔岩. 一种高体积分数金刚石/铝导热功能复合材料的制备方法: 中国, 201110194213.9[P]. 2011-11-23.  
ZHANG Lei, CUI Yan. Fabrication of high diamond/Al composites: China, 201110194213.9[P]. 2011-11-23.
- [53] LIANG X, JIA C, CHU K. Predicted interfacial thermal conductance and thermal conductivity of diamond/Al composites with various interfacial coatings[J]. Rare Metals, 2011, 30(5): 544-549.
- [54] WU J H, ZHANG H L, ZHANG Y. The role of Ti coating in enhancing tensile strength of Al/diamond composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 565: 33-37.
- [55] TAN Z, LI Z, FAN G. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminium composites with a tungsten interface nanolayer[J]. Materials & Design, 2013, 47: 160-166.
- [56] TURNER P S. Thermal-expansion stresses in reinforced plastics[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1946, 37(1/2): 239-245.
- [57] KERNER E H. The elastic and thermo-elastic properties of composite media[J]. Proceedings of the physical society, 1956, 69(8): 808-813.
- [58] 宋美慧, 修子扬, 武高辉. 电子封装用 Si<sub>p</sub>/Al 复合材料的热物理性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(6): 44-47.  
SONG Mei-hui, XIU Zi-yang, WU Gao-hui. Study on thermo-physical properties of Si<sub>p</sub>/Al composites applied to electronic packaging[J]. Aerospace Materials & Technology, 2005, 35(6): 44-47.
- [59] 王新宇, 于家康, 朱晓敏. 镀 TiC 金刚石/铝复合材料的界面及热膨胀性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1718-1724.  
WANG Xin-yu, YU Jia-kang, ZHU Xiao-min. Interface and thermal expansion properties of TiC-coated diamond/Al composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1718-1724.
- [60] 方针正, 林晨光, 张小勇. 新型电子封装用金刚石/金属复合材料的组织性能与应用[J]. 材料导报, 2008, 22(3): 36-39, 43.  
FANG Zhen-zheng, LIN Chen-guang, ZHANG Xiao-yong. Properties and application of diamond/metal composites for electronic packaging[J]. Materials Review, 2008, 22(3): 36-39, 43.

(编辑 陈卫萍)