

金刚石颗粒表面磁控溅射镀膜及热处理工艺

王长瑞^{1,2}, 田 威¹, 胡俊山¹, 李 波¹, 李鹏程¹, 林铁松², 廖文和¹

(1. 南京航空航天大学大学 直升机传动技术重点实验室, 南京, 210016;

2. 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨, 150001)

摘 要: 金刚石颗粒表面镀膜和热处理可解决高导热金刚石/铜复合材料的界面润湿和结合问题, 本文研究了金刚石颗粒表面磁控溅射镀覆改性金属 Mo 和 W 以及不同热处理工艺对镀覆金刚石颗粒重量、表面形貌、微观组织和组成的影响规律。研究结果发现, 磁控溅射后 Mo 镀层呈现麦粒状组织, 而 W 镀层为球形状组织; 在真空环境下热处理, 随着热处理温度的增加会加速 Mo 或者 W 的升华速率, 使得金刚石颗粒表面裸漏在热处理环境中而发生石墨化。在 Ar 环境下热处理, 900 °C 时 Mo 或者 W 单质相还有残留, 当温度升高到 950 °C 时出现了石墨化现象, 但热处理温度为 1000 °C 时形成了致密的 MoC_x 和 WC_x 相, 消除了石墨化现象, 并获得了良好的热处理界面, 为获得高导热性的金刚石/铜复合材料奠定基础。

关键词: 金刚石/铜复合材料; 热处理工艺; 微观组织; 金刚石石墨化; 相组成

中图分类号: TF124

文献标志码: A

在战斗机、预警机、无人机等战略航空航天器高集成装备性能需求牵引下, 新型雷达的芯片级和模块级电子设备向着功能一体化、尺寸小型化、结构紧凑化、高功率密度方向发展^[1-5]。新型电子设备的热流密度大幅度增加, 特别是核心芯片的热流密度由传统的 200-300 W/cm² 向着 1000 W/cm² 发展。超高的热流密度使得核心芯片的热控问题凸显, 其使用寿命及可靠性呈指数型降低, 高效散热成为核心芯片的“卡脖子”问题^[6-8]。如何制备高导热的核心芯片热沉材料是解决卡脖子问题的核心技术之一, 金刚石/铜具有

基金项目: 国家自然科学基金(52075250); 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题研究基金(AWJ-22M13); 中国博士后科学基金(2020M683376)

收稿日期: 2021-07-17

通信作者: 田威, 教授, 博士; 电话: 13851662331; E-mail: tw_nj@nuaa.edu.cn

较高的导热系数($>500 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), 是传统热沉材料的 2-3 倍, 低的热膨胀系数(与新型核心芯片非常匹配), 是最佳新型热沉材料之一^[9,10]。但金刚石和铜之间的润湿性极差, 既不能形成固溶体, 也不能形成碳化物, 二者之间为简单的机械结合, 界面存在孔洞、空隙, 导致界面结合很弱, 界面上热载体的平均自由程大大降低, 难以获得高导热系数的热沉^[11-13]。

国内外研究人员通过电镀、化学镀、盐浴法、磁控溅射等方法在金刚石表面预镀 Si、B、Ti、Cr 和 W 等元素或对铜基体预合金化, 来修饰复合材料界面, 提高金刚石/铜复合材料的热导率。Raza 等^[14]采用微蒸镀法在金刚石颗粒表面镀覆 Ni 和 Cr 镀层, 可以使样品的致密化程度提高, 由于镀层与金刚石反应形成 Cr_7C_3 相, 有利于界面结合, 获得了高于无镀层金刚石/铜的导热系数。KITIWAN 等^[15]利用化学气相沉积在金刚石颗粒表面镀覆 SiC 镀层, 可使烧结后的致密度达到 98% 以上。NUNES 等^[16]在金刚石/铜复合材料中通过机械合金化的方法加入 0.1 wt% Cr, 可以实现金刚石与铜的界面的有效结合, 与 SPS 烧结相比, 热挤压强化可以获得更均匀的组织。北京科技大学曲选辉研究团队^[17]对盐浴法制备金刚石界面镀层进行了系统的研究, 研究表明 Cr_7C_3 镀层促进了金刚石颗粒与铜基体的润湿性和界面结合, 获得了致密的金刚石/铜复合材料。中科院宁波材料所江南等^[18]采用前驱体原位生长的方法在金刚石颗粒表面制备 B 纳米线, 有效提高了金刚石表面的接触面积及润湿性。UKHINA 等^[19]采用羰基钨和二茂镍为前驱体利用化学沉积方法在金刚石表面制备涂层。WU 等^[20]利用 COMSOL 软件模拟了金刚石/铜复合材料内部的热通量, 通过电镀制备了导热系数(Tc)和热膨胀系数(CTE)分别为 $614.87 \text{ W}/(\text{mK})$ 和 $9.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的金刚石/铜复合材料。CHE 等^[21]通过改变钛和金刚石的体积分数在金刚石/铜界面形成碳化钛(TiC)和金属间化合物(Cu_3Ti_2)来获得良好的界面。将添加 3 vol%Ti 的金刚石/铜复合材料在 945°C 下 SPS 烧结保温 5 分钟, 其导热系数高达 $670 \text{ W}/(\text{mK})$, 为理论预测值的 90%。相对于上述方法, 磁控溅射法更有利于金刚石表面沉积均匀的镀层, 可以通过超声振动确保镀层的均匀性, 并通过控制镀膜时间控制镀层的厚度^[22]。SANG^[23], JIA^[24]和 XIN^[25]采用磁控溅射法在金刚石颗粒表面进行镀 W 研究, 获得了均匀的镀层和高导热的金刚石/铜复合材料, 研究指出热处理后单质 W 发生相变, 并在金刚石 {100} 和 {111} 晶面上的结合呈现一定的界面差异性。

但是目前对于不同热处理工艺下磁控溅射金刚石颗粒表面的微观组织与相组成等的演变规律研究较少, 这也是确保后续获得高导热系数的关键因素之一。为此, 本文研究不同热处理环境、温度与镀覆元素对界面的影响规律, 为高导热金刚石/铜热沉的制备提供理论和工艺支撑。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

金刚石采用购买于郑州华晶金刚石股份有限公司 80/100 目的 B60 型金刚石, 晶粒形貌、{111} 晶面和

{100}晶面如图1所示, 根据 FTIR 分析测试其导热系数为 $1950\text{W/m}\cdot\text{K}$ (数据由购买公司提供)。磁控溅射用 $\Phi 100\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的 W 和 Mo 靶材纯度为 99.99%, 购买于攀时(上海)高性能材料有限公司。

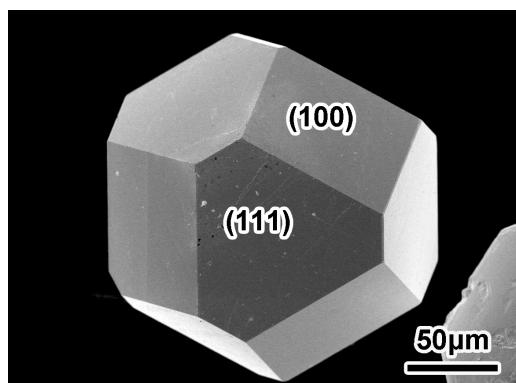


图1 原始金刚石颗粒形貌

Fig. 1 Morphology of original diamond particles

1.2 金刚石颗粒表面磁控溅射实验

在 OUR500 三靶磁控溅射镀膜机上进行了磁控溅射实验。沉积过程中, 在 0.5 Pa 压力下进行流动 Ar 气氛保护, 同时将金刚石衬底加热至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 30 min , 磁控溅射工艺的电流和电压分别为 1 A 和 500 V 。在磁控溅射过程中, 采用超声振动系统对金刚石颗粒进行振动, 使金刚石颗粒在沉积过程中发生翻滚, 确保每个颗粒的每个表面沉积的均匀性。

1.3 热处理工艺

为了获得性能一致的金刚石/铜复合材料, 磁控溅射后的金刚石颗粒需要与铜粉进行混合。为了保证球磨混合后金刚石沉积层不被破坏而影响后续导热性能, 需要对磁控溅射后的金刚石颗粒进行热处理。实验中对磁控溅射制备金刚石颗粒的 W 和 Mo 表面组织形貌和相组成及热处理工艺进行研究, 具体热处理工艺为: (1) 在真空环境(真空度为 0.1 Pa)和常压 Ar 气氛两种条件下进行热处理; (2) 热处理温度为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热处理时间为 1 h 。

1.4 分析测试

采用高精度天平和量具通过等体积法进行重量变化分析, 利用德国 BRUKER 原子力显微镜对热处理后的金刚石表面形貌进行 AFM 表征, 采用日本 SmartLab X 射线衍射仪进行 XRD 物相分析, 对热处理后的相变化进行研究, 日本日立的 REGULUS 8220 扫描电镜用来进行 SEM 和 EDS 观察。

2 结果与讨论

2.1 磁控溅射表面形貌

磁控溅射 W 和 Mo 后金刚石颗粒的表面组织形貌, 如图 2 所示。磁控溅射后金刚石颗粒形貌与原始金刚石颗粒形貌相比没有明显的变化(图 2a 和图 2b), 都是棱角分明的正十四面体结构。通过局部放大图可以看出金刚石镀 Mo 表面(图 2c)为麦粒状形貌, 而金刚石镀 W 表面(图 2d)为球形颗粒状形貌, 两种颗粒表面都有尺寸 $0.2\mu\text{m}$ 左右的团聚颗粒, 主要是在磁控溅射过程中 Mo 和 W 的颗粒定向局部长大、团聚所致, 但由于颗粒尺寸较小且少, 不影响后续散热。通过 EDS 分析可以看出, 磁控溅射后 Mo(图 2e)和 W(图 2f)元素在金刚石颗粒表面均匀分布, 说明磁控溅射方法有利于 Mo 和 W 镀层的均匀化制备, 并且为获得良好的表面质量和界面结合力提供了基础。

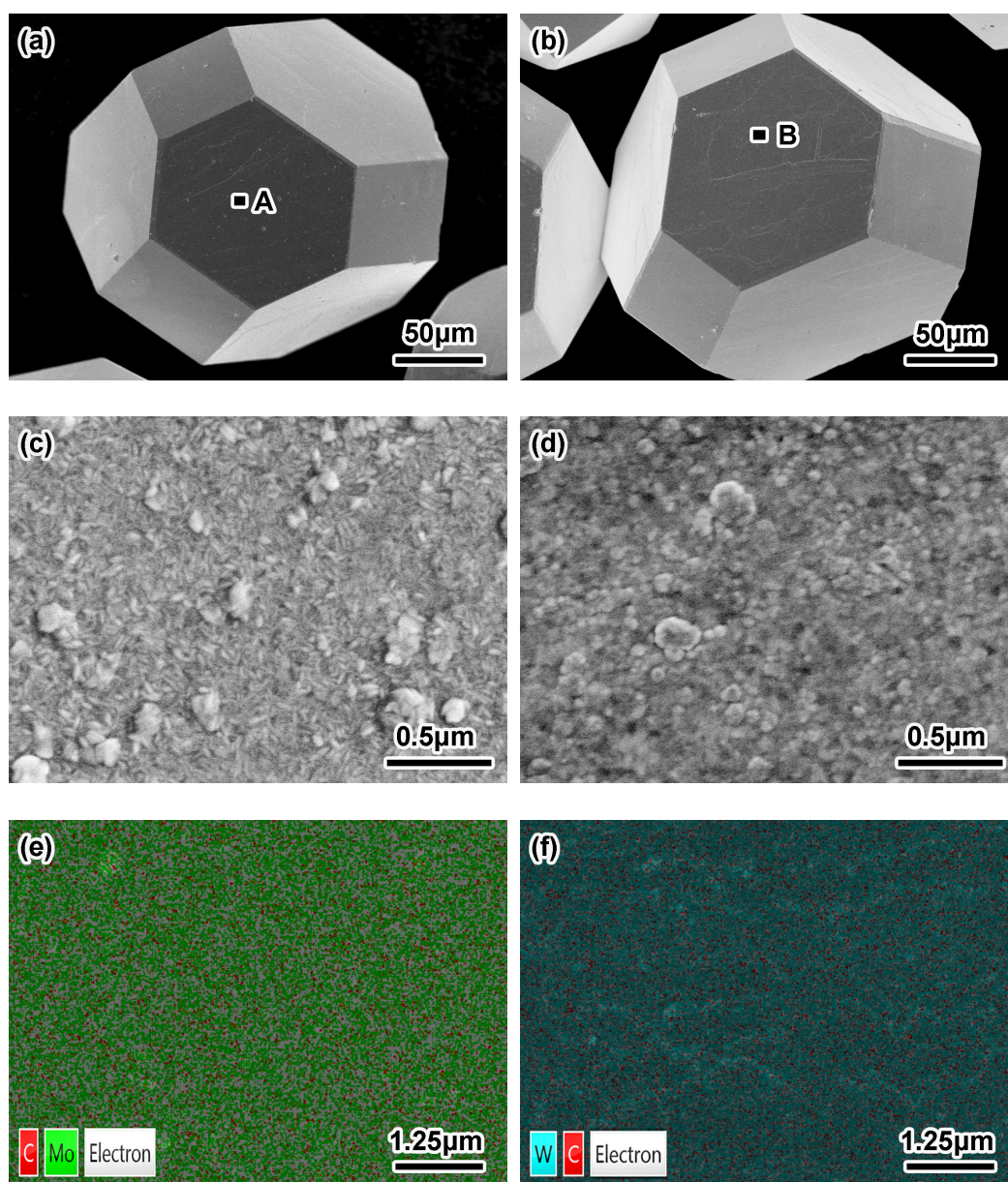


图 2 磁控溅射后金刚石颗粒表面形貌: (a) 镀 Mo 金刚石颗粒, (b) A 区域放大图, (c) 镀 W 金刚石颗粒, (d) B 区域放大图, (e) 镀 Mo 金刚石颗粒 EDS 面扫图, (f) 镀 W 金刚石颗粒 EDS 面扫图,

Fig. 2 Surface morphology of diamond particles after magnetron sputtering: (a) Mo coated diamond particles, and (b) W coated

diamond particles, (c) local Enlargement of A area, (d) local Enlargement of B area, (e) EDS surface scan of Mo coated diamond particles, (f) EDS surface scan of W coated diamond particles

2.2 热处理后重量变化

对磁控溅射沉积 Mo 和 W 的金刚石颗粒分别在真空环境和 Ar 保护气氛下进行热处理的重量变化如图 3 所示。通过重量测量法计算磁控溅射沉积 Mo 和 W 的金刚石颗粒增重分别为 4.99% 和 4.91%。镀 Mo 金刚石颗粒在真空环境下进行热处理时, 随着热处理温度的升高, 金刚石颗粒的重量逐渐降低, 如图 3a 所示, 主要是在真空环境下更利于金刚石颗粒表面镀覆的 Mo 发生升华现象而脱离金刚石表面, 进而造成重量降低现象。但是在 Ar 保护气氛下, 随着热处理温度的增加, 镀 Mo 金刚石颗粒的重量变化不大, 说明在 Ar 保护气氛下有效抑制了 Mo 的升华现象, 在保证足够的 Mo 元素覆盖在金刚石颗粒表面的同时可保证界面镀覆元素与金刚石颗粒的稳定反应, 以确保后续过程中与金刚石颗粒表面形成良好的接触, 为散热性能的提升奠定基础。镀 W 金刚石颗粒在真空环境下进行热处理时的金刚石颗粒重量变化与镀 Mo 金刚石颗粒类似, 如图 3b 所示, 只是在真空环境下 950°C 热处理后, 镀 W 金刚石颗粒重量已经接近于等体积的纯金刚石颗粒重量, 说明此时金刚石界面镀覆的 W 元素已全部因升华而损失掉, 在 Ar 保护气氛下热处理后, 随着温度的增加, 镀 W 金刚石颗粒的重量呈下降趋势, 说明在 Ar 保护气氛下 W 元素的升华依然明显。

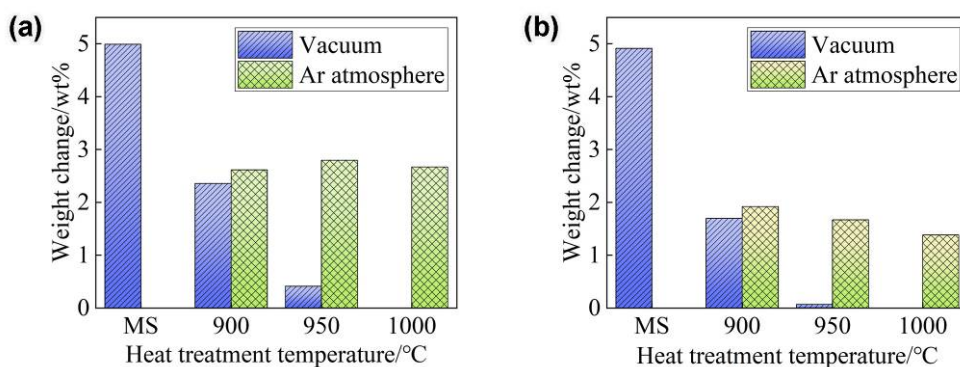


图 3 不同热处理温度和气氛下重量变化: (a) 镀 Mo 金刚石颗粒, (b) 镀 W 金刚石颗粒

Fig. 3 Weight change under different heat treatment temperature and atmosphere:(a) Mo coated diamond particles, (b) W coated diamond particles

2.3 热处理后微观组织分析

图 4 所示为真空气氛保护下, 在不同温度下镀 Mo 金刚石颗粒的表面微观组织变化情况。可以看出在 900°C 下(图 4a)金刚石颗粒几乎完全被形成的镀覆层覆盖, 表面形貌由原来的由麦粒状(图 2c)演变成 0.1 μ m 的颗粒和 0.5 μ m 以下的条形状颗粒组成, 表面残存少量的空洞, 通过 EDS 分析可知(图 4b), 条形状颗粒也主要是 Mo 元素为主, 还有热处理过程中带入的少量 O 元素, 说明在 900°C 热处理温度下, 由于镀覆在金

金刚石颗粒表面 Mo 活化能的增加 Mo 晶粒发生再结晶,使得界面趋于明显,并在局部区域沿着垂直于金刚石颗粒表面生长而形成棱角分明的长条状形貌。当热处理温度升到 950℃时(图 4c),发现此时的金刚石表面变得凹凸不平,出现了大量的孔洞和类似于絮状的形貌,通过 EDS 面扫分析发现(图 4d),此时界面残留少量的 Mo 元素,大部分的 Mo 元素由于真空环境和温度的升高气化速度增加,还未与金刚石界面反应而气化消失了。在 Mo 元素的气化,加上少量 O 元素的存在,使得金刚石颗粒表面形成局部真空和高温,反而加速了金刚石颗粒表面的石墨化,形成了凹凸不平的表面形貌^[26,27]。说明在真空环境下对镀 Mo 金刚石颗粒进行热处理,不利于 Mo 与金刚石颗粒表面的反应,反而会加速金刚石颗粒表面的石墨化,形成絮状等凹凸不平的表面形貌。

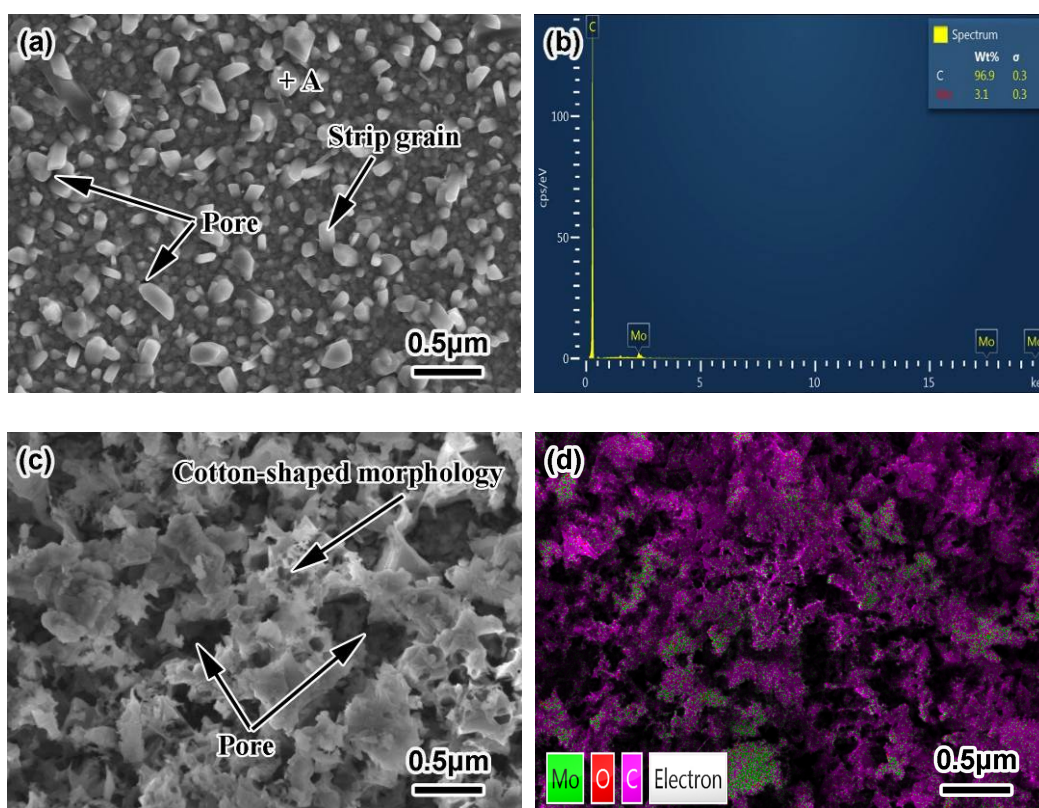


图 4 真空气氛、不同热处理温度下镀 Mo 金刚石颗粒的表面微观组织变化: (a) 900℃, (b) 900℃下条形颗粒 EDS 分析(A 点), (c) 950℃, (d) 950℃热处理 EDS 面扫

Fig. 4 The surface microstructure changes of Mo coated diamond particles under vacuum atmosphere and different heat treatment temperature: (a) 900 °C, (b) EDS analysis of strip particles at 900 °C(Point A), (c) 950 °C, (d) EDS surface scan of 950 °C heat treatment

图 5 所示为真空气氛保护下,在不同温度下镀 W 金刚石颗粒的表面微观组织变化情况。图 5a 为热处理温度为 900 °C时镀 W 金刚石颗粒的表面微观组织,相对于磁控溅射后的球形颗粒,真空热处理后颗粒尺寸发生了长大,颗粒尺寸增加 2 倍以上,形成了散点式连续纹理结构,其中含有大量的空洞,说明在此

温度下 W 的升华速率大于 W 与金刚石界面反应速度, 使得此温度下金刚石界面的 W 都升华掉而影响后续铜的界面润湿性能, 进一步影响金刚石/铜复合材料的散热性能。当热处理温度升高到 950℃ 时, 金刚石颗粒表面只残存少量的镀层颗粒, 此时随着烧结温度的升高, W 元素升华进一步加剧, 造成大量的 W 元素的损失, 局部 W 元素与金刚石反应, 并形成了局部 W 富集, 使得镀层颗粒尺寸增加到 0.5μm 以上, 通过 EDS 分析可知, 颗粒中主要是 W 元素, 其次为 C 元素, 还有少量的 O 元素存在, 详细的相组成在下一节进行介绍。此外, 在镀层消失的金刚石颗粒表面整体界面比较平整, 未出现图 4c 所示的凹凸不平的形貌, 但是从图中可以看出, 存在一些条形状或者片状的组织, EDS 分析(图 5d)显示主要是 C 元素, 是因为在真空及高温环境下, 金刚石表面发生石墨化所导致, 这与文献[15、28]研究结果一致。

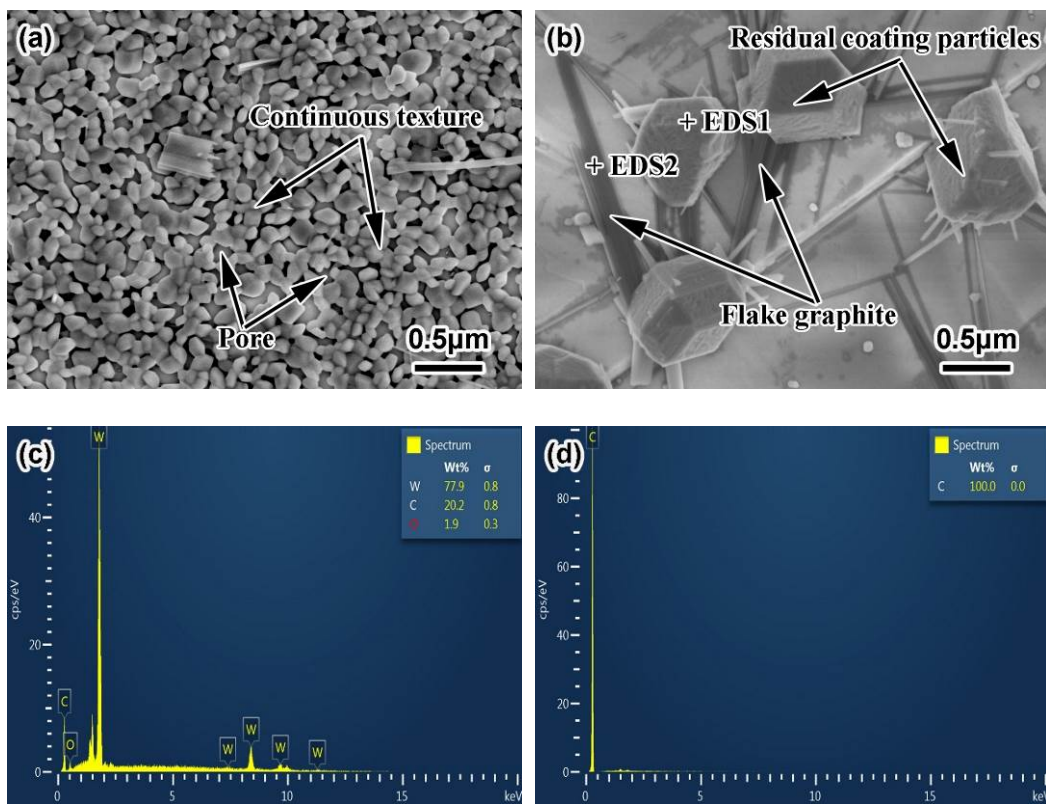


图 5 真空气氛、不同热处理温度下镀 W 金刚石颗粒的表面微观组织变化: (a) 900℃, (b) 950℃, (c) 950℃下 EDS1 结果, (d) 950℃下 EDS2 结果

Fig. 5 The surface microstructure changes of W-coated diamond particles under vacuum atmosphere and different heat treatment temperatures: (a) 900 °C, b) 950 °C, c) EDS1 results at 950 °C, and (d) EDS2 results at 950 °C

由图 4 和图 5 可知, 真空环境下进行热处理不利于镀层与金刚石界面的反应, 反而造成大量镀层的升华及金刚石表面的石墨化。为此, 进一步研究了在 Ar 气氛保护下的热处理工艺。图 6 所示为 Ar 气氛保护下镀 Mo 金刚石颗粒的表面微观组织变化情况。当热处理温度为 900 °C 时(图 6a), 金刚石颗粒表面有两种形貌, 一种是灰色连续形貌, 颗粒之间界面不分明, 类似于融化后凝固态组织, 通过 EDS 分析(图 6b)显示主要为 Mo 元素, 说明此形貌为连续的镀层形貌; 另一种为白色显示的形貌, 分布在镀层形貌的边界处,

通过 EDS 分析(图 6b)显示主要为 C 元素,可以看出金刚石颗粒表面还是分布着少量的 O 元素。说明在 900 °C 热处理下, Mo 镀层与金刚石颗粒表面进行较好的连接, 并发生相关化学反应(下节讨论), 增强的界面结合性能, 但是由于 Mo 的高温升华, 使得金刚石颗粒部分表面 Mo 完全消失, 并且由于磁控溅射时引入了少量的 O 元素, 使得此处暴露真空环境下的金刚石颗粒表面发生了石墨化, 而形成了图 6a 中所示的白色形貌的石墨。当热处理温度升高到 950 °C 时(图 6c), 可以看到金刚石颗粒表面形成了致密的、近球形的颗粒, 尺寸在 0.25 μm 左右, 没有发现明显的气孔, 说明在此温度下可以得到性能良好的热处理界面, 有利于后续与铜结合后获得更高的散热性能和力学性能^[29]。当热处理温度升高到 1000 °C 时(图 6d), 金刚石界面颗粒发生再结晶和晶粒长大, 出现了更多异常长大的颗粒, 会造成界面形貌的不平整, 影响后续与铜的界面融合, 因此, 在 Ar 气氛和 950 °C 温度下进行热处理可以获得更好的界面。此外, 微观组织变化趋势与图 3a 中 Ar 气氛热处理后颗粒重量变化一致, 可以看出在 900 °C、950 °C 和 1000 °C 热处理后重量变化不大, 而在真空下进行热处理而重量变化明显。

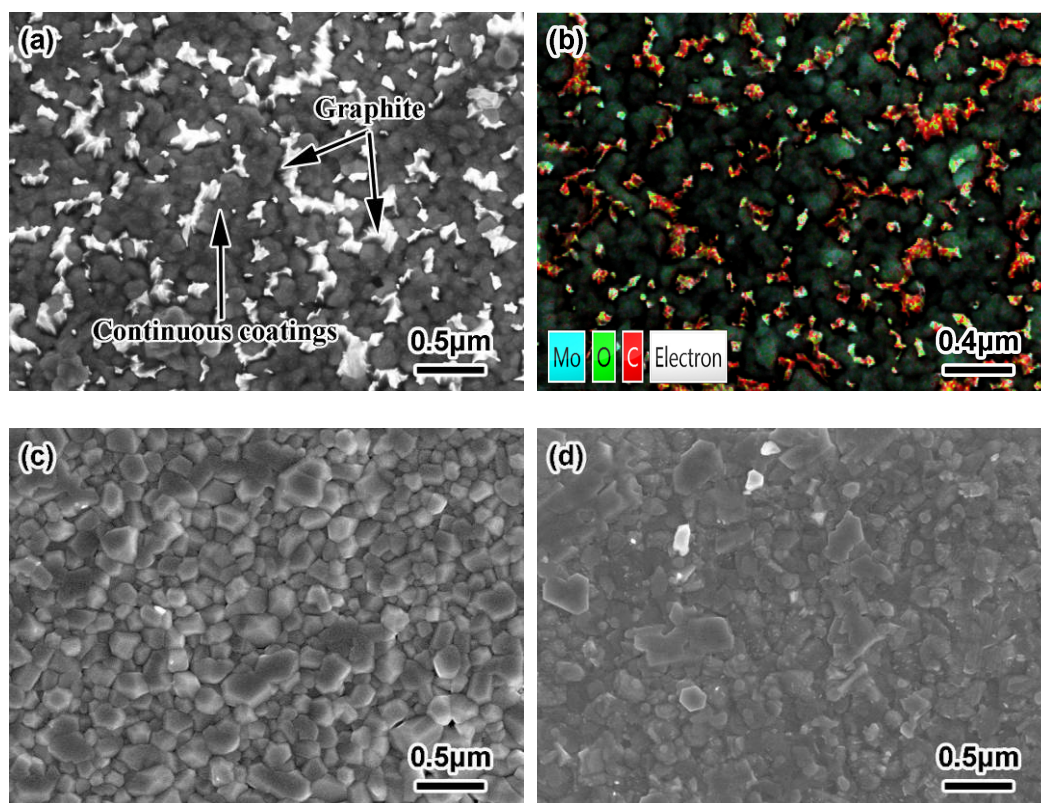
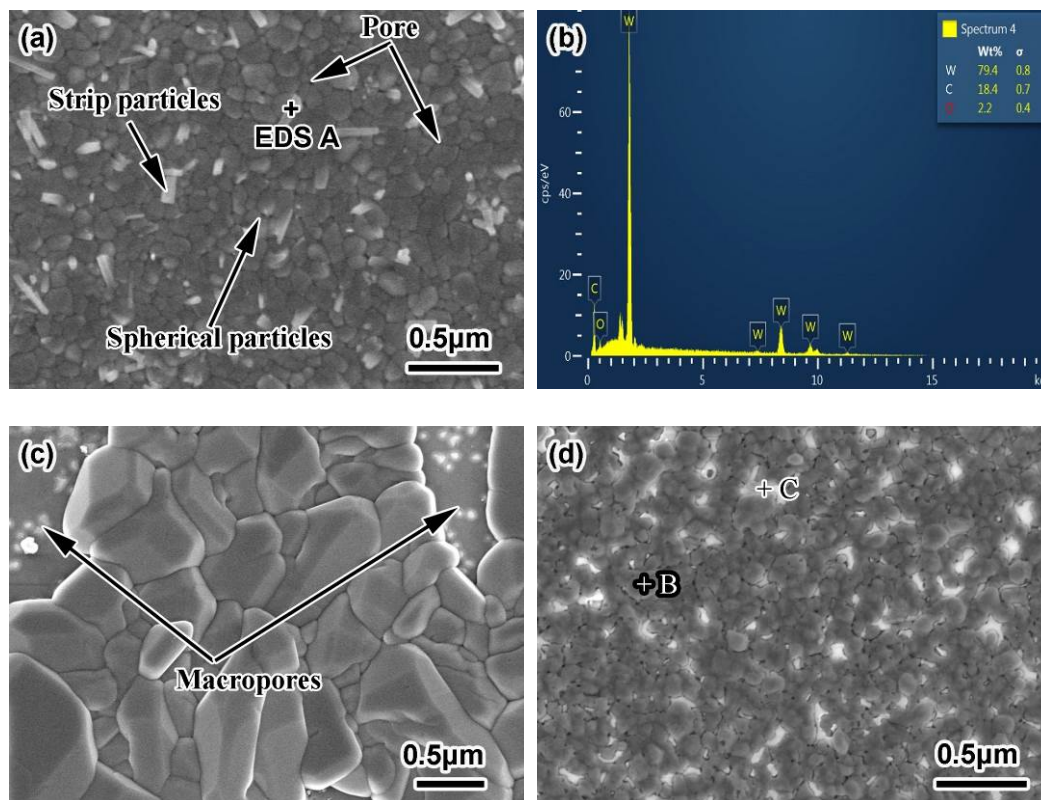


图 6 Ar 气氛、不同热处理温度下镀 Mo 金刚石颗粒的表面微观组织变化: (a) 900 °C, (b) 900 °C 下 EDS 分析, (c) 950 °C, (d) 1000 °C

Fig. 6 Changes of surface microstructure of Mo coated diamond particles in Ar atmosphere at different heat treatment temperatures: (a) 900 °C, (b) EDS analysis at 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C

图 7 所示为 Ar 气氛下, 不同热处理温度下镀 W 金刚石颗粒的表面微观组织变化情况。当热处理温度为 900 °C 时(图 7a), 此时大部分为球形颗粒, 此处为 0.1 μm 左右, 还有少量的条形颗粒和气孔存在, 通过

EDS 分析发现(图 7b)主要含有 W、C 和少量的 O 元素, 主要是由于部分镀层处 W 镀层聚集及与金刚石表面发生反应形成 WC_x , 以及高温下 W 升华所致。当热处理温度升高到 950 °C 时(图 7c), 镀层颗粒生长明显, 尺寸增加到 1mm 左右, 增加 10 倍以上, 主要是温度升高增加了晶粒界面活化能, 使得晶粒不断生长导致。但是由于晶粒增加迅速, 再加上高温下 W 元素的升华, 使得一些区域出现了 mm 级的大孔隙, 镀层的完整性遭到了破坏, 进而影响金刚石/铜复合材料的散热性能, 产生这种现象的原因是在此温度下, W 元素升华的速度大于 W 元素与金刚石颗粒界面反应的速度, 使得不少 W 元素因高温而升华失去, 一部分与金刚石界面反应形成 WC_x , 而且高温下界面活化能增加, 使得镀层再结晶速度增加, 颗粒尺寸快速生长^[30]。当热处理温度达到 1000 °C 时(图 7c), 晶粒尺寸反而减小, 主要是因为温度的升高, W 与金刚石界面反应激活能增加, 此时的反应温度大于 W 升华的温度, 使得大多数的 W 与金刚石快速反应形成 WC_x , 因升华而造成的 W 挥发很少, 有利于形成良好的接触界面和提高金刚石/铜复合材料的散热性能。通过 EDS 分析(图 7e 和图 7f), 表面晶粒元素主要是 W 和 C, 也证明了上述分析。但是相对于 Mo 与金刚石颗粒的快速反应来说, W 与金刚石颗粒的快速反应温度要更高一些, 一般在 1000 °C 以上^[31]。在 1000 °C 进行热处理时反应与升华同时存在, 这是如图 3b 所示随着温度升高, 金刚石颗粒重量逐步减少的原因, 但减少不多。但是过高的温度 (高于 1000 °C) 会造成金刚石的石墨化反而影响散热, 因此 Ar 气氛下 1000 °C 为比较理想的热处理温度^[32]。



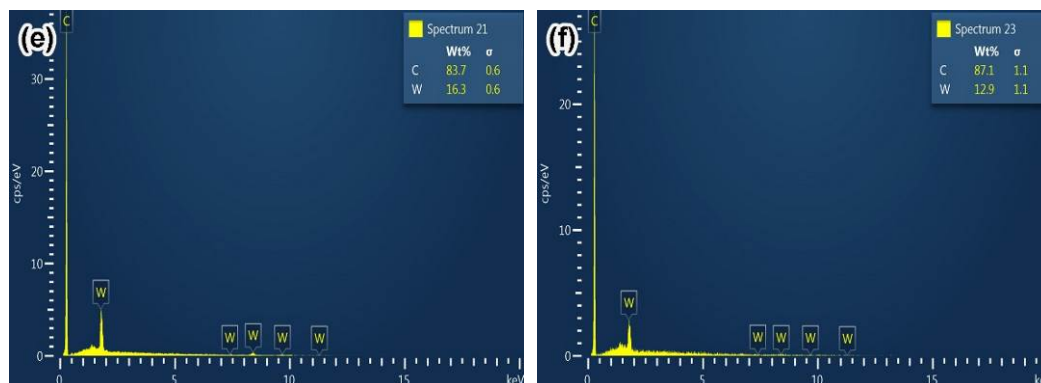


图 7 Ar 气氛、不同热处理温度下镀 W 金刚石颗粒的表面微观组织变化: (a) 900°C, (b) 900°C 下 EDS 分析(A 点), (c) 950°C, (d) 1000°C, (e) 1000°C 下 EDS 分析(B 点), (f) 1000°C 下 EDS 分析(C 点)

Fig. 7 The surface microstructure changes of W-coated diamond particles under Ar atmosphere and different heat treatment temperatures: (a) 900 °C, (b) EDS analysis at 900 °C (Point A), (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) EDS analysis at 1000 °C (Point B), (f) EDS analysis at 900 °C (Point C)

通过上述分析可知, 在真空环境下 Mo 和 W 元素的升华速率大于与金刚石界面反应的速率, 随着温度升高, Mo 和 W 加速升华, 使得金刚石颗粒表面形成少量的 MoCx, 裸漏的金刚石由于高温和少量的 O 存在易于发生石墨化, 不利于金刚石颗粒磁控溅射镀层的热处理。在 Ar 气氛保护下进行热处理时, Mo 和 W 元素与金刚石界面反应的速率大于升华速率, 更多的磁控溅射元素与金刚石界面形成 WCx, 只有少量的发生升华, 可以得到致密化的镀层界面, 使得金刚石与热处理环境有效的隔离, 避免了石墨化, 有利于获得高性能的金刚石/铜复合材料。Ar 气氛下磁控溅射 Mo 和 W 镀层的最佳热处理温度分别为 950 °C, 1000 °C。

2.4 热处理前后表面形貌

图 8 所示为不同参数下金刚石颗粒 AFM 形貌。可以看出初始金刚石颗粒表面(图 8a)整体比较平整, 但是也有一些微米级的凸起, 主要是由于金刚石制备过程中所致, 但是其增加了金刚石的表面积, 在进行磁控溅射时有利于镀层元素的沉积^[33]。图 8b 和图 8c 所示为磁控溅射 Mo 和 W 之后的 AFM 表面, 除了金刚石表面的凸起外, 磁控溅射 Mo 的金刚石颗粒表面更为平滑, Mo 晶粒尺寸小于 100 nm 左右, 而磁控溅射 W 的金刚石颗粒表面呈现凹凸不平的锯齿状形貌, 厚度在 100 nm-500 nm 之间, 说明磁控溅射时, Mo 元素更容易获得均匀的镀层, 而 W 元素易于沿着垂直于金刚石颗粒表面的方向定向生长而形成凹凸不平的组织(图 9)。磁控溅射 Mo 的金刚石颗粒在热处理以后(图 8e), 镀层形貌发生较大变化, 主要是由于 Mo 与金刚石发生反应形成碳化物所致, 此时的晶粒尺寸也增加到 200 nm 以上。而热处理后的 W 镀层(图 8f)的形貌虽然发生了化学反应, 整体形貌与磁控溅射形貌类似, 但沿着垂直于金刚石表面的定向生长更为明显。图 8e 和图 8f 所示的热处理后 AFM 形貌表明, 磁控溅射的单质元素与金刚石发生反应形成碳化物而增强界面结合能, 而呈现凹凸不平的锯齿状形貌有利于镀层与金刚石颗粒的界面结合性能的提升^[34]。

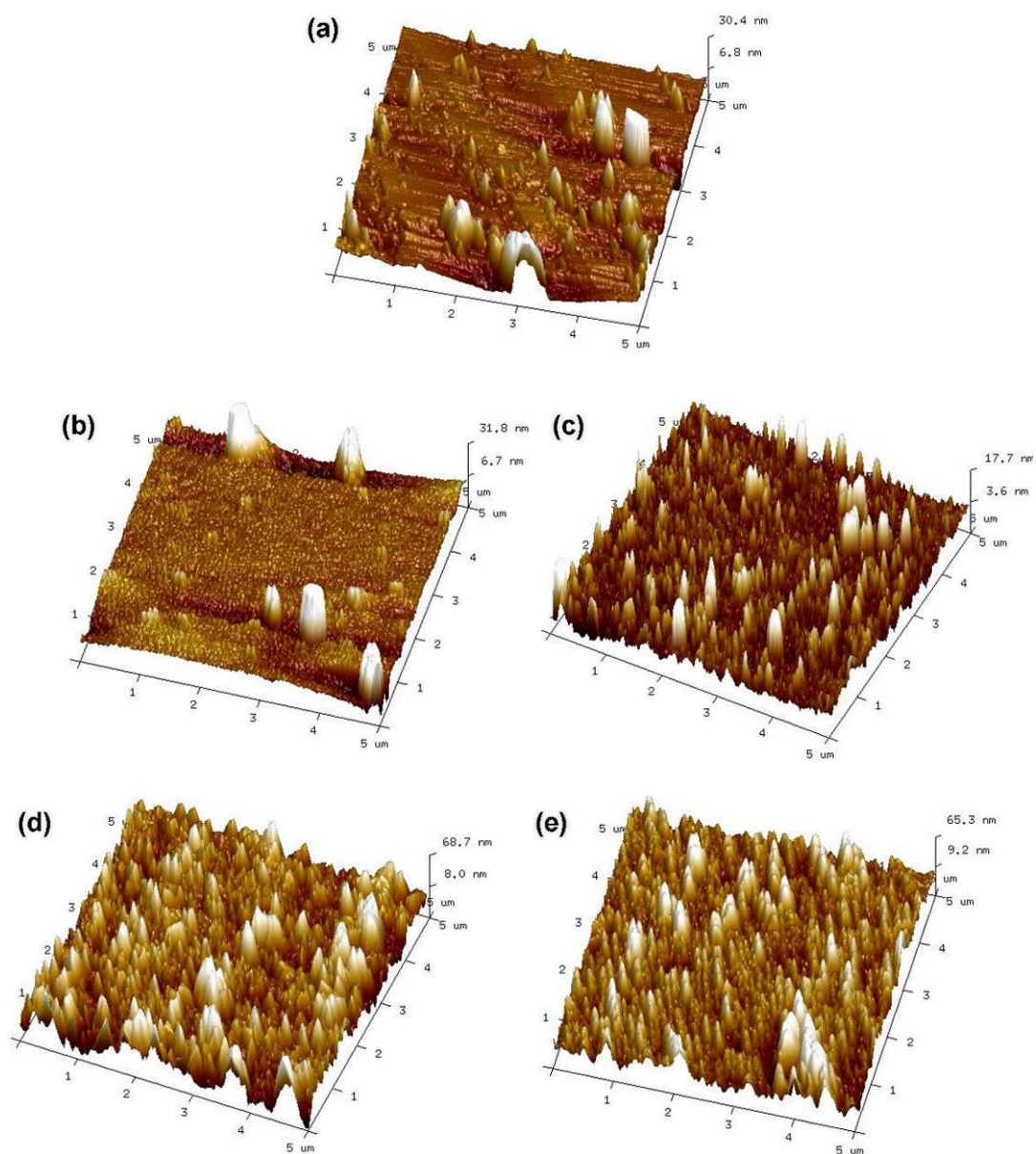


图8 不同参数下金刚石颗粒AFM形貌: (a) 纯金刚石, (b) 磁控溅射 Mo, (c) 磁控溅射 W, (d) 磁控溅射 Mo、1000℃热处理, (e) 磁控溅射 Mo、950℃热处理

Fig. 8 AFM morphology of diamond particles under different parameters: (a) pure diamond, (b) magnetron sputtering Mo, (c) magnetron sputtering W, (d) magnetron sputtering Mo, 1000 °C heat treatment, (e) magnetron sputtering Mo, 950 °C heat treatment

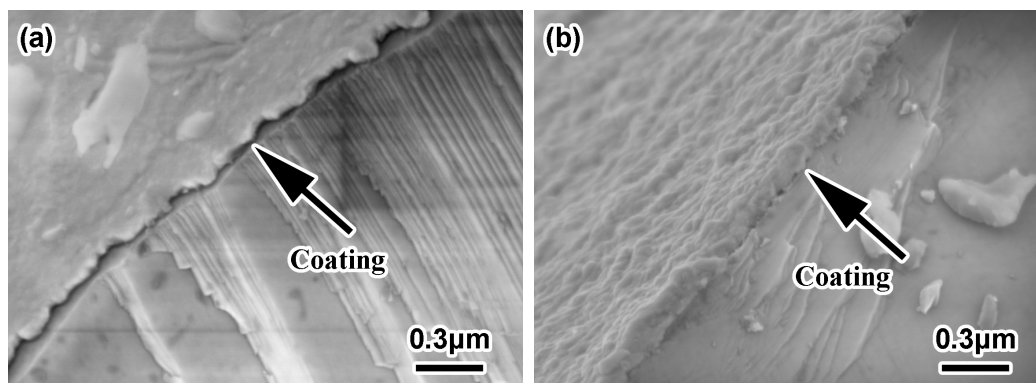


图9 镀W金刚石颗粒不同阶段镀层界面示意: (a) 磁控溅射, (b) Ar气氛, 1000℃热处理

Fig.9 Coating interface at different stages of Mo coated diamond particles: (a) magnetron sputtering, (b) Ar atmosphere, 1000 °C heat treatment

2.5 热处理前后相组成变化

磁控溅射 Mo 镀层金刚石颗粒在真空环境、不同热处理温度下的 XRD 分析如图 10 所示, 可以看出磁控溅射后只有金刚石和 Mo 单质两种相组成, 但是在图 2 中所示均匀镀层的情况下, 也再次说明镀覆的厚度很薄。在真空环境下进行 900 °C 热处理后, 金刚石的峰依然是主峰, 此时已经出现 Mo_2C 相, 与文献[35]中一致, 但 Mo 相的衍射峰变弱, 一是与金刚石反应形成 Mo_2C 相, 二是在高温下 Mo 元素发生升华, 两个因素共同造成了 Mo 衍射峰的变弱,

在真空环境下进行 950 °C 热处理后, Mo 衍射峰消失, 主要是金刚石和 Mo_2C 相的衍射峰, 但是由于为了满足高导热要求, 镀层含量很少, 镀层厚度在几百纳米级别, 形成的 Mo_2C 相较少, 衍射峰不是特别明显, 如图 11 所示。此时出现了石墨的衍射峰, 这意味着在 950 °C 时金刚石发生石墨化, 此温度比 Lei 等^[36]报道的 800 °C 的石墨化温度高 150 °C, 可能是此时处于真空环境, 而且磁控溅射的镀层中 O 含量很少, 使得相应的环境延缓了金刚石的石墨化。

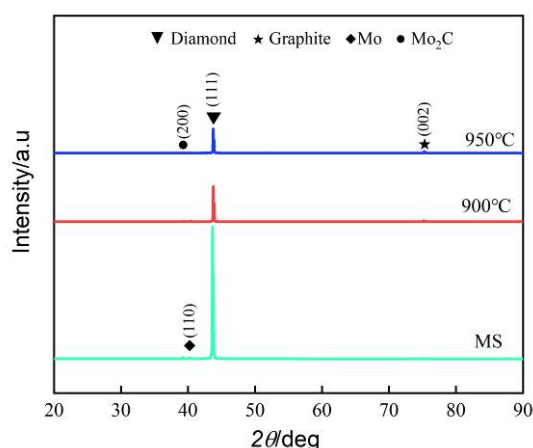


图10 磁控溅射 Mo 镀层金刚石颗粒在真空环境、不同热处理温度下的 XRD 分析

Fig. 10 XRD analysis of Mo coated diamond particles by magnetron sputtering in vacuum environment at different heat treatment temperatures

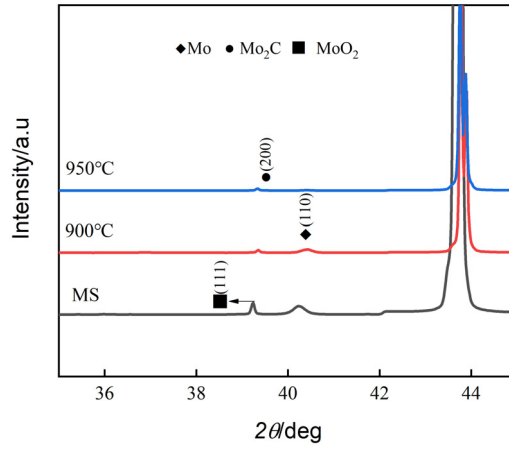


图 11 磁控溅射 Mo 镀层金刚石颗粒在真空环境、不同热处理温度下的 XRD 分析局部放大图

Fig.11 Local Enlargement of XRD analysis for Mo coated diamond particles by magnetron sputtering in vacuum environment at different heat treatment temperatures

图 12 所示为磁控溅射 W 镀层金刚石颗粒在真空环境、不同热处理温度下的 XRD 分析。磁控溅射后主要是金刚石和 W 相的衍射峰，在 900 °C 时，出现了 W₂C 和 WC 相，主要是由于 W 相与金刚石界面反应所致，其中 W₂C 相的衍射峰强于 WC 相的衍射峰，在此温度下 W 元素的升华速率大，使得 W₂C 和 WC 相的衍射峰比较弱。虽然相较于金刚石的{111}晶面，W 镀层在金刚石的{100}晶面更利于沉积且结合力更强，相对来说{111}晶面上 W 元素更容易升华，如图 13 所示。但是金刚石{111}晶面上会生成 W₂C 和 WC 相，而金刚石{100}晶面上主要是 WC 相^[23]。当热处理温度升高到 950°C 时，由于 W 镀层的加速挥发，使得 W₂C 和 WC 相的衍射峰进一步减弱，但是 WC 相的衍射峰强于 W₂C 相的衍射峰，说明高温下更利于 WC 相的形成。WC 相作为界面改性层的优越性在一定程度上是由于 WC 的导热系数大于 W₂C。但整体来说 WC 相含量较少，衍射峰不是很明显，因此，后续需要进一步合理的控制热处理工艺，确保 WC 相的形成。

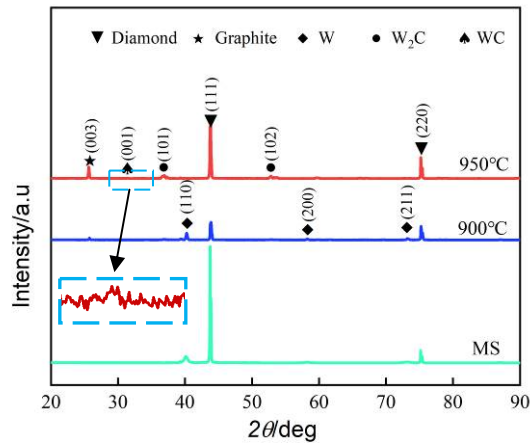


图 12 磁控溅射 W 镀层金刚石颗粒真空环境、热处理不同温度下的 XRD 分析

Fig. 12 XRD analysis of W coated diamond particles by magnetron sputtering in vacuum environment at different heat treatment temperatures

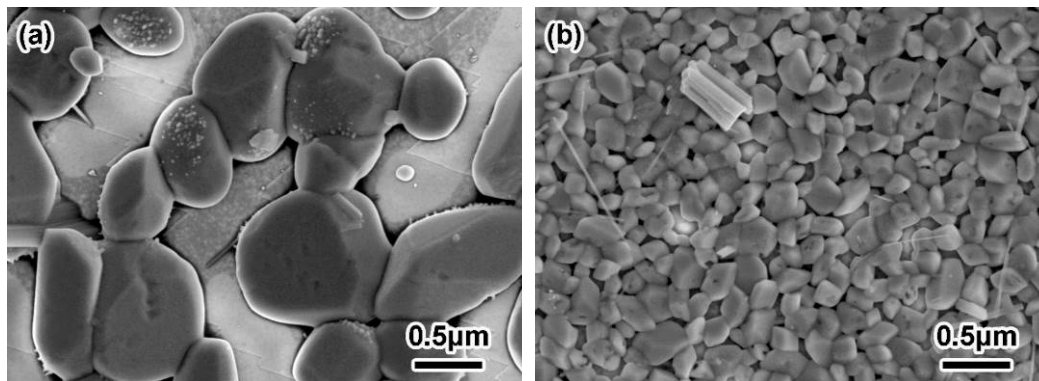


图 13 磁控溅射 W 镀层金刚石颗粒在真空环境、900℃热处理后不同晶面组织形貌: (a) {111} 晶面, (b) {100} 晶面

Fig. 13 The morphology of different crystal planes of W-coated diamond particles by magnetron sputtering after heat treatment at 900 °C in vacuum: (a) {111} crystal plane, (b) {100} crystal plane

磁控溅射 Mo 镀层金刚石颗粒在 Ar 气氛环境、不同热处理温度下的 XRD 分析如图 14 所示。当热处理温度为 900 °C 时, 此时还有大量的 Mo 相存在, 并生成了一定量的 Mo_2C , 但是含量比较少, 使得衍射峰比较弱。当热处理温度升高到 950 °C 时, 此时存在 Mo 相、 Mo_2C 相, Mo_2C 相含量同样很少, 衍射峰比较弱, 但出现了新相 Mo_3C_2 。主要是由于 MoC_x 相的类型很多, 当温度升高到 772 °C 时, MoC_x 可以转变成更稳定的 Mo_3C_2 相, 在碳化钼的存在相中, Mo_2C 具有较强的金属性, 共价键最强。此外, Mo_2C 的功函数只有 3.4eV, 其包裹在碳层内, 则金刚石颗粒的电化学活性和稳定性会得到增强, 因此精确控制碳化温度来调节 Mo_2C ^[37]。和图 10 类似, 在 950 °C 时出现了石墨衍射峰, 说明此时金刚石发生了一定的石墨化, 主要是因为此温度下 Mo 与金刚石的反应速率与 Mo 的升华速率相当, 使得金刚石部分表面裸露在热处理的环境中, 再加上磁控溅射时引入的少量的 O 元素的存在, 使得金刚石发生了石墨化。当热处理温度升高到 1000 °C 时, Mo 与金刚石的反应速率大于 Mo 的升华速率, 使得金刚石颗粒表面快速形成了致密的 MoC_x 相, 实现了与外界环境的阻隔, 此时并未发现石墨的衍射峰, 说明有效阻止金刚石的石墨化。

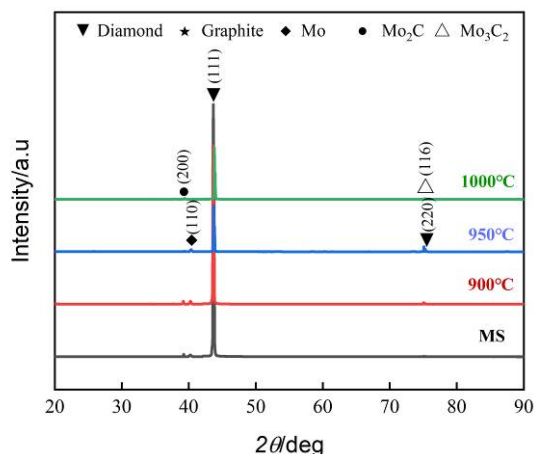


图 14 磁控溅射 Mo 镀层金刚石颗粒 Ar 气氛热处理不同温度下的 XRD 分析

Fig. 14 XRD analysis of magnetron sputtered Mo coated diamond particles heat treated in Ar atmosphere at different temperatures

磁控溅射 W 镀层金刚石颗粒在 Ar 气氛环境、不同热处理温度下的 XRD 分析如图 15 所示, 在 900 °C 进行热处理时, 此时未发现 WC_x 的衍射峰, 说明在 Ar 气氛下此热处理温度较低, 不利于 W 元素与金刚石进行反应。当热处理温度升高到 950 °C, 此时出现了 W_2C 和 WC 的衍射峰, 但是由于含量较少, 衍射峰不是很明显, 而且和磁控溅射 Mo 镀层在 Ar 环境下一样, 也出现了金刚石石墨化的现象, 也是由于 W 的升华速率大于 W 与金刚石表面的反应速率, 使得金刚石部分表面裸露在热处理环境中而发生石墨化。当热处理温度升高到 1000 °C 时, 只有金刚石、 W_2C 和 WC 的衍射峰, 说明此时 W 已与金刚石完全反应, 形成了致密化的界面, 并避免了金刚石石墨化。

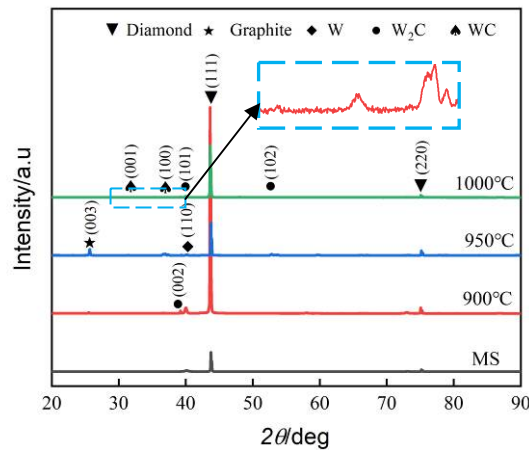


图 15 磁控溅射 W 镀层金刚石颗粒 Ar 气氛热处理不同温度下的 XRD 分析

Fig.15 XRD analysis of magnetron sputtered W coated diamond particles heat treated in Ar atmosphere at different temperatures

3 结论

(1) 磁控溅射后金刚石颗粒表面镀层均匀分布, 镀 Mo 金刚石颗粒表面为麦粒状形貌, 而镀 W 金刚石颗粒表面为球形颗粒状形貌。

(2) 在真空环境下热处理时金刚石颗粒表面镀覆的 Mo 和 W 单质发生升华现象而脱离金刚石表面, 进而造成失重问题, 在 Ar 环境进行热处理使得失重现象得以抑制, 但镀 W 金刚石颗粒失重依然存在。

(3) 在真空环境下热处理时, 随着温度的升高, 大量的 Mo 和 W 升华, 使得金刚石颗粒表面发生石墨化。在 Ar 气氛下进行热处理后, 磁控溅射 Mo 和 W 的金刚石表面都形成致密、均匀的组织, 满足后续制备高导热复合材料要求。

(4) 在真空环境下进行热处理, 磁控溅射 Mo 的金刚石界面相组成主要是金刚石、石墨、Mo 和 Mo_2C , 磁控溅射 W 的金刚石界面相组成主要是金刚石、石墨、W、 W_2C 和 WC, 不同温度下相组成不同, 但是易于出现石墨化现象。而在 Ar 气氛下进行 1000 °C 热处理后, 磁控溅射 Mo 和 W 的金刚石表面形成 MC_x 和 WC_x 相。

(5) 在 Ar 气氛, 950℃热处理后磁控溅射 Mo 的金刚石颗粒获得合适的镀覆效果, 而磁控溅射 W 的金刚石颗粒在 Ar 气氛, 1000℃热处理后获得合适的镀覆效果。

REFERENCES

- [1] MOUSAVI S L, NAGHSHEHKESH N, AMIRNEJAD M, et al. Corrosion performance and tribological behavior of diamond-like carbon based coating applied on Ni–Al–bronze alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31: 499–511.
- [2] 方俊晓, 陈庆军, 高霁雯, 等. 掺杂 Fe 基非晶合金调控 Ni-金刚石/Al 复合材料的导热性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 565–577.
FANG Jun-xiao, CHEN Qing-jun, GAO Wen-wen, et al. Control of thermal conductivity of Ni-Diamond/Al composite by doping Fe-based amorphous alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 565–577.
- [3] WANG C, TANG L, WANG H. Vibration Fracture Mechanism and Optimization Design of Array Power Supply for Near-Space SAR[J]. Shock and Vibration, 2020, 4917406.
- [4] REN S, CHEN J, HE X, et al. Effect of matrix–alloying–element chromium on the microstructure and properties of graphite flakes/copper composites fabricated by hot pressing sintering[J]. Carbon 2018, 127: 412–423.
- [5] WANG C C, WANG X C, SUN F H. Fabrication and application of nano/microcrystalline composite diamond coated drawing dies using alternative carbon sources [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1602–1610.
- [6] AN Z, XIONG D, FAN G, et al. Enhanced thermal conductivity of diamond/aluminum composites through tuning diamond particle dispersion[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53: 6602–6612.
- [7] ROSINSKI M, CIUPINSKI L, GRZONKA J, et al. Synthesis and characterization of the diamond/copper composites produced by the pulse plasma sintering (PPS) method[J]. Diamond & Related Materials, 2012, 27–28: 29–35.
- [8] SOMMERS A, WANG Q, HAN X, et al. Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems—a review[J]. Applied Thermal Engineering. 2010, 30: 1277–1291.
- [9] BEFFORT O, KHALID F, WEBER L, et al. Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites[J]. Diamond & Related Materials, 2006, 15: 1250–1260.
- [10] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, et al. Processing of diamond–particle–dispersed silver–matrix composites in solid–liquid co–existent state by SPS and their thermal conductivity[J]. Composites Part B–Engineering. 2012, 43: 1445–1452.
- [11] Zhang H, QI Y, LI J, et al. Effect of Zr content on mechanical properties of diamond/Cu–Zr composites produced by gas pressure infiltration[J]. Journal of Materials Engineering and Performance. 2018, 27: 714–720.
- [12] ANDREY M, MIROSLAW J, Łukasz C, et al. Diamond–tungsten based coating–copper composites with high thermal conductivity produced by Pulse Plasma Sintering[J]. Materials & Design, 2015, 76: 97–109.
- [13] SHEN B, CHEN S L, SUN F H. Effect of deposition temperature on properties of boron-doped diamond films on tungsten carbide substrate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(4): 729–738.
- [14] Raza K, Khalid F. Optimization of sintering parameters for diamond–copper composites in conventional sintering and their thermal conductivity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 615: 111–118.
- [15] KITIWAN M, KATSUI H, GOTO T. Spark plasma sintering of SiC–coated large–size diamond powder[J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4: 11453–11456.
- [16] NUNES D, CORREIA J B, CARVALHO P A, et al. Production of Cu/diamond composites for first–wall heat sinks[J]. Fusion Engineering and Design, 2011, 86: 2589–2592.
- [17] KANG Q, He X, Ren S, et al. Preparation of copperediamond composites with chromium carbide coatings on diamond particles for heat sink applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 60 :423–429.
- [18] BAI H, DAI D, YU J, et al. Architecting boron nanostructure on the diamond particle surface[J]. Applied Surface Science, 2014, 292(15): 790–794.
- [19] UKHINA A, BOKHONOV B, SAMOSHKIN D, et al. Morphological features of W– and Ni–containing coatings on diamond crystals and properties of diamond–copper composites obtained by Spark Plasma Sintering. Materials Today: Proceedings. 2017, 4(11): 11396–11401.
- [20] WU Y P, SUN Y N, LUO J B , et al. Microstructure of Cu–diamond composites with near–perfect interfaces prepared via

- electroplating and its thermal properties. *Materials Characterization*. 2019,150: 199–206.
- [21] CHE Q L, CHEN X K, JI Y Q, et al. The influence of minor titanium addition on thermal properties of diamond/copper composites via in situ reactive sintering. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015,30:104–111.
- [22] 马如龙, 彭超群, 王日初, 等. Cu-金刚石复合镀层的制备[J]. *中国有色金属学报*, 2015,25(12):3414–3421.
- MA Ru-long, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Preparation of Cu–diamond composite coating by composite electroplating [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015,25(12):3414–3421.
- [23] SANG J, Yang W, ZHU J, et al. Regulating interface adhesion and enhancing thermal conductivity of diamond/copper composites by ion beam bombardment and following surface metallization pretreatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018,740:1060–1066.
- [24] JIA J, BAI S, XIONG D, et al. Effect of tungsten based coating characteristics on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by pressueless infiltration[J]. *Ceramics International*, 2019,45:10810–10818.
- [25] XIN L, TIAN X, YANG W, et al. Enhanced stability of the Diamond/Al composites by W coatings prepared by the magnetron sputtering method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018,763:305–313.
- [26] 郭晓光, 刘涛, 翟昌恒, 等. 过渡金属作用下的金刚石石墨化机理研究[J]. *机械工程学报*, 2016, 52(20): 23–29.
- GUO Xiaoguang, LIU Tao, ZHAI Changheng, et al. Study on the Mechanism of Diamond Graphite with the Action of Transition Metals[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2016, 52(20): 23–29.
- [27] Zhang C, Cai Z Y, Wang R C, et al. Microstructure and thermal properties of Al/W-coated diamond composites prepared by powder metallurgy[J]. *Materials & Design*, 2016, 95:39–47.
- [28] Zhang H, Zhang J, Liu Y, et al. Unveiling the interfacial configuration in diamond/Cu composites by using statistical analysis of metallized diamond surface. *Scripta Materialia*, 2018, 152:84–88.
- [29] Chang G, Sun F, Duan J, et al. Effect of Ti interlayer on interfacial thermal conductance between Cu and diamond. *Acta Materialia*, 2018, 160:235–246.
- [30] 曾婧, 彭超群, 王日初, 等. 电子封装用金属基复合材料的研究进展. *中国有色金属学报*, 2015,25(12):3255–3270.
- ZENG Jing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Research and development of metal matrix composites for electronic packaging [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015,25(12): 3255–3270.
- [31] SANG J, ZHOU L, YANG W, et al. Enhanced thermal conductivity of copper/diamond composites by fine- regulating microstructure of interfacial tungsten buffer layer [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021,856:157440.
- [32] 卢金斌, 贺亚, 张旺玺, 等. Ni-Cr-B-Si+Cu-P-Sn 复合钎料真空钎焊金刚石. *中国有色金属学报*, 2015,25(12):3255–3270.
- LU Jin-bin, HE Ya, ZHANG Wang-xi, et al. Vacuum brazing diamond with Ni-Cr-B-Si+Cu-P-Sn composite filler metal [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016,26(3): 610–615.
- [33] PAN Y, HE X, REN S, et al. Optimized thermal conductivity of diamond/Cu composite prepared with tungsten–copper–coated diamond particles by vacuum sintering technique[J]. *Vacuum*, 2018,153:74–81.
- [34] Li J, Zhang Y, Zhang H, et al. The thermal cycling reliability of copper pillar solder bump in flip chip via thermal compression bonding[J]. *Microelectronics Reliability*, 2020,104:13543.
- [35] KANG Q, HE X, REN S, et al. Effect of molybdenum carbide intermediate layers on thermal properties of copper–diamond composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013,576:380–385.
- [36] LEI L, SU Y, BOLZONI L, et al. Evaluation on the interface characteristics, thermal conductivity, and annealing effect of a hot–forged Cu–Ti/diamond composite[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020,49:7–14.
- [37] JIA L, LI C, ZHAO Y, et al. Interfacial engineering of Mo₂C–Mo₃C₂ heteronanowires for high performance hydrogen evolution reactions[J]. *Nanoscale*, 2019,11: 23318.

Magnetron sputtering coating and heat treatment process of diamond copper particles

WANG Chang-rui^{1,2}, TIAN Wei¹, HU Jun-shan¹, LI Bo¹, LI Peng-cheng¹, LIN Tie-song², LIAO Wen-he¹

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Helicopter Transmission, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The surface coating and heat treatment of diamond particles can solve the problem of high performance interface wetting and combination of high thermal conductivity diamond/copper composites. In this paper, the effects of magnetron sputtering surface coating modified metals Mo and W and different heat treatment processes on the weight, surface morphology, microstructure and composition of coated diamond particles are studied. The results show that Mo coating presents wheat grain structure after magnetron sputtering, while W coating has spherical structure; In vacuum environment, with the increase of heat treatment temperature, the sublimation rate of Mo or W will be accelerated, and graphitization will occur on the surface of diamond particles when exposed to the environment of heat treatment. After heat treatment in Ar environment, at 900 °C Mo or W phase still remains, and graphitization occurs when the temperature rises to 950 °C. However, dense MoCx and WCx phases are formed when the heat treatment temperature is 1000 °C. The graphitization phenomenon is eliminated and a good heat treatment interface is obtained, which lays a foundation for obtaining diamond copper composites with good thermal conductivity.

Key words: Diamond/ copper composites; Heat treatment process; Microstructure; Diamond graphite; Phase composition

Foundation item: Project(52075250) supported by the National Natural Science Foundation of China, Project (AWJ-22M13) supported by State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Project (2020M683376) supported by the China Postdoctoral Science Foundation.

Received date: 2021-07-17

Corresponding author: TIAN Wei; Tel: +86-13851662331; E-mail: tw_nj@nuaa.edu.cn