Polskie Towarzystwo Materiałów Kompozytowych
Polish Society for Composite Materials

Kompozyty 9: 3 (2009) 260-264

KOMPOZYTY
COMPOSITES

Marcin Rosiński*, Andrzej Michalski

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland
** Corresponding author. E-mail: ninmar@inmat.pw.edu.pl*

Otrzymano (Received) 31.01.2009

KOMPOZYTY Cu/DIAMENT WYTWARZANE METODĄ IMPULSOWO-PLAZMOWEGO SPIEKANIA

Przedmiotem pracy jest wytworzenie kompozytu Cu/diament o udziale objętościowym cząstek diamentu 50% w warunkach jego nietrwałości termodynamicznej. Do konsolidacji kompozytów stosowano metodę impulsowo-plazmowego spiekania (Pulse Plasma Sintering - PPS). Kompozyty spiekano w temperaturze 900°C w czasie od 5 do 30 min pod ciśnieniem 60 MPa. Prowadzono badania gęstości, składu fazowego i mikrostruktury wytworzonych kompozytów. Uzyskano kompozyty o gęstości względnej 98%. Nie stwierdzono obecności grafitu w spiekach. Mikrostrukturę kompozytu charakteryzuje równomierne rozłożenie cząstek diamentu w osnowie miedzi. Wprowadzenie Cr o objętości względnej 0,8 powoduje, że diament ma silne wiązanie z osnową (Cu). Zwiększenie wytrzymałości połączeń cząstek diamentu z osnową zapewnia warstwa przejściowa węglika chromu.

Słowa kluczowe: diament, kompozyty, kompozyt miedź/diament, spiekanie, spiekanie impulsowo-plazmowe

Cu/DIAMOND COMPOSITES PRODUCED BY PULSE PLASMA SINTERING TECHNIQUE

The rapidly advancing miniaturization of micro-electronic devices leads to a considerable increase of the amount of heat evolved by electronic circuits. It is anticipated that, in the current decade, it will reach the limiting value possible to dissipate by the materials used at the present. In order to enable the packing density of micro-electronic devices to be further increased, we need new materials of higher thermal conductivity but with a comparable value of the thermal expansion coefficient. Another requirement is that these materials should have a thermal expansion coefficient comparable with that of the microelectronic substrate material so as to avoid damage to the heat sink/substrate joint due to the thermal stresses induced by cyclic temperature variation. These requirements can be satisfied by diamond/metal composites with the metal matrix of high thermal conductivity, such as e.g. Cu. The thermal properties (conductivity, thermal expansion) of the composites can easily be modified by modifying the metal/diamond proportion. However, within the temperature range of consolidation of these composites, diamond is a metastable phase and may, during the consolidation, be transformed into its stable phase i.e. graphite. This can be avoided by conducting the process under conditions of thermodynamic stability of diamond, i.e. by applying appropriately high consolidation pressure (4÷5 GPa), which however increases the production costs. The authors of the present study experimented with producing copper/diamond composites with 50 vol. % of diamond particles under conditions of thermodynamic instability of diamond by consolidating the composite using the pulse Plasma Sintering (PPS) method. The process temperature was 900°C, the pressure was 60 MPa and the process lasted for 5 to 30 min. The phase composition, density and microstructure of the composites thus obtained were examined. The PPS-consolidated composites had a relative density of 98% and the diamond particles were distributed uniformly within the copper matrix. No graphite was found at the Cu/diamond interface (the composite consolidated at a temperature of 900°C for 30 min). Improvements in properties of the composites were achieved using copper alloy with chromium to increase the interfacial bonding in Cu/diamond composites. The Cu0.8Cr/diamond composite was characterized by a strong bond between the diamond and the copper matrix which was due to the chromium carbide transition layer formed there.

Keywords: diamond, composites, copper/diamond composites, sintering, Pulse Plasma Sintering

WPROWADZENIE

Obecnie na elementy odprowadzające ciepło w urządzeniach elektronicznych stosuje się kompozyty Cu-W, Cu-Mo, Al-SiC [1]. Materiały te mają zbliżoną wartość współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej do materiałów półprzewodnikowych stosowanych w mikroelektronice. Niemniej ich właściwości cieplne są niewystarczające dla odprowadzenia ciepła przy prognozowanym wzroście gęstości mocy w mikroelektronicznych urządzeniach w najbliższym dziesięcioleciu [2, 3]. Diament monokrystaliczny jest materiałem o największym przewodnictwie cieplnym. W zależności od stopnia zanieczyszczenia współczynnik przewodnictwa cieplnego

wynosi od 1500 do 2000 W/m·K [4]. Warstwy diamentowe wykonane metodą CVD, mimo ich dobrej przewodności cieplnej (1000÷1500 W/m·K), mają ograniczone zastosowanie. Spowodowane jest to głównie dużą różnicą wartości współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej w porównaniu do materiałów półprzewodnikowych (diament - $1{,}8\cdot10^{-6}$ 1/K, Si - $2{,}8\cdot10^{-6}$ 1/K, GaAs - $5{,}8\cdot10^{-6}$ 1/K) [4-8]. Prowadzi to często do zniszczenia połączenia przy włączaniu i wyłączaniu układów mikroelektronicznych [9, 10]. Ponadto budowa kolumnowa warstw diamentu CVD w przeciwieństwie do anizotropowych spieków kompozytowych powoduje ukierunkowane odprowadzanie ciepła. Materiałem spełniającym wymagania intensywnego odprowadzania ciepła, niewywołującego skutków pośrednich, jest kompozyt Cu/diament. Występuje możliwość kształtowania wartości jego współczynników przewodności cieplnej i cieplnej rozszerzalności liniowej przez zmianę objętości względnej miedzi i diamentu.

W procesach spiekania kompozytu Cu/diament, obok grafityzacji w wysokiej temperaturze, podstawowym problemem jest brak zwilżalności diamentu przez miedź oraz reakcji chemicznych pomiędzy nimi, stwarzających możliwość uzyskania dobrego połączenia diamentu z miedzią [11]. Duża różnica wartości współczynników rozszerzalności cieplnej diamentu i miedzi (odpowiednio $\alpha_{diament} \approx 1{,}8 \times 10^{-6}$ 1/K i $\alpha_{Cu} \approx 17{,}6 \times 10^{-6}$ 1/K) powoduje powstawanie dużych naprężeń cieplnych podczas spiekania. Niekorzystnie wpływają na kohezję granicy Cu/diament w wyniku tworzenia się porów zmniejszających przewodność cieplną wytworzonych kompozytów. Dobre połączenie cząstek diamentu w osnowie miedzi zapewni zarówno dobrą adhezję, jak i minimalny opór cieplny.

Analiza danych literaturowych wskazuje na rozpoczęcie prac dotyczących wytwarzania i badania właściwości kompozytów metal/diament z przeznaczeniem na materiały elementów odprowadzające ciepło od urządzeń elektronicznych [12-14]. Dotyczą one głównie kompozytów Al/diament i Cu/diament. Wytworzono kompozyty Al/diament, stosując metodę infiltracji [13]. Proces infiltracji prowadzono w temperaturze 1020 K i ciśnieniu 100 MPa. Badania mikrostruktury kompozytu wykazały występowanie na granicy Al/diament warstwy złożonej z węglika Al_4C_3. Obecność warstwy Al_4C_3 na granicy Al/diament wskazuje na częściową grafityzację diamentu podczas procesu infiltracji. W pracy [14] wytworzono kompozyty Cu/diament poprzez konsolidację ich składników w zakresie temperatury 1420÷1470 K. Proces konsolidacji prowadzono pod ciśnieniem 4,5 GPa, zapewniającym trwałość termodynamiczną diamentu w celu uniknięcia grafityzacji. Wytworzone w tych warunkach kompozyty miały gęstość zbliżoną do teoretycznej, natomiast przewodnictwo cieplne tych kompozytów jest większe w porównaniu do miedzi i zależy od zawartości diamentu. Współczynnik przewodności cieplnej dla objętości względnej diamentu 50 i 70% wynosi odpowiednio 520 W/m·K dla 50% obj. i wzrasta do 742 W/m·K dla 70% obj. diamentu. Metoda ta jest droga ze względu na konieczność stosowania w procesie konsolidacji odpowiednich wyprasek oraz specjalistycznych pras dla wysokotemperaturowego spiekania pod wysokim ciśnieniem (prasy typu „belt" [15]). Proszki przed konsolidacją tą metodą wymagają zamknięcia ich w metalowej kapsule.

Granice fazowe kompozytu Cu/diament powinny zapewniać silne wiązanie pomiędzy komponentami oraz minimalny opór cieplny. Diament nie jest zwilżalny przez miedź, dlatego dla zapewnienia silnego wiązania między cząstkami diamentu i osnową miedzi wprowadza się dodatki Cr i B. Podczas procesu spiekania tworzą one węglikową warstwę przejściową pomiędzy cząstkami diamentu i osnowy. Wytworzona warstwa zapewnia silne wiązanie i mały opór cieplny [16].

Diament w temperaturze spiekania 900°C jest fazą metastabilną i ulega grafityzacji. Prędkość grafityzacji diamentu w wysokiej próżni (niskie ciśnienie cząstkowe tlenu) w zakresie temperatury od 700 do 1400°C jest bardzo mała na powierzchni jego cząstek [17-19], a dopiero po przekroczeniu temperatury 1400°C grafityzacja zachodzi gwałtownie w całej objętości. Stąd proces spiekania, dla uniknięcia grafityzacji diamentu, powinien być prowadzony w krótkim czasie, w wysokiej próżni oraz w niskiej temperaturze.

W pracy przedstawiono nowy sposób spiekania kompozytu Cu/diament metodą impulsowo-plazmową (Pulse Plasma Sintering - PPS). Proces spiekania prowadzony jest pod ciśnieniem 60 MPa w warunkach nietrwałości termodynamicznej diamentu. Dotychczas w stosowanych procesach spiekania w warunkach trwałości termodynamicznej diamentu stosowano ciśnienie 4,5 GPa [14].

METODYKA BADAŃ

Metoda impulsowo-plazmowa jest oryginalną techniką spiekania opracowaną na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. W urządzeniu impulsowo-plazmowym (rys. 1) do nagrzewania mieszanki proszku wykorzystuje się silnoprądowe impulsy elektryczne. Impulsy uzyskiwane są w wyniku rozładowania baterii kondensatorów o pojemności 300 μF. Silnoprądowe impulsy prądu elektrycznego stwarzają specyficzne warunki spiekania - wydziela się energia rzędu kilkunastu kJ w spiekanym proszku w czasie kilkuset μs.

W kompozycie Cu/diament stosowano syntetyczny diament MBD4 Luoyang High-Tech Qiming Superhard Materials Co. o rozmiarze 70/80 mesh (ok. 200 μm). Kompozyty Cu/diament o zawartości diamentu 50% obj. spiekano w osnowie proszku miedzi elektrolitycznej z średnią średnicą ziarna 50 μm (rys. 2a) lub z proszku stopu Cu0,8Cr o zawartości Cr 0,8% mas. i średniej średnicy ziarna 10÷15 μm (rys. 2b).

Przed spiekaniem proszek miedzi i diamentu mieszano w młynku poziomym przez 100 h w proporcji objętościo-

 All rights reserved

wej 1:1. Mieszaninę proszków wygrzewano w temperaturze 220°C/1,5 h w atmosferze wodoru w celu redukcji CuO wg reakcji $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$. Dla oceny prawdopodobieństwa redukcji CuO wodorem obliczono wartość potencjału termodynamicznego ΔG^0_{298} w warunkach standardowych: $\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298\Delta S^0_{298}$

Entalpię i entropię reakcji obliczono z zależności:

$$\Delta H^0_{298} = \sum_{produkty} \Delta H^0_{298} - \sum_{substraty} \Delta H^0_{298} =$$

$$= -241{,}95 + 0 - (-155{,}3 + 0) = -86{,}65 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S^0_{298} = \sum_{produkty} \Delta S^0_{298} - \sum_{subtraty} \Delta S^0_{298} =$$

$$= 33{,}32 + 188{,}81 - 42{,}70 - 130{,}65 = 48{,}78$$

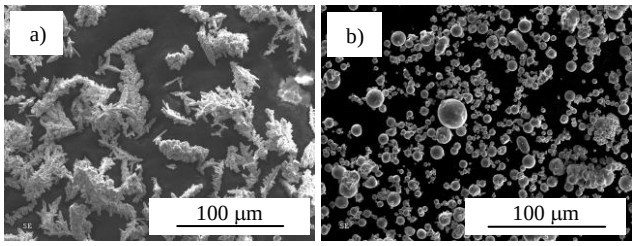
Potencjał termodynamiczny reakcji wynosi: $\Delta G^0_{298} =$

$= -86{,}65 - 298 \cdot 48{,}78 = -14623{,}09$ J/mol.

Ponieważ $\Delta G^0_{298} < 0$ w warunkach standardowych, CuO w obecności wodoru jest redukowane do Cu.

Rys. 1. Urządzenie PPS

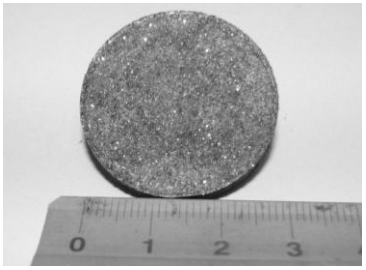
Fig. 1. PPS apparatus



Rys. 2. Obrazy proszku: a) miedzi elektrolitycznej, b) stopu Cu0,8Cr (% mas.)

Fig. 2. SEM images of the powder: a) electrolytic copper, b) Cu0.8Cr alloy (wt. %)

Podane warunki termodynamiczne są konieczne dla procesu redukcji, ale nie określają jego szybkości. Szybkość osiągania równowagi termodynamicznej zależy od charakterystycznej dla niej energii aktywacji, którą w tym przypadku jest energia tworzenia zarodka miedzi. Wygrzewanie mieszaniny proszków prowadzono w zaprojektowanym i wykonanym do tego celu piecu przystosowanym do spalanie nadmiaru wodoru niezużytego w reakcji redukcji CuO oraz odprowadzenia powstającej w czasie procesu pary wodnej. W procesie spiekania proszków Cu/diament i Cu0,8Cr/diament wytwarzano próbki o średnicy 20 i wysokości 3 mm (rys. 3).



Rys. 3. Spiek próbki Cu/diament

Fig. 3. Image of the copper/diamond sintered part

Proces spiekania prowadzono w dwóch etapach w próżni $5 \cdot 10^{-3}$ Pa pod ciśnieniem 60 MPa. W pierwszym spiekany proszek nagrzewano do temperatury ok. 150°C i wygrzewano przez 3 min. Celem etapu jest aktywacja powierzchni cząstek spiekanego proszku przez usunięcie z niego zaadsorbowanych gazów oraz tlenków. W drugim etapie następowała właściwa konsolidacja mieszaniny (tab. 1).

TABELA 1. **Parametry procesu spiekania kompozytów Cu/diament**

TABLE 1. **Process parameters in sintering of the Cu/diamond composites**

Parametry procesu	Etap I	Etap II
Temperatura wygrzewania, °C	150	900
Czas wygrzewania, min	3	5÷30
Napięcie, kV	2	5
Ciśnienie, MPa	60	60
Próżnia, Pa	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

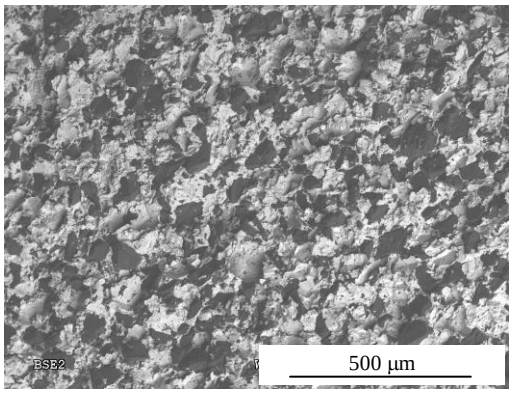
Badania składu fazowego spieków prowadzono z użyciem dyfraktometru Philips PW 1140 z goniometrem PW 1050 - promieniowanie $Co_{K\alpha}$. Do badań mikrostruktury oraz analizy składu chemicznego użyto skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI S 3500N. Gęstość spieków wyznaczano metodą Archimedesa przy zastosowaniu wagi Gibertini E154 z oprzyrządowaniem.

WYNIKI BADAŃ

Kompozyt Cu/diament

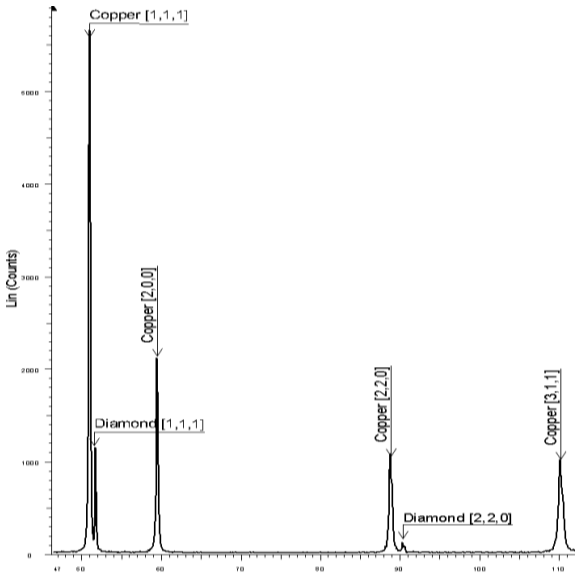
W budowie mikrostruktury kompozytu Cu/diament po konsolidacji w temperaturze 900°C w czasie 30 min stwierdzono, że cząstki diamentu są równomiernie rozłożone w osnowie i brak jest porów o dużych rozmiarach (rys. 4).

 All rights reserved

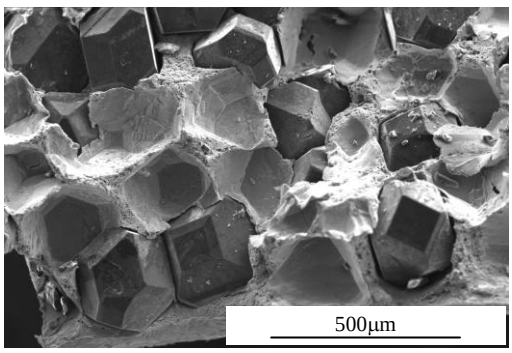


Rys. 4. Obraz SEM kompozytu Cu/diament
Fig. 4. SEM image of the Cu/diamond composite

Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej wskazuje, że fazami spieku są diament i miedź (rys. 5). Obraz powierzchni przełomu dla kompozytu Cu/diament z osnową z czystej miedzi (rys. 6) wskazuje na słabe połączenie cząstek diamentu z osnową. Widoczne są puste przestrzenie pomiędzy cząstkami diamentu i osnową miedzi. Największą gęstość - 96% teoretycznej - uzyskano dla kompozytu Cu/diament po wygrzewaniu w czasie 20 min.



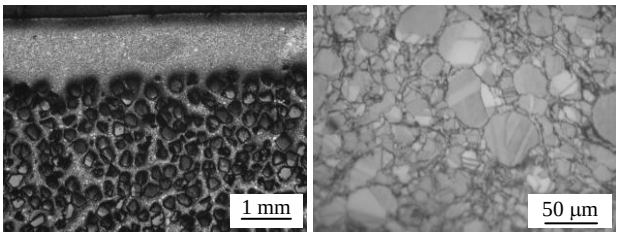
Rys. 5. Dyfraktogram kompozytu Cu/diament
Fig. 5. XRD pattern obtained for Cu/diamond composite



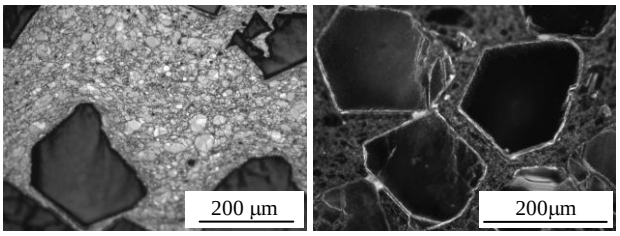
Rys. 6. Powierzchnia przełomu kompozytu Cu/diament
Fig. 6. Surface of a fracture of the Cu/diamond composite

Kompozyt Cu0,8Cr /diament

Wprowadzenie stopu Cu0,8Cr jako osnowy doprowadziło do zmiany morfologii granicy międzyfazowej diament/osnowa. Na rysunku 7 pokazana jest mikrostruktura kompozytu Cu0,8Cr/diament o gęstości 98% teoretycznej konsolidowanego w temperaturze 900°C. Cząstki diamentu są równomiernie rozłożone w osnowie Cu0,8Cr i brak jest porów o dużych rozmiarach (>0,5 µm). Nie obserwowano także braku połączenia między cząstkami diamentu i osnową ze stopu miedzi Cu0,8Cr (rys. 8).

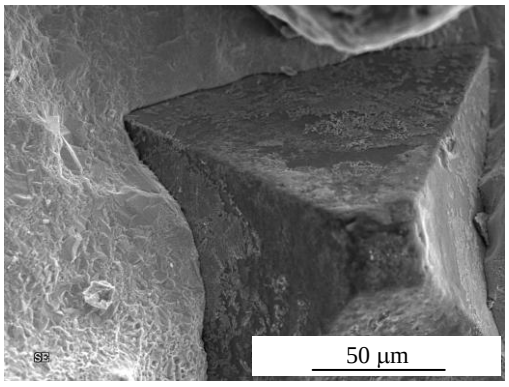


Rys. 7. Mikrostruktura kompozytu Cu0,8Cr/diament
Fig. 7. Microstructure of the Cu0.8Cr/diamond composite



Rys. 8. Mikrostruktura kompozytu Cu0,8Cr/diament
Fig. 8. Microstructure of the Cu0.8Cr/diamond composite

Na powierzchni przełomu obserwowano nieliczne obszary po wyrwanych z osnowy cząstkach diamentu. Fraktografia przełomu również ujawniła transkrystaliczny charakter pękania cząstek diamentu. Łupliwość następuje przez cząstki diamentu, świadczy to o dobrym połączeniu cząstek diamentu z osnową i dużej wytrzymałości granicy Cu0,8Cr/diament (rys. 9).

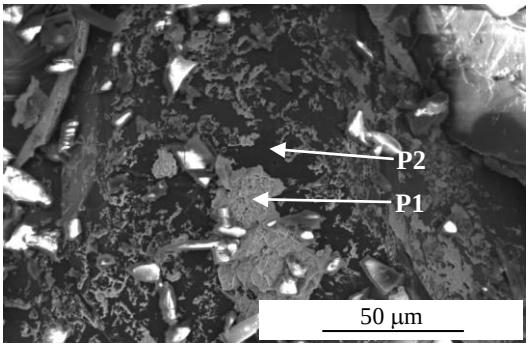


Rys. 9. Powierzchnia przełomu kompozytu Cu0,8Cr/diament
Fig. 9. Surface of a fracture of the Cu0.8Cr/diamond composite

Na powierzchni diamentu (rys. 10) stwierdzono obecność dobrze przylegającej osnowy ze stopu Cu0,8Cr.

 All rights reserved

Mikroanaliza składu chemicznego osnowy (punkt 1) i powierzchni cząstki diamentu (punkt 2) przy użyciu przystawki EDS wykazała obecność chromu w tych obszarach. Obecność chromu na powierzchni diamentu sugeruje, że występuje w postaci węglika chromu, zapewniającego silne wiązanie pomiędzy cząstkami diamentu i miedzią.



Rys. 10. Obraz SEM powierzchni cząstki diamentu z kompozytu Cu0,8Cr/diament poddanej punktowej analizie EDS

Fig. 10. SEM image of surface of the diamond particle from Cu0.8Cr/diamond composite used for electron probe analysis

PODSUMOWANIE

Opracowanie metody impulsowo-plazmowego spiekania umożliwiło wytworzenie kompozytów Cu/diament i Cu0,8Cr/diament o gęstości względnej odpowiednio 96 i 98%. Kompozyty charakteryzują się równomiernym rozmieszczeniem diamentu w osnowie Cu lub Cu0,8Cr. Po konsolidacji w temperaturze 900°C/30 min nie stwierdzono w kompozytach obecności grafitu. Wprowadzenie dodatku Cr do osnowy prowadzi do tworzenia na powierzchni cząstek diamentu węglika chromu, zwiększającego siły wiązania diament/osnowa.

Podziękowania

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego - grant 3548/B/T02/2008/35.

LITERATURA

[1] Zweben C., Advanced materials for optoelectronic packaging, Electron Packaging Prod. 42(9), 37-40.

[2] Ellsworth M.J., The Ninth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems 2004, 2, 707.

[3] Marsh G., Moore's law at the extremes, Mater. Today 2003, 6(5), 28-33.

[4] Fidel J.E., The properties of natural and synthetic diamond, Academic Press 1992.

[5] Sussmann R.S. Brandon J.R., Coe S.E., Pickles C.S.J., Sweeney C.G., Wasenczuk A., Wort C.J.H., Dodge C.N., CVD diamond: a new material for thermal, dielectric and optical applications, Ind. Diamond Rev. 1998, 58, 578-69.

[6] Fabis P.M., The processing technology and electronic packaging of CVD diamond: a case study for GaAs/CVD diamond plastic packages, Microelectronics Reliability 2002, 42, 233--252.

[7] Heat Spreaders, Technical brochure from P1 Limited, Mountain View, CA 1999, 7.

[8] 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), Diamond and Related Materials 2004, 13, 1834-1843.

[9] Tomm J.W., Gerhardt A., Elsaesser T., Lorenzen D., Henning P., Simultaneous quantification of strain and defects in high-power diode laser devices, Appl. Pys. Lett. 2002, 81(17), 3269-71.

[10] Lorezen D., Hennig P., Highly thermal conductive substrates with adjustable CTE for diode laser bar packaging, Proc. SPIE 2003, 4945, 174-85.

[11] Sun Q., Inal O.T., Materials Science and Research 1996, B41, 261.

[12] Khalid F.A., Beffort O., Klotz U.E., Keller B.A., Gasser P., Microstructure and interfacial characteristics of aluminum--diamond composite materials, Diamond and Related Materials 2004, 13, 393-400.

[13] Hanada K., Matsuzuki K., Sano T., Thermal properties of diamond particle-dispersed Cu composites, Journal of Materials Processing Technology 2004, 153-154, 514 -518.

[14] Behr W., Luy J.F., IEEE Electron Device Lett. 1990, 11, 206.

[15] Hall H.T., Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus: the belt, Rev. Sic. Instrum. 1960, 31(2), 174-85.

[16] Katsuhito Yoshida, Hideaki Morigami, Thermal properties of diamond/copper composite material, Microelectronics Reliability 2004, 44, 303-308.

[17] Fedoseev D.V., Buhovest V.L., Vnukov S.P., Surfacial graphitization of diamond at high temperatures, Surface 1980, 1, 92-99 (in Russian).

[18] Shao W.Z., Ivanov V.V., Zhen L., Cui Y.S, Wang Y., A study on graphitization of diamond in cooper-diamond composite materials, Materials Letters 2003, 58, 146-149.

[19] Bokii G.B., Bezrukov G.N., Klyuev U.A., Natural and Synthetic Diamond, Nauka, Moscow 1986, 222 (in Russian).

 All rights reserved