

# 铜/金刚石复合材料的研究进展

梁兴宇, 龙骋宇, 甘达桓, 洪伟浩, 李安敏, 覃伟沛\*

广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁

收稿日期: 2023年11月7日; 录用日期: 2023年12月6日; 发布日期: 2023年12月18日

## 摘要

近年来, 随着5G技术的不断发展, 其核心部件的散热问题越来越引起了重视。传统的铜基材料已经不能满足需求, 而金刚石的热导率可高达 $2000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 并且密度轻, 因此将其制备成铜/金刚石复合材料既能充分利用金刚石高热导率及低密度的特点, 又能将铜的良好导电能力与之相结合, 开发出具有良好散热能力的电子器件。本文详细介绍了铜/金刚石复合材料的研究进展, 包括制备方法和作用机理。此外, 还总结了当前研究中需要解决的问题。

## 关键词

铜基复合材料, 制备方法, 作用机理

# Research Progress of Copper/Diamond Composites

Xingyu Liang, Chengyu Long, Dahuan Gan, Weihao Hong, Anmin Li, Weipei Qin\*

College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

Received: Nov. 7<sup>th</sup>, 2023; accepted: Dec. 6<sup>th</sup>, 2023; published: Dec. 18<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

In recent years, with the continuous development of 5G technology, the heat dissipation problem of its core components has attracted more and more attention. Traditional copper-based materials can no longer meet the demand, while the thermal conductivity of diamond can be as high as  $2000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , and the density is light, so its preparation into copper/diamond composites can make full use of the characteristics of diamond's high thermal conductivity and low density, but also can combine the good electrical conductivity of copper, to develop electronic devices with good heat dissipation ability. This paper describes in detail the research progress of copper/diamond composites, including the preparation method and mechanism of action. In addition, the problems

\*通讯作者。

that need to be solved in the current research are summarized.

## Keywords

Copper Matrix Composite, Preparation Method, Action Mechanism

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着新时代的发展,传统的电子封装材料等在航空航天领域、电子通信领域等发挥至关重要作用的电子器件也应随着时代的需求而做出相应改进。由于 5G 技术所使用的元器件要求厚度薄、尺寸小[1],电子封装材料中传统的铜基复合材料已逐渐不能适应 5G 通信技术的需求。铜基复合材料具有良好的导电和导热性、优异的摩擦磨损性和延展性等特点,但铜基体本身强度不高,存在一定缺陷,如铜基体在高温下容易软化,从而导致刚度、强度等力学性能下降[2] [3]。而碳材料具有比强度高,耐磨损及耐腐蚀性能良好,具有类似于金属的导热导电能力的优点[4],因此将碳材料与铜基体复合,通过控制碳材料在铜基体中的结构、含量和空间分布等,有望能够弥补铜基材料在高温条件下部分性能相对较差的缺陷,进而实现铜基复合材料结构功能一体化的突破[5]。目前,铜/碳复合材料已经在诸多领域显示出广阔的应用前景并取得了丰硕的科研成果。

作为碳的一种同素异形体,金刚石是自然界已知热导率最高的物体,其热导率高达 2000 W/(m·K),由于金刚石具有碳原子结构的紧密的立体网状结构,在这种特殊结构晶格中的碳原子相互产生饱和共价键,并具有强烈的方向性。正是基于这种独特构造,金刚石具备了高强度的耐磨性、优良的导热性。将金刚石与铜基体复合,构成了铜/金刚石复合材料,能够通过控制铜与金刚石各部分的含量,控制铜/碳复合物的热膨胀系数和导热性,以适应实际中的复杂运行情况[6]。虽然该材料在导热材料领域具有很大的发展潜力,但由于铜与金刚石的湿润性差,在 1145℃ 的测定温度下,铜与碳的润湿角约为 145°,界面湿润性差,从而导致不能投入生产使用[7]。

## 2. 界面热导的理论模型

金刚石与铜湿润性差,铜主要以电子为热载流子,金刚石以声子为热载流子,金刚石与铜在其界面结合处的传热方式不同,这些因素阻碍了铜/金刚石复合材料的导热性能的提升[8]。全面了解并深入分析电子封装材料的传热机制,对于解决由过热而导致的电子设备失效具有重要意义。通过模型预测,可以更深入地理解铜/金刚石复合材料的热学性能,为进一步研究提供基础。目前有散射失配模型(DMM)、声子失配模型(AMM)、微分有效介质模型(DEM)来评估铜/金刚石复合材料的热学性能。

### 2.1. DMM 模型与 AMM 模型

当热载流子为电子传导时,需要基于 DMM 模型[9]来评估复合材料的热学性能,运算公式如(1)所示,DMM 模型在理论计算与分析中更详尽地考虑了复合材料的界面传导,在该模型下,实验分析可采用一种声子速度与密度在金刚石与铜之间的改性元素作为金刚石/铜复合材料界面的过渡改性层,该层可降低声子与电子散射对导热性的影响[10]。Yuan 等[11]在对金刚石/铜复合材料界面进行设计时,利用 DMM

模型对复合材料的界面热阻  $R$  进行计算, 在该模型下的界面热阻  $R$  具有 3 个子界面, 计算出的 3 个子界面的界面热阻之和即为复合材料的总界面热阻。

$$H_{ee} = \frac{Z_f Z_m}{4(Z_f + Z_m)} \quad (1)$$

当热载流子为声子时, 应该用 AMM 模型[9]对复合材料热学性能进行定量描述, 运算公式如(2)所示。根据 AMM 模型, 在制备金刚石/铜复合材料时适当地添加界面改性元素, 能够减少界面热阻, 并提高复合材料的导热性能和结合强度。

$$R = \frac{4}{v_m C_m \rho_m \eta} \quad (2)$$

公式中  $H_{ee}$  为电子传热界面热导,  $R$  为界面热阻,  $\rho_m$  为基体的密度,  $v_m$  为声子速度,  $C_m$  为比热容,  $\eta$  为界面声子透过率,  $Z$  为声阻抗, 且  $\eta = p \cdot q$ ,  $Z = \rho \cdot v$ , 下标  $f$  为金属薄膜,  $r$  为增强体,  $m$  为金属基体,  $q$  为入射角在  $\theta_c$  内的声子所占比例。从公式(1) (2)可以看出, 考虑到基体与增强体密度以及声子速度的差异, 才能想办法降低界面热阻。李等[10]运用该模型考虑到了复合材料界面热阻问题, 可以选择一种声子速度与密度介于金刚石和铜之间的改性元素, 以此来降低缺陷对电子和声子的散射影响。

但是 AMM 模型仅可以用来计算极低温度条件下固体键界面的有限温差, 随着温度的提高声子的波长会缩短, 声子在界面处的散射机率会显著增加, 导致 AMM 模型的预测值较实验值发生较大偏差。虽然 DMM 模型可以克服该问题, 温度偏高, 得到的值和实验值大体一致, 但是温度继续提升, 预测值与实验值的差异就会进一步增大。

## 2.2. DEM 模型

DEM 模型[12]考虑了体积分数、颗粒直径与界面热阻对复合材料热学性能的影响, 此模型计算公式如(3)所示。

$$(1 - V_d) \left( \frac{\lambda_c}{\lambda_m} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\lambda_d^{eff} - \lambda_c}{\lambda_d^{eff} - \lambda_m} \quad (3)$$

(3)式中  $V_d$  为金刚石颗粒的体积分数,  $\lambda_d^{eff}$  为金刚石颗粒的有效热导率,  $\lambda_c$  为复合材料的热导率,  $\lambda_m$  为铜基体的热导率。对于无限相衬的界面热阻, 该模型有较好的适用性和预测性。张等[13] [14]在进行铜/金刚石复合材料的导热性能数值模拟研究时对 DEM 模型进行了相关研究并进行了相关实验。实验结果表明复合材料中金刚石的体积分数越大其热导率随其呈上升趋势。预测结果符合 DEM 模型对金刚石体积分数与复合材料的热导率间的关系。

如 Pan 等[15]使用了 AMM 模型以及 DMM 模型来评估铜/金刚石复合材料的界面热阻, 考虑到无限相衬的界面热阻, 同时还用了 DEM 模型来评价铜/金刚石复合材料的热导率, 结果表明双涂层金刚石颗粒可以有效降低复合材料的界面热阻, 以此提高热导率。综上, 由于界面热导在热传输过程中的重要性, 准确地、有效地评估或者快速地测量界面热导就显得尤为重要。

## 3. 铜/金刚石复合材料的制备方法

### 3.1. 粉末冶金法

粉末冶金是把金属粉末、合金粉末、非金属粉末等按一定比例混合后经过压制成型、烧结等工艺制备出样品的方法。利用粉末冶金法制备铜/金刚石复合材料的基本步骤为将金刚石粉末和铜粉按一定比例

混合均匀后再使其冷压成型,在隔绝空气的条件下进行烧结,最终得到铜/金刚石复合材料。鲍等[16]指出使用粉末冶金法将合适的增强体如 SiC, B<sub>4</sub>C 等引入到铜基体中,可以得到综合性能优异的铜材料,例如: Xiang 等[17]研究了碳化钛增强铜基复合材料,得到 Cu-10%TiC-2%Ti (质量分数)复合材料的抗拉强度达到 494 MPa,比纯铜提高 43%,并且复合材料的硬度超过 180 MPa,比纯铜提高 46%。赵等[18]采用粉末冶金法获得不同体积比的金刚石和铜粉,通过试验测得其热导率最高为 245.89 W/(m·K)。并且随着体积比的增大,热导率也逐渐下降。

粉末冶金法的生产工艺简便,生产成本低,对于调节材料的孔隙率比较方便,但是因为金刚石的粒度分配不均衡,很难确定能够制备出完全致密化的试样,而且很难制造出规格很大的试样。

### 3.2. 液相浸渗法

液相浸渗法是通过将粉末或者拥有一定的尺寸和形状的成型固体浸泡在含有活性组分的可溶性化合物溶液中,接触一定的时间后分离残液的方法。利用液态浸渗法制备铜/金刚石复合材料是将液态纯铜加入到金刚石材料当中,使液态纯铜能充分与金刚石材料接触,最终使其冷却凝固成型制备出铜/金刚石复合材料,液相浸渗法又分为压力浸渗法和无压浸渗法。

压力浸渗法是指将熔体金属引入增强体的制造模具中,然后利用挤压设备将熔体挤压进固体增强体的晶体间隙中。压力浸渗法具有增强基体金属与增强体的强度,但对设备的前高度要求较高,所以需要的成本也较高。张等[19]采用压力浸渗工艺将熔融的铜或铜合金浸渗入由金刚石等制得的预制件中,经过冷却脱模后制得金刚石增强铜基复合材料。他们通过使用这种方法让铜基体可以同时与金刚石和石墨烯进行界面结合,也解决了两相之间难混合均匀的问题。Zhao 等[20]通过压力浸渗法在 1200℃、80 MPa 下熔渗 3 min 制备了金刚石/Cu 复合材料,发现金刚石表面镀 Cr 可以优化金刚石/Cu 复合材料的界面结合,使复合材料的致密度提高至 99.6%,抗拉强度提高至 146 MPa。Fan 等[21]用压力浸渗法在 1200℃下熔渗 3 min 制备了金刚石/Cu 复合材料,研究了铜基体中不同质量分数(0.1%~0.5%)的 B 对金刚石/Cu 复合材料的热导率的影响,发现热导率与碳化物厚度及分布相关,当铜基体中 B 质量分数为 0.3%时,金刚石/Cu 复合材料的热导率为 711 W/(m·K)。Wang 等[22]先通过真空微蒸镀在金刚石表面镀 Cr,再通过压力浸渗法在 1150℃下制备复合材料,其热导率可提升至 810 W/(m·K)。Li 等[23]通过同样的方法在 1150℃下熔渗 30 min 制备金刚石/Cu 复合材料,发现当 ZrC 过渡层的厚度约为 400 nm 时,金刚石/Cu 复合材料的热导率最高为 930 W/(m·K),热膨胀系数为  $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,实现了高 TC 和低 CTE 的有效结合。随后 Li 等[24]研究了 Ti 含量与金刚石/Cu 复合材料的热导率的关系,发现过渡层 TiC 的存在显著提高了界面的导热性能,随着 Ti 含量(质量分数 0.3%~2.0%)的增加,金刚石/Cu 复合材料的热导率先增后减,当 Ti 质量分数为 0.5%时,热导率最高可达 752 W/(m·K)。

无压浸渗法是在高温环境下,没有压力作用下,通过熔体本身的流动性渗入预制件中,然后冷却得到复合材料的方法。其生产方法简单,成本低,可以进行批量生产,但对材料的润湿性要求较高,可以对增强体表面进行改善来提高增强体和基体之间的润湿性,让基体的渗透可以顺利进行。Dong 等[25]先将表面镀 Ti 的金刚石与聚乙烯醇混合并压制成预制件,再用无压浸渗法在 1250℃~1450℃高温下熔渗 30~150 min 得到 Dia/Cu,其相对密度最高为 9.93%,热导率最高为 385 W/(m·K)。Chung 等[26]利用无压浸渗法在 1100℃下熔渗 30 min 制备了金刚石/Cu 复合材料,通过引入 Ti 使复合材料热导率提高到 608 W/(m·K)。

通过使用液相浸渗法制备铜/金刚石复合材料具有工艺简单,生产成本低等优点,但由于液相浸渗法一般在高温下进行,且金刚石密度较低在生产时可能会上浮,所以制定工艺参数时需要合理设置。

### 3.3. 放电离子烧结法

放电等离子烧结(SPS)是近些年被广泛应用的快速烧结技术,该技术的原理是将脉冲电流接入粉末颗

粒材料,生成火花放电以在瞬时大量生热,通过放电等离子体使烧结体中的各个颗粒均匀地吸收热量,同时传递热量给试样,使其组织收缩从而达到复合材料的致密化。SPS 烧结过程中粉末颗粒在自发热、电加热和压头压力三种作用下达到致密化,具有工作温度低、能源利用率高和加热时间短的优点。烧结时试样均匀受热,制备出的复合材料各组分分布均匀、致密且性能稳定[27]。目前,为了获得热传导率高的 Cu/金刚石复合材料而在一定条件下采用 SPS 方法来进行制备。

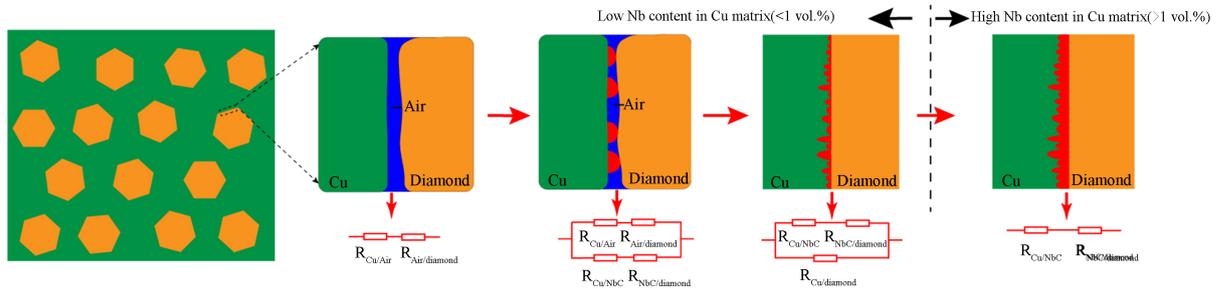
Gan 等[28]通过真空镀铬对金刚石颗粒进行表面改性,采用放电等离子烧结法(SPS)制备改性金刚石/Cu 复合材料,在一定的工艺条件下,镀铬金刚石体积分数为 60%时,改性金刚石/Cu 复合材料具有很高的致密度,其热导率达到 503.9 W/(m·K),与未改性的金刚石/Cu 复合材料相比,热导率提高近 2 倍,适合作为高导热电子封装材料。Zhang 等[29]采用放电等离子烧在 970℃、40 MPa 保温 10 min 条件下制备的金刚石/铜复合材料的热导率为 493 W/(m·K),复合材料导热性能的提高主要是因为金刚石表面金属化形成了约 285 nm 厚的均匀 TiC 过渡层。Ren 等[30]使用真空微蒸镀在金刚石表面镀覆 600~900 nm 厚的 Cr 层,并通过 SPS 在 930~950℃、37~43 MPa 保温 15~22 min 的条件下制备了金刚石/Cu 复合材料,其热导率最高为 657 W/(m·K)。Schubert 等[31]采用同样方法制备的金刚石/Cu 复合材料的界面处生成了合适厚度的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 层,增强了金刚石/Cu 复合材料界面结合程度,热导率达到 640 W/(m·K)。Ciupiński 等[32]使用 SPS 制备的金刚石/Cu 复合材料的热导率可达 687 W/(m·K),对应的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 过渡层最佳厚度为 81 nm。但使用该制备方法需要注意金刚石组分的含量,制得的复合材料的致密度在金刚石含量增加到一定程度时会降低。

### 3.4. 高温高压法

利用高温高压法制备铜/金刚石复合材料是将纯铜与金刚石在较高温度和较高压力下进行烧结,此方法制备复合材料时对材料的热导率和致密度的提高有良好的效果,Zhao 等[33]采用实验条件为金刚石体积分数 70%,烧结压力 2 GPa,烧结时间 300 s,烧结温度 1200℃时,金刚石/铜复合材料的导热率达 426 W/(m·K)。Pope [34]采用高温高压法制备的金刚石/铜复合材料热导率高达 920 W/(m·K),在高温高压下金刚石与铜难润湿的情况得到改善,这是由于金刚石二次形核、重结晶形成了金刚石-金刚石骨架。在此启发下,Yoshida 等[35]在约 1200℃、4.5 GPa 的条件下制备的金刚石/Cu 复合材料的热导率最高为 742 W/(m·K); Ekimov 等[36]在 8 GPa、1000℃~1800℃的条件下制备的金刚石/Cu 复合材料的热导率最高为 900 W/(m·K); Chen 等[37]在 1200℃、6 GPa 的条件下烧结 10 min 得到的烧结体的最大热导率为 750 W/(m·K); He 等[38]在 1500℃、5 GPa 的条件下烧结 10 min 得到的烧结体的最大热导率为 677 W/(m·K)。且该方法进行烧结时效率高,时间较短[39]。并且利用高温高压法烧结铜/金刚石复合材料时,会对金刚石与铜界面的润湿角更小,相对密度更高,对金刚石的表面石墨化也有抑制效果,所以选择高温高压法进行烧结从而制备出铜/金刚石复合材料优势是明显的[40]。

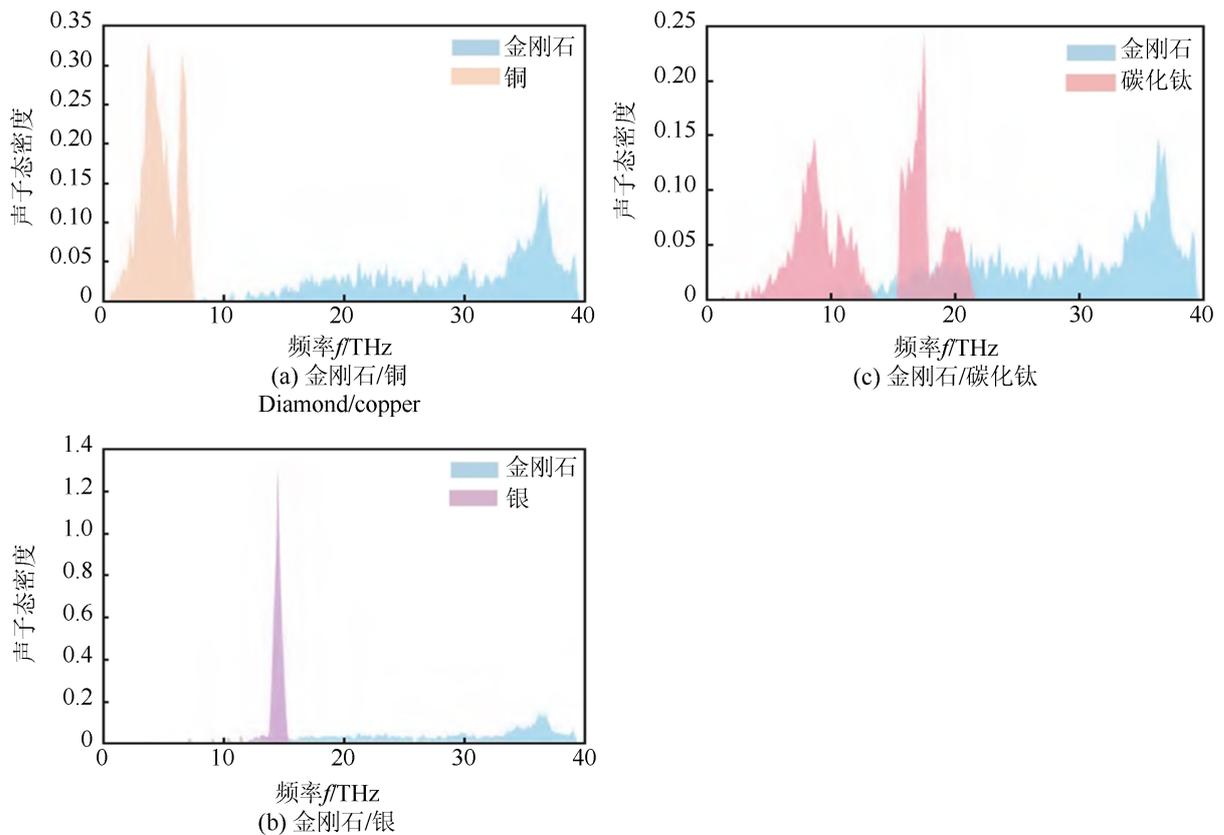
## 4. 元素对铜/金刚石的作用机理

改善铜/金刚石复合材料的界面润湿性的方法主要能通过添加过渡金属元素、稀土元素对铜/金刚石复合材料进行界面修饰。其中添加 Cr、Mn、Ni 等过渡金属元素是利用过渡金属元素与碳的亲合力来改善金刚石与铜界面结合能力[41]。如图 1 是添加不同含量 Nb 时对铜/金刚石复合材料界面的影响。过渡金属元素可以改善金刚石与铜界面的结合能力,主要是因为过渡金属元素可以形成金属间化合物,增加金刚石与铜之间的化学键强度。同时,过渡金属元素还可以在金刚石表面形成一层氧化物膜,防止金刚石表面氧化和腐蚀,从而进一步提高了金刚石与铜的结合能力。此外,过渡金属元素还可以通过改变材料的晶格结构和电子结构等方面的特性,来影响金刚石与铜的结合能力,从而提高材料的性能。



**Figure 1.** Effect of different Nb additions on the interface of copper/diamond composites  
**图 1.** 添加不同含量 Nb 时对铜/金刚石复合材料界面的影响

利用稀土元素改善铜/金刚石复合材料的界面润湿性可以通过添加稀土氧化物、纯金属粉、稀土碳化物等。通过添加稀土元素能够利用稀土元素的强还原性将铜/金刚石复合材料中的金属氧化物还原，促进金属与金刚石间的反应，生成更多的碳化物，让碳化物形成元素能和铜基体形成固溶体的同时，让更多的碳化物与金刚石形成化学键，加强界面修复的能力。除此之外稀土元素可以通过多种方式对铜/金刚石复合材料进行界面修饰。首先，稀土元素可以在金刚石和铜之间形成一层稀土化合物的界面层，提高金刚石与铜之间的结合强度。其次，稀土元素还可以与金刚石表面形成氧化物膜，防止金刚石表面的氧化和腐蚀，从而改善金刚石与铜的界面性能。此外，稀土元素还可以改变金刚石和铜的晶格结构，调节界面的应力分布，从而提高复合材料的界面结合能力。总的来说，稀土元素通过多种方式对铜/金刚石复合材料进行界面修饰，从而提高了复合材料的性能和稳定性。



**Figure 2.** Phonon density distribution curve  
**图 2.** 声子态密度分布曲线[42]

铜与金刚石的界面结合能力差, 通过添加过渡金属元素能够有效改善铜与金刚石之间的界面结合能力并提高复合材料的综合性能。过渡金属元素来改善铜/金刚石复合材料的界面润湿性是通过元素与铜/金刚石复合材料间发生反应形成碳化物, 利用碳化物与金刚石间形成化学键或使碳化物形成元素与铜形成固溶体, 能够在界面尺度上充当“粘合剂”和“填充剂”的作用, 有效降低空气间隙带来的界面热阻, 提高材料的热导率。韩等[42]通过对比铜/金刚石、银/金刚石和碳化钛/金刚石三种材料, 通过建模和电子性质计算, 结果如图 2 所示, 发现三种材料之中钛/金刚石的界面间距最小(1.990 Å), 界面粘附功最大(5.578 J/m<sup>2</sup>), 相比于铜/金刚石和银/金刚石界面黏附功分别提高 30% 和 191%。其界面结构最稳定, 界面结合强度也最高。通过在金刚石上预镀一层碳化物可以有效地将金刚石与铜结合起来, 修补其界面缺陷。且由其测定的声子态密度分布曲线可以发现碳化物与金刚石之间声子态密度分布区间重合面积相较于铜更多, 且与铜之间也有相当一部分的面积重合。

在铜/金刚石复合材料中添加稀土元素不仅能有效地改善金刚石与铜之间的界面结合能力, 还能够利用稀土元素的强还原性促进金属氧化物还原, 从而促进金属与金刚石之间的反应。吴[43]在对稀土元素对金刚石工具中的应用及作用机理的研究中将稀土元素对金刚石的作用机理分为两种类型, 稀土元素与金刚石两种颗粒直接接触、稀土元素与金刚石两种颗粒非直接接触, 图 3 为接触示意图。稀土元素与金刚石颗粒直接接触的情况下, 在一定条件下能发生化学反应生成 LaC<sub>2</sub>、CeC<sub>2</sub> 及其他金属, 使稀土元素能够充分发挥作用在金刚石及其他基体间充当粘结剂的作用, 改善金刚石与其他金属基体间的界面缺陷。稀土元素与金刚石未直接接触时, 稀土元素与金刚石中间存在的其他金属氧化物进行反应, 主要通过稀土元素与其他金属氧化物间发生反应, 将金属氧化物还原, 促进金属与金刚石间的反应, 增加碳化物的形成, 从而提高金刚石与金属基体间的粘结程度。张等[44]通过掺杂稀土元素 La 来改善铜/金刚石复合材料的界面缺陷, 通过实验结果得出稀土 La 大量固溶于铜基体之中, 产生 Cu<sub>2</sub>La 相, 通过 La 与 Cu 相及 Ti 相相互成键, 让 Cu 与镀 Ti 金刚石相互结合, 在原子的尺寸上进行界面粘合, 以此改善界面缺陷。

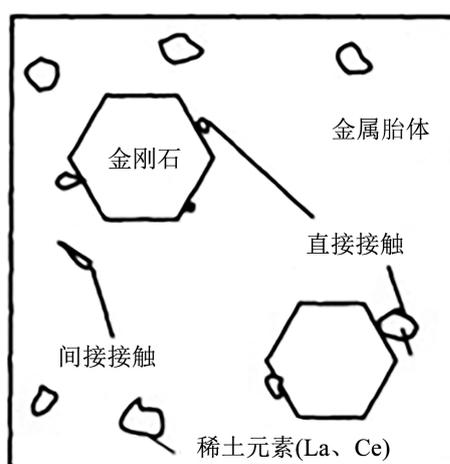


Figure 3. Contacting conditions of rare earth with diamonds

图 3. 稀土元素颗粒与金刚石颗粒的接触状态示意图[43]

总的来说, 过渡金属元素和稀土元素对铜/金刚石的作用机理有所不同。过渡金属元素可以通过合金化的方式加入到铜或金刚石中, 从而改善其力学性能和耐磨性能。这是因为过渡金属元素具有较高的原子半径和较高的电子亲和能力, 可以与铜或金刚石中的原子形成强的化学键, 从而增强其结构稳定性和

机械强度。稀土元素则可以通过形成氧化物、氟化物等化合物的方式，与铜或金刚石表面形成一层稳定的保护层，从而提高其耐腐蚀性和化学稳定性。此外，稀土元素还可以通过调节晶格结构和电子结构等方式，改善铜或金刚石的导电性能和光学性能。

因此，过渡金属元素和稀土元素对铜/金刚石的作用机理有所不同，但都可以通过不同的方式改善其性能。

## 5. 第一性原理计算在铜/金刚石复合材料研究中的应用

经过广泛的研究可知，添加碳化物是修复铜/金刚石复合材料界面缺陷的一种常用手段。因此对碳化物如何与铜基体及金刚石成键的理论认识研究十分关键，然而现代各种实验技术仍有一部分结构特征信息是困难的通过现有实验手段获得，如界面原子间的化学键合情况、电子结构特征等。第一性原理计算的优势正是能够从量子力学出发，通过准确计算电子间的交互作用来分析预测原子间化学键合情况并揭示成键的物理本质，这正好弥补了实验研究中的不足。通过第一性原理计算，构建相应的界面理论模型，从微观尺度方面解释稀土化合物的形核和生长机理，阐述稀碳化物形成元素对铜-金刚石界面改善的本质机理，建立复合材料制备工艺、界面结构和导热性能之间的关联，为高导热 Cu-金刚石复合材料的界面结构设计和制备工艺优化提供理论依据。

庞等[45] [46] [47]基于密度泛函理论的第一性原理计算，选择过渡金属作为化合物，构建了铜-碳化物、碳化物-金刚石等界面模型，通过对其界面的微观结构及电子结构分析，揭示了碳化物对铜基复合材料的界面的作用机理。其计算流程图如图 4 所示。

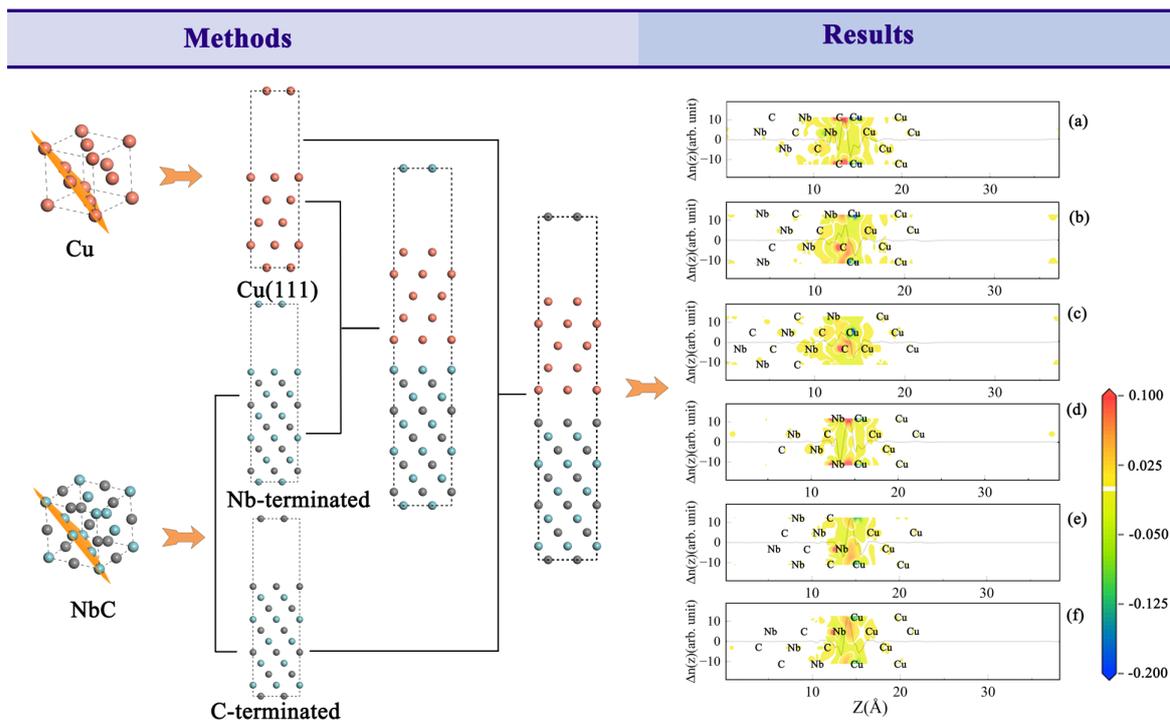


Figure 4. Flow chart of Cu/Nb interface model calculation

图 4. Cu/Nb 界面模型计算流程图

庞等[48]还利用第一性原理计算研究 Y 掺杂 Cu(111)对 C 原子的吸附作用时，研究结果表明，掺杂 Y 原子 C 原子在 Cu(111)表面更容易生成和形核。

因此引入第一性原理的计算材料学方法,从微观尺度方面构建能反映化合物与 Cu - 金刚石界面模型,通过计算机模拟实现对其界面结合微观机制以及影响界面性能规律的本质认识,得出碳化物形成元素改性界面的作用机制具有重要意义。

## 6. 研究进展

在目前的研究中发现铜/金刚石复合材料的综合性能相较于纯铜有着较大地提高。Zhang 等[49]研究了 Cr 含量对金刚石/Cu-xCr 复合材料的影响,发现与未添加 Cr 的复合材料相比,添加了 Cr 的复合材料其导热性、弯曲强度、拉伸强度都得到了极大的提升,并通过 SEM 显微图像分析发现添加了 Cr 的复合材料其铜与金刚石的界面结合得更加牢固,界面缺陷得到了良好的改善。潘[50]提出在对金刚石颗粒表面使用双重涂层结构的方法结合冷压真空液相烧结的新技术,以解决铜/金刚石材料的表面结合性能差,以及粒度不均匀分布的情况。所得到的双碳化物层有效增加了铜/金刚石表面润湿和材料的相对压力,同时减少了金属表面的热阻力,使铜/金刚石复合材料的稳定性获得了较大改善。赵等[51]归纳出利用铜/金刚石复合材料制作电子封装材料其热导率可达 300~600 W/(m·K)其热导率大大超过其他主要的电子封装材料,同时还拥有较低的热膨胀系数和低密度的良好特性,制备出的电子封装材料可以避免由于热膨胀系数大而造成热效应损坏。康等[9]制备出铜/金刚石复合材料的热导率可达 562 W/(m·K),并利用 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>作为中间涂层以降低铜/金刚石复合材料的界面热阻,使其在散热器等领域能够发挥其高热导率的优势。

## 7. 结语

铜/金刚石复合材料由于其良好的性能,在未来发展 5G 技术以及航空航天领域等能够发挥至关重要的作用,但现阶段铜/金刚石复合材料由于金刚石与铜的界面润湿性差而导致不能更好地利用金刚石的优良性能的问题也亟需解决。在今后研究等方面还需在以下方面进行深入研究:

- 1) 润湿角过大使界面结合能力较差,如何进行界面修饰以缩小润湿角使金刚石与铜的界面结合良好的问题也亟需解决。
- 2) 高温高压条件下金刚石会在还未石墨化前聚团成键,形成金刚石 - 金刚石高效率导热通道,如何设计工艺使在对复合材料致密度影响不大的前提下,尽可能多地形成金刚石直接与铜结合的结构,以此提高复合材料的导热能力。
- 3) 金刚石的硬度高、不导电,制备成复合材料后进行加工的难度较大,并且制备出的铜/金刚石复合材料的表面粗糙度较高,且裸露的金刚石也让材料的焊接性能难以保证,这些在材料加工方面的问题也亟待解决,否则很难让铜/金刚石复合材料大批量地投入生产及使用当中。

## 基金项目

广西大学大学生创新创业训练计划资助项目(S202210593152)、2021 年中央引导地方科技发展资金专项(桂科 ZY21195030)、2022 年广西科技基地和人才专项(桂科 AD21238010)、广西重点研发计划项目(桂科 AB22080015)。

## 参考文献

- [1] 张耀坤,徐纯. 5G 产业链主要新材料研究进展[J]. 新材料产业, 2020(5): 11-14.
- [2] 臧传明. 粉末冶金法制备短 C-f/Cu 复合材料工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安科技大学, 2009.
- [3] 王晔. 高铁制动用粉末冶金摩擦材料的制备及性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- [4] 唐佳,陈玉祥. 碳纤维研究及发展现状[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(10): 63.
- [5] Wang, C., et al. (2019) Simultaneous Achievement of High Strength and High Ductility in Copper Matrix Composites

- with Carbon Nanotubes/Cu Composite Foams as Reinforcing Skeletons. *Nanotechnology*, **31**, Article ID: 045701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab49bd>
- [6] 戴书刚, 李金旺, 董传俊. 金刚石/铜高导热复合材料制备工艺的研究进展[J]. 精细化工, 2019, 36(10): 1995-2008.
- [7] 邓丽芳, 朱心昆, 陶静梅, 等. 活性元素在铜/金刚石复合材料中的应用[J]. 电子工艺技术, 2009, 30(3): 128-132.
- [8] Gundrum, B.C., Cahill, D.G. and Averback, R.S. (2005) Thermal Conductance of Metal-Metal Interfaces. *Physical Review B*, **72**, Article ID: 245426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.245426>
- [9] Kang, Q., He, X., Ren, S., *et al.* (2013) Preparation of Copper-Diamond Composites with Chromium Carbide Coatings on Diamond Particles for Heat Sink Applications. *Applied Thermal Engineering*, **60**, 423-429. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.05.038>
- [10] 李明君, 马永, 高洁, 等. 高导热金刚石/铜复合材料的研究进展[J/OL]. 中国表面工程: 1-12. [http://www.csejournal.com/ch/reader/create\\_pdf.aspx?file\\_no=20220414&year\\_id=2022&quarter\\_id=4&falg=1](http://www.csejournal.com/ch/reader/create_pdf.aspx?file_no=20220414&year_id=2022&quarter_id=4&falg=1), 2022-10-28.
- [11] Yuan, M., Tan, Z., Fan, G., *et al.* (2018) Theoretical Modelling for Interface Design and Thermal Conductivity Prediction in Diamond/Cu Composites. *Diamond and Related Materials*, **81**, 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.11.010>
- [12] Tan, Z., Li, Z., Fan, G., *et al.* (2013) Enhanced Thermal Conductivity in Diamond/Aluminum Composites with a Tungsten Interface Nanolayer. *Materials & Design*, **47**, 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.061>
- [13] 张永杰. 电子封装用金刚石/铜复合材料导热性能的数值模拟研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌航空大学, 2017.
- [14] 张永杰, 董应虎, 张瑞卿, 等. 金刚石/铜复合材料导热性能的数值模拟[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(6): 110-117. <https://doi.org/10.13289/j.issn.1009-6264.2018-0017>
- [15] Pan, Y., He X., Ren, S., Wu, M. and Qu, X.H. (2018) Optimized Thermal Conductivity of Diamond/Cu Composite Prepared with Tungsten-Copper-Coated Diamond Particles by Vacuum Sintering Technique. *Vacuum*, **153**, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.052>
- [16] 鲍瑞, 张文府, 易健宏, 等. 粉末冶金法制备协同增强铜基复合材料的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2022, 27(1): 1-12.
- [17] Xiang, S., Du, X., Liang, Y., Zhou, M.C. and Zhang, X.F. (2021) Optimizing Phase Interface of Titanium Carbide-Reinforced Copper Matrix Composites Fabricated by Electropulsing-Assisted Flash Sintering. *Materials Science and Engineering A*, **819**, Article ID: 141506. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141506>
- [18] 赵勇智, 李颖. 粉末冶金法制备金刚石/铜复合材料热导率研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2016, 36(1): 79-82, 90. <https://doi.org/10.13394/j.cnki.jgszz.2016.1.0017>
- [19] 张习敏, 郭宏. 一种石墨烯/金刚石混合增强铜基复合材料及其制备方法[P]. 中国专利, CN201711376262.8. 2019-06-25.
- [20] Zhao, C. and Wang, J. (2013) Enhanced Mechanical Properties in Diamond/Cu Composites with Chromium Carbide Coating for Structural Applications. *Materials Science and Engineering: A*, **588**, 221-227. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.034>
- [21] Fan, Y., Guo, H., Xu, J., *et al.* (2011) Effects of Boron on the Microstructure and Thermal Properties of Cu/Diamond Composites Prepared by Pressure Infiltration. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **18**, 472-478. <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0465-2>
- [22] Wang, L., Li, J., Che, Z., *et al.* (2018) Combining Cr Pre-Coating and Cr Alloying to Improve the Thermal Conductivity of Diamond Particles Reinforced Cu Matrix Composites. *Journal of Alloys and Compounds*, **749**, 1098-1105. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.241>
- [23] Li, J., Wang, X., Qiao, Y., *et al.* (2015) High Thermal Conductivity through Interfacial Layer Optimization in Diamond Particles Dispersed Zr-Alloyed Cu Matrix Composites. *Scripta Materialia*, **109**, 72-75. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.022>
- [24] Li, J., Zhang, H., Wang, L., *et al.* (2016) Optimized Thermal Properties in Diamond Particles Reinforced Copper-Titanium Matrix Composites Produced by Gas Pressure Infiltration. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **91**, 189-194. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.005>
- [25] Dong, Y., Zhang, R., He, X., Ye, Z.G. and Qu, X.H. (2012) Fabrication and Infiltration Kinetics Analysis of Ti-Coated Diamond/Copper Composites with Near-Net-Shape by Pressureless Infiltration. *Materials Science and Engineering: B*, **177**, 1524-1530. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.08.009>
- [26] Chung, C.Y., Lee, M.T., Tsai, M.Y., Chu, C.H. and Lin, S.J. (2014) High Thermal Conductive Diamond/Cu-Ti Com-

- posites Fabricated by Pressureless Sintering Technique. *Applied Thermal Engineering*, **69**, 208-213. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.11.065>
- [27] Bakshi, S.R., Lahiri, D. and Agarwal, A. (2010) Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites—A Review. *International Materials Reviews*, **55**, 41-64. <https://doi.org/10.1179/095066009X12572530170543>
- [28] 淦作腾, 任淑彬, 沈晓宇, 等. 放电等离子烧结法制备金刚石/Cu 复合材料[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(1): 59-63.
- [29] Zhang, Y., Zhang, H., Wu, J. and Wang, X.T. (2011) Enhanced Thermal Conductivity in Copper Matrix Composites Reinforced with Titanium-Coated Diamond Particles. *Scripta Materialia*, **65**, 1097-1100. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.09.028>
- [30] Ren, S., Shen, X., Guo, C., *et al.* (2011) Effect of Coating on the Microstructure and Thermal Conductivities of Diamond-Cu Composites Prepared by Powder Metallurgy. *Composites Science and Technology*, **71**, 1550-1555. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.06.012>
- [31] Schubert, T., Zieliński, W., Michalski, A., *et al.* (2008) Interfacial Characterization of Cu/Diamond Composites Prepared by Powder Metallurgy for Heat Sink Applications. *Scripta Materialia*, **58**, 263-266 <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.011>
- [32] Ciupiński, L., Kruszewski, M.J., Grzonka, J., *et al.* (2017) Design of Interfacial Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Carbide Layer via Optimization of Sintering Parameters Used to Fabricate Copper/Diamond Composites for Thermal Management Applications. *Materials & Design*, **120**, 170-185. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.005>
- [33] 赵龙, 宋平新, 张迎九, 等. 高温高压法制备金刚石/铜复合材料的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2018, 38(2): 15-19.
- [34] Physico-Chemical Society of Japan (1975) Proceedings of the Fourth International Conference on High Pressure, Kyoto, November 25-29, 1974. <https://searchworks.stanford.edu/view/879530>
- [35] Yoshida, K. and Morigami, H. (2004) Thermal Properties of Diamond/Copper Composite Material. *Microelectronics Reliability*, **44**, 303-308. [https://doi.org/10.1016/S0026-2714\(03\)00215-4](https://doi.org/10.1016/S0026-2714(03)00215-4)
- [36] Ekimov, E.A., Suetin, N.V., Popovich, A.F. and Ralchenko, V.G. (2008) Thermal Conductivity of Diamond Composites Sintered under High Pressures. *Diamond and Related Materials*, **17**, 838-843. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.12.051>
- [37] Chen, H., Jia, C. and Li, S. (2013) Effect of Sintering Parameters on the Microstructure and Thermal Conductivity of Diamond/Cu Composites Prepared by High Pressure and High Temperature Infiltration. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **20**, 180-186. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0711-x>
- [38] He, J., Wang, X., Zhang, Y., Zhao, Y.M. and Zhang, H.L. (2015) Thermal Conductivity of Cu-Zr/Diamond Composites Produced by High Temperature-High Pressure Method. *Composites Part B: Engineering*, **68**, 22-26. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.023>
- [39] 邓安强, 樊静波, 谭占秋, 等. 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.
- [40] 张文凯, 彭放, 郭振堂, 等. 高压烧结镀 Cr、Ti 膜金刚石/铜复合材料热导率研究[J]. 高压物理学报, 2012, 26(3): 306-312.
- [41] 邹泽玉. 过渡金属掺杂的石墨烯铜基复合材料第一性原理计算及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2020.
- [42] 韩金江, 陈冰威, 路朋献, 等. 金刚石/铜(银、碳化钛)界面性质的第一性原理计算[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(5): 535-542.
- [43] 吴玉会. 稀土元素在金刚石工具中的应用及作用机理[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2004.
- [44] 张晓宇, 许旻, 曹生珠, 等. 掺杂稀土 La 减少金刚石/铜复合材料界面缺陷的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(6): 70-76.
- [45] Pang, X., Yang, J., Pang, M., *et al.* (2020) Enhanced C Atom Adsorption on Cu (111) Substrate by Doping Rare Earth Element Y for Cu-Diamond Composites: A First-Principles Study. *Journal of Alloys and Compounds*, **831**, Article ID: 154747. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154747>
- [46] Pang, X., Yang, J., Pang, M., *et al.* (2019) Theoretical Understanding of Atomic and Electronic Structures of the ZrC (111)/Cu (111) Interface. *Journal of Alloys and Compounds*, **791**, 431-437. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.276>
- [47] Pang, X., Yang, X., Yang, J., *et al.* (2021) Investigation on the Interface Characteristic between ZrC (111) and Diamond (111) Surfaces by First-Principles Calculation. *Diamond and Related Materials*, **113**, Article ID: 108297. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108297>

- [48] Pang, X., Yang, J., Pang, M., *et al.* (2019) Adsorption and Migration Behavior of Molybdenum Atom on Graphite (0001) Surface. *Applied Surface Science*, **470**, 1064-1070. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.222>
- [49] Zhang, X., Guo, H., Yin, F., Fan, Y.M. and Zhang, Y.Z. (2011) Interfacial Microstructure and Properties of Diamond/Cu-xCr Composites for Electronic Packaging Applications. *Rare Metals*, **30**, 94-98. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12598-011-0204-x>  
<https://doi.org/10.1007/s12598-011-0204-x>
- [50] 潘彦鹏. 双镀层法制备金刚石/铜复合材料及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- [51] 赵龙, 宋平新, 张迎九, 等. 高导热金刚石/铜电子封装材料: 制备技术、性能影响因素、界面结合改善方法[J]. 材料导报, 2018, 32(11): 1842-1851.