

特约专栏

高效热管理用金属基复合材料研究进展

李志强, 谭占秋, 范根莲, 张 荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 从高导热复合构型、高导热复合界面及新型高导热纳米碳增强体3个方面, 综述了热管理用铜基和铝基功能复合材料的研究进展, 并对高导热金属基复合材料的未来发展方向进行了预测与展望。在材料组分相同的情况下, 基于金属基体与导热增强体之间复合构型和复合界面的差异, 制备的金属基复合材料的导热与热膨胀性能会发生显著变化。此外, 由于纳米增强体与基体在形貌、尺寸及表面化学性质等方面的不相容性, 在新型高导热金属基纳米复合材料的研发过程中, 更需要兼顾高导热复合构型与复合界面的优化设计。可以预言, 采用碳纳米管、石墨烯纳米片等新型纳米碳增强体, 设计与制备具有微/纳米跨尺度分级复合构型的金属基复合材料将成为未来的研究热点。

关键词: 热管理; 金属基复合材料; 复合构型; 热导率; 热膨胀

中图分类号: TG 146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)07-0431-10

Progress of Metal Matrix Composites for Efficient Thermal Management Applications

LI Zhiqiang, TAN Zhanqiu, FAN Genlian, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Progress of the metal matrix composites (MMCs) for thermal management applications was summarized with regard to high conductive architecture, interface and the novel carbon nanophases. There are great variations on thermal conduction and expansion for composites with the same composition but different architectures as well as interfaces. Due to the incompatibilities of the morphology, dimension and surface chemistry between metal powders and nanophases, additional attentions must be paid to optimize the architecture and interface in the R&D of such nanocomposites. It can be expected that a micro/nano hierarchical architecture in combination with carbon nanophases such as carbon nanotubes and graphene nanosheets will become the hotspot in the near future.

Key words: thermal management; metal matrix composites; architecture; thermal conductivity; thermal expansion

1 前 言

随着电子及半导体工业的飞速发展, 微波电子、微电子、光电子和功率半导体器件的集成度越来越高, 功率密度越来越大; 电子元件和集成电路芯片产生的大量热量, 如果得不到及时散除会造成温升, 将影响半导体器件的工作效率和使用寿命, 甚至会由于半导体与封装

基板间的材料热膨胀系数(CTE)不匹配而产生热应力, 导致器件失效。此外, 航天航空及交通运输业的发展对材料轻量化的要求也日益迫切。因此, 电子及半导体工业对散热基板和热沉等热管理材料提出了更高要求, 亟待开发与半导体材料热膨胀匹配的低密度、高导热(TC)新型热管理材料^[1]。

从热管理的实际需求出发, 封装基板的应用特点是: 半导体器件所在的平面方向有与之匹配的热膨胀系数($CTE = (5 \sim 10) \times 10^{-6} K^{-1}$)、垂直该平面方向具有尽可能高的热导率(如图1所示), 从而既有利于减小封装材料与半导体之间的热应力, 又能将半导体产生的热量及时传递给热沉而散除, 保证半导体正常的工作效率和使用寿命。

收稿日期: 2013-05-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51071100, 51131004); 科技部973计划项目(2012CB619600)

第一作者及通信作者: 李志强, 男, 1973年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.07.05

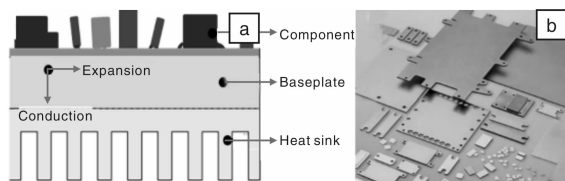


图 1 集成电路中的封装基板材料: (a)示意图, (b)实物图
Fig. 1 Packaging materials in integrated circuit: (a) an illustration and (b) the products

由于金属基复合材料 (Metal Matrix Composites, MMCs) 同时具有非金属增强体的高热导、低膨胀及金属基体的易加工、良好的塑韧性等, 近年来其以优异的综合热学性能, 在热管理领域引起了人们极大关注。典型的热管理用金属基复合材料热学性能如图 2 所示, 其中部分产品已在市场上出售。目前, 颗粒增强金属基复合材料是主流产品, 知名的生产企业包括: 美国的 Nano Materials International Corporation、Advanced Diamond Solutions、Ceramics Process Systems (CPS), 奥地利的 PLANSEE、Rapid Hot Pressing Technology (RHP) 等公司。这些公司生产的碳化硅 (SiC)、金刚石 (Dia) 颗粒增强金属基复合材料封装盖板与基板的热导与热膨胀, 基本满足当前诸如绝缘栅双极晶体管 (IGBT) 功率模块、大功率发光二极管 (LED)、射频、倒装晶片及微波等器件的封装需求。

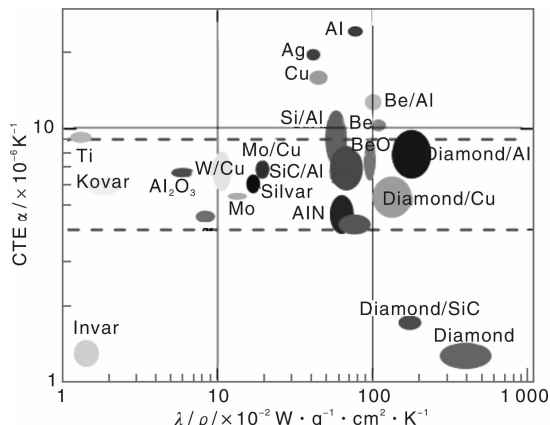


图 2 热管理用材料的性能对比

Fig. 2 Thermal properties of thermal management materials

虽然碳化硅、金刚石等增强金属基复合材料在热管理领域已得到部分应用, 并开始逐步取代传统的 Kovar、Invar、Silvar 合金、Mo/Cu、W/Cu、Si/Al 复合材料及 BeO、AlN、Al₂O₃ 陶瓷等, 但其大规模产业化及应用仍存在一些问題。价格偏高、导热性能达不到预期, 是该类材料应用开发亟待突破的瓶颈。以 PLANSEE 的产品为例, 其采用气体压力浸渗 (Gas Pressure Assisted Infil-

tration, GPI) 制备的金刚石/铝 (Dia/Al) 复合材料的热导率为 430 ~ 460 W/mK, 而金刚石/铜 (Dia/Cu) 复合材料热导率也仅为 450 ~ 470 W/mK, 都远低于预期值 (600 ~ 800 W/mK), 极大地降低了材料的性价比。

通常, 影响金属基复合材料导热性能的主要因素有: 增强体的物性 (种类、含量及尺寸)、金属基体的物性 (种类及纯度)、增强体/基体的复合界面热导及增强体在基体中的空间分布。关于不同增强体、基体及其复合界面结合等材料的制备方法和热学性能的研究已有诸多研究报道和综述^[2-5]。然而, 对于由材料复合构型设计与复合界面微观构造引起的材料热导率及热膨胀的变化, 目前尚无系统的文献综述。复合构型是指增强体在复合材料中的空间分布, 即不同或相同种类的增强体在宏观或微观尺度分布的连续性和位向关系及其二者之间的耦合效应; 复合界面微观构造是指复合界面的精细调控, 包括复合界面的化学成分、结合状态、微观结构及物相组成等。提高金属基复合材料热学性能的主要途径, 除了增强体和金属的品质、尺寸及其复合界面热导 (Interfacial Thermal Conductance) 外, 合理的复合构型设计可能优化其“复合构型-导热效率”(“构-效关系”), 显著提高复合材料的导热性能。

本文从高导热复合构型、高导热复合界面及新型高导热纳米碳增强体 3 个方面入手, 系统总结了复合构型、复合界面调控引起材料导热性能的变化规律, 尝试梳理出复合材料的“构-效关系”, 并着重讨论了新型高导热金属基纳米复合材料的构型设计与复合界面优化问题, 以期高导热金属基复合材料的功能导向设计拓展新的研究思路。

2 单相增强高导热复合构型的研究进展

单相增强体金属基复合材料是研究最早的复合构型。根据增强体特点, 可分为纤维增强、片体增强、颗粒增强及网络互穿结构等金属基复合材料。单相增强体金属基复合材料虽然组元简单, 但由于增强体特性不同, 材料的复合构型丰富、性能差异很大, 下面将分别予以论述。

2.1 纤维增强复合构型

纤维增强金属基复合材料很早便引起人们的关注。在热管理应用方面, 研究较多的主要是短纤维增强金属基复合材料, 包括: 碳纤维增强铜基和铝基复合材料 (C_f/Cu、C_f/Al)、碳化硅纤维增强铜基复合材料 (SiC_f/Cu)^[6-7], 以及金刚石纤维增强铝基复合材料^[8]等。依据纤维的分布状态, 纤维增强金属基复合材料的复合构型包括空间随机分布、平面随机分布及单向分布, 如

图3所示。碳纤维具有较高的热导率(540 ~ 1 200 W/mK)^[9], 远高于金属铝或铜基体(230 ~ 385 W/mK), 但由于其轴向与径向导热性能存在巨大的差异(轴向高达540 ~ 1 200 W/mK, 径向仅6 ~ 50 W/mK^[9-10]), 因而控制碳纤维的空间分布取向可显著改变复合材料的导热性能。

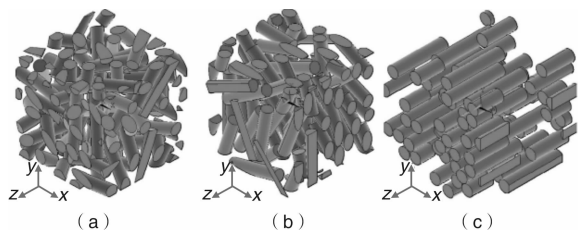


图3 不同复合构型中纤维的空间分布: (a)空间随机分布, (b)平面随机分布(沿 xy 平面), (c)单向分布(沿 z 轴)

Fig. 3 Fiber architectures: (a) 3D random, (b) Planar random but perpendicular to axis z , and (c) Uniaxial randomly positioned and parallel to axis z

D. Marcos-Gómez 等^[11]估算了由复合构型变化导致的 C_f/Cu 材料导热性能随界面热导的变化规律。碳纤维在空间随机分布时, 由于没有明显的分布取向, 其轴向的高热导极易被径向的低热导削弱, 因而复合材料在 x 、 y 、 z 3个方向的导热差别很小, 同时纤维对复合材料的导热增强作用也无法发挥, 仅当界面热导大于 10^{10} W/m²K时, 复合材料热导率才达到385 W/mK。碳纤维在平面方向随机分布时, 由于在 x 或 y 方向的取向分布(二维, 甚至一维), 复合材料在 x 、 y 方向的热导率远高于 z 方向。当碳纤维进一步定向呈单向分布时, 其导热增强效率在 z 方向得到充分发挥, 而在 xy 平面内降到最低。纤维的特性决定了纤维增强金属基复合材料导热性能的各向异性。因此, 当纤维呈空间随机分布时, 由于径向低热导和复合界面的共同削弱, 其对于金属基体不但没有导热增强作用, 反而会削弱基体导热^[11]; 只有纤维呈取向分布, 纤维的导热增强效率才能得到发挥。然而, 即使采用有利的复合构型, 使纤维增强金属基复合材料的热导得到增强, 其在纤维径向的高热膨胀(径向 $CTE = 12 \times 10^{-6} K^{-1}$, 远高于轴向 $CTE = -1 \times 10^{-6} K^{-1}$)^[9, 12]导致复合材料在垂直纤维高热导方向的平面热膨胀系数仍然太高, 难以满足实际使用需求。因此, 单相纤维增强金属基复合材料很难满足热管理领域的实际使用要求。

2.2 片体增强复合构型

片体是纤维在二维方向的延伸, 如石墨片(GF)、石墨烯纳米片(GNS)等, 与碳纤维、碳纳米管等具有相同的原子结合方式, 只是在空间的扩展结构不同, 因此

具有相近的热学性能。石墨片沿片的平面具有高热导率(1 000 W/mK, 晶体石墨高达3 000 W/mK)、低膨胀系数(a 轴 $CTE = -1.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, c 轴 $CTE = 8 \times 10^{-6} K^{-1}$)^[13-15], 而石墨烯的平面热导更是高达5 000 ~ 6 000 W/mK^[16]。片体具有特殊的二维平面特性, 如: 大径厚比、平面自堆积性、大比表面积等, 从而赋予片体增强金属基复合材料明显的方向性。通常, 沿片体平面方向, 复合材料的热导率高、热膨胀系数低, 但高热导与低膨胀存在于同一个平面方向却又限制了其作为热管理材料的应用。图4是粉末冶金制备的GF/Al复合材料纵截面的微观结构。GF/Al复合材料中石墨片呈平面自然堆积, 其沿石墨片平面方向的热导率高达780 W/mK, 热膨胀系数可降至 $5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ^[13]。然而, 复合材料在垂直石墨片平面方向的热膨胀系数($15 \times 10^{-6} K^{-1}$)仍然远高于半导体材料($(5 \sim 9) \times 10^{-6} K^{-1}$), 无法实现半导体所在平面的最小热应力与该平面垂直方向高效散热的有机统一。因此, 单相片体增强金属基复合材料也很难满足热管理领域的实际使用要求。

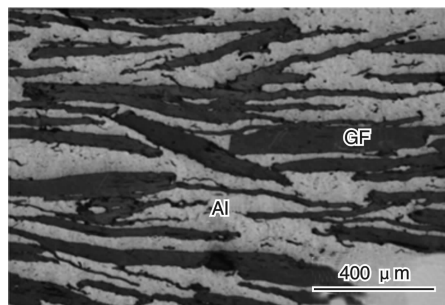


图4 50% GF/Al(体积分数)复合材料的剖面结构

Fig. 4 Crosssection of 50% GF/Al (Volume fraction) composites

2.3 颗粒增强复合构型

由于纤维和片体增强金属基复合材料的高导热、低膨胀具有各向异性, 与热管理的实际应用不协调, 因而其应用受到了严重制约。相比之下, 虽然颗粒对金属基复合材料的导热增强效率不如纤维或片体在某些择优方向上高, 但颗粒增强金属基复合材料的热学性能各向同性, 保证了半导体所在平面的低膨胀和垂直方向的高热导的统一, 因而得到了广泛的研究与应用。目前, 常见的导热增强体有石墨颗粒(G_p)、硅颗粒(Si_p)、碳化硅、金刚石等^[17-19], 如图5所示, 其中 Si_p/Al 、 SiC_p/Al 复合材料在电子工业中已经广泛用作功率器件的封装基板、外罩、盖板等, 而具有更高导热性能的 Dia/Al 复合材料也已引起人们更多的关注。

目前, 碳化硅、金刚石等增强金属基复合材料在热管理领域大规模产业化应用的主要问题仍是制备成本偏

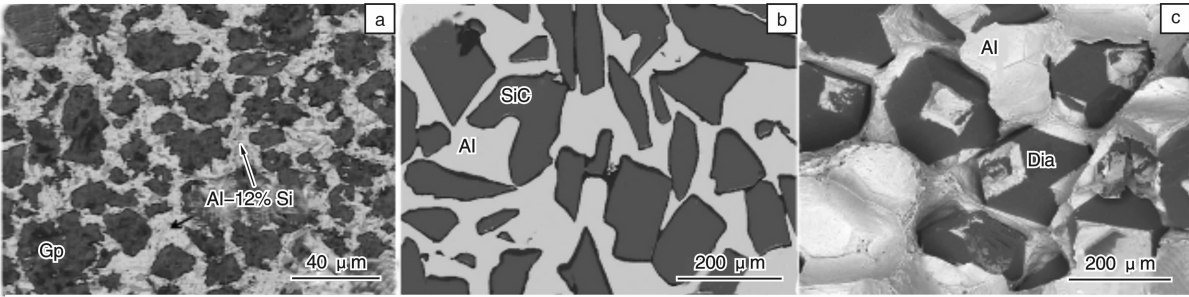


图 5 颗粒增强金属基复合材料的微观结构：(a) $G_p/(Al-12\% Si)$ ，(b) SiC_p/Al ，(c) Dia/Al
Fig. 5 Microstructures of particulates reinforced MMCs: (a) $G_p/(Al-12\% Si)$ ，(b) SiC_p/Al ，and (c) Dia/Al

高、导热性能达不到预期，如何实现性价比的提升是突破规模化发展瓶颈的关键。以高性能金刚石增强金属基复合材料为例，由于金刚石各晶面界面热导的显著差别 ($h_{001} = 1 \times 10^8 \text{ W/m}^2\text{K}$, $h_{111} = 1 \times 10^7 \text{ W/m}^2\text{K}$ ^[20])，金刚石不同空间排布所导致的连通性变化、金刚石颗粒不同面的接触连通，都会影响复合材料的导热效率。目前，金刚石/金属基复合材料的研究主要集中在制备工艺研究和复合界面控制上，虽然 J. Flaquer 等^[20]早在 2007 年就通过模拟计算评估了金刚石排布方式及界面热导变化对复合材料热导的提高作用，但至今关于该问题的实验研究依然鲜有报道，其难点在于多面体金刚石在复合构型中的微观调控。

2.4 网络互穿复合构型

无论纤维、片体还是颗粒增强金属基复合材料，其复合构型中都是金属基体呈连续分布，增强体被基体分隔为不连续相，因而导热性能对复合界面很敏感，导热增强效率被大大削弱。网络互穿结构，即增强相与基体相在空间都保持连续分布，从而可弱化复合界面对材料热学性能的显著影响，既能充分发挥增强相的高增强效率，又不降低金属基体在复合材料中的良好塑性。图 6a 为网络结构泡沫金属材料的微观形貌^[21]。然而，网络互穿结构的制备难度很大，尤其是非金属增强相网络结构的制备，高的脆性、高的模量和硬度导致其很难加工成型。

大自然是人类最好的导师，古人云：师法自然，道法自然。上海交通大学张获教授以木材结构为模板，通过对木材的碳化、硅树脂的浸渍与反应、铝合金的浸渍处理，制备了具有连通网络状木材结构的 C/Al、(SiC + C)/Al 复合材料，期望获得高导热、低膨胀金属基复合材料^[22-23]。图 6b 和 6c 分别是木材及以木材结构为模板浸渍铝合金后的复合材料微观结构。木材的微观组织为管状连通孔，铝合金浸渍后可形成具有木材微观结构的 C/Al、(SiC + C)/Al 复合材料，但由于 C 或 (SiC + C) 含量低且 C 主要为非晶态、导热差，制备的铝基复合材料热导率仍然较低 (100 W/mK，铝合金基体 120 W/mK)，其热膨胀系数虽得到了有效抑制，但仍然较高 ($17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，铝合金基体 $20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[22-23]，还无法满足热管理的实际使用要求。具有植物结构金属基复合材料的研究，在结构和性能方面虽取得了一定成果，为网络互穿结构金属基复合材料的设计和制备提供了一种新的思路和引导，但许多问题仍处于探索阶段，还需要做大量的研究工作。陈小华等^[24]在碳纳米管为骨架的明胶复合弹性体的形成过程中预埋铜粉，并经过炭化、还原、真空烧结等热处理，制备了具有网络互穿结构的 CNTs/Cu 复合材料，材料的耐摩擦性能得到了很大的改善，热膨胀系数较铜基体可降低 27%，但由于致密化和界面结合很差，其热导率仅为 45 W/mK^[25]。

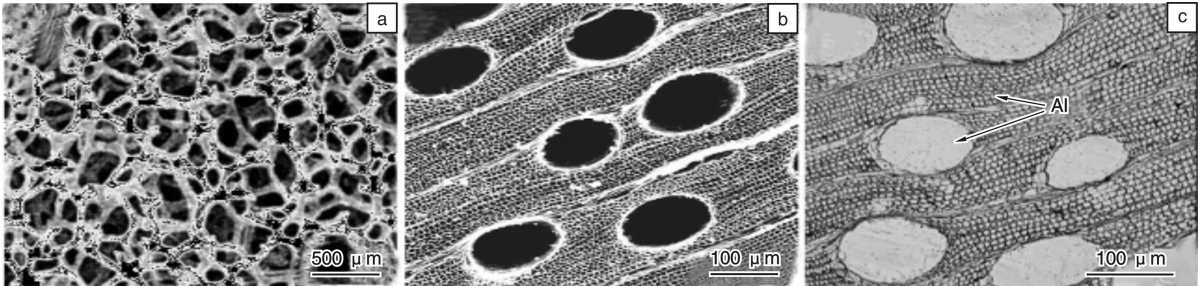


图 6 (a) 泡沫金属铜，(b) 木材碳化后的显微结构，(c) 具有木材微结构的 C/Al 复合材料微观形貌
Fig. 6 Microstructures of: (a) networks of porous Cu，(b) carbonized wood，and (c) C/Al composites from carbonized wood

另一方面，近年来 3D 打印技术的迅速发展给网络互穿结构以及具有复杂复合构型材料的制备带来了发展机遇^[26-28]。日本大阪大学 S. Kiri-hara 教授等^[27]采用 3D 打印技术制备了双相网络互联结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料，如图 7 所示。该技术首先采用电脑辅助设计给出需要的三维空间结构，然后通过 3D 打印技术制造氧化铝

骨架，再向该骨架中加入铜颗粒料浆，除去料浆助剂、高温烧结，或直接在氧化铝骨架中浸渗液态金属，即可得到所设计的网络互穿结构金属基复合材料(图 7c)。3D 打印技术不仅能设计与制备出具有复杂结构的模型骨架，还能保证复合构型具有极高的设计精度，真正实现了材料的设计与制造^[26]。

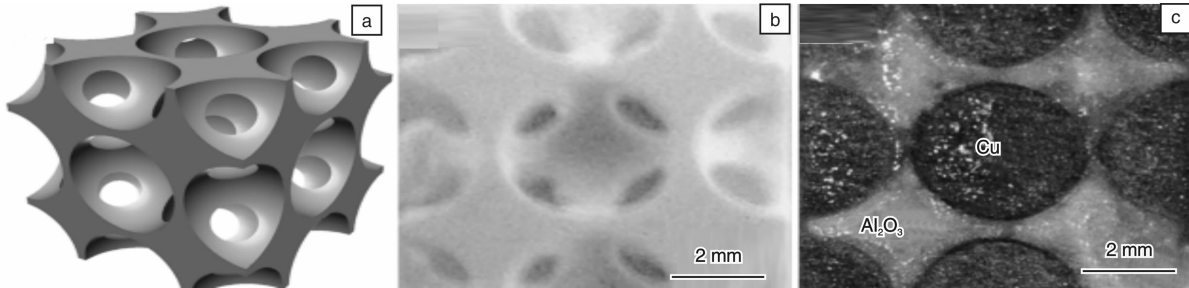


图 7 3D 打印技术：(a) 模型设计，(b) 氧化铝骨架，(c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料
Fig. 7 3D printing: (a) prototype, (b) Al_2O_3 lattices, and (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composites

3 混杂增强高导热复合构型的研究进展

单相增强体金属基复合材料中增强体含量一般不超过 63%，复合构型与材料性能可调控范围小，不易充分发掘增强体高热导、低膨胀的潜力，以满足不同热管理场合的使用。而混杂增强可使不同种类或尺寸大小的增强体发挥各自的性能实现优势互补，如颗粒-颗粒混杂、颗粒-纤维混杂以及颗粒-片体混杂等，从而通过不同的复合构型变化赋予材料不同的导热性能。

3.1 颗粒-颗粒混杂复合构型

颗粒-颗粒混杂复合构型通过有效的颗粒匹配可增加复合材料中增强体的体积含量，提高材料的热导率，降低材料的热膨胀系数。颗粒-颗粒混杂复合构型包括：双粒度同质颗粒^[19, 29-30]、双粒度异质颗粒^[31]、等粒径异质颗粒^[32]增强金属基复合材料，其中热管理用金属基复合材料研究最多的是双粒度 SiC_p/Al 基复合材料。E. Louis 等^[29]采用液相浸渗技术制备了双粒度 SiC_p/Al 基复合材料，如图 8a 所示，将 $167\text{ }\mu\text{m}$ 的碳化硅与 $16.7\text{ }\mu\text{m}$ 碳化硅按 2:1 体积比混合后，碳化硅体积含量由粒度为 $167\text{ }\mu\text{m}$ 时的 56% 提高到双粒度的 70%，相应的复合材料热导率由 191 W/mK 增加到 227 W/mK ，热膨胀系数则由 $13\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 降为了 $8.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ，能满足热管理材料的应用需求。L. Weber等^[32]采用液相浸渗技术制备了等粒径(Dia + SiC_p)/Al 基复合材料，该材料在保证低热膨胀的同时，通过改变金刚石与碳化硅的体积比，不但实现了热导率在 $220\sim 580\text{ W/mK}$ 之间调控，还能大幅降低材料的制备成本，从而可按器件功率密度制备所需的

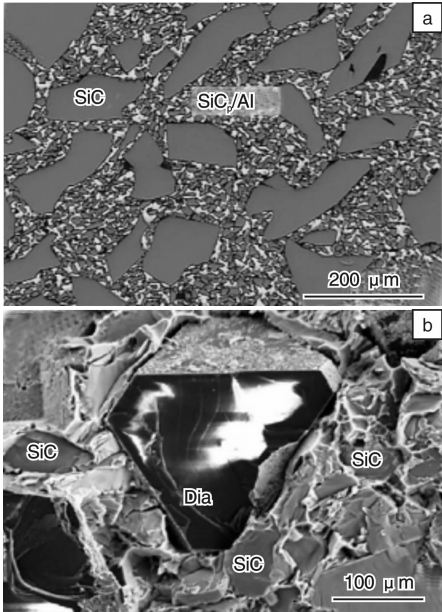


图 8 颗粒-颗粒混杂复合构型：(a) SiC_p/Al ，(b) $(\text{Dia} + \text{SiC}_p)/\text{Al}$ 复合材料

Fig. 8 Microstructures of Al composites with bimodal particulates: (a) SiC_p/Al and (b) $(\text{Dia} + \text{SiC}_p)/\text{Al}$

热管理材料，进一步拓展了金属基复合材料在高功率器件热管理领域的应用。

虽然颗粒-颗粒增强金属基复合材料的设计与制备，可满足热管理用的热学性能需求，但高陶瓷相体积含量会导致材料的脆性骤增、塑性急剧下降，不利于封装材料在极端服役条件下的使用，如航空航天、交通运输领域存在的剧烈振动、冲击等；同时，材料的成本也会大幅增加。

3.2 颗粒 - 片体混杂复合构型

如上所述, 片体或颗粒单相增强金属基复合材料的“构-效关系”难以实现最优化并满足热管理应用需求。颗粒-片体混杂构型设计, 在理论上有望弥补片体各向异性和颗粒增强效率低的不足, 同时发挥片体在半导体器件平面方向上的低膨胀与颗粒高导热的作用, 或者实现片体在平面方向上的高热导与颗粒抑制热膨胀的作用相匹配。R. Prieto 教授等^[15, 33]采用在石墨片与碳化硅预制块中浸渗液相铝合金的方法制备了 $(\text{GF} + \text{SiC}_p)/(\text{Al} - 12\% \text{Si})$ 复合材料, 如图 9 所示, 并建立混杂增强复合材料导热的理论模型, 评估了混杂增强的作用效果。该方法制备的 $(\text{GF} + \text{SiC}_p)/(\text{Al} - 12\% \text{Si})$ 复合材料在 xy 方向上的热导率为 368 W/mK , 热膨胀系数为 $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 其性能优于单一增强体 $\text{SiC}_p/(\text{Al} - 12\% \text{Si})$ 复合材料, 甚至优于 $\text{Dia}/(\text{Al} - 12\% \text{Si})$ 复合材料(热导率 350 W/mK , 热膨胀系数 $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 复合材料沿 z 方向的热导性能虽然较单一增强体 $\text{GF}/(\text{Al} - 12\% \text{Si})$ 复合材料有所提高, 但仍然较低($43 \sim 66 \text{ W/mK}$)、热膨胀系数也较高($11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[15]。鉴于片体在 z 方向的低热导率, 在混杂复合构型中采用导热性能更优异的金刚石颗粒, 或者开发片体在 xy 方向上的高热导与颗粒抑制热膨胀的作用相匹配的复合材料, 更有实际应用价值。

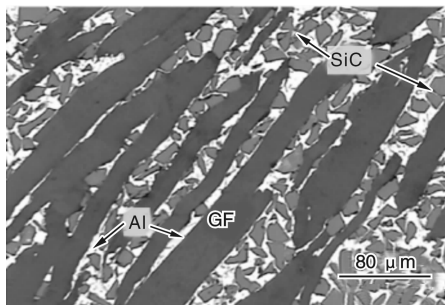


图 9 $(\text{SiC}_p + \text{GF})/(\text{Al} - 12\% \text{Si})$ 复合材料的微观结构

Fig. 9 Microstructure of $(\text{SiC}_p + \text{GF})/(\text{Al} - 12\% \text{Si})$ composites

4 高导热复合界面的研究进展

对于复合构型的认识, 一般只限于宏观增强体的空间分布, 但微观构型如复合界面微观构造的变化同样会影响复合材料的热导率。为改善增强体与基体的复合界面结合, 人们常通过增强体表面金属化或者基体合金化在复合界面处引入连续的过渡膜, 但由于对复合界面认识水平及制备技术的限制, 过渡膜的厚度比较大(常达 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ ^[34])、热导率比较低。低热导率过渡膜的引入, 如在 Dia/Al 或 Dia/Cu 中引入 Ti , TiC , Cr 或

Cr_2C_3 , Cr_3C_7 等界面相^[35-36], 在改善原有界面结合的同时也引入了更高的界面热阻, 因此虽然改善了界面结合, 但制备材料的导热性能往往并不理想^[37-38]。增强体表面金属化制备的非连续、超薄镀膜可有效避免界面热阻增大的问题。Z. Tan 等^[39]提出在 Dia/Al 复合材料中引入纳米尺度的过渡膜, 该膜须由与金刚石结合良好的碳化物层和与金属润湿的金属层构成, 并开发了溶胶法对金刚石表面金属化制备纳米钨膜, 如图 10a 所示, 与传统熔盐法制备的连续钨镀膜不同^[40], 该镀膜呈树枝状形貌, 较大的比表面积不但提高了金刚石与铝基体的界面结合和润湿性的改性效率, 同时还保证过镀膜引入的界面层热阻极低, 从而可获得较理想的导热性能。此外, 为防止生成碳化物和复合界面热导提高, Thomas Guillemet 等^[41]在金刚石表面沉积与传统的连续镀膜不同的亚微米球形铜颗粒, 如图 10b 所示, 以改善金刚石与铜基体的润湿性和复合界面结合。因此, 复合界面微观构造是复合构型设计的细观研究, 能有效提升增强体对复合材料热导的增强效率。

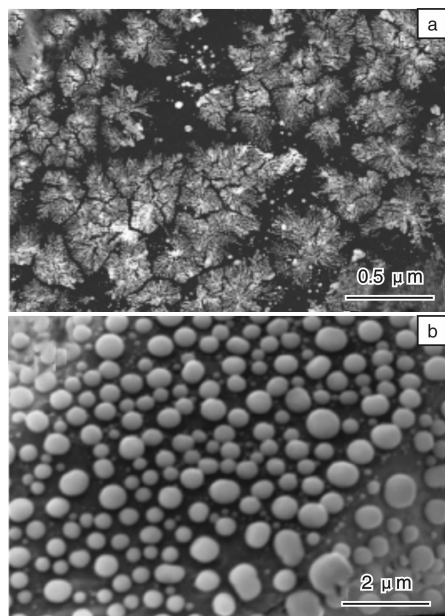


图 10 金刚石表面金属化的非连续膜: (a) 树枝状钨, (b) 颗粒状铜

Fig. 10 Surface metallization on diamond particles with discontinuous coatings: (a) dendritic W and (b) Cu particles

5 高导热金属基纳米复合材料研究进展

当前, 纳米技术尤其是纳米碳增强金属基复合材料的迅速发展, 给高导热金属基复合材料的发展带来了新的机遇。纳米碳增强体包括: 碳纳米纤维(CNF)、碳纳

米管、石墨烯纳米片、纳米金刚石等，不但具有优异的力学性能、极低的热膨胀系数，而且具有很高的导热性能。如碳纳米管和石墨烯的热膨胀系数仅有 $(-1 \sim 2.5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42]，而其热导率却高达 $3\,000 \sim 6\,600 \text{ W/mK}$ [43-44]，甚至高于天然金刚石 [45]，可作为高导热金属基复合材料的增强体。然而，由于具有丰富的比表面积和稳定的化学性质，纳米碳在复合材料中的均匀分散及其与金属基体界面结合的控制是制备高性能金属基复合材料的关键，近几年的研究主要集中在纳米碳在金属基体中的分散与复合方法。

5.1 纳米相增强高导热复合构型

采用粉末冶金方法制备纳米碳增强金属基复合材料时，如碳纳米管、石墨烯纳米片等，在金属粉末中的分散存在 3 个不相容性，即：一维与三维的形貌不相容、纳米与微米的尺度不相容、亲水与疏水的表面化学性质不相容 [46]。因而，由于未考虑这些相容性问题，传统高能球磨或超声分散等工艺靠机械外力或超声作用强制将碳纳米管在金属粉末中分散，再将二者复合制备的金属基复合材料导热性能都不理想。K. Chu 等 [47] 先将碳纳米管与铜粉末高能机械混合，再采用等离子体烧结 (SPS) 制备的 (5% ~ 15%) CNTs/Cu (体积分数) 复合材料热导率仅有 $240 \sim 320 \text{ W/mK}$ ，远低于铜基体。为防止机械外力破坏碳纳米管的完整性，J. H. Wu [48] 和 S. Cho 等 [49] 在酒精介质中超声分散碳纳米管与金属粉末，将酒精加热挥发获得复合粉末，再采用 SPS 烧结分别制备了 (0.5% ~ 5%) CNTs/Al (质量分数) 和 (0.5% ~ 10%) CNTs/Cu (体积分数) 复合材料，其热导率分别为 $110 \sim 190 \text{ W/mK}$ 和 $335 \sim 359 \text{ W/mK}$ ，未能发挥碳纳米管的导热增强作用。由于部分纳米相在轴向、径向巨大的导热差异，如碳纳米管轴向热导率是其径向的 25 倍 [50]，纳米相在基体中的均匀无序分散使其导热增强效率难以发挥，是导致金属基复合材料导热性能不理想的主要原因之一。

针对纳米相与金属基体的不相容性及纳米相性能的各向异性，复合构型设计与控制具有极其重要的意义。片状粉末冶金 (Flake PM) 技术 [46, 51-52] 不但能克服上述的相容性问题，还能通过构型控制发挥纳米增强相的增强效率。该技术首先将球形或不规则形状金属粉末通过机械球磨制备片状粉末，消除与纳米相 (碳纳米管、石墨烯纳米片等) 形貌与尺寸的不相容 [53]；然后再对片状金属粉末表面亲水改性，使其与改性分散的纳米相表面化学性质相容；这样获得的片状复合粉末具有自然堆积特性 (如同石墨片)，且其中的纳米相分散均匀，冷压成型、致密化处理后 (热压烧结、轧制或热挤压等)，

可制备具有平面取向甚至一维定向分布的纳米相增强金属基复合材料，如图 11 所示。目前，片状粉末冶金已在 CNTs/Al、CNTs/Cu 及 GNS/Al 等复合材料制备中得到实验验证 [46, 51-52]，制备的块体复合材料力学性能优异 [53-54]；通过进一步优化致密化工艺和界面热导，有望获得优异的导热性能。此外，选择性涂布浸渍 (Selective Dip-Coating) [55]、金属箔冷轧退火 (Cold Rolling and Annealing) [56] 等技术在制备具有碳纳米管二维取向分布复合构型的金属基复合材料中也得到了广泛关注。通过合理的高导热复合构型设计和复合界面控制，在不久的将来可望充分发挥纳米相的高导热增强作用，从而获得热管理用高导热纳米相增强金属基复合材料。

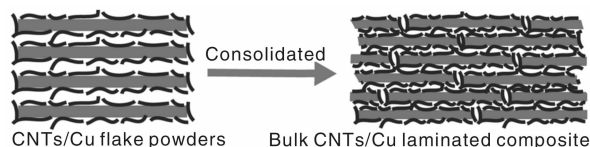


图 11 CNTs/Cu 的复合构型示意图

Fig. 11 Schematic of the architecture for CNTs/Cu

目前，虽然纳米相在金属基复合材料中的导热增强效率暂时难以实现，但是其对热膨胀系数的抑制作用却比较容易发挥。比如，加入体积分数为 5% ~ 15% 的 CNTs 后，纳米晶铝的热膨胀系数可由 $19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降至 $(5 \sim 10) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [57]。在非纳米晶铝或铝合金中加入碳纳米管后，也能有效降低金属基体的热膨胀系数 [58-59]。将纳米相增强金属基复合材料作为基体相，与碳化硅、金刚石或硅颗粒等增强体复合，开发微/纳米跨尺度分级增强金属基复合材料，有望能发挥碳纳米管或石墨烯纳米片对金属基体高热膨胀的抑制作用，同时不会严重削弱基体的导热性能，从而可增加复合材料的热膨胀调控范围，进一步拓展其在高端热管理领域的应用。上海交通大学已率先公开了基于微/纳米跨尺度分级增强金属基复合材料开发的材料设计与制备方法的发明专利 (CN201210109792.7)，如图 12 所示。

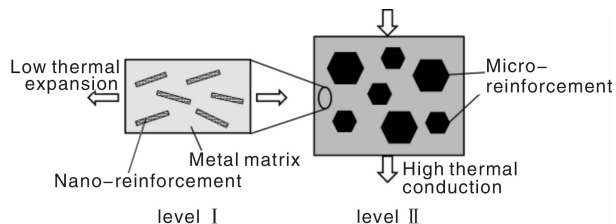


图 12 微/纳米跨尺度分级增强金属基复合材料示意图

Fig. 12 Schematic of MMCs with micro/nano-reinforced hierarchical structures

5.2 纳米相增强的高导热复合界面

丰富的比表面积和稳定的化学性质使纳米相与金属基体的界面结合十分困难, 纳米相表面金属化有望在一定程度上改善二者的界面结合问题。常用的表面金属化方法包括(电)化学镀铜^[60-62]、镀镍^[63]等。以碳纳米管为例, S. H. Hong 等^[64]将碳纳米管表面化学镀 Cu 与块体试样制备相结合, 开发了分子水平混合技术(Molecular Level Mixing), 可使碳纳米管镶嵌在铜基体中, 碳纳米管与铜的界面结合良好。此外, 为改善碳纳米管与基体的结合, 先在金属粉末内原位生长碳纳米管(In Situ CNTs)、再对复合粉末致密化制备块体复合材料的方法, 也引起人们的极大关注^[65-66]。最近, 日本东北大学 S. Cho 教授等^[67]采用 CuCr 合金作为基体, 制备了 CNTs/(CuCr) 复合材料, 通过控制界面碳化物的生成调控复合界面结合, 取得了较好的效果, 但未见其导热性能报道。

6 结 语

综上所述, 高导热复合构型、高导热复合界面及新型高导热纳米碳增强体增强金属基复合材料的设计与制备, 在热管理用高导热金属基复合材料研究中正逐渐引起人们的重视。具有相同材料组分、不同复合构型的金属基复合材料, 其热导与热膨胀性能差异很大; 而具有相同组分、相同复合构型的金属基复合材料随复合界面变化, 其导热性能也会发生显著变化。由于纳米增强体与基体在形貌、尺寸及表面化学性质方面的不相容性, 新型高导热金属基纳米复合材料的开发对高导热复合构型与复合界面的优化设计提出了更高的要求。

如何依据材料的“构-效关系”, 从电子封装实际应用需求出发, 构建合理高效的复合结构, 提高增强体的导热效率, 是今后高导热金属基复合材料的发展趋势。新技术的发展, 如片状粉末冶金技术、3D 打印技术及仿生制备技术等, 为实现高导热复合构型设计提供了技术手段, 使具有微/纳米跨尺度分级高导热复合构型的金属基复合材料的设计与制备成为可能, 也势必发展成为高导热金属基复合材料的研究热点。

参考文献 References

[1] Kidalov S V, Shakhov F M. Thermal Conductivity of Diamond Composites[J]. *Materials*, 2009, 2: 2 467-95.

[2] Zhong Gu (钟 鼓), Wu Shusen (吴树森), Wan Li (万里). 高 SiCp 或高 Si 含量电子封装材料研究进展[J]. *Materials Review* (材料导报), 2008, 22: 13-7.

[3] Li Xin (李 信), Long Jianping (龙剑平), Xu Ming

(胥 明). 金刚石颗粒/金属基复合材料的研究进展[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金), 2012, 32: 654-6.

[4] He Xingbo (何新波), Ren Shubin (任树彬), Qu Xuanhui (曲选辉), et al. 电子封装用高导热金属基复合材料的研究[J]. *Vacuum Electronics* (真空电子技术), 2010: 1-4.

[5] Zweben C. Emerging Low Cost LED Thermal Management Materials[J]. *Fourth International Conference on Solid State Lighting*, 2004, 5 530: 194-206.

[6] Brendel A, Woltersdorf J, Pippel E, et al. Titanium as Coupling Agent in SiC Fibre Reinforced Copper Matrix Composites[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 91: 116-23.

[7] Brendel A, Popescu C, Leyens C, et al. SiC-Fibre Reinforced Copper as Heat Sink Material for Fusion Applications[J]. *J Nucl Mater*, 2004, 329: 804-8.

[8] Shi J, Che R C, Liang C Y, et al. Microstructure of Diamond/Aluminum Composites Fabricated by Pressureless Metal Infiltration[J]. *Compos Part B-Eng*, 2011, 42: 1 346-9.

[9] Silvain J F, Vincent C, Heintz J M, et al. Novel Processing and Characterization of Cu/CNF Nanocomposite for High Thermal Conductivity Applications[J]. *Compos Sci Technol*, 2009, 69: 2 474-84.

[10] Korab J, Štefánek P, Kavecký Š, et al. Thermal Conductivity of Unidirectional Copper Matrix Carbon Fibre Composites [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2002, 33: 577-81.

[11] Marcos-Gómez D, Ching-Lloyd J, Elizalde M, et al. Predicting the Thermal Conductivity of Composite Materials with Imperfect Interfaces[J]. *Compos Sci Technol*, 2010, 70: 2 276-83.

[12] Tao Z, Guo Q, Gao X, et al. Graphite Fiber/Copper Composites with Near-Zero Thermal Expansion [J]. *Mater Design*, 2012, 33: 372-5.

[13] Chen J, Huang I. Thermal Properties of Aluminum-Graphite Composites by Powder Metallurgy [J]. *Compos Part B-Eng*, 2013, 44: 698-703.

[14] Hutsch T, Schubert T, Weissgaerber T, et al. Graphite Metal Composites with Tailored Physical Properties[J]. *Emerging Materials Research*, 2012, 1: 107-14.

[15] Prieto R, Molina J, Narciso J, et al. Fabrication and Properties of Graphite Flakes/Metal Composites for Thermal Management Applications[J]. *Scripta Mater*, 2008, 59: 11-4.

[16] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 3 906-24.

[17] Rodriguez-Guerrero A, Molina J, Rodriguez-Reinoso F, et al. Pore Filling in Graphite Particle Compacts Infiltrated with Al-12% Si and Al-12% Si-1% Cu alloys[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2008, 495: 276-81.

[18] Chu K, Jia C C, Tian W H, et al. Thermal Conductivity of Spark Plasma Sintering Consolidated SiCp/Al Composites Con-

- taining Pores: Numerical Study and Experimental Validation [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2010, 41: 161–7.
- [19] Molina J, Narciso J, Weber L, *et al.* Thermal Conductivity of Al-SiC Composites with Monomodal and Bimodal Particle Size Distribution[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2008, 480: 483–8.
- [20] Flaquer J, Rios A, Martin-Meizoso A, *et al.* Effect of Diamond Shapes and Associated Thermal Boundary Resistance on Thermal Conductivity of Diamond-Based Composites [J]. *Comp Mater Sci*, 2007, 41: 156–63.
- [21] Xu Weiqiang(徐伟强), Yuan Xiugan(袁修干), Li Zhen(李贞). 泡沫金属基复合相变材料的有效导热系数研究[J]. *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2009: 1 329–32.
- [22] Wang T C, Fan T X, Zhang D, *et al.* Thermal Conductivity and Thermal Expansions of Aluminum/Carbon Composites Based on Wood Templates[J]. *Mater Lett*, 2007, 61: 1 849–54.
- [23] Tianchi W, Tongxiang F, Di Z, *et al.* Microstructures and Thermal Properties of Aluminum Matrix Composites Based on Wood Templates[J]. *J Porous Mat*, 2010, 17: 289–95.
- [24] Zhang Ke(张科), Chen Xiaohua(陈小华), Liu Yunquan(刘云泉), *et al.* 网络互穿结构的碳纳米管铜基复合材料研究[J]. *Journal of Hunan University: Natural Science*(湖南大学学报: 自然科学版), 2009, 36: 59–63.
- [25] Zhang Ke(张科). *Preparation and Performance Research of Carbon Nanotubes-Cu Composite with Interpenetrating Network*(网络互穿结构的碳纳米管铜基复合材料的制备及性能研究)[D]. Hunan: Hunan University, 2009.
- [26] Kumar S, Kruth J P. Composites by Rapid Prototyping Technology[J]. *Mater Design*, 2010, 31: 850–6.
- [27] Kirihaara S, Uehara Y, Takinami Y. Fabrication of Thermodynamic Crystals by Structural Joining[J]. *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2010, 31: 169–74.
- [28] Melcher R, Travitzky N, Zollfrank C, *et al.* 3D Printing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-O}$ Interpenetrating Phase Composite [J]. *J Mater Sci*, 2011, 46: 1 203–10.
- [29] Molina J, Pinero E, Narciso J, *et al.* Liquid Metal Infiltration into Ceramic Particle Preforms with Bimodal Size Distributions [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005, 9: 202–10.
- [30] Chu K, Jia C C, Liang X B, *et al.* Experimental and Modeling Study of the Thermal Conductivity of SiCp/Al Composites with Bimodal Size Distribution[J]. *J Mater Sci*, 2009, 44: 4 370–8.
- [31] Xue C, Yu J K, Zhu X M. Thermal Properties of Diamond/SiC/Al Composites with High Volume Fractions[J]. *Mater Design*, 2011, 32: 4 225–9.
- [32] Molina J M, Rheme M, Carron J, *et al.* Thermal Conductivity of Aluminum Matrix Composites Reinforced with Mixtures of Diamond and SiC Particles [J]. *Scripta Mater*, 2008: 58: 393–6.
- [33] Prieto R, Molina J, Narciso J, *et al.* Thermal Conductivity of Graphite Flakes-SiC Particles/Metal Composites [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2011, 42: 1 970–7.
- [34] Shen X Y, He X B, Ren S B, *et al.* Effect of Molybdenum as Interfacial Element on the Thermal Conductivity of Diamond/Cu Composites[J]. *J Alloy Compd*, 2012, 529: 134–9.
- [35] Ren S B, Shen X Y, Guo C Y, *et al.* Effect of Coating on the Microstructure and Thermal Conductivities of Diamond-Cu Composites Prepared by Powder Metallurgy[J]. *Compos Sci Technol*, 2011, 71: 1 550–5.
- [36] Schubert T, Ciupinski L, Zielinski W, *et al.* Interfacial Characterization of Cu/Diamond Composites Prepared by Powder Metallurgy for Heat Sink Applications [J]. *Scripta Mater*, 2008: 58: 263–6.
- [37] Chu K, Liu Z F, Jia C C, *et al.* Thermal Conductivity of SPS Consolidated Cu/Diamond Composites with Cr-Coated Diamond Particles[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 490: 453–8.
- [38] Zhang Y, Zhang H L, Wu J H, *et al.* Enhanced Thermal Conductivity in Copper Matrix Composites Reinforced with Titanium-Coated Diamond Particles [J]. *Scripta Mater*, 2011, 65: 1 097–100.
- [39] Tan Z, Li Z, Fan G, *et al.* Enhanced Thermal Conductivity in Diamond/Aluminum Composites with a Tungsten Interface Nanolayer[J]. *Mater Design*, 2013, 47: 160–6.
- [40] Abyzov A M, Kidalov S V, Shakhov F M. High Thermal Conductivity Composites Consisting of Diamond Filler with Tungsten Coating and Copper (silver) Matrix[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46: 1 424–38.
- [41] Guillemet T, Geffroy P M, Heintz J M, *et al.* An Innovative Process to Fabricate Copper/Diamond Composite Films for Thermal Management Applications [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2012, 43: 1 746–53.
- [42] Schelling P, Koblinski P. Thermal Expansion of Carbon Structures[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 035 425.
- [43] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 4 613–6.
- [44] Kim P, Shi L, Majumdar A, *et al.* Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 215 502.
- [45] Tan Z, Li Z, Fan G, *et al.* Diamond/Aluminum Composites Processed by Vacuum Hot Pressing: Microstructure Characteristics and Thermal Properties[J]. *Diam Relat Mater*, 2013, 31: 1–5.
- [46] Jiang L, Li Z Q, Fan G L, *et al.* The Use of Flake Powder Metallurgy to Produce Carbon Nanotube (CNT)/Aluminum Com-

- posites with a Homogenous CNT Distribution [J]. *Carbon*, 2012, 50: 1 993–8.
- [47] Chu K, Wu Q Y, Jia C C, *et al.* Fabrication and Effective Thermal Conductivity of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Cu Matrix Composites for Heat Sink Applications[J]. *Compos Sci Technol*, 2010, 70: 298–304.
- [48] Wu J H, Zhang H L, Zhang Y, *et al.* Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotube/Aluminum Composites Consolidated by Spark Plasma Sintering[J]. *Mater Design*, 2012, 41: 344–8.
- [49] Cho S, Kikuchi K, Miyazaki T, *et al.* Multiwalled Carbon Nanotubes as a Contributing Reinforcement Phase for the Improvement of Thermal Conductivity in Copper Matrix Composites [J]. *Scripta Mater*, 2010, 63: 375–8.
- [50] Borca Tasciuc T, Vafaei S, Borca Tasciuc D A, *et al.* Anisotropic Thermal Diffusivity of Aligned Multiwall Carbon Nanotube Arrays[J]. *J Appl Phys*, 2005, 98: 054 309–6.
- [51] Tan Z Q, Li Z Q, Fan G L, *et al.* Two-Dimensional Distribution of Carbon Nanotubes in Copper Flake Powders[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22: 225 603.
- [52] Jiang L, Fan G L, Li Z Q, *et al.* An Approach to the Uniform Dispersion of a High Volume Fraction of Carbon Nanotubes in Aluminum Powder[J]. *Carbon*, 2011, 49: 1 965–71.
- [53] Wang J Y, Li Z Q, Fan G L, *et al.* Reinforcement with Graphene Nanosheets in Aluminum Matrix Composites[J]. *Scripta Mater*, 2012, 66: 594–7.
- [54] Jiang L, Li Z Q, Fan G L, *et al.* Strong and Ductile Carbon Nanotube/Aluminum Bulk Nanolaminated Composites with Two-Dimensional Alignment of Carbon Nanotubes [J]. *Scripta Mater*, 2012, 66: 331–4.
- [55] Kang T J, Yoon J W, Kim D I, *et al.* Sandwich-Type Laminated Nanocomposites Developed by Selective Dip-Coating of Carbon Nanotubes[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 427–32.
- [56] Li Y H, Houston W, Zhao Y M, *et al.* Cu/Single-Walled Carbon Nanotube Laminate Composites Fabricated by Cold Rolling and Annealing[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 205 607.
- [57] Tang Y, Cong H, Zhong R, *et al.* Thermal Expansion of a Composite of Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanocrystalline Aluminum[J]. *Carbon*, 2004, 42: 3 260–2.
- [58] Deng C, Ma Y, Zhang P, *et al.* Thermal Expansion Behaviors of Aluminum Composite Reinforced with Carbon Nanotubes[J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 2 301–3.
- [59] Uddin S M, Mahmud T, Wolf C, *et al.* Thermal Expansion Coefficient of Nanotube-Metal Composites[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2009, 246: 2 836–9.
- [60] Wang F, Arai S, Endo M. Metallization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Copper by an Electroless Deposition Process [J]. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 1 042–4.
- [61] Chai G, Sun Y, Sun J, *et al.* Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Copper Nanocomposites[J]. *J Micromech Microeng*, 2008, 18: 035 013.
- [62] Daoush W M, Lim B K, Mo C B, *et al.* Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Copper Nanocomposites Fabricated by Electroless Deposition Process[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2009, 513–14: 247–53.
- [63] Lim B, Kim C J, Kim B, *et al.* The Effects of Interfacial Bonding on Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Reinforced Copper Matrix Nanocomposites[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 5 759–64.
- [64] Cha S I, Kim K T, Arshad S N, *et al.* Extraordinary Strengthening Effect of Carbon Nanotubes in Metal-Matrix Nanocomposites Processed by Molecular-Level Mixing[J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 1 377–81.
- [65] Kang J L, Nash P, Li J J, *et al.* Achieving Highly Dispersed Nanofibres at High Loading in Carbon Nanofibre-Metal Composites[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 235 607.
- [66] He C, Zhao N, Shi C, *et al.* An Approach to Obtaining Homogeneously Dispersed Carbon Nanotubes in Al Powders for Preparing Reinforced Al-Matrix Composites[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 1 128–32.
- [67] Cho S, Kikuchi K, Miyazaki T, *et al.* Epitaxial Growth of Chromium Carbide Nanostructures on Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) in MWCNT-Copper Composites[J]. *Acta Mater*, 2012, 61: 708–16.