



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114163238 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202111621698.5

C04B 35/624 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.28

C04B 35/638 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市经济技术开发区东南湖大路3888号

(72) 发明人 朱万利 包建勋 张舸 崔聪聪 徐传享

(74) 专利代理机构 长春中科长光知识产权代理事务所(普通合伙) 22218

代理人 郭婷

(51) Int. Cl.

C04B 35/52 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

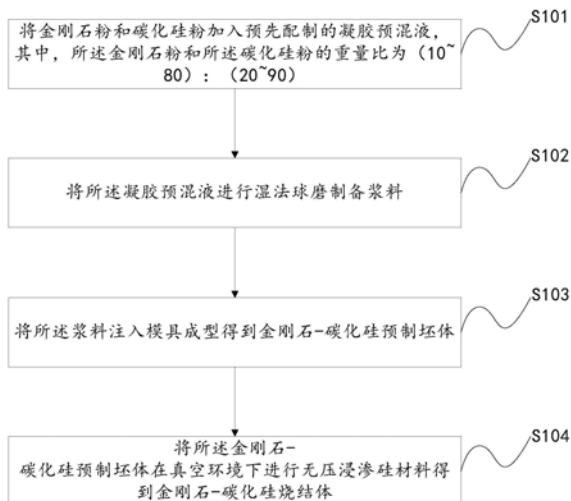
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种金刚石-碳化硅复合材料、制备方法以及电子设备

(57) 摘要

本发明实施例中提供的金刚石-碳化硅复合材料、制备方法及电子设备,将金刚石粉和碳化硅粉与凝胶预混液混合后湿法球磨,制备浆料,其中金刚石粉与碳化硅粉质量比为(10~80):(20~90),将浆料注入模具成型,干燥和脱脂后,得到金刚石-碳化硅预制坯体,预制坯体在真空环境下无压浸渗液态硅,得到致密的金刚石-碳化硅烧结体,其中硅为高纯度硅粉或硅块。在有效制备致密化复合材料的同时,严格控制液体硅浸渗温度,有效避免了金刚石石墨化所带来的负面影响。这种复合材料具有高导热,低膨胀,低密度和耐磨损等优点,是一种理想的热管理应用材料。



1. 一种金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,包括:

将金刚石粉和碳化硅粉加入预先配制的凝胶预混液,其中,所述金刚石粉和所述碳化硅粉的重量比为(10~80):(20~90);

将所述凝胶预混液进行湿法球磨制备浆料;

将所述浆料注入模具成型得到金刚石-碳化硅预制坯体;

将所述金刚石-碳化硅预制坯体在真空环境下进行无压浸渗硅材料得到金刚石-碳化硅烧结体。

2. 根据权利要求1所述的金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,所述凝胶预混液为丙烯酰胺凝胶体系预混液,还包括:

配置丙烯酰胺凝胶体系预混液,丙烯酰胺凝胶体系预混液中含有丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺,其中,所述丙烯酰胺和所述亚甲基双丙烯酰胺分别占粉体总质量的2~10%、0.2~1%,其中,所述粉体体积与所述丙烯酰胺凝胶体系预混液体积共为100%。

3. 根据权利要求2所述的金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,所述将所述浆料注入模具成型得到金刚石-碳化硅预制坯体,包括:

对所述浆料进行真空除气,向所述浆料中加入催化剂和引发剂,将所述浆料注入模具成型,干燥后得到所述金刚石-碳化硅预制坯体。

4. 根据权利要求1所述的金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,还包括:

利用高温裂解预烧结法对所述金刚石-碳化硅预制坯体进行脱脂处理,其中,脱脂温度控制低于金刚石石墨化温度且所述脱脂温度在1410℃~1450℃范围内。

5. 根据权利要求1所述的金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,所述将所述金刚石-碳化硅预制坯体在真空环境下进行无压浸渗硅材料得到金刚石-碳化硅烧结体,包括:

在所述金刚石-碳化硅预制坯体的上表面和/或下表面铺设硅材料,在真空气氛下进行高温无压液态浸渗,由所述硅材料形成的硅液自发渗入所述金刚石-碳化硅预制坯体,并在金刚石表面形成碳化硅薄层,得到具有金刚石-碳化硅-硅界面层的金刚石-碳化硅烧结体。

6. 根据权利要求5所述的金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,还包括:

所述丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺分别占粉体总质量的5%和0.4%;所述碳化硅粉和所述金刚石粉以质量分数为16:84的比例加入丙烯酰胺凝胶体系预混液,所述催化剂为四甲基乙二胺,所述引发剂为过硫酸铵,其中所述催化剂和所述引发剂分别占浆料总体积的0.03~0.09%和0.3~0.9%,并按预设流速加入。

7. 根据权利要求1或2所述的金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,所述碳化硅粉和金刚石粉以质量分数为32:68的比例加入所述凝胶预混液中。

8. 根据权利要求1或2所述的金刚石-碳化硅复合材料制备方法,其特征在于,所述碳化硅粉和所述金刚石粉以质量分数为47:53的比例加入所述凝胶预混液中,或;

所述碳化硅粉和所述金刚石粉以质量分数为76:24的比例加入所述凝胶预混液中。

9. 一种金刚石-碳化硅复合材料,其特征在于,所述金刚石-碳化硅复合材料采用如权利要求1~8中任一项所述的制备方法制得。

10. 一种电子设备,其特征在于,所述电子设备的散热材料为如权利要求9所述的金刚石-碳化硅复合材料。

一种金刚石-碳化硅复合材料、制备方法以及电子设备

技术领域

[0001] 本发明涉及热管理应用材料领域,尤其是涉及一种金刚石-碳化硅复合材料、制备方法以及电子设备。

背景技术

[0002] 近年来,随着大规模集成电路的快速发展,电子设备芯片尺寸的不断缩小,传统的电子封装材料已经无法满足现代化集成电路的要求,高性能的电子封装材料越来越受到重视。对于先进的热管理材料而言,应该具有更高的导热性能、热膨胀系数与芯片匹配良好、适用于产业化生产、低介电常数、机械性能良好等特性。金刚石被认为是理想的候选材料,因其具有优异的导热性能和较低的热膨胀系数(在300K时导热率为2000W-mK;热膨胀系数为 $0.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ - $10.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)。由于金刚石硬度(50-100GPa)很高,很难加工制造成形,因此可以用来制备含金刚石掺杂的复合材料,如金刚石-金属复合材料、金刚石-陶瓷复合材料和金刚石-树脂复合材料等。金属材料通常具有较低的熔点和较大的热膨胀系数,这限制了金刚石增强金属基复合材料在高温下的应用。相比之下,碳化硅具有较低的热膨胀系数、优良的导热性能、较高的弹性模量和高度的尺寸稳定性等一系列优异性质,使其应用于高性能电子设备、热传导元件和先进结构器件等诸多重要领域。因此,金刚石-碳化硅复合材料是一种理想的热管理应用材料,并一直是复合材料的研究热点,它具有高导热率、匹配的热膨胀系数、低密度、耐磨损和耐腐蚀等优点。目前金刚石-碳化硅复合材料的制备工艺主要有高温高压烧结法、液体熔渗法、真空气相反应浸渗法、微波烧结法和先驱体转化法。目前,对于制备过程中金刚石经常会发生石墨化问题,导致复合材料综合性能下降与近净尺寸和连续化制备高固含量的金刚石-碳化硅复合材料的工艺技术仍然是关键问题。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明提供了一种金刚石-碳化硅复合材料、制备方法以及电子设备,在有效制备致密化复合材料的同时,严格控制液体硅浸渗温度,有效避免了金刚石石墨化所带来的负面影响。采用本发明方法制备的金刚石-碳化硅复合材料,具有高致密性、高导热、低膨胀系数和低密度等特点。

[0004] 本发明的第一方面,提供一种金刚石-碳化硅复合材料制备方法,包括:

[0005] 将金刚石粉和碳化硅粉加入预先配制的凝胶预混液,其中,所述金刚石粉和所述碳化硅粉的重量比为(10~80):(20~90);

[0006] 将所述凝胶预混液进行湿法球磨制备浆料;

[0007] 将所述浆料注入模具成型得到金刚石-碳化硅预制坯体;

[0008] 将所述金刚石-碳化硅预制坯体在真空环境下进行无压浸渗硅材料得到金刚石-碳化硅烧结体。

[0009] 在一种可选的方案中,所述凝胶预混液为丙烯酰胺凝胶体系预混液,还包括:

[0010] 配置丙烯酰胺凝胶体系预混液,丙烯酰胺凝胶体系预混液中含有丙烯酰胺和亚甲

基双丙烯酰胺,其中,所述丙烯酰胺和所述亚甲基双丙烯酰胺分别占粉体总质量的2~10%、0.2~1%,其中,所述粉体体积与所述丙烯酰胺凝胶体系预混液体积共为100%。

[0011] 在一种可选的方案中,所述将所述浆料注入模具成型得到金刚石-碳化硅预制坯体,包括:

[0012] 对所述浆料进行真空除气,向所述浆料中加入催化剂和引发剂,将所述浆料注入模具成型,干燥后得到所述金刚石-碳化硅预制坯体

[0013] 在一种可选的方案中,还包括:

[0014] 利用高温裂解预烧结法对所述金刚石-碳化硅预制坯体进行脱脂处理,其中,脱脂温度控制低于金刚石石墨化温度且所述脱脂温度在1410℃~1450℃范围内。

[0015] 在一种可选的方案中,所述将所述金刚石-碳化硅预制坯体在真空环境下进行无压浸渗硅材料得到金刚石-碳化硅烧结体,包括:

[0016] 在所述金刚石-碳化硅预制坯体的上表面和/或下表面铺设硅材料,在真空气氛下进行高温无压液态浸渗,由所述硅材料形成的硅液自发渗入所述金刚石-碳化硅预制坯体,并在金刚石表面形成碳化硅薄层,得到具有金刚石-碳化硅-硅界面层的金刚石-碳化硅烧结体。

[0017] 在一种可选的方案中,还包括:

[0018] 所述丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺分别占粉体总质量的5%和0.4%;所述碳化硅粉和所述金刚石粉以质量分数为16:84的比例加入丙烯酰胺凝胶体系预混液,所述催化剂为四甲基乙二胺,所述引发剂为过硫酸铵,其中所述催化剂和所述引发剂分别占浆料总体积的0.03~0.09%和0.3~0.9%,并按预设流速加入。

[0019] 在一种可选的方案中,所述碳化硅粉和金刚石粉以质量分数为32:68的比例加入所述凝胶预混液中。

[0020] 在一种可选的方案中,所述碳化硅粉和所述金刚石粉以质量分数为47:53的比例加入所述凝胶预混液中,或;

[0021] 所述碳化硅粉和所述金刚石粉以质量分数为76:24的比例加入所述凝胶预混液中。

[0022] 本发明的第二方面,提供一种金刚石-碳化硅复合材料,其特征在于,所述金刚石-碳化硅复合材料采用如上述的制备方法制得。

[0023] 本发明的第三方面,提供一种电子设备,所述电子设备的散热材料为上述的金刚石-碳化硅复合材料。

[0024] 本发明实施例中提供的金刚石-碳化硅复合材料及制备方法,将金刚石粉和碳化硅粉与凝胶预混液混合后湿法球磨,制备浆料,其中所述金刚石粉与碳化硅粉质量比为(10~80):(20~90),将浆料注入模具成型,干燥和脱脂后,得到金刚石-碳化硅预制坯体,预制坯体在真空环境下无压浸渗液态硅,得到致密的金刚石-碳化硅烧结体,其中硅为高纯度硅粉或硅块。在有效制备致密化复合材料的同时,严格控制液体硅浸渗温度,有效避免了金刚石石墨化所带来的负面影响。这种复合材料具有高导热,低膨胀,低密度和耐磨损等优点,是一种理想的热管理应用材料,并一直是复合材料研究的热点。

附图说明

- [0025] 图1是本发明实施例中提供的一种金刚石-碳化硅复合材料的流程示意图；
[0026] 图2为本发明实施例中提供一种金刚石-碳化硅复合材料的金相显微图；
[0027] 图3为本发明实施例中提供一种金刚石-碳化硅复合材料的SEM图；
[0028] 图4为本发明实施例中提供另一种金刚石-碳化硅复合材料的SEM图；
[0029] 图5为本发明实施例中提供一种金刚石-碳化硅复合材料的XRD图。

具体实施方式

[0030] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案，下面将结合本公开实施例中的附图，对本公开实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都应当属于本发明保护的范围。

[0031] 实施例1

[0032] 结合图1所示，本发明实施例中提供一种金刚石-碳化硅复合材料制备方法，包括：

[0033] S101、将金刚石粉和碳化硅粉加入预先配制的凝胶预混液，其中，所述金刚石粉和所述碳化硅粉的重量比为(10~80):(20~90)。

[0034] 金刚石选用市面上通用的金刚石，预先配制凝胶预混液，预混液可以采用丙烯酸酰胺凝胶体系预混液，在配置时丙烯酸酰胺凝胶体系预混液加入一定量的丙烯酸胺和亚甲基双丙烯酸胺，其中，丙烯酸胺和亚甲基双丙烯酸胺分别占粉体总质量的2~10%、0.2~1%，这里的粉体包括金刚石粉和碳化硅粉，粉体体积与所述丙烯酸酰胺凝胶体系预混液体积共为100%，金刚石粉和碳化硅粉的重量比为(10~80):(20~90)，具体数值可以根据所需金刚石的重量占比而灵活选择，对此不做限定。

[0035] 可选地方案中，采用无水乙醇或丙酮中的至少一种溶剂对金刚石进行表面净化处理：将金刚石放置在溶剂中进行浸泡，并经过超声清洗，除去金刚石表面的油污等杂质。

[0036] S102、将所述凝胶预混液进行湿法球磨制备浆料。

[0037] 将混有金刚石粉和碳化硅粉的凝胶预混液进行湿法球磨预定时间，这里可以将预定时间设置为24小时，湿法球磨完成后制备得到浆料，可以理解的是，为了达到更好的球磨效果，可以对凝胶预混液进行充分搅拌，使得凝胶混合液变得更加均匀。

[0038] S103、将所述浆料注入模具成型得到金刚石-碳化硅预制坯体。

[0039] 将浆料注入模具中进行干燥成型，模具可以预先根据需要进行制作，在球磨的过程中，浆料中容易混入一定空气，所以可以预先对浆料进行真空除气操作，可以对浆料进行抽真空30分钟，为了方便更好的成型还可以加入催化剂和引发剂，引发剂又称自由基引发剂，指一类容易受热分解成自由基(即初级自由基)的化合物，可用于引发烯类、双烯类单体的自由基聚合和共聚合反应，也可用于不饱和聚酯的交联固化和高分子交联反应，将加入催化剂和引发剂的浆料注入模具中，在进行干燥成型得到金刚石-碳化硅预制坯体。

[0040] S104、将所述金刚石-碳化硅预制坯体在真空环境下进行无压浸渗硅材料得到金刚石-碳化硅烧结体。

[0041] 在金刚石-碳化硅预制坯体的上表面和/或下表面铺设硅材料，硅材料可以是高纯

度的硅块或硅粉,在真空气氛下进行高温无压液态浸渗,为了避免金刚石石墨化,这里的高温温度应低于金刚石石墨化温度,通过实验测试发现其真空下石墨化起始温度范围为1450~1500℃,所以这里的浸渗温度即高温温度应该控制住1410~1450℃范围内,由硅材料形成的硅液自发渗入金刚石-碳化硅预制坯体,并在金刚石表面形成碳化硅薄层,得到具有金刚石-碳化硅-硅界面层的金刚石-碳化硅烧结体。

[0042] 可选地,为了除去金刚石-碳化硅预制坯体混入的有机成分,还可以对金刚石-碳化硅预制坯体进行脱脂处理,这里采用高温裂解预烧结的方法,高温裂解就是烃类在750℃以上的高温下发生断链或脱氢反应生成低分子烃的分解过程,脱脂温度控制在金刚石石墨化温度之下,即脱脂温度也应该控制住1410~1450℃范围内。

[0043] 图2为本发明实施例中制备方法制备的金刚石-碳化硅复合材料金相显微图,金相学主要指借助光学(金相)显微镜和体视显微镜等对材料显微组织、低倍组织和断口组织等进行分析研究和表征的材料学科分支,既包含材料显微组织的成像及其定性、定量表征,亦包含必要的样品制备、准备和取样方法。其主要反映和表征构成材料的相和组织组成物、晶粒(亦包括可能存在的亚晶)、非金属夹杂物乃至某些晶体缺陷(例如位错)的数量、形貌、大小、分布、取向、空间排布状态等。

[0044] 图3和图4为本发明实施例中制备方法制备的金刚石-碳化硅复合材料的SEM图,扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscope)是一种介于透射电子显微镜和光学显微镜之间的一种观察手段。其利用聚焦的很窄的高能电子束来扫描样品,通过光束与物质间的相互作用,来激发各种物理信息,对这些信息收集、放大、再成像以达到对物质微观形貌表征的目的。新式的扫描电子显微镜的分辨率可以达到1nm;放大倍数可以达到30万倍及以上连续可调;并且景深大,视野大,成像立体效果好。此外,扫描电子显微镜和其他分析仪器相结合,可以做到观察微观形貌的同时进行物质微区成分分析。扫描电子显微镜在岩土、石墨、陶瓷及纳米材料等的研究上有广泛应用。因此扫描电子显微镜在科学研究领域具有重大作用。

[0045] 图5为本发明实施例中制备方法制备的金刚石-碳化硅复合材料的XRD图,X射线衍射(XRD, Diffraction of X-Rays)的基本原理时当一束单色X射线入射到晶体时,由于晶体是由原子规则排列成的晶胞组成,这些规则排列的原子间距离与入射X射线波长有相同数量级,故由不同原子散射的X射线相互干涉,在某些特殊方向上产生强X射线衍射,衍射线在空间分布的方位和强度,与晶体结构密切相关。

[0046] 本发明实施例中提供的制备方法,将金刚石粉和碳化硅粉与凝胶预混液混合后湿法球磨,制备浆料,其中所述金刚石粉与碳化硅粉质量比为(10~80):(20~90),将浆料注入模具成型,干燥和脱脂后,得到金刚石-碳化硅预制坯体,预制坯体在真空环境下无压浸渗液态硅,得到致密的金刚石-碳化硅烧结体,其中硅为高纯度硅粉或硅块。在有效制备致密化复合材料的同时,严格控制液体硅浸渗温度,有效避免了金刚石石墨化所带来的负面影响。这种复合材料具有高导热,低膨胀,低密度和耐磨损等优点,是一种理想的热管理应用材料,并一直是复合材料研究的热点。

[0047] 实施例2

[0048] 本发明实施例中还提供了第二种金刚石-碳化硅复合材料制备方法,包括:

[0049] S201、首先采用丙烯酰胺凝胶体系成型金刚石-碳化硅预制体,工艺流程如下:

[0050] 配置丙烯酰胺凝胶体系预混液,预混液中含有一定量的丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺和其他有机化学试剂,其中丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺分别占粉体总质量的2~10%、0.2~1%。分别加入具有一定级配的金刚石粉和碳化硅粉,级配是集料各级粒径颗粒的分配情况,可通过筛析试验确定。(其中粉体体积与预混液体积共为100%)球磨24h,真空除气30min,加入催化剂与引发剂,将浆料注入模具,干燥后得到金刚石-碳化硅预制坯体;

[0051] S202、对金刚石-碳化硅预制体进行脱脂处理,目的是除去坯体中由于混料加入的有机成分,采用高温裂解预烧结的方法,脱脂温度控制在金刚石石墨化温度之下;

[0052] S203、在金刚石-碳化硅坯体上或下铺上一定量的高纯硅块或硅粉,在真空气氛下高温进行无压液态浸渗,硅液自发渗入金刚石-碳化硅预制体内,并在金刚石表面形成碳化硅薄层,从而得到稳定的金刚石-碳化硅-硅界面层;

[0053] S204、清理金刚石-碳化硅复合材料表面残余的硅,得到一定尺寸的金刚石-碳化硅复合材料。

[0054] 实施例3

[0055] 本发明实施例中还提供了第三种金刚石-碳化硅复合材料制备方法,包括:

[0056] S301、首先加入一定量的丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺和其他有机化学试剂配置凝胶体系预混液,其中丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺分别占粉体总质量的5%和0.4%,选取不同粒径的碳化硅粉和金刚石粉以质量分数为16:84的比例加入预混液,其中粉体体积和预混液体积共为100%,搅拌均匀后球磨24h,浆料抽真空30min,先后加入催化剂四甲基乙二胺和引发剂过硫酸铵,其中催化剂和引发剂分别占浆料总体积的0.03~0.09%和0.3~0.9%,并按一定流速加入,得到液态浆料搅拌后注入模具并发生凝胶。

[0057] S302、干燥完成后,对金刚石-碳化硅预制坯体进行脱脂处理,除去坯体中由于混料加入的有机成分,其中脱脂温度在金刚石石墨化温度以下。

[0058] S303、在金刚石-碳化硅预制坯体上或下铺上一定量的高纯硅块或硅粉,在真空气氛下缓慢升温至1410~1450℃进行液态渗硅,硅液自发渗入金刚石-碳化硅预制体内,从而得到较为致密的金刚石-碳化硅复合材料;

[0059] S304、清理金刚石-碳化硅复合材料表面残余的硅,得到一定尺寸的金刚石-碳化硅复合材料,其中金刚石固含量为10%左右。

[0060] 实施例4

[0061] 本发明实施例中还提供了第四种金刚石-碳化硅复合材料制备方法,包括:

[0062] 与实施例3基本相同,所不同的是:不同粒度的碳化硅粉和金刚石粉以质量分数为32:68的比例加入预混液,最后得到金刚石-碳化硅复合材料,其中金刚石固含量为20%左右,此处不做赘述。

[0063] 实施例5

[0064] 本发明实施例中还提供了第五种金刚石-碳化硅复合材料制备方法,包括:

[0065] 与实施例3基本相同,所不同的是:不同粒度的碳化硅粉和金刚石粉以质量分数为47:53的比例加入预混液,最后得到金刚石-碳化硅复合材料,其中金刚石固含量为30%左右,此处不做赘述。

[0066] 实施例6

[0067] 本发明实施例中还提供了第六种金刚石-碳化硅复合材料制备方法,包括:

[0068] 与实施例3基本相同,所不同的是:不同粒度的碳化硅粉和金刚石粉以质量分数为47:53的比例加入预混夜中,最后得到金刚石-碳化硅复合材料,其中金刚石固含量为30%左右,此处不做赘述。

[0069] 本发明实施例中还提供了一种金刚石-碳化硅复合材料,该金刚石-碳化硅复合材料采用上述制备方法制得。

[0070] 本发明实施例中提供的金刚石-碳化硅复合材料,在有效制备致密化复合材料的同时,严格控制液体硅浸渗温度,有效避免了金刚石石墨化所带来的负面影响。这种复合材料具有高导热,低膨胀,低密度和耐磨损等优点,是一种理想的热管理应用材料,并一直是复合材料研究的热点。

[0071] 本发明实施例中还提供了一种电子设备,该电子设备的散热材料为上述金刚石-碳化硅复合材料。

[0072] 本实施例金刚石-碳化硅复合材料具有良好的散热性能,在使用过程中能够保持良好的稳定性。将其应用到电子设备中作为散热材料,满足电子设备的散热要求。

[0073] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0074] 上述具体实施方式,并不构成对本公开保护范围的限制。本领域技术人员应该明白的是,根据设计要求和因素,可以进行各种修改、组合、子组合和替代。任何在本公开的精神和原则之内所作的修改、等同替换和改进等,均应包含在本公开保护范围之内。

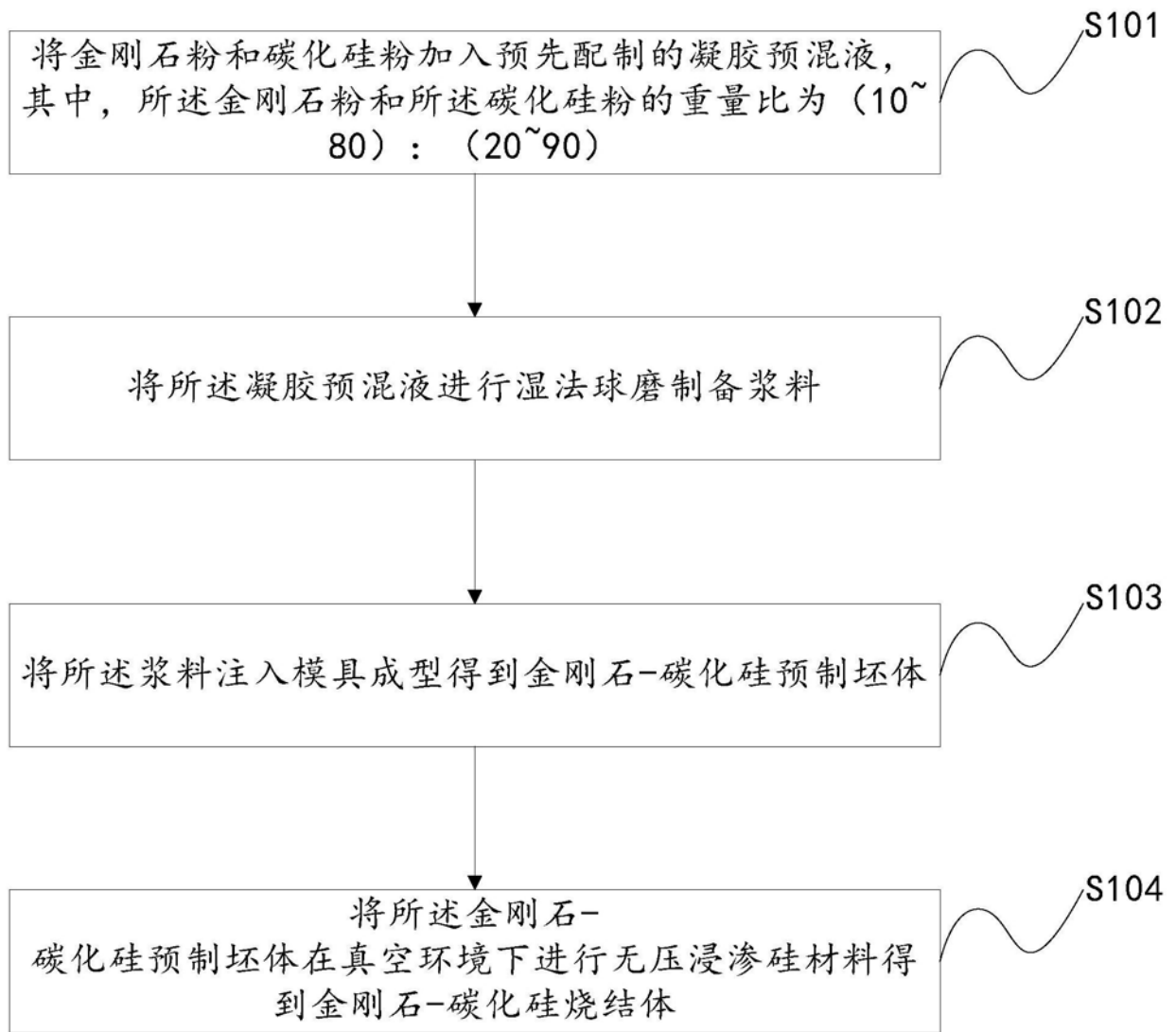


图1

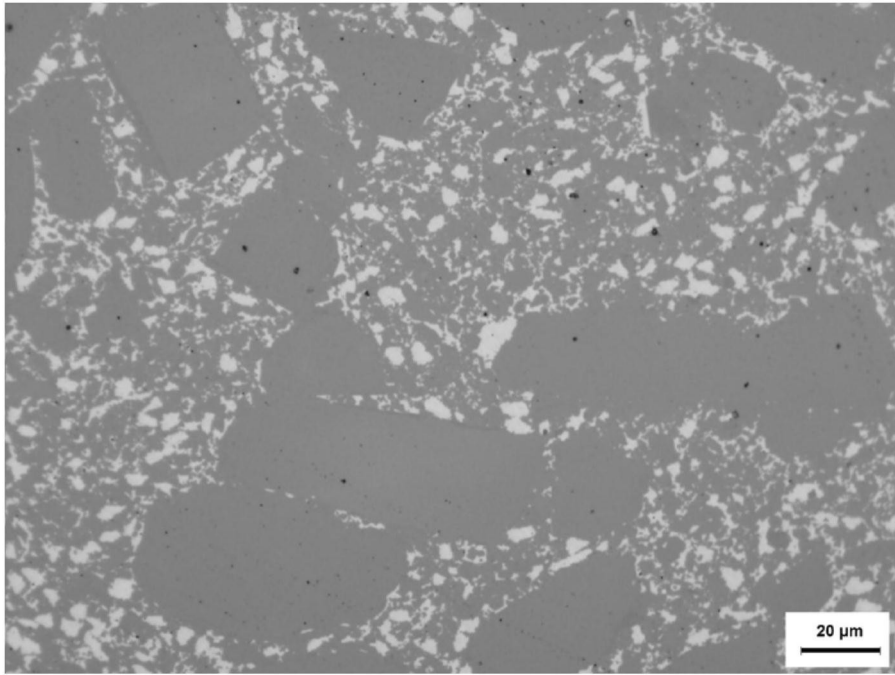


图2

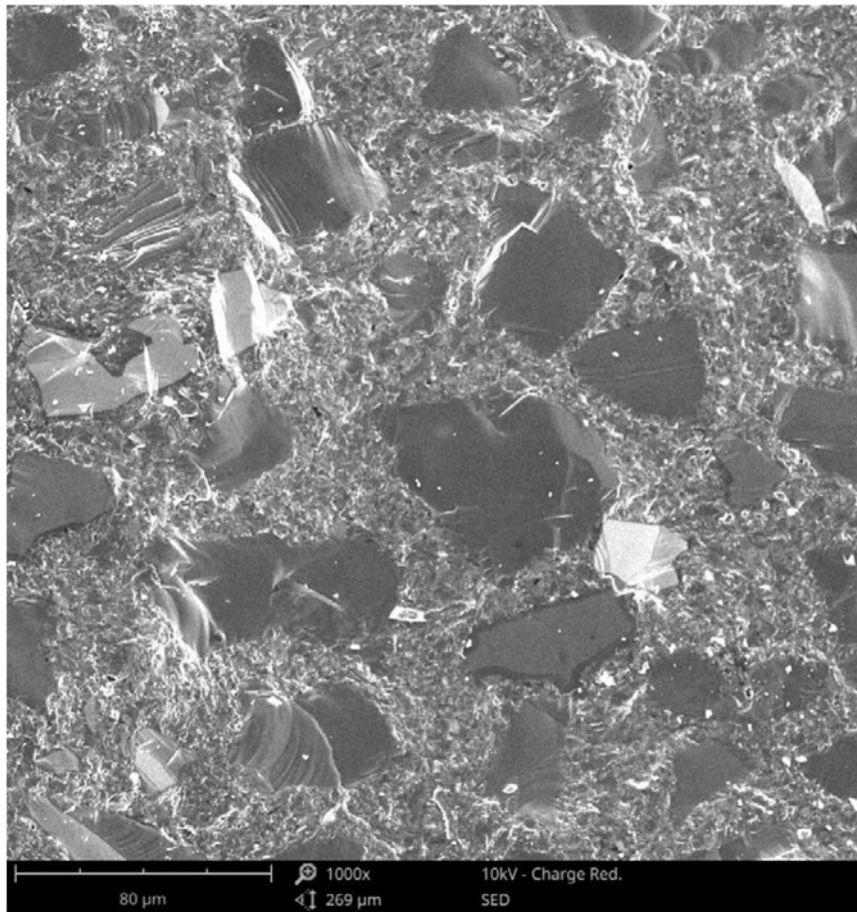


图3

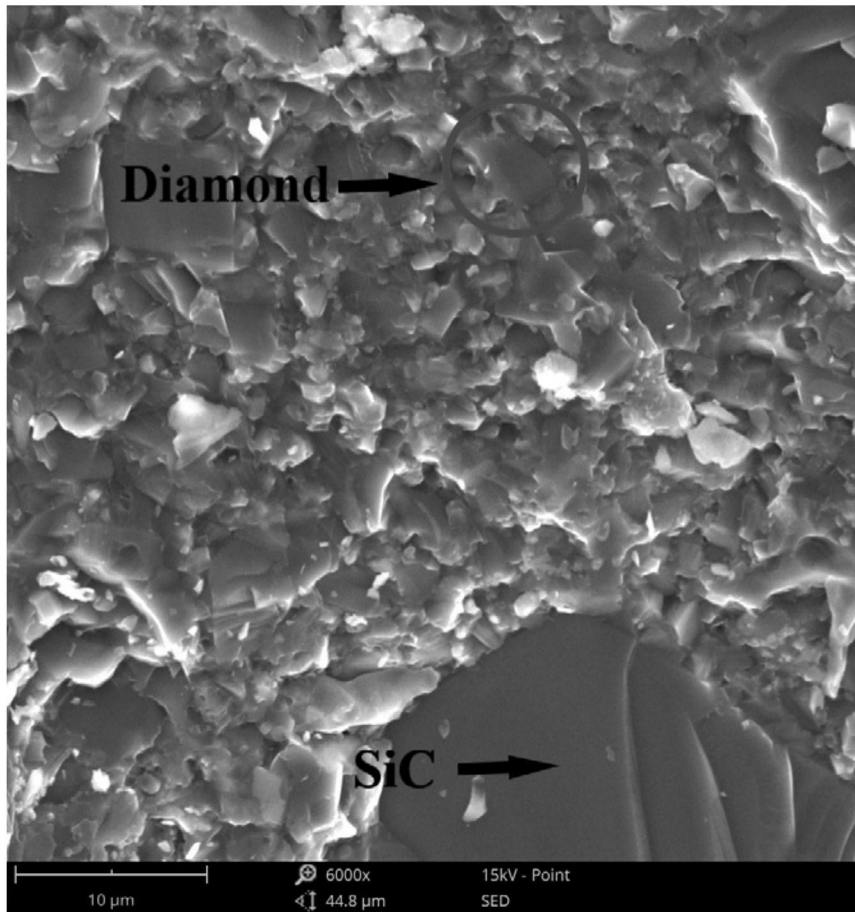


图4

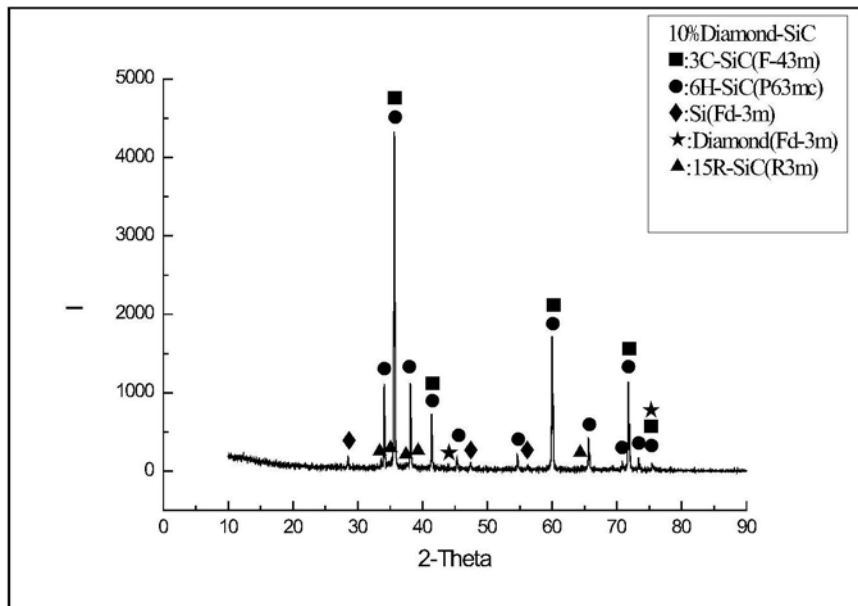


图5