● 材料保护及表面工程 Material Protection and Surface Engineering ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.12.019

占空比对铜/金刚石复合材料表面离子镀 AlN 膜层组织与性能的影响

王阿敏,戴景杰,欧永辉,忽祥祥

(青岛滨海学院 新金属功能材料及先进表面工程山东省高等学校重点实验室,山东 青岛 266555)

摘 要:采用多弧离子镀技术在铜/金刚石复合材料表面制备 AlN 薄膜以提高其表面电绝缘性能,并探讨占空比对 AlN 膜层组织形貌及性能的影响。结果表明:AlN 膜层在(220)晶面择优生长,(002)、(101)晶面取向生长。随占空比(20%、40%、60%)增加,AlN 膜层表面颗粒趋于均匀细小、致密化,且亮白色颗粒明显减少,但占空比过高时出现大颗粒及亮白色颗粒明显增多现象。Cu/金刚石复合材料表面镀 AlN 膜层后,热导率略微降低,但其表面电绝缘性得到较大改善。占空比为 40%时所得 AlN 膜层致密均匀、电绝缘性最优。

关键词:铜/金刚石复合材料;氮化铝;多弧离子镀;占空比;电绝缘性

中图分类号:TG174 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2020)12-1176-04

Effect of Duty Factor on Microstructure and Properties of AlN Coating Ion-plated on Copper/diamond Composite

WANG Amin, DAI Jingjie, OU Yonghui, HU Xiangxiang

(Key Laboratory of New Metal Functional Materials and Advanced Surface Engineering in Universities of Shandong, Qingdao Binhai University, Qingdao 266555, China)

Abstract: The AlN coating was prepared on the surface of Cu/diamond composite by multi-arc ion plating technology to improve the surface electrical insulation performance. the effect of duty factor on the microstructure and properties of AlN coating was discussed. The results show that the AlN coating grow preferentially on (220) crystal face and in orientation on (002) and (101) crystal face. With the increase of duty factor (20%, 40%, 60%), the surface particles of AlN coating tend to be uniformly fine and densified, and the bright white particles decrease significantly, but the duty factor is too high, and the large particles and bright white particles increase significantly. The thermal conductivity of Cu/diamond composite decrease slightly after AlN coating, but the surface electrical insulation is improved greatly. When the duty factor is 40%, the AlN coating is compact and uniform, and the electrical insulation is optimal.

Key words: copper/diamond composite; aluminum nitride; multi-arc ion plating; duty factor; electrical insulation

随着现代电子信息技术的提高,电子元器件向大功率化发展,过去的传统基板材料已经不能满足当前电子封装技术的要求,特别对基板材料散热性能提出了更高要求[1-3]。高导热铜/金刚石复合材料作为新一代电子封装材料成为研究热点,将铜/金刚石复合材料应用电子封装基板中可显著增加基板的散热性能,但因其表面电绝缘性差而限制其在基板中的进一步应用[4,5]。在铜/金刚石复合材料表面制备电绝缘薄膜能有效改善其表面电绝缘性[6]。AlN 材料因具有高热导率、化学性质稳定、电绝缘性能好、硬度高等优点可作为理想的电绝缘薄膜材料[7,8]。

目前,国内外制备 AlN 薄膜的方法主要有分子束外延(MBE)、反应溅射、化学气相沉积(CVD)、脉冲激光沉积(PLD)等[9,10]。王振等人[11]利用磁控溅射在金属钨铜基板上溅射沉积 AlN 薄膜,但是 AlN 薄膜的致密性差。多弧离子镀膜技术较磁控溅射技术具有绕镀性能好、膜层均匀致密、沉积速度快、可实现全方位镀膜等优势[12,13]。本文采用多弧离子镀技术在铜/金刚石复合材料表面镀 AlN 膜层,探讨沉积过程中占空比参数对 AlN 膜层组织形貌及性能影响。

1 试验方法

1.1 试验材料

选用气压浸渗法制备的 Cu/金刚石复合材料(其中金刚石体积分数约 30%)作为基体,试样尺寸

收稿日期:2020-05-19

基金项目:山东省高校科研计划项目(J18KB005,J18KA030,J18KA047);青岛滨海学院校级科研项目(2019KQ01,2019KQ02)

作者简介:王阿敏(1988-),女,陕西咸阳人,硕士,讲师.研究方向:金属基复合材料及表面工程.电话:15266238525,E-mail:530246524@qq.com

为 ϕ12×5 mm;采用直径 ϕ65 mm、纯度为 99.9%的纯 Al 棒作为靶材;氩气和氮气的纯度均为 99.99%。

1.2　AlN 膜层制备

(1)基体前处理　对 Cu/ 金刚石复合材料基体用砂纸打磨、抛光至粗糙度 0.1 μm 以下,依次用石油醚、酒精对基体超声清洗 2～3 min 后吹干,并将其置于多弧离子镀真空室支架上。

(2) 镀 AlN 膜　镀膜设备采用 M2P-4-650 型多弧真空离子镀膜机。工作时,抽真空到 4.0×10^{-3} Pa 后,充入 Ar 气到 0.5 Pa;对基体进行辉光清洗 5 min 后,关 Ar 气并充入 N_2 引燃电弧开始沉积 AlN 膜层。具体镀膜工艺参数如表 1 所示。

表1　镀膜工艺参数

Tab.1 Coating process parameters

试样编号	占空比 (%)	偏压 /V	电流 /A	氮气压力 /Pa	沉积时间 /min
1#	20	300	50	0.7	30
2#	40	300	50	0.7	30
3#	60	300	50	0.7	30

1.3　测试分析方法

采用 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜对 AlN 膜层微观表面形貌及截面进行观察分析;利用 XRD-6100Lab 型 X 射线衍射仪对膜层晶体取向进行分析,加速电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度为 4°/min。利用阿基米德排水法测试材料密度;利用 STA499F3 型 TG-DSC 综合热分析仪测试材料比热容。利用 N5242A 型矢量网络分析仪测试试样的介电常数和介质损耗角,对 AlN 膜层电绝缘性进行分析。利用 LFA457 型激光热导仪测试试样热扩散系数,其中热扩散系数 α 和热导率 K 之间的关系为:

$$K(T)=\alpha(T)\times C_p(T)\times\rho(T) \quad (1)$$

式中,C_p 为材料比热容,ρ 为材料密度。

2　结果与分析

2.1　膜层物相组成

图 1 为不同占空比条件下 AlN 膜层的 XRD 图谱,从图 1 中可以观察到存在 Cu、Al、AlN 3 种物质的衍射峰。Cu 衍射峰来自于基体,在镀膜过程中 Al 与 N_2 没有得到充分反应结合故存在 Al 衍射峰。随着占空比的增大,Al 衍射峰强度逐渐降低,这是因为占空比增加会导致气体离化率升高且离子碰撞几率增加,更多氮原子和铝原子能有效结合。膜层中出现了(002)、(101)、(220) 3 个 AlN 衍射峰。膜层优先在表面能较低的晶面择优生长,在不同占空比条件下 AlN 膜层均表现出在(220)晶面上择优生长,(002)、(101) 晶面上取向生长;随着占空比增加,

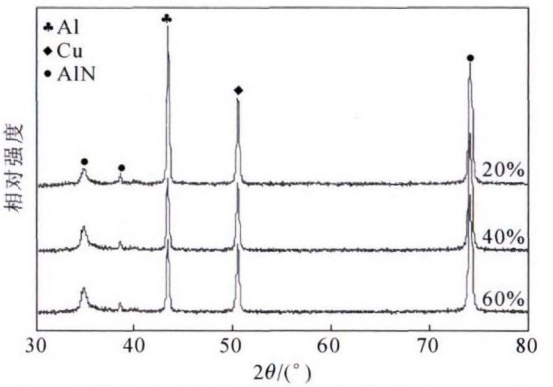


图 1 不同占空比条件下的 AlN 镀层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the AlN coatingsion-plated at different duty cycle conditions

(002)晶面衍射峰越来越强,因为占空比逐渐提升使得离子获得轰击涂层的能量和时间增加,有利于激发膜层在较高能量(002)晶面生长。(002)取向的 AlN 薄膜压电性能优异,有利于提升 Cu/ 金刚石复合材料表面电绝缘性[14]。

2.2　膜层组织形貌

图 2 为 AlN 膜层的截面形貌图,AlN 膜层结构良好,平整均匀,膜层厚度约为 8.7 μm,膜层与基体结合良好组织致密,无明显孔洞、裂纹等缺陷。

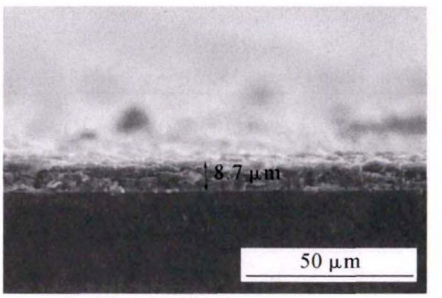
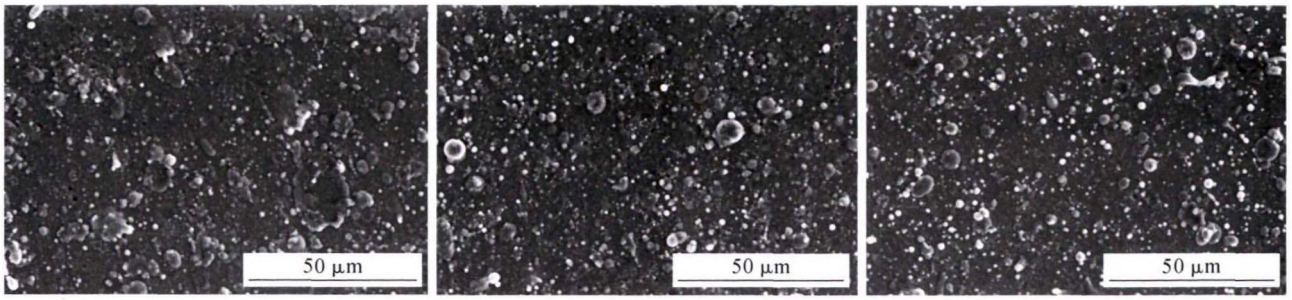


图 2 AlN 膜层的截面形貌

Fig.2 Sectional morphology of the ion-plated AlN coating

图 3 为不同占空比条件下 AlN 膜层的表面形貌。可见,AlN 膜层表面存在较多大小不等的亮白色颗粒,这些颗粒的形成主要是由于弧源在蒸发过程中 Al 液滴飞溅出来,最后沉积在薄膜上形成的。当占空比较小(20%)时,由于离子轰击作用小且离子碰撞几率低,膜层中形成大小不一的 AlN 颗粒且亮白色颗粒较多;随着占空比增加(40%),膜层表面 AlN 颗粒明显细化均匀、致密,亮白色颗粒明显减少。原因是占空比增加时,在相同的周期内对基材的轰击时间延长致使轰击作用增强,使得薄膜表面的大颗粒被轰击分解;并且离子轰击基体表面时造成的局部温度升高也使膜层表面的原子得到扩散,并进一步促进 Al 离子与 N 原子碰撞与结合,进而膜层表面的 AlN 颗粒细化均匀、致密。然而当占空比过高时,更多的 Al 离子飞向基体且来不及与 N 原



(a)20%　(b)40%　(c)60%

图 3 不同占空比条件下 AlN 膜层的表面形貌照片

Fig.3 Surface SEM images of the AlN coating ion-plated at different duty cycle conditions

子结合而沉积在膜层表面，导致亮白色颗粒增加；同时离子轰击作用增强导致的局部温度过高也造成局部出现颗粒团聚长大现象。因此当占空比继续增大至 60%时，膜层表面出现的 AlN 大颗粒及亮白色颗粒数均增加。

2.3 膜层热导率

表 2 为试样的热扩散系数，根据式(1)计算出不同占空比下试样的热导率列于表 3。

表2 试样的热扩散系数 /$mm^2 \cdot s^{-1}$

Tab.2 Thermal diffusion coefficient of samples

占空比	试验 1	试验 2	试验 3	平均值
20%	134.25	131.53	133.40	133.06
40%	126.77	127.32	128.43	127.51
60%	129.60	130.51	129.11	129.74

表3 试样的热导率/$W \cdot (m \cdot K)^{-1}$

Tab.3 Thermal conductivity of samples

占空比	20%	40%	60%	基体
热导率	335.98	318.63	320.80	398

由表 2、表 3 可知，试样热导率随占空比从 20%增加 40%时呈明显降低的趋势，占空比继续增加到 60%热导率略微提升。结合图 3 可知，在一定范围内，随着占空比升高，膜层表面亮白色大颗粒减少且 AlN 颗粒细小均匀、致密，其表面形貌及质量得以改善，因而 40%占空比下较 20%占空比下试样的热导率低。随着占空比继续增大至 60%时，AlN 膜层内出现了颗粒聚集粗大现象，且亮白色大颗粒有所增加，膜层质量降低，因此热导率略微提升。由于 AlN 陶瓷导热性较差，故 Cu/ 金刚石复合材料镀 AlN 膜层后热导率均略微降低。

2.4 膜层电绝缘性

介电常数是指原外加电场(真空中)与最终介质中电场的比值，是表示绝缘能力特性的一个系数。理论上，介电常数越大，材料电绝缘性能越好。实验测得 Cu/ 金刚石复合材料基体的介电常数约为 8.5。图 4 所示为不同占空比下离子镀 AlN 膜层的介电常数与频率的关系，可以看出，Cu/ 金刚石复合材料

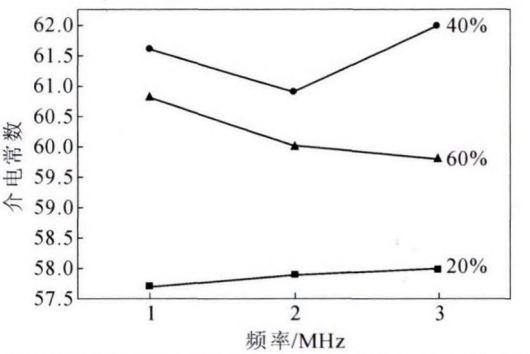


图 4 不同占空比下离子镀 AlN 膜层的介电常数与频率的关系

Fig.4 Relationship between permittivity and frequency for the AlN coatings ion-plated at different duty cycle conditions

镀 AlN 膜层后，介电常数较基体有明显提升；且随着占空比的增大，膜层介电常数先增大后减小。占空比较低时，离子轰击作用小以及基体温度低，晶粒难以长大，膜层表面比较粗糙，所以占空比为 20%时膜层的介电常数较低。随着占空比增加，离子携带能量增加、轰击作用增强，使薄膜晶粒细化、致密，有效改善膜层质量，故占空比为 40%时介电常数升高。随着占空比继续增加至 60%时，离子轰击作用过强，基体温度也随之升高导致颗粒聚集粗大，膜层表面质量下降，导致介电常数降低。

图 5 为不同占空比下离子镀 AlN 膜层的损耗

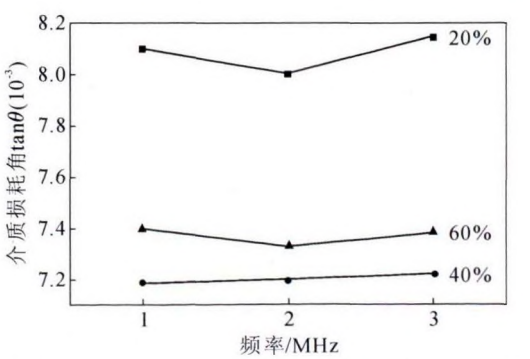


图 5 不同占空比下离子镀 AlN 膜层的损耗角正切与频率的关系

Fig.5 Relationship between dielectric dissipation factor and frequency for the AlN coatings ion-plated at different duty cycle conditions

角正切与频率的关系。可以看出，当占空比为 20% 时，AlN 膜层的损耗角正切在 $(8.03\sim8.10)\times10^{-3}$；当占空比为 40%时，损耗角正切降低至$(7.19\sim7.21)\times10^{-3}$；当占空比为 60%时，损耗角正切又上升到$(7.33\sim7.40)\times10^{-3}$。损耗角正切的变化与 AlN 薄膜表面缺陷、膜层致密性、晶粒尺寸等因素有关。随占空比增加，高能粒子轰击增强使得晶粒先趋于细小均匀且致密；但占空比过高时，膜层内部颗粒粗大且亮白色颗粒增多导致膜层质量降低，因此损耗角正切随着占空比的增大而先减小再增大。

3　结论

(1)高导热电绝缘 AlN 膜层在(220)晶面择优生长，(002)、(101)晶面取向生长；随着占空比增加 AlN 膜层表面颗粒趋于均匀细小、致密化，且亮白色颗粒明显减少，但占空比过高时出现大颗粒及亮白色颗粒明显增多现象。占空比为 40%时，AlN 膜层表面形貌最优。

(2)不同占空比下在 Cu/ 金刚石复合材料离子镀 AlN 膜层后，在不显著降低复合材料热导率的前提下，复合材料表面电绝缘性明显提升。AlN 膜层质量直接影响复合材料表面电绝缘性能，离子镀 AlN 膜层的 Cu/ 金刚石复合材料表面电绝缘性随占空比增加先升高后下降，以占空比为 40%时电绝缘性能最优。

参考文献：

[1] 汤涛，张旭，许仲梓. 电子封装材料的研究现状及趋势[J]. 南京工业大学学报(自科版)，2010，32(4)：105-110.

[2] 常国，段佳良，王鲁华，等. 新一代高导热金属基复合材料界面热导研究进展[J]. 材料导报，2017，31(7)：72-78.

[3] 李华平，柴广跃，彭文达，等. 大功率 LED 的封装及其散热基板研究[J]. 半导体光电，2007，28(1)：51-54.

[4] 张毓隽，童震松，沈卓身. SPS 方法制备铜 / 金刚石复合材料[J]. 北京科技大学学报，2009，31(8)：1019-1023.

[5] 程浩，陈明祥，郝自亮，等. 功率电子封装用陶瓷基板技术与应用进展[J]. 电子元件与材料，2016，35(1)：7-11.

[6] Ekimov E A, Suetin N V, Popovich A F. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures[J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17(5): 838-843.

[7] 宋维东. 电子封装用陶瓷基片材料的研究现状 [J]. 中国粉体工业，2019(04)：25-27.

[8] Zhou Y, Wang H, Wang L. Fabrication and characterization of aluminum nitride polymer matrix composites with high thermal conductivity and low dielectric constant for electronic packaging[J]. Materials Science & Engineering B, 2012, 177(11): 892-896.

[9] 张敏. 脉冲偏压电弧离子镀沉积 TiO 与 AlN 介电薄膜 [D]. 大连：大连理工大学，2008.

[10] 门海泉，周灵平，肖汉宁. AlN 薄膜择优取向生长机理及制备工艺[J]. 人工晶体学报，2005(6)：189-196.

[11] 王振，罗穆伟，姚俊涛，等. 钨铜基板上氮化铝薄膜的沉积[J]. 热加工工艺，2016，45(2)：130-133.

[12] 张桂如. 多弧离子镀和磁控溅射复合制备 (Ti, Al)N 薄膜研究[D]. 沈阳：沈阳大学，2014

[13] 姜雪峰，刘清才，王海波. 多弧离子镀技术及其应用[J]. 重庆大学学报：自然科学版，2006，29(10)：55-57.

[14] 李智. (002)取向 AlN 薄膜研究[D]. 长沙：湖南大学，2011.

技术资料邮购

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

本书由西安理工大学魏兵教授编著。共8章：1、铸铁件均衡凝固与有限补缩；2、铸铁件冒口补缩设计及应用；3、压边浇冒口系统；4、浇注系统大孔出流理论与设计；5、铸件均衡凝固工艺；6、铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7、浇注系统当冒口补缩设计方法；8、铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书320页。

特快专递邮购价：280元。

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071　　技术咨询：13609155628