DOI:10.19659/j.issn.1008-5300.2019.02.013

# 热沉衬底金刚石/铜复合材料表面金属化工艺研究\*

王 匀1,丁良兵1,刘东光1,2

(1. 中国电子科技集团公司第三十八研究所, 安徽 合肥 230088; 2. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

摘 要:为了改善金刚石/铜复合材料的表面特性,采用化学镀镍与电镀金结合的方式。先通过 SnCl<sub>2</sub> 溶液和 PdCl<sub>2</sub> 溶液对复合材料表面进行敏化、活化等预处理,并研究预处理对后续化学镀镍层产生的影 响。通过 SEM(扫描电子显微镜)、EDXS(能量色散 X 射线光谱仪)、OM(光学显微镜)和热振、高温烘 烤等实验措施数据的分析对复合镀层进行研究,研究结果表明,通过化学镀加电镀的方法在金刚石/铜 复合材料表面得到了高结合力、均匀致密的镍合金镀层。

关键词:金刚石/铜复合材料;复合镀层;金属化

中图分类号:TB333 文献标识码:A 文章编号:1008-5300(2019)02-0050-04

# Study on Surface Metalization Technology for Heat Sink Diamond/Cu Composite Material

WANG Yun<sup>1</sup>, DING Liang-bing<sup>1</sup>, LIU Dong-guang<sup>1,2</sup>

The 38th Research Institute of CETC, Hefei 230088, China;
Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

**Abstract**: To improve the surface properties of diamond/Cu composite material, the combination of electroless nickel plating and gold electroplating is adopted. The pretreatments such as composite surface sensitization and activation through SnCl<sub>2</sub> solution and PdCl<sub>2</sub> solution are conducted at first, and the effects of the pretreatments on the following electroless nickel plating are researched. The composite coating is examined by analyzing the experimental data from SEM, EDX, OM, thermal vibration, high temperature baking and so on. The results show that the uniform, compact and tight-bonded Ni-Au coating could be plated on the surface of diamond/Cu composite material.

Key words: diamond/Cu composite material; composite coating; metalization

# 引 言

在过去的几十年里,高密度、高功率、小体积已经 成为微电子领域里电子器件不断发展的方向。但随着 这种趋势的发展,元器件产生的热量将大大增加。在 微电子系统中,这种高密度大功率元器件的使用会在 局部产生大量热量,传统衬底材料已无法解决散热问 题,需要高导热材料来提高芯片的使用寿命。而金刚 石/铜复合材料结合了金刚石与铜的优异性能,具有高 的热导率与可调节的热膨胀系数,具有良好的使用前 景,用来代替当前主要使用的 Cu、W-Cu、SiCp/Al 和 AIN 等材料,主要作为微处理器盖板、电子器件底盘、 大功率模块的底座和热沉、封装壳体等,从而解决微波 功率器件的散热问题<sup>[1-4]</sup>。但金刚石/铜复合材料也 面临着一些挑战,复合材料的加工需要进行激光切割, 由于金刚石含量高,会出现大量的金刚石颗粒裸露,而 金刚石与焊料间的润湿性较差,难以直接焊接,需要对 材料表面改性来提高复合材料与半导体元件之间的焊 接能力<sup>[5-8]</sup>。

金刚石/铜复合材料中金刚石颗粒含量很高,为绝 缘惰性颗粒,难以对其表面改性,典型的铜合金和金刚 石表面处理技术都不能满足其工艺实际需求。本文针 对金刚石/铜复合材料开展表面改性技术试验,突破金 刚石/铜复合材料在工程应用中的表面改性等基础共 性的关键应用技术。

<sup>\*</sup> 收稿日期:2019-01-09

# 1 实验过程

# 1.1 试验材料

所选材料的金刚石体积含量为 60% ~ 70%,金 刚石颗粒尺寸为 60 ~ 120 μm。表面 SEM(扫描电子 显微镜)形貌如图 1 所示,可见复合材料中金刚石颗 粒排列紧密,致密度较高,存在少量裂纹、缝隙与孔洞, 表面粗糙度较大,粗糙度在 10 μm 以上,条件许可,在 表面金属化处理之前需要加一定抛光处理,改善其表 面精度。



图1 金刚石/铜复合材料表面形貌

## 1.2 工艺过程

由于金刚石/铜复合材料的表面导电能力较差,直 接采用电镀方法不能使之金属化,故考虑采用化学镀 的方法预镀镍,然后通过电镀的方法镀铜。基本工艺 流程:除油→酸浸→预浸→活化→敏化→化学镀镍→ 电镀镍→电镀金→水洗→吹干,各步骤之间需要1~2 遍水洗。结合实际流程试验,本文重点研究镀镍工艺 中的活化、敏化以及化学镀镍-建浴方法和后续镀液 的维护。

### 1.3 测试分析方法

由 OM(光学显微镜)与 SEM 得到的数据对膜的 形成机理进行分析。镀金层的厚度由数字式覆层测厚 仪(MVC-21000-JMT1)测得。镀层结合力测试按照 GJB 1420B—2011《半导体集成电路外壳通用规范》附录 A 高温烘烤法测定。焊料的浸润性测试以 GJB 548B—2005 《微电子器件试验方法和程序》为标准<sup>[8-9]</sup>。

# 2 结果与讨论

# 2.1 镀层组织

金刚石/铜复合材料表面金属化工艺比单一金刚 石、铜合金电镀工艺复杂,在金刚石镀铜技术基础上, 从前处理、活化、化学镍(时间长短)等几个工艺参数 优化方面开展镀镍试验工作。本工艺得到的镀镍层和 之前研究工作呈现的镀铜镍金镀层表面 SEM 形貌如 图 2(a)所示。膜层表面有明显的结瘤和夹杂,金刚石 颗粒镀镍镀层和镀铜镀层都不能完全覆盖,主要原因 是铜骨架和金刚石颗粒化学活性差别较大<sup>[10]</sup>。



图 2 金刚石/铜复合材料镀层表面形貌

可见金刚石/铜基体的化学镀镍非常难控制,表 面金刚石颗粒需要强有力的活化-敏化剂去催发化 学镍反应,化学镍的施镀时间必须控制在较大范围, 否则将不能完全覆盖因表面粗糙度引起的落差,得 不到连续镀层。图2(b)为表面镀镍足够长时间后 得到的表面膜层形貌,可见整体膜层为薄膜典型连 续岛状外观。

# 2.2 膜层结构与性能

整体膜层结构特性如表1所示,EDXS分析表明 金层纯度为99.9%,能达到热沉焊接对镀层的要求。

表1 膜层特性

特性	描述
硬度	$320 \sim 550 \text{ N/mm}^2$
膜层总厚度	厚度5 ~ 6 µm
表面光洁度	< 3 µm(平均)
膜层缺陷	少量凹坑与瘤子
膜层外观	均匀一致、光亮
膜层结合力	不起泡(高温烘烤)

在金刚石/铜表面沉积镍-铜复合多层膜后,由于 不同膜层之间热膨胀系数的差异以及膜层沉积过程中 固有的缺陷,导致复合膜层中存在一定内应力,这些缺 陷应力如不加以控制,就会导致后续工艺焊接时复合 膜出现鼓泡、脱落等失效<sup>[8]</sup>。本文采用高温烘烤方 法,随炉加温至400℃(400℃保持5 min),烘烤前后 发现膜层外观颜色无变化,膜层不起泡、不剥落。按 QJ 479—1990《金属镀覆层结合强度试验方法》划格方 法对膜层结合力检测发现划格边缘膜层不起皮、不剥 落(图 3(a))。采用焊料剥离试验,将焊料紧紧焊牢 在膜层试样表面,观察焊料剥离情况,发现焊点处焊料 连同镀层没有一同剥离基材。图 3(b)和(c)为焊料 剥离处的 SEM 截面形貌与能谱分析图,由图可见,沿 基体到焊料层的线扫描能谱分析都能观测到 Ni、Pb、 Sn 等元素,表明焊料与镀层已经完好结合。





(c) 焊料剥离处的能谱分析图

图 3 金刚石/铜复合材料结合力检测

所有这些结合力测试实验都表明先化学镀得到镍 -磷合金镀层有助于后续电镀金层的附着,显著提高 了镀层间的结合力,采用金刚石/铜复合材料表面金属 化工艺在金刚石/铜复合材料表面得到了高结合力、均 匀致密的镍合金镀层。

为了充分验证镀铜层附着力性能和可焊性,除采 用 400 ℃高温烘烤及焊料浸润方法检测外,还选择了 多种膜层附着力检测方法,以及与铜合金镀铜镍金层 铅锡焊、金刚石/铜镀铜镍金层金锡焊等的多种可焊性 对比法。

采用金锡焊对金刚石/铜表面和铜合金表面镀铜镍 金镀层和镍金镀层进行焊接对比研究,镀层与对应的金 锡焊料具有良好的焊接性和焊接速度(要求时间小于3 s),焊接强度高。焊接后,长期放置或使用不出现晶须。 图4所示为金刚石/铜和铜合金焊接后的显微图,从中可 以看出,焊料润湿性好,外观无色差,只有较少焊料溢 出<sup>[10]</sup>。实验也同时说明整个镍金膜层和铜镍金膜层可以 满足长期可靠性要求。

# 2.3 工艺流程要点及创新点

(1)除油

为了使材料表面达到适合于化学镀的状态,采用 脱脂剂除去复合材料表面的油污。脱脂剂中存在适量 的表面活性剂,因此在除油过程中需要将去离子水加 热到 80 ℃以上多次冲洗。



图 4 金刚石/铜复合材料金锡焊形貌

(2)活化-敏化

这一步主要是为了活化金刚石颗粒表面,得到活化 钯中心,采用的活化液由 SnCl<sub>2</sub>、HCl、PbCl<sub>2</sub>组成,活化时 间需要精确控制,否则会影响到后续镀层的质量,产生 漏镀或渗镀问题。活化后无需水洗直接敏化,水洗可能 造成钯中心的消失,敏化之后采用稀 NaOH 解胶。

(3)化学镀镍

复合材料表面活化改性后,采用 ELECTROLESS NP-7600 在复合材料表面反应生成镍-磷合金镀层,整 个化学镀的时间维持在 50 min 左右。

(4)电镀镍金

化学镀后,将复合材料浸入镀镍金槽,镍-磷合金 镀层逐渐被镀金层覆盖。

(5)创新点

先化学镀得到的镍-磷合金镀层有助于后续电镀 金层的附着,显著提高了镀层间的结合力,在金刚石/ 铜材料表面得到了高结合力、均匀致密的镍合金镀层。

# 3 结束语

通过本文实验方法研究得到的试样的相关性能指标都达到了表面改性的要求。通过化学镀在复合材料表面生成的镍-磷合金镀层有利于后续电镀层的附着,显著提高了膜层间的结合力,使镀层附着力满足 GJB 548B—2005 中方法 1420A 的要求。整个膜层表面均匀平整,无明显缺陷如结瘤和夹杂,但由于材料本征粗糙度较大,需要进行适当抛光处理,进而改善其焊接性能。

## 参考文献

- [1] 尚青亮,陶静梅,徐孟春,等. 电子封装材料用金刚石/ 铜复合材料的研究进展[J]. 电子工艺技术,2009,30
  (1):5-8.
- [2] 黄强, 顾明元, 金燕萍. 电子封装材料的研究现状[J]. 材料导报, 2000, 14(9): 28-32.
- [3] SHANG Q L, TAO J M, XU M C, et al. Research progress of diamond-Cu composite material for electronic packaging
  [J]. Electronics Process Technology, 2009, 30(1): 5.

• 52 ·

- [4] 刘正春, 王志法, 姜国圣. 金属基电子封装材料进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(2): 49-54.
- [5] 夏扬, 宋月清, 崔舜, 等. 热管理材料的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 4-7.
- [6] 邓安强, 樊静波, 谭占秋, 等. 金刚石/铜复合材料在电子封装领域的研究进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2010, 30(5): 56-61.
- [7] 王洪波,贾成厂,郭宏. 电子封装用 Diamond/Cu 复合材 料的化学镀镍[J]. 功能材料, 2011, 42(2): 233-236.
- [8] 刘东光, 卢海燕, 周明智. 微波组件 Al-Si 封装材料表面改 性工艺研究[J]. 雷达科学与技术, 2013, 11(6): 675-678.
- [9] 刘东光,胡江华.细间距图形电路无氰化学镀金工艺研究[J]. 电子与封装, 2013, 13(5): 31-33.

(上接第49页)

风产生的扭矩为例,其工作时间为8s,最小应力、最大 应力与参考扭矩的比值为0.66和1.45,其载荷历程 即应力比为0.66~1.45的脉动循环。

### 4.2 求解设置

由于实际使用条件、表面处理状态等因素对疲劳 极限的影响,修正主轴使用系数  $K_{user} = 0.65$  及尺寸系 数  $S_{scale} \approx 0.7^{[10]}$ 。同时,一般的 S-N 曲线称为存活率 (或置信度)50%的 S-N 曲线<sup>[9]</sup>,本文需要得到存活率 更高的 S-N 曲线,故设置置信度为 99.9%。

#### 4.3 疲劳寿命仿真结果

从图 5 中可以看出, 主轴上最短疲劳寿命处出现 在轴肩约束处, 为1.345×10<sup>7</sup> h(循环), 对照连续10 年 (87 600 h)的工作要求, 疲劳寿命约为要求寿命的150 倍。



5 结束语

本文通过扭转疲劳试验测试,得到了沉淀硬化不 锈钢 0Cr17Ni4Cu4Nb 的 S-N 曲线,对材料特性的研究 具有较高的实用价值;根据试验结果,采用 ANSYS Workbench 中的静力学分析模块与疲劳分析模块,对 主轴的疲劳寿命进行了仿真分析。确定了主轴上最容 易产生疲劳破坏的部位为轴肩约束处,在 99.9% 的置 信度下,其对应的疲劳寿命约为要求寿命的 150 倍,故 [10] LIU D G, MAI Y J, SUN J, et al. Surface metallization of Cu/Ni/Au coatings on diamond/Cu composite materials for heat sink application [J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 13133-13139.

王 匀(1965—),男,高级工程师,主要研究方向 为电子电镀和材料表面防护。

丁良兵(1988—),男,博士,工程师,主要从事电 子电镀和表面防护设计工作。

刘东光(1981—),男,副教授,主要从事金属材料 表面防护设计工作。

主轴的疲劳寿命能够满足使用要求,为主轴尺寸优化 提供了依据。

由于环境条件的随机性,本文对主轴的载荷进行 了一定程度的简化,相应安全系数存在一定程度的差 异。后续可在主轴部分增加传感器,测定并记录其真 实载荷历程,为材料、尺寸及形状的优化提供更有力的 工程依据。

#### 参考文献

- [1] 李斌,张冠杰.场面监视雷达技术发展综述[J].火控雷达技术,2010,39(2):1-7.
- [2] 周雷.场监雷达天线座关键技术研究[J].电子机械工程,2017,33(5):12-16.
- [3] 姜子刚. 重载万向联轴器十字轴的疲劳分析及结构优化 [D]. 合肥:合肥工业大学, 2014.
- [4] 林旺阳,陶淑. 基于 nCode Design-Life 传动轴可靠性分析[J]. 机械与电子, 2016, 34(5): 21-24.
- [5] 国旭华, 郁鼎文, 李宏伟, 等. 扭力轴疲劳强度有限元分析 与试验研究[J]. 新技术新工艺, 2010(5): 120-122.
- [6] 郭课林. 膜片联轴器动力学仿真及疲劳寿命分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- [7] 赵问银, 孙秋生, 刘祥鸿. 低温液体泵主轴材料的性能 试验研究[J]. 深冷技术, 2005(2): 20-22.
- [8] 徐增华.金属耐蚀材料 第八讲 沉淀硬化不锈钢[J].腐 蚀与防护,2001,22(8):367-370.
- [9] 吴富民. 结构疲劳强度[M]. 西安: 西北工业大学出版 社, 1985: 93-97.
- [10] 张少实. 新编材料力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 278-279.

李德举(1988—),男,工程师,主要从事机械传动 与结构设计工作。