



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115070045 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(21) 申请号 202211003511.X

(22) 申请日 2022.08.22

(71) 申请人 有研工程技术研究院有限公司  
地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发区兴科东大街11号

(72) 发明人 谢忠南 郭宏 张习敏 黄树晖  
孙明美 解浩峰

(74) 专利代理机构 中国有色金属工业专利中心  
11028  
专利代理师 范威

(51) Int. Cl.  
B22F 7/06 (2006.01)  
C09K 5/14 (2006.01)  
B22F 3/15 (2006.01)  
B22F 5/00 (2006.01)

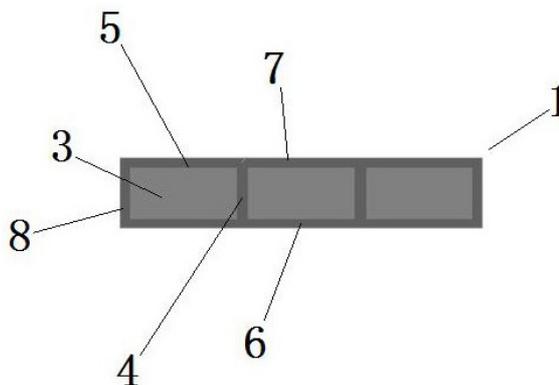
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种超高导热石墨-铜复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超高导热石墨-铜复合材料及其制备方法,其中,复合材料的结构包括:铜合金箱体、铜合金栅格骨架以及若干石墨芯材块体,铜合金栅格骨架设置在铜合金盒体内,铜合金栅格骨架由多根铜合金栅杆交叉连接并分隔为多个栅格结构而成,若干石墨芯材块体均匀填充在所述多个栅格中。本发明利用高导热的块体状退火态热解石墨或高定向热解石墨,制备了一种具有栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,在获得高导热的同时,具有高强度和高可靠性的优势。



1. 一种超高导热石墨-铜复合材料,其特征在于,所述材料的结构包括:铜合金箱体、铜合金栅格骨架以及若干石墨芯材块体,所述铜合金栅格骨架设置在铜合金盒体内,所述铜合金栅格骨架由多根铜合金栅杆交叉连接并分隔为多个栅格结构而成,所述若干石墨芯材块体均匀填充在所述多个栅格中。

2. 根据权利要求1所述的一种超高导热石墨-铜复合材料,其特征在于,所述铜合金箱体包括铜合金底板、铜合金顶板,以及设置在铜合金底板与铜合金顶板之间的铜合金栅格边框,所述铜合金栅格边框围在铜合金栅格骨架外。

3. 根据权利要求1所述的一种超高导热石墨-铜复合材料,其特征在于,所述铜合金栅格骨架由多根铜合金栅杆沿X向和Y向交叉连接并分隔为多个矩形栅格结构而成。

4. 根据权利要求1所述的一种超高导热石墨-铜复合材料,其特征在于,所述石墨芯材块体包括具有块体结构的退火态热解石墨或高定向热解石墨,所述退火态热解石墨或高定向热解石墨的表面镀覆有0.1~1 $\mu\text{m}$ 厚的Ti或Cr镀层。

5. 根据权利要求1所述的一种超高导热石墨-铜复合材料,其特征在于,所述铜合金栅格骨架以及铜合金盒体的成分均为钼铜、钨铜或紫铜。

6. 根据权利要求1所述的一种超高导热石墨-铜复合材料,其特征在于,所述材料中的石墨与铜合金体积比为1:1~2:1,所述石墨芯材块体的厚度为0.1~3mm,铜合金栅杆的厚度为0.1~2mm。

7. 一种如权利要求1-6任一所述的超高导热石墨-铜复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将若干块体结构的退火态热解石墨或高定向热解石墨进行表面金属化处理,得到若干石墨芯材块体;

(2) 将铜合金栅格边框设置在铜合金底板上,将铜合金粉铺在铜合金栅格边框内,并形成栅格状,将经步骤(1)得到的若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中后,铺设铜合金顶板,形成具有栅格结构的石墨-铜预制坯体;

(3) 将石墨-铜预制坯体置于不锈钢包套中,除气封焊;

(4) 将封装好的包套进行热等静压烧结,得到具有栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)采用真空蒸镀法在750 $^{\circ}\text{C}$ ~850 $^{\circ}\text{C}$ 、保温1~3h条件下,在块体结构的退火态热解石墨或高定向热解石墨表面镀覆0.1~1 $\mu\text{m}$ 厚的Ti或Cr镀层。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)石墨和铜合金粉的体积比为1:1~2:1。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)石墨-铜预制坯体的四周与不锈钢包套之间无间隙,石墨-铜预制坯体的顶部与不锈钢包套之间预留0.5~2mm间隙,在真空度 $10^{-2}\text{Pa}$ 以下进行封焊。

11. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)热等静压烧结条件:烧结温度850 $^{\circ}\text{C}$ ~1050 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为100~200MPa,保温时间2~4h。

## 一种超高导热石墨-铜复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及导热复合材料领域,具体涉及一种超高导热石墨-铜复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着半导体和微电子技术的发展,电子器件的功率密度和集成度越来越高,热聚集产生的“热点”严重影响电子器件的性能和寿命。石墨-铜复合材料在X-Y方向具有很高的热导率,可有效将点热源扩散成面热源,减轻热聚集现象,但其Z向热导率低、强度差成为限制其推广应用的瓶颈。此外目前常用的石墨-铜材料选用的增强相为鳞片石墨或石墨膜,其热通量远低于块体石墨,X-Y方向的热导率普遍低于800W/mK,同时高含量的石墨添加造成石墨-铜复合材料强度迅速下降,热循环过程中由于石墨和铜的热膨胀差异较大造成界面开裂,不满足现在电子器件的结构功能一体化设计要求,因此亟需开发高导热、高强度、高可靠性的石墨-铜复合材料。

[0003] 现有技术中为提高铜基复合材料的热导率,通常在基体中引入鳞片石墨或石墨膜等高导热组元。如专利CN201910711645.9以天然鳞片石墨为增强相,增强相经高定向取向后,制备的石墨/铜复合材料热导率最高为604W/mK,专利CN201910713638.2以石墨膜为增强相,解决金属与石墨的结合问题,制备的石墨膜/铜复合材料热导率最高为856W/mK。由于鳞片石墨和石墨膜的热通量低,复合材料界面增多,未能发挥出增强相的导热优势,且增加增强相含量会严重降低复合材料的强度。而专利CN201810028361.5、CN202010015201.4设计出的石墨和金属基体各自保持自身相连续,形成网络互穿结构,由于受限于石墨和金属基体的体积含量,无法实现复合材料导热和强度的同时提升。

[0004] 综上,采用现有技术制备的铜基复合材料存在钼铜、钨铜材料密度大、热导率低,以及块体石墨、鳞片石墨/铜材料、石墨膜/铜材料强度差,热导率低等问题。

### 发明内容

[0005] 针对上述已有技术存在的不足,本发明提供一种超高导热石墨-铜复合材料及其制备方法。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的。

[0007] 一种超高导热石墨-铜复合材料,其特征在于,所述材料的结构包括:铜合金箱体、铜合金栅格骨架以及若干石墨芯材块体,所述铜合金栅格骨架设置在铜合金盒体内,所述铜合金栅格骨架由多根铜合金栅杆交叉连接并分隔为多个栅格结构而成,所述若干石墨芯材块体均匀填充在所述多个栅格中。

[0008] 进一步地,所述铜合金箱体包括铜合金底板、铜合金顶板,以及设置在铜合金底板与铜合金顶板之间的铜合金栅格边框,所述铜合金栅格边框围在铜合金栅格骨架外。

[0009] 进一步地,所述铜合金栅格骨架由多根铜合金栅杆沿X向和Y向交叉连接并分隔为多个矩形栅格结构而成。

[0010] 进一步地,所述石墨芯材块体包括具有块体结构的退火态热解石墨或高定向热解石墨,所述退火态热解石墨或高定向热解石墨的表面镀覆有0.1~1 $\mu$ m厚的Ti或Cr镀层。

[0011] 进一步地,所述铜合金栅格骨架以及铜合金盒体的成分均为钼铜、钨铜或紫铜。

[0012] 进一步地,所述材料中的石墨与铜合金体积比为1:1~2:1,所述石墨芯材块体的厚度为0.1~3mm,铜合金栅杆的厚度为0.1~2mm。

[0013] 一种上述的超高导热石墨-铜复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1)将若干块体结构的退火态热解石墨或高定向热解石墨进行表面金属化处理,得到若干石墨芯材块体;

(2)将铜合金栅格边框设置在铜合金底板上,将铜合金粉铺在铜合金栅格边框内,并形成栅格状,将经步骤(1)得到的若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中后,铺设铜合金顶板,形成具有栅格结构的石墨-铜预制坯体;

(3)将石墨-铜预制坯体置于不锈钢包套中,除气封焊;

(4)将封装好的包套进行热等静压烧结,得到具有栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料。

[0014] 进一步地,所述步骤(1)采用真空蒸镀法在750 $^{\circ}$ C~850 $^{\circ}$ C、保温1~3h条件下,在块体结构的退火态热解石墨或高定向热解石墨表面镀覆0.1~1 $\mu$ m厚的Ti或Cr镀层。

[0015] 进一步地,所述步骤(2)石墨和铜合金粉的体积比为1:1~2:1。

[0016] 进一步地,所述步骤(3)石墨-铜预制坯体的四周与不锈钢包套之间无间隙,石墨-铜预制坯体的顶部与不锈钢包套之间预留0.5~2mm间隙,在真空度 $10^{-2}$ Pa以下进行封焊。

[0017] 进一步地,所述步骤(4)热等静压烧结条件:烧结温度850 $^{\circ}$ C~1050 $^{\circ}$ C,压力为100~200MPa,保温时间2~4h。

[0018] 本发明的有益技术效果,本发明利用高导热的块体状退火态热解石墨或高定向热解石墨,制备了一种具有栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,在获得高导热的同时,具有高强度和高可靠性的优势。得到的复合材料的X-Y的热导率至少达到1000W/mK,Z向热导率至少达到40W/mK,抗弯强度至少达到120MPa。

## 附图说明

[0019] 图1为本发明的结构示意图。

[0020] 图2为图1的截面图。

[0021] 图3为本发明制备方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0022] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图和具体实施例进行清楚、完整地说明。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0023] 如图1-2所示,一种超高导热石墨-铜复合材料,结构包括:铜合金盒体1、铜合金栅格骨架2以及若干石墨芯材块体3,铜合金栅格骨架2设置在铜合金盒体1内,铜合金栅格骨架2由多根铜合金栅杆4交叉连接并分隔为多个栅格5结构而成,若干石墨芯材块体3均匀填

充在多个栅格5中。材料中的石墨与铜合金体积比为1:1~2:1,石墨芯材块体的厚度为0.1~3mm,铜合金栅杆的厚度为0.1~2mm。铜合金栅格骨架2以及铜合金箱体1的成分均为钼铜、钨铜或紫铜。

[0024] 进一步地,铜合金箱体1包括铜合金底板6、铜合金顶板7,以及设置在铜合金底板6与铜合金顶板7之间的铜合金栅格边框8,铜合金栅格边框8围在铜合金栅格骨架2外。

[0025] 进一步地,铜合金栅格骨架2由多根铜合金栅杆4沿X向和Y向交叉连接并分隔为多个矩形栅格结构而成。

[0026] 进一步地,石墨芯材块体3包括具有块体结构的退火态热解石墨或高定向热解石墨,退火态热解石墨或高定向热解石墨的表面镀覆有0.1~1 $\mu$ m厚的Ti或Cr镀层。

[0027] 真空蒸镀中,Ti镀层采用的最佳温度为750 $^{\circ}$ C,镀覆时间1~3小时,随镀覆时间延长,Ti镀层厚度从0.1 $\mu$ m增加到1 $\mu$ m,如果镀层厚度过厚,会降低热导率提高强度。Cr镀层采用的最佳温度为850 $^{\circ}$ C,镀覆时间1~3小时,随镀覆时间延长,Cr镀层厚度从0.1 $\mu$ m增加到1 $\mu$ m,如果镀层厚度过厚,会降低热导率提高强度。

[0028] 基体材料即栅格骨架以及盒体的选择为紫铜、钼铜或者钨铜,其中,选择紫铜会获得更高的热导率、较低的强度,钼铜、钨铜会获得一般的热导率、较高的强度。

[0029] 石墨和铜合金粉的体积比为1:1~1:2,如果石墨的比例过高,则X-Y方向的热导率越高,Z向的热导率会降低。

[0030] 热等静压烧结温度850~1050 $^{\circ}$ C,压力为100~200MPa,保温时间2~4h,其中,紫铜的最佳烧结温度为850 $^{\circ}$ C,钼铜的最佳烧结温度为950 $^{\circ}$ C,钨铜的最佳烧结温度为1050 $^{\circ}$ C,当提高压力和保温时间会获得更高的致密度,复合材料的热导率和强度会更高。

[0031] 下面结合实施例对本发明进行具体说明。

#### [0032] 实施例1

选择具有块体结构的退火态热解石墨为增强相,加工为厚度0.8mm的薄板,采用真空蒸镀法在750 $^{\circ}$ C、保温1h条件下,表面镀覆100nm厚的Ti镀层,得到石墨芯材块体。将紫铜板裁剪为10\*10\*0.2mm板作为底板和顶板,裁剪为10\*1\*0.2mm的肋板作为边框,将边框置于底板上,形成上端敞开式的箱体结构,在敞开式的箱体结构中铺设紫铜粉,并形成栅格状,将若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中,其中,石墨和紫铜粉的体积比为1:1,填充完后盖上紫铜顶板,制备出具有栅格结构的石墨-铜预制坯体。将石墨-铜坯体置于不锈钢包套中,四周无间隙,顶部预留1mm间隙,在真空度 $10^{-2}$ Pa以下进行封焊。将封装好的石墨-铜预制坯体在850 $^{\circ}$ C、100MPa条件下烧结4h,制备出具备栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,复合材料X-Y的热导率为1000W/mK,Z向热导率为60W/mK,抗弯强度可达140MPa。

#### [0033] 实施例2

选择具有块体结构的退火态热解石墨为增强相,加工为厚度1mm的薄板,采用真空蒸镀法在750 $^{\circ}$ C、保温3h条件下,表面镀覆1 $\mu$ m厚的Ti镀层,得到石墨芯材块体。将紫铜板裁剪为10\*10\*0.2mm板作为底板和顶板,裁剪为10\*1.5\*0.2mm的肋板作为边框,将边框置于底板上,形成上端敞开式的箱体结构,在敞开式的箱体结构中铺设紫铜粉,并形成栅格状,将若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中,其中,石墨和紫铜粉的体积比为1:1,填充完后盖上紫铜顶板,制备出具有栅格结构的石墨-铜预制坯体。将石墨-铜坯体置于不锈钢包套中,四周无间隙,顶部预留1mm间隙,在真空度 $10^{-2}$ Pa以下进行封焊。将封装好的石墨-铜坯体在950

℃、100MPa条件下烧结4h,制备出具备栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,复合材料X-Y的热导率可达1050W/mK,Z向热导率为50W/mK,抗弯强度可达130MPa。

#### [0034] 实施例3

选择具有块体结构的退火态热解石墨为增强相,加工为厚度1mm的薄板,采用真空蒸镀法在850℃、保温3h条件下,表面镀覆1μm厚的Cr镀层,得到石墨芯材块体。将紫铜板裁剪为10\*10\*0.2mm板作为底板和顶板,裁剪为10\*1.5\*0.2mm的肋板作为边框,将边框置于底板上,形成上端敞开式的箱体结构,在敞开式的箱体结构中铺设紫铜粉,并形成栅格状,将若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中,其中,石墨和紫铜粉的体积比为2:1,填充完后盖上紫铜顶板,制备出具有栅格结构的石墨-铜预制坯体。将石墨-铜预制坯体置于不锈钢包套中,四周无间隙,顶部预留1mm间隙,在真空度 $10^{-2}$ Pa以下进行封焊。将封装好的石墨-铜预制坯体在950℃、100MPa条件下烧结4h,制备出具备栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,复合材料X-Y的热导率可达1200W/mK,Z向热导率为40W/mK,抗弯强度可达120MPa。

#### [0035] 实施例4

选择具有块体结构的高定向热解石墨为增强相,加工为厚度0.3mm的薄板,采用真空蒸镀法在850℃、保温1.5h条件下,表面镀覆100nm厚的Cr镀层,得到石墨芯材块体。将钼铜板裁剪为10\*10\*0.2mm板作为底板和顶板,裁剪为10\*1\*0.2mm的肋板作为边框,将边框置于底板上,形成上端敞开式的箱体结构,在敞开式的箱体结构中铺设钼铜粉,并形成栅格状,将若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中,其中,石墨和钼铜粉的体积比为1:1,填充完后盖上钼铜顶板,制备出具有栅格结构的石墨-铜预制坯体。将石墨-铜预制坯体置于不锈钢包套中,四周无间隙,顶部预留1mm间隙,在真空度 $10^{-2}$ Pa以下进行封焊。将封装好的石墨-铜预制坯体在1000℃、150MPa条件下烧结4h,制备出具备栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,复合材料X-Y的热导率可达1000W/mK,Z向热导率为55W/mK,抗弯强度可达120MPa。

#### [0036] 实施例5

选择具有块体结构的退火态热解石墨为增强相,加工为厚度1mm的薄板,采用真空蒸镀法在750℃、保温3h条件下,表面镀覆1μm厚的Ti镀层。将钨铜板裁剪为10\*10\*0.2mm板作为底板和顶板,裁剪为10\*1.5\*0.2mm的肋板作为边框,将边框置于底板上,形成上端敞开式的箱体结构,在敞开式的箱体结构中铺设钨铜粉,并形成栅格状,将若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中,其中,石墨和钨铜粉的体积比为1:1,填充完后盖上钨铜顶板,制备出具有栅格结构的石墨-铜预制坯体。将石墨-铜预制坯体置于不锈钢包套中,四周无间隙,顶部预留1mm间隙,在真空度 $10^{-2}$ Pa以下进行封焊。将封装好的石墨-铜预制坯体在950℃、100MPa条件下烧结3h,制备出具备栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,复合材料X-Y的热导率可达1050W/mK,Z向热导率为50W/mK,抗弯强度可达150MPa。

#### [0037] 实施例6

选择具有块体结构的高定向热解石墨为增强相,加工为厚度1mm的薄板,采用真空蒸镀法在800℃、保温3h条件下,表面镀覆1μm厚的Cr镀层。将钨铜板裁剪为10\*10\*0.2mm作为底板和顶板,裁剪为10\*1.5\*0.2mm的肋板作为边框,将边框置于底板上,形成上端敞开式的箱体结构,在敞开式的箱体结构中铺设钨铜粉,并形成栅格状,将若干石墨芯材块体均匀填充在栅格中,其中,石墨和钨铜粉的体积比为2:1,填充完后盖上钨铜顶板,制备出具有栅格结构的石墨-铜预制坯体。将石墨-铜预制坯体置于不锈钢包套中,四周无间隙,顶部预留

1mm间隙,在真空度 $10^{-2}$ Pa以下进行封焊。将封装好的石墨-铜预制坯体在1050℃、150MPa条件下烧结4h,制备出具备栅格结构的超高导热石墨-铜复合材料,复合材料X-Y的热导率可达1300W/mK,Z向热导率为45W/mK,抗弯强度可达130MPa。

[0038] 本发明利用高导热块体石墨为芯材,铜合金为栅格骨架,通过优化有序堆叠结构,设计制备出具有栅格结构的石墨-铜复合材料,在提高X-Y、Z向热导率的同时,还可以提高复合材料力学性能,此外由于石墨块体以孤岛形式存在于复合材料中,栅格骨架进一步增强了对石墨块体的约束,提高了石墨-铜复合材料热循环过程中的可靠性。

[0039] 以上所述的仅是本发明的较佳实施例,并不局限发明。应当指出对于本领域的普通技术人员来说,在本发明所提供的技术启示下,还可以做出其它等同改进,均可以实现本发明的目的,都应视为本发明的保护范围。

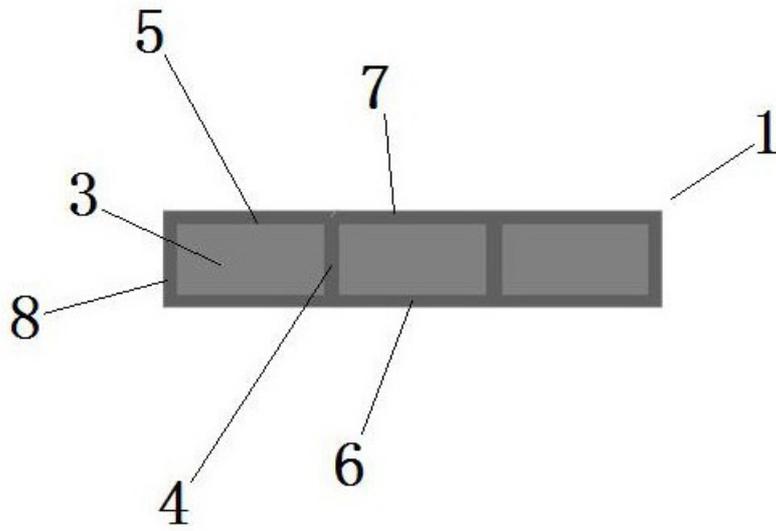


图1

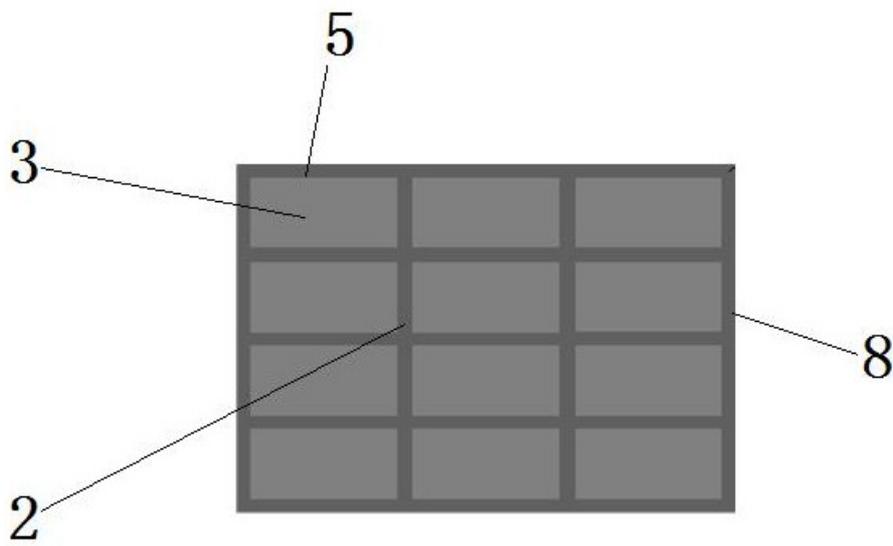


图2

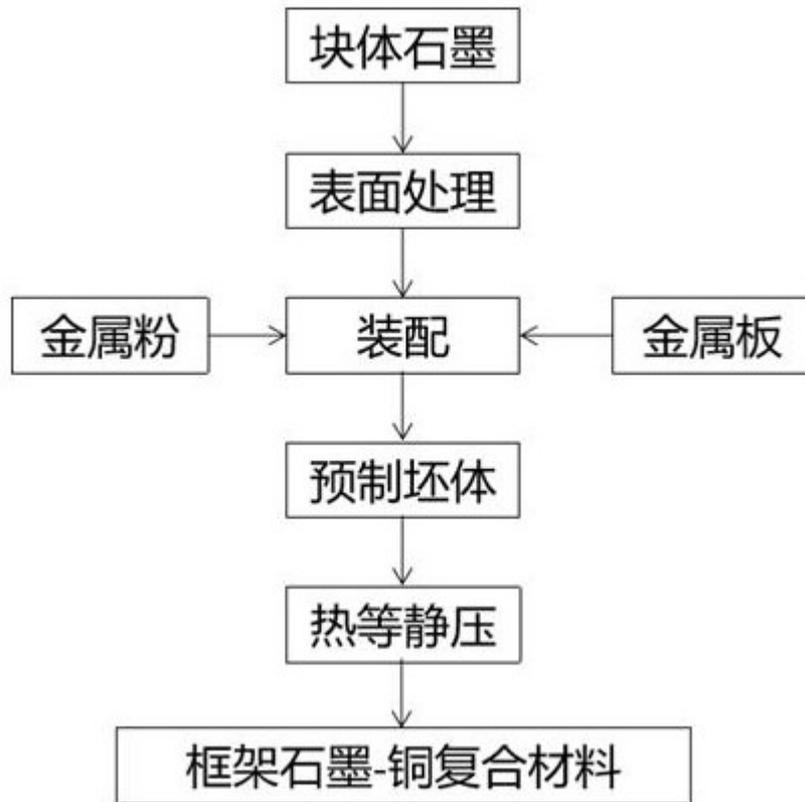


图3