

Al-Si 电子封装材料粉末冶金法致密性研究

Sintering Densification of Al-Si Composite by Powder Metallurgy Method for Electronic Packaging

禹胜林^{1,2}, 薛松柏¹, 尹邦跃³, 黄 薇²

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;

2 南京信息工程大学, 南京 210044; 3 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

YU Sheng-lin^{1,2}, XUE Song-bai¹, YIN Bang-yue³, HUANG Wei²

(1 College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2 Nanjing University of Information

Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3 China

Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

摘要: 采用粉末冶金方法研究 Al-Si 复合材料的烧结行为。结果表明:随着 Si 含量从 40% 分别增加至 50%, 60% 时, Al-Si 复合材料的烧结致密度从 99.7% 逐渐降低至 99.0%; 随着粉末的中位粒度增大, Al-Si 复合材料的烧结密度略有降低, 但差别不十分明显; 随着烧结温度的提高, 材料致密度明显增加, 且最合适的烧结温度在 550~600℃ 之间; 随着烧结压力的提高, Al-50Si 复合材料致密度明显增加, 这是因为烧结压力增加时, 球形粉末受挤压产生的塑性变形增加, 有效地减小了粉末之间的间隙, 从而增加了烧结材料的致密度, 但最佳的烧结压力为 60MPa, 制得 Al-50Si 复合材料的致密度高达 99.3%。

关键词: Al-Si 复合材料; 粉末冶金; 致密度; 电子封装

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.02.009

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)02-0045-06

Abstract: The sintering behaviour of Al-Si composite was studied by using powder metallurgy method. The results show that the relative sintering density decreases from 99.7% to 99.0% when the Si content in the Al-Si composite is from 40% to 60%. The particle size distribution of the powders used in the sintering of Al-Si composite has a slight effect on the sintering density. Furthermore, sintering density increases obviously with the increase of sintering temperature, indicating the optimum sintering temperature is between 550℃ and 600℃. With the increase of sintering pressure, the sintering density of Al-50Si composite increases remarkably. Because of the higher pressure, the plastic deformation amount of those spherical powders used in the sintering of Al-Si composite increases so that the gap between the two neighbored powders is shortened, which benefits to the improvement of the sintering density. However, the optimum sintering pressure is 60MPa, and the corresponding relative sintering density of Al-50Si composite is 99.3%.

Key words: Al-Si composite; powder metallurgy; density; electronic packaging

随着人们对电子设备的小型化、轻量化、多功能、高性能的不断追求, 电子封装的模块和组件由于封装密度较高, 有些含有功率电路, 对封装外壳和功率芯片热沉的导热率要求较高; 同时由于电子封装时组装了多层陶瓷基板或裸芯片, 其热胀系数较小, 这就要求电子封装材料的热胀系数也较小; 另外, 考

虑到电子封装体的密封性能, 对封装外壳的致密程度也有较高要求。

目前常用的电子封装材料已不能完全满足电子设备对电子封装材料的苛刻要求。比如: Kovar(一种铁-钴-镍)的热膨胀系数和 Al_2O_3 、Si、GaAs 等匹配, 但热导率太小; W-Cu 密度太大; Al-SiC 又存在加

工困难的问题。在这种情况下,新型的 Al-Si 电子封装材料因其质量轻,热导率优良,膨胀系数低,无污染,原材料的制备工艺成熟,成本低廉等特点而倍受青睐。

目前,日本、美国、英国在 Al-Si 方面的研究已取得很大进展,通过不同的方法制备出 Si 含量在 30%~70% 的 Al-Si 复合材料,性能达到较高水平,如英国的 Osprey 公司采用喷射成型技术^[1-5]生产的 Si-50%Al 电子封装材料的热导率达到了 140W/m·K,热膨胀系数达到 $11.0 \times 10^{-6}/K$,密度达到 2.5g/cm³。国内的相关研究也较多,如中南大学的张伟等研究了高硅铝材料的热膨胀性能^[6];湖南工程学院和中南大学采用真空热挤压方法制备了 Al-40Si 材料^[7];哈尔滨工业大学武高辉等采用挤压铸造技术制备了体积分数为 65% 的 AlSi 复合材料^[8];北京有色金属研究院和北京科技大学采用喷射成形技术制备了硅铝材料,并对硅铝材料的电镀和钎焊性能进行了研究^[9]。但是相对而言,对于不同 Si 含量的 Al-Si 复合材料致密化的系统研究还较少。

本工作对粉末冶金工艺研制高硅含量 Al-Si 复合材料的关键技术——Al-Si 封装壳体的致密化技术进行了深入研究,研究了各种因数对 Al-Si 复合材料致密度的影响,分析了致密化机理,为 Al-Si 复合材料在电子封装壳体方面的应用提供了技术基础。

1 实验方法

采用粉末冶金方法,研究 Si 含量、粉末粒度等对 Al-Si 复合材料致密度的影响,实验流程如图 1 所示。

采用行星式球磨机进行 Al-40Si 合金粉末的高能球磨。在充满高纯氩气的手套箱内,将 Al-Si 合金粉末放入球磨罐内,然后再将球磨罐密封,置于球磨机上进行球磨试验;Al-50Si 和 Al-60Si 合金粉末采用 (Al-40Si)+Si 配比的工艺路线来实现,需要将 Si 球磨至 Al-40Si 粉末的粒度,再通过混合+二次球磨的工艺来完成 Al-50Si 和 Al-60Si 合金细粉末的制备。所有成分比例均按照质量分数进行配比。并采用 Mastersize2000 激光衍射粒度仪测试粉末的粒度分布。

本实验选取的烧结工艺曲线如图 2 所示。首先,在充氩气的手套箱内将球磨混合后的 (Al-Si)+Si 混合粉末装入石墨模具,适当振动,以提高松装密度。然后在模具间隙处涂抹有机胶,以便安全转移出手套箱,并在空气中将模具内的粉末安全转移至热压炉内。之

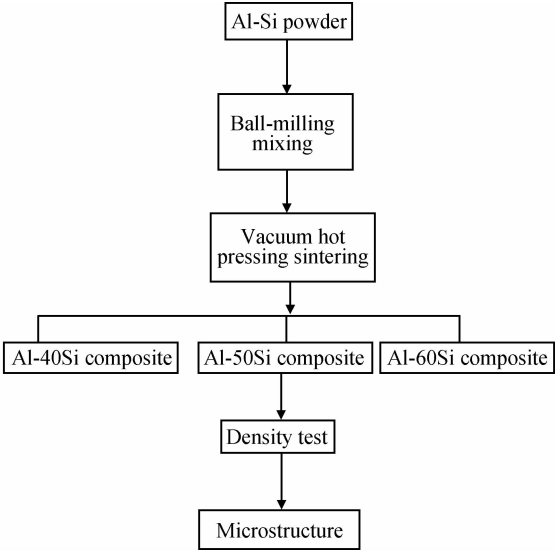


图 1 实验流程图
Fig. 1 The test flow chart

后依次抽真空、升温、保温、加压和保温保压烧结、冷却、脱模。

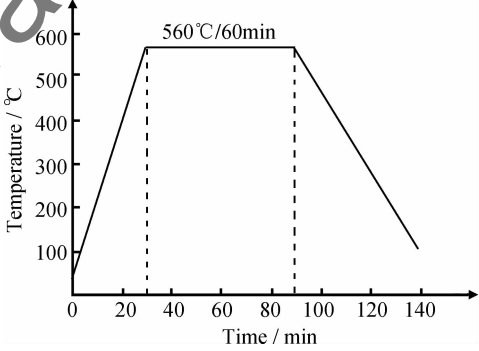


图 2 Al-Si 粉末真空热压烧结工艺曲线
Fig. 2 The curve of vacuum hot pressing sintering process for Al-Si powder

在同一烧结参数下,改变 Si 的含量、粉末的粒度,研究它们对 Al-Si 复合材料致密度的影响;采用 Al-50Si 配比、10μm 粒度的烧结材料,通过固定压力和保温时间来研究烧结温度对致密度的影响,另外在固定烧结温度和保温时间的前提下研究烧结压力对致密度的影响。

用排水法测试复合材料的烧结密度。经抛光和用 10%NaOH(体积分数配比)溶液腐蚀 20~40s,用金相显微镜观察复合材料的微观组织。

2 结果与讨论

2.1 Si 含量对 Al-Si 复合材料致密度的影响

采用 550℃/60MPa 热压工艺,改变 Si 含量,研究

Al-Si 复合材料烧结致密度的变化,实验结果见图 3。

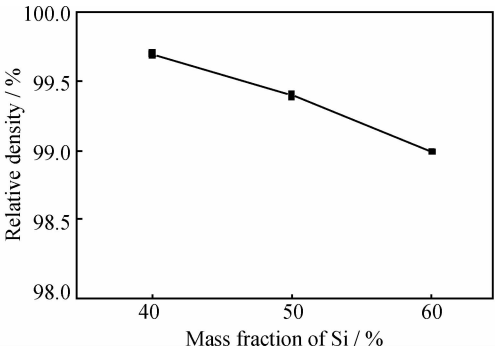


图 3 Si 含量对 Al-Si 复合材料致密度的影响
Fig. 3 Effect of Si content on density of Al-Si composite

从图 3 可以看出,随着 Si 含量从 40% 分别增加至 50%, 60% 时, Al-Si 复合材料的烧结密度从 99.7% 逐渐降低至 99.0%, 主要原因是在烧结过程中, 当 Si 含量增加时, 游离状态的 Si 相互相扩散生长的几率更大, 很容易发生扩散长大(见图 4)。这种粗大 Si 颗粒容易使材料内部 Si 分布产生局部偏聚, 这种偏聚往往阻断了 Al 相的连续接触, 并且阻止 Al 液填充 Si 颗粒之间的孔隙, 造成材料致密度降低。

图 4 为不同 Si 含量对应 Al-Si 复合材料的金相组织照片。由图 4 可以看出, Si 含量的变化对 Al-Si 复合材料中 Si 颗粒的大小有影响, 分析认为主要原因是改变了凝固条件^[10]。

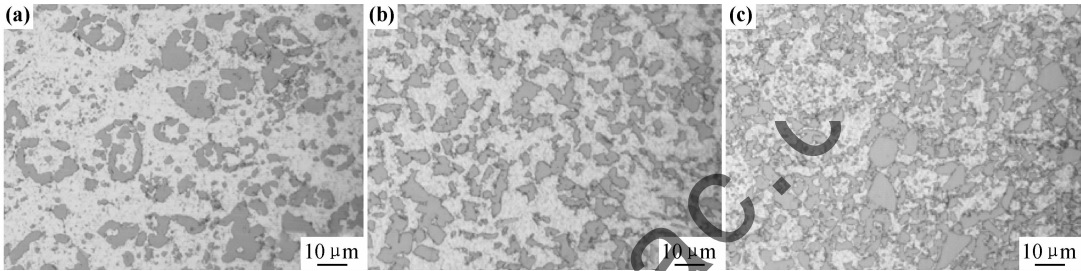


图 4 不同 Si 含量 Al-Si 复合材料的金相组织 (a) Al-40Si; (b) Al-50Si; (c) Al-60Si
Fig. 4 Microstructures of Al-Si composite with different Si contents (a) Al-40Si; (b) Al-50Si; (c) Al-60Si

2.2 粉末粒度对 Al-Si 复合材料致密度的影响

图 5 为不同粉末粒度对 Al-50Si 复合材料致密度的影响。由图 5 可见, 随着粉末的中位粒度从 5 μm 增大至 10, 15 μm 时, Al-Si 复合材料的烧结密度也逐渐从 99.6% 降低至 99.1%, 但不如 Si 含量对密度的影响大。

不同粒度粉末烧结的高致密 Al-50Si 复合材料的金相组织照片见图 6。由图 6 可见, 当粉末粒度从 5 μm 增大至 10, 15 μm 时, 复合材料的气孔数量均很少, 而且 Si 相尺寸均很小, 彼此没有明显差别。

2.3 烧结温度对 Al-Si 复合材料致密度的影响

不同烧结温度对 Al-50Si 烧结致密度有影响, 实

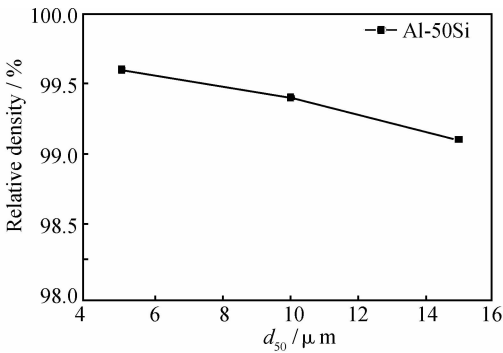


图 5 粉末粒度对 Al-50Si 复合材料致密度的影响
Fig. 5 Effect of particle size on density of Al-50Si composite

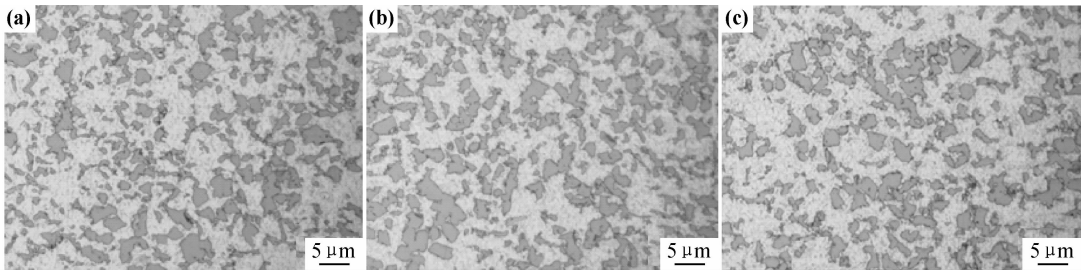


图 6 用不同粒度粉末热压烧结的 Al-50Si 复合材料的金相组织 (a) 5 μm; (b) 10 μm; (c) 15 μm
Fig. 6 Microstructures of Al-50Si composite fabricated from powders with different particle sizes (a) 5 μm; (b) 10 μm; (c) 15 μm

验结果如表 1 所示。图 7 为烧结温度对 Al-50Si 烧结致密度影响趋势图。当热压温度 $\geq 550^{\circ}\text{C}$ 时, Al-50Si 复合材料的相对密度大于 99.2%。如果在 600°C 温度下烧结, 可以获得更加致密的样品(相对密度可达 99.6%), 但发生了少量液态铝被挤出的现象。因此, 最合适的烧结温度应控制在 $550\sim 600^{\circ}\text{C}$ 之间。

表 1 烧结温度对 Al-50Si 烧结致密度的影响

Table 1 Effect of hot-pressed sintering temperature on density of Al-50Si composite

| Sample number | Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | Relative density/% |
|---------------|---|--|--------------------|
| A1 | 450 | 2.19 | 85.9 |
| A2 | 500 | 2.43 | 94.7 |
| A3 | 550 | 2.55 | 99.2 |
| A4 | 600 | 2.56 | 99.6 |

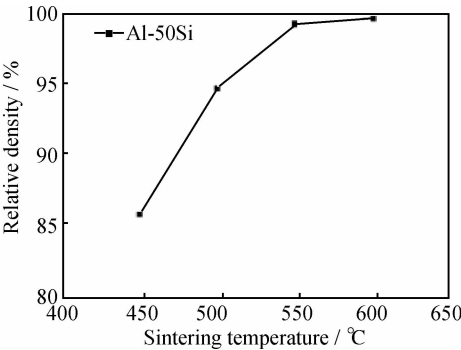


图 7 烧结温度对 Al-50Si 烧结致密度的影响

Fig. 7 Effect of sintering temperature on density of Al-50Si composite

从表 1 和图 7 可以明显地看出, 随着烧结温度的提高, Al-50Si 复合材料的烧结致密度明显提高, 主要是因为烧结温度升高后, Al 液填充 Si 颗粒之间的孔隙时的流淌性更好, 同时 Al 液包裹 Si 颗粒表面的阻力减小, 但要避免烧结温度过高, 有文献指出, 烧结温度过高会导致凝固后 Si 颗粒附近应力集中^[11,12]。

2.4 烧结压力对 Al-Si 复合材料致密度的影响

采用 $10\mu\text{m}$ 的 Al-50Si 混合球磨粉末为原料, 在相同烧结温度, 不同压力下热压烧结 1h, 测量样品的烧结致密度结果如表 2 和图 8 所示。

表 2 热压压力对 Al-50Si 烧结致密度的影响

Table 2 Effect of hot-pressed sintering pressure on density of Al-50Si composite

| Sample number | Sintering pressure/MPa | Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | Relative density/% |
|---------------|------------------------|--|--------------------|
| B1 | 40 | 2.28 | 88.7 |
| B2 | 50 | 2.47 | 96.3 |
| B3 | 60 | 2.55 | 99.3 |
| B4 | 70 | 2.56 | 99.7 |

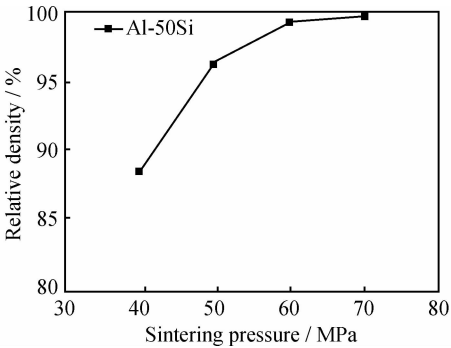


图 8 热压压力对 Al-50Si 烧结致密度的影响

Fig. 8 Effect of hot-pressed sintering pressure on density of Al-50Si composite

由表 2 和图 8 可见, 当热压压力 $\geq 60\text{MPa}$ 时, Al-50Si 复合材料的相对密度大于 99.3%。如果在高于 70MPa 下烧结, 可以得到更加致密的样品, 但如此高的压力已经接近高纯石墨的强度极限, 石墨模具极易损坏。实际上在 70MPa 压力下热压烧结中, 还发现熔融铝液在石墨模具下端被挤出的现象。

由表 2 和图 8 可以明显看出, 随着烧结压力的提高, Al-50Si 复合材料的烧结致密度明显提高。Wang 等^[13]曾建立高压烧结模型分析致密化机理与过程, 在施加压力前, 粉末之间的缝隙较大, 见图 9(a), 在一定温度下, 烧结压力增加, 球形粉末受挤压产生的塑性变形增加, 参见图 9(b), (c), 粉末之间的接触面也增加, 有效地减小了粉末之间的间隙, 从而增加了烧结材料的致密度, 参见图 9(d)。

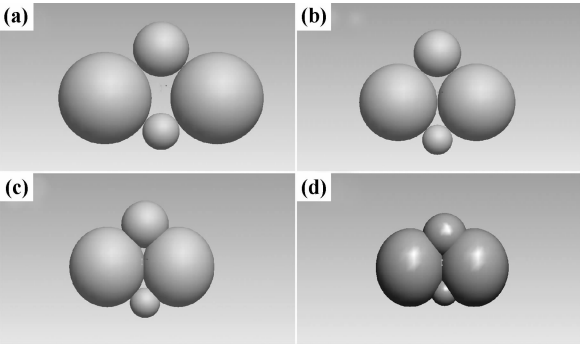


图 9 热压压力对烧结致密度影响的模型图^[13]

(a)热压前;(b)开始加压;(c)产生塑性变形;(d)热压后

Fig. 9 Schematic diagrams represent a model of hot-pressure sintering^[13] (a) before hot-pressed; (b) begin hot-pressed; (c) plastic deformation; (d) after hot-pressed

2.5 不同烧结致密度 Al-50Si 复合材料的微观组织

图 10 为不同烧结密度 Al-50Si 复合材料的微观组织。由图 10 可以看出, 当烧结密度仅为 90% 左右时, Al-50Si 复合材料内部残余大量气孔, 有的气孔尺

寸较大,而且这些气孔之间几乎彼此相互连通。这样的开孔会严重影响材料的力学性能和气密性。随着烧

结密度的提高,气孔数量明显减少。当相对密度大于 99% 时,仅存在微量难以发现的微小闭孔。

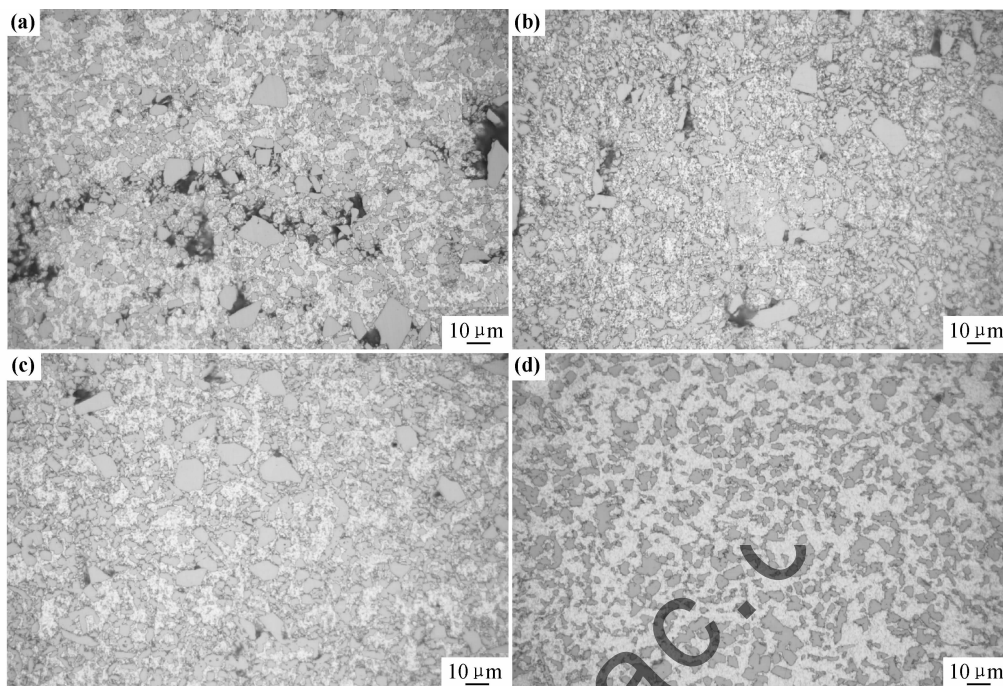


图 10 不同烧结密度 Al-50Si 复合材料的金相组织

(a)89.9%(Si 颗粒 8.9 μm);(b)94.9%(Si 颗粒 8.1 μm);(c)96.8%(Si 颗粒 8.3 μm);(d)99.3%(Si 颗粒 5.6 μm)

Fig. 10 The microstructure of Al-50Si composite with different densities (a)89.9%(particle size of Si:8.9 μm);

(b)94.9%(particle size of Si: 8.1 μm);(c)96.8%(particle size of Si: 8.3 μm);(d)99.3%(particle size of Si: 5.6 μm)

另外,对于 Al-50Si 复合材料,当烧结密度较低时,Si 颗粒相尺寸往往较大,而在大于 99% 高致密复合材料内 Si 相尺寸较小,且分布均匀,没有发现明显缺陷。在图 10 中,当 Al-50Si 复合材料的烧结致密度分别为 90%,95%,97%,大于 99% 时,Si 相颗粒的平均尺寸分别为 8.9,8.1,8.3,5.6 μm 。这是由于气孔给 Si 相的生长提供了自由空间。可见,要想减小 Si 颗粒尺寸,也必须尽量提高 Al-Si 复合材料的烧结致密度。

3 结论

(1)在 560 $^{\circ}\text{C}$ /60min 的烧结条件下,随着 Si 含量从 40% 分别增加至 50%,60% 时,Al-Si 复合材料的烧结密度从 99.7% 逐渐降低至 99.0%,主要原因是当 Si 含量增加时,游离态的 Si 相扩散长大使材料内部 Si 分布产生局部偏聚,这种偏聚往往阻断了 Al 相的连续接触,并且阻止 Al 液填充 Si 颗粒之间的孔隙。

(2)随着粉末的中位粒度增大,Al-Si 复合材料的烧结致密度略有降低;随烧结温度的提高,材料致密度明显增加,最合适的热压烧结温度应在 550~600 $^{\circ}\text{C}$ 之

间,相对密度大于 99.2%。

(3)随着烧结压力的提高,材料致密度明显增加,因为烧结压力增加时,球形粉末受挤压产生的塑性变形增加,粉末之间的接触面也增加,有效地减小了粉末之间的间隙,从而增加了烧结材料的致密度。本实验条件下最佳的热压烧结压力应为 60MPa,相对密度可达 99.3%,此时复合材料内部 Si 相颗粒的平均尺寸为 5.6 μm 。

参考文献

- [1] 张济山,熊柏青,崔华. 喷射成形快速凝固技术:原理与应用[M]. 北京:科学出版社,2008.
- [2] LEATHAM A. Commercial spray forming: exploiting the metallurgical benefits[J]. Materials World, 1996, 4 (6):317-320
- [3] CHIANG C H, TSAO C Y A. Si coarsening of spray-formed high loading hypereutectic Al-Si alloys in the semisolid state[J]. Mater Sci Eng: A, 2005, 396(1-2): 263-270.
- [4] 王磊,张永安,刘红伟,等. 喷射成形 70Si30Al 合金封装材料的组织性能研究[J]. 稀有金属,2007,31(1):1-4.
WANG L,ZHANG Y A,LIU H W, et al. Microstructures and properties of spray-formed 70Si30Al alloy packaging material[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007,31(1):1-4.
- [5] JACOBSON D M. Spray-formed silicon-aluminum[J]. Advanced

- Materials and Processes, 2000, 157(3): 36—39.
- [6] 张伟, 杨伏良, 甘卫平, 等. 电子封装用高硅铝合金热膨胀性能的研究[J]. 材料导报, 2006, 20(增刊 1): 348—350.
ZHANG W, YANG F L, GAN W P, et al. Study on thermal expansion property of high-silicon aluminum alloy for electronic packaging[J]. Materials Review, 2006, 20(Suppl 1): 348—350.
- [7] 吴安如, 黎小辉. 制备工艺对高硅铝合金的组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2006, 35(14): 16—19.
WU A R, LI X H. Study of fabricating process on microstructures and mechanical property of high-silicon aluminum alloy[J]. Material & Heat Treatment, 2006, 35(14): 16—19.
- [8] 武高辉, 修子扬, 张强, 等. 一种环保型电子封装用复合材料[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(增刊): 161—164.
WU G H, XIU Z Y, ZHANG Q, et al. An environment protection composite for electronic package[J]. Infrared and Laser Engineering, 2006, 35(Suppl): 161—164.
- [9] 李志辉, 张永安, 熊柏青, 等. 喷射成形硅铝电子封装材料的电镀及钎焊性能[J]. 稀有金属, 2010, 34(5): 633—637.
LI Z H, ZHANG Y A, XIONG B Q, et al. Plating and brazing performance of spray-formed Si-Al materials for electronic packaging [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(5): 633—637.
- [10] 徐才录, TENS H M, ROESCH R. 凝固条件和镁对 Al-Si11.0 合金组织的影响[J]. 材料工程, 1999, (1): 3—6.
XU C L, TENS H M, ROESCH R. Effect of the cooling condi-
- tions and Mg content on the microstructures of Al-Si11.0 alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 1999, (1): 3—6.
- [11] 张家敏, 易健宏, 甘国友, 等. 烧结 TiH₂ 粉末制备钛合金的工艺及组织[J]. 材料工程, 2013, (10): 64—70.
ZHANG J M, YI J H, GAN G Y, et al. Process and microstructure of titanium alloy prepared by sintering TiH₂ powder [J]. Journal of Materials Engineering, 2013, (10): 64—70.
- [12] 赵彦玲, 周凯, 车万博, 等. 铝硅合金轧制中增强体颗粒应力集中数值模拟[J]. 材料工程, 2013, (3): 51—54.
ZHAO Y L, ZHOU K, CHE W B, et al. Numerical simulation of reinforced particle stress concentration in Al-Si alloy rolling [J]. Journal of Materials Engineering, 2013, (3): 51—54.
- [13] WANG S M, HE D W, ZOU Y T, et al. High-pressure and high-temperature sintering of nanostructured bulk NiAl materials [J]. Journal of Material Research, 2009, 24(6): 2092—2095.

收稿日期: 2013-05-06; 修订日期: 2013-11-25

作者简介: 禹胜林(1967—), 男, 硕士, 研究员级高级工程师, 主要从事机械电子结构与工艺研究, 联系地址: 江苏省南京市宁六路 219 号, 南京信息工程大学(210044), E-mail: yslhz112@163.com

通讯作者: 薛松柏(1956—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事电子封装材料研究, 联系地址: 江苏省南京市御道街 29 号, 南京航空航天大学材料科学与技术学院(210016), E-mail: xuesb@nuaa.edu.cn

(上接第 44 页)

- [7] AURENHAMMER F. Power diagrams: properties, algorithms and applications[J]. SIAM Journal on Computing, 1987, 16(1): 78—96.
- [8] LAUTENSACK C. Fitting three-dimensional laguerre tessellations to foam structures[J]. Journal of Applied Statistics, 2008, 35(9): 985—995.
- [9] HE D, EKERE N N, CAI L. Computer simulation of random packing of unequal particles[J]. Physical Review E, 1999, 60(6): 7098—7014.
- [10] NOLAN G T, KAVANAGH P E. Computer simulation of random packings of spheres with lognormal distributions[J]. Powder Technology, 1993, 76(3): 309—316.
- [11] FAN Z, WU Y, ZHAO X, et al. Simulation of polycrystalline structure with Voronoi diagram in Laguerre geometry based on random closed packing of spheres[J]. Computational Materials Science, 2004, 29(3): 301—308.
- [12] LAUTENSACK C, GIERTZSCH M, GODEHARDT M, et al. Modeling a ceramic foam using locally adaptable morphology[J]. Journal of Microscopy, 2008, 230(3): 396—404.
- [13] 任淮辉, 李旭东. 三维材料微结构设计数值模拟[J]. 物理学报, 2009, 58(6): 4041—4052.
REN Huai-hui, LI Xu-dong. 3D material microstructures design and numerical simulation[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(6): 4041—4052.
- [14] KANAUN S, TKACHENKO O. Mechanical properties of open cell foams: simulations by Laguerre tessellation procedure[J]. International Journal of Fracture, 2006, 140(1): 305—312.
- [15] SILVA M J, GIBSON L J. The effect of non-periodic microstructure and defects on the compressive strength of two-dimensional cellular solids[J]. Int J Mech Sci, 1997, 39(5): 549—563.
- [16] GARBOCZI R A P. Elastic moduli of model random three dimensional closed-cell cellular solid[J]. Acta Mater, 2001, 49(2): 189—197.
- [17] GARBOCZI R A P. Elastic properties of model random three dimensional open-cell solid[J]. J Mech Phys Solids, 2002, 50(1): 33—55.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571042)

收稿日期: 2012-04-17; 修订日期: 2012-10-26

作者简介: 张赋(1986—), 男, 博士研究生, 现从事材料微结构仿真与数值计算相关方向的研究, 联系地址: 甘肃省兰州市七里河区兰工坪路 287 号兰州理工大学材料科学与工程学院(730050), E-mail: zfsdte@163.com