

## 喷射沉积 70%Si-Al 合金电子封装材料的组织与性能

李超, 彭超群, 余琨, 王日初, 杨军, 刘溶

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用喷射沉积与热压相结合的方法制备电子封装用 70%Si-Al 合金坯料, 采用扫描电镜和金相显微镜观察合金的显微组织。结果表明: 采用喷射沉积与热压相结合的方法可获得直径为 76.2 mm、厚度为 6 mm 的 70%Si-Al 合金样品; 合金中初晶 Si 的长大受到抑制, 初晶 Si 相的尺寸仅为 20~50  $\mu\text{m}$ , 分布均匀且形成连续骨架; Al 相围绕 Si 相间隙呈连续网络分布, 这种结构有利于提高材料热导率, 降低其线膨胀系数; 通过与后续热压相结合制备的 70%Si-Al 合金样品, 其室温热导率达到 110 W/(m·K), 400  $^{\circ}\text{C}$  时线膨胀系数仅为  $9.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

**关键词:** 70%Si-Al 合金; 电子封装; 热导率; 喷射沉积

**中图分类号:** TB 331      **文献标识码:** A

## Microstructure and properties of spray deposition 70%Si-Al alloy for electronic packaging applications

LI Chao, PENG Chao-qun, YU Kun, WANG Ri-chu, YANG Jun, LIU Rong

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** 70%Si-Al alloy was prepared by spray deposition and hot pressing technology. The microstructures of the alloy were investigated by scanning electron microscopy and metallographic microscopy. The results show that by spray deposition and hot pressing technology 70%Si-Al alloy with a diameter of 76.2 mm and a thickness of 6 mm can be obtained. The growth of primary silicon in 70%Si-Al alloy can be inhibited, and its grain size is only 20~50  $\mu\text{m}$ . The distribution of primary silicon forms a continuous framework and the Al phase encircles the interval of Si phase continuously. The increase of thermal conductivity and decrease of the coefficient thermal expansion are mainly because of this structure. Its thermal conductivity reaches up to 110 W/(m·K) at room temperature and the coefficient of thermal expansion is just  $9.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ .

**Key words:** 70%Si-Al alloy; electronic packaging; thermal conductivity; spray deposition

高 Si 含量的 Si-Al 合金材料是一种新型电子材料, 它具有与用作芯片的 Si、GaAs 等半导体材料接近的热膨胀系数、良好的导热性能、较高的强度、很低的密度( $<2.5\text{g}/\text{cm}^3$ ), 在电子封装材料领域具有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>。

高 Si 含量 Si-Al 合金中 Si 的含量高达 50%以上, 通过调整 Si 含量可改善材料的综合性能, 其中常用于

电子封装领域的是 70%Si-Al 合金<sup>[6-7]</sup>。为了满足电子封装材料高热导率、低线膨胀系数的使用要求, 针对 Si-Al 合金, 要求得到第二相 Si 均匀分布、金属基体 Al 网络状包裹 Si 相这种理想的微观组织<sup>[8]</sup>。但是, 在常规铸造条件下, 随着 Si 含量的不断增加, 初晶 Si 相变得很粗大, 共晶相 Si-Al 也呈粗大针状, 导致材料的物理、力学性能很差, 如导热能力急剧下降等,

基金项目: 08 国家大学生创新性实验计划支持项目(081053311)

收稿日期: 2008-07-15; 修订日期: 2008-09-02

通讯作者: 彭超群, 教授, 博士; 电话: 0731-8877197; E-mail: pcq2005@163.com

使材料无法作为封装材料使用。因此,采用先进材料制备技术,改善材料中 Si 相和 Al 相的形态、大小和分布,制备满足电子封装使用的性能优异的新型电子材料,近年来已成为国内外材料界的研究热点<sup>[6,9]</sup>。其中,采用快速凝固技术制备高 Si 含量的 Si-Al 合金锭坯,可以获得组织和性能优异的电子封装材料。例如英国 Osprey 公司采用喷射沉积技术制备的一系列不同 Si 含量的 Si-Al 合金材料<sup>[10]</sup>,具有目前报道的最佳物理性能和力学性能。本文作者采用喷射沉积技术,获得比常规熔炼铸造高 4~5 个数量级的快速凝固效果,通过与后续热压致密化工艺相结合,制备出直径为 76.2 mm、厚度为 6 mm 的 70%Si-Al 合金样品,研究其组织和性能特征,为进一步研究和开发 Si-Al 合金封装材料提供实验数据和技术支撑。

## 1 实验

实验选用 Si(纯度为 99.5%)和 Al(纯度为 99.8%)为原料,采用感应加热熔炼,熔炼温度为 1 500~1 700℃。熔化后的合金液通过环型喷嘴被高压气体(N<sub>2</sub>)雾化分散(雾化压力为 0.5 MPa),沉积到运动的沉积盘上(沉积距离为 400 mm),冷凝成  $d120\text{ mm}\times 300\text{ mm}$  圆锭。然后,从锭坯上切取直径为 76.2 mm、厚度为 6.5 mm 的圆片进行热压,热压温度为 570℃。

采用 JR-3 激光热导仪测定试样的室温导热系数,试样尺寸为  $d10\text{ mm}\times (3\sim 4)\text{ mm}$ ;采用 TAS-100 热分析仪测定 25~400℃试样的线膨胀系数,升温速度为 150℃/h,试样尺寸为  $d5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ ;采用双桥法测量试样电阻率,试样尺寸为  $50\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ;采用阿基米德排水法测量材料的密度,由 70%Si-Al 合金理论密度 2.43 g/cm<sup>3</sup>,根据公式  $\rho=\rho_r/\rho_t\times 100\%$  换算材料的相对密度。其中,  $\rho_r$  为相对密度,  $\rho_t$  为理论密度。采用 CCS-44100 电子万能试验机测量材料的力学性能,试样尺寸为  $38\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ ;采用 POLYVAR-MET 宽视野金相显微镜和 KYKY-2800、JSM-5600Lv 型扫描电镜观察材料的显微组织。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷却速度对 70%Si-Al 合金组织的影响

液滴飞行过程中的冷却速率  $\varepsilon$  与液滴尺寸  $r$  的关系如下<sup>[11]</sup>:

$$\varepsilon = \frac{dT_p}{d\tau} = \frac{3a_\Sigma}{cr}(T_p - T_c) \quad (1)$$

式中  $a_\Sigma$  为界面综合传热系数;  $c$  为质量比热容;  $T_p$  为液滴温度;  $T_c$  为环境温度。由式(1)可知,液滴在飞行过程中的冷却速率与液滴和环境的温度差及界面综合换热系数成正比,与合金的质量比热容及液滴尺寸成反比。因此,增加液滴与环境的温差或减小液滴尺寸是提高雾化冷却速率的主要途径。图 1 所示为喷射沉积 70%Si-Al 合金粉末的显微形貌,粉末颗粒尺寸范围主要集中在 20~50  $\mu\text{m}$ ,根据式(1)可以判断冷却速率约为 10<sup>5</sup> K/s。而普通熔炼铁模铸造并空冷材料的冷却速度约为 1 K/s<sup>[12]</sup>。

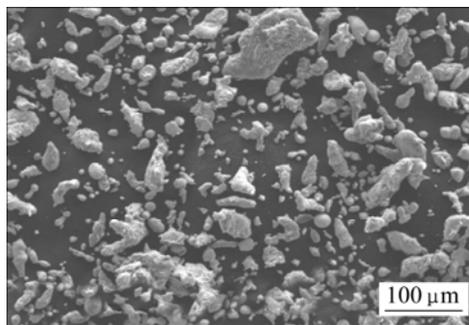


图 1 喷射沉积 70%Si-Al 合金粉末显微形貌

Fig.1 SEM micrograph of 70%Si-Al powder by spray deposition

图 2 所示为 Al-Si 系的相图<sup>[13]</sup>,可以看出,Al 和 Si 的熔点相差很远,且共晶温度仅为 577℃;当冷却速度低(铸造空冷)时,初晶 Si 相首先形核长大并粗化成板条状(见图 3(a)),尺寸达几毫米。当冷却到共晶温度时,发生共晶反应,出现如图 3(a)中 Al-Si 共晶与 Si 初晶并存的显微组织。又由于初晶 Si 相的粗化,使铸造态 70%Si-Al 合金中产生大量孔洞,材料致密度大大降低。

当快速凝固喷射沉积时,初晶 Si 细小且分布弥散(见图 3(b)),灰色 Al 相填充 Si 骨架,呈连续网络分布。产生这种现象的主要原因是:在喷射沉积过程中, Si-Al 合金熔体被高压气体破碎成直径为 20~50  $\mu\text{m}$  的液滴,这些液滴在雾化气体的作用下快速冷却(冷却速度达 10<sup>5</sup> K/s),当沉积到距离喷嘴一定距离的沉积坯表面(或基板)上时,会形成一薄层半固态的液膜,气流和基板的强制冷却作用使之迅速凝固<sup>[14]</sup>,形成如图 3(b)所示的细小初晶 Si 组织。另一方面,由于后续合金不断沉积,总可以使沉积表面保持这层半固态的液膜,使得凝固过程连续进行。由于整个过程冷却速度非常快,形成的初晶 Si 相的粗化长大被明显抑制<sup>[15]</sup>,

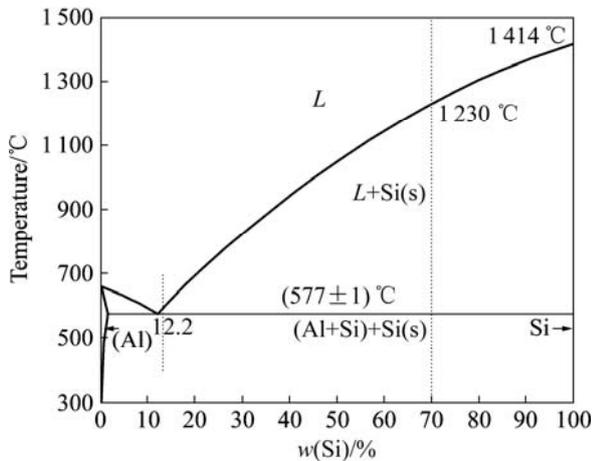


图 2 Al-Si 二元相图<sup>[13]</sup>

Fig.2 Equilibrium phase diagram of Al-Si system<sup>[13]</sup>

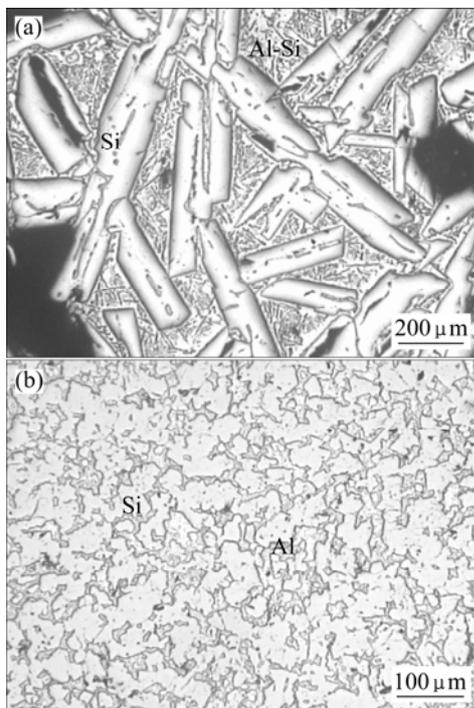


图 3 熔炼铸造和喷射沉积 70%Si-Al 合金显微组织

Fig.3 Optical micrographs of as-cast (a) and spray formed 70%Si-Al alloy (b)

因此, Si 相粒子细小且分布均匀, 且材料中孔洞较少, 致密度高。

利用快速凝固喷射成型技术, 通过快速冷却抑制初晶 Si 的长大, 获得 Si 相仅为 20~50 μm 的超细组织。这种快速凝固的初晶 Si 呈连续骨架形均匀分布, Al 相围绕 Si 相间隙呈连续网络分布。这种三维网络结构有利于提高材料热导率, 降低线膨胀系数<sup>[16]</sup>, 从而使 70%Si-Al 合金能够满足电子封装对高热导、低线膨胀系数的要求。采用快速凝固喷射成型技术通优化制备

工艺能够制备出尺寸较大、组织均匀的锭坯, 使得采用该方法制备的 70%Si-Al 合金材料的大规模应用成为可能。

### 2.2 热压对喷射沉积 70%Si-Al 合金材料显微组织的影响

喷射沉积材料中存在一些细小的孔洞。这是由于影响喷射沉积锭坯质量的因素很多, 包括熔体温度、雾化器结构、雾化气体类型、雾化气体压力、喷射距离、导流管孔径、基底材料、沉积距离、基底运动方向及方式等, 任何一个环节出现问题都会对材料性能产生影响。对于电子封装用 70%Si-Al 合金, 喷射沉积态致密度仅为 90%左右, 难以满足电子封装对其热导率和气密性的要求, 必须经过后续加工提高其致密度。图 4 所示为 570 °C 时热压致密度随压力的变化曲线, 可以看出: 随热压压力提高, 材料致密度大幅度增加, 在 700 MPa 时, 材料致密度提高到 98%左右。图 5 所示为喷射沉积及热压 70%Si-Al 合金的显微组织。由图可知, 经 700 MPa 热压后材料中孔洞显著减少, 且初晶 Si 相并未显著长大。在压力和温度的作用下, Al 相流动填充材料中的细小孔洞, 从而提高材料的致密度。

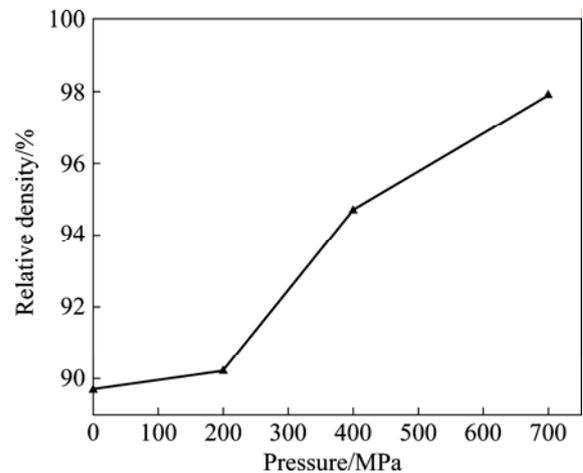


图 4 致密度与热压压力的关系曲线

Fig.4 Relation between relative density and pressure

### 2.3 喷射沉积与热压结合法制备材料的性能

图 6 所示为喷射沉积热压后 70%Si-Al 合金断口形貌。由图 6 可知, 材料的断裂是 Si 相的脆性断裂和 Al 相的韧性断裂, 由于材料中 Si 质量分数达到 70%, 因此, 材料的断裂以 Si 相的脆性断裂为主。经适当机械加工后, 材料能够具有良好的外观形貌, 结果如图 7 所示。

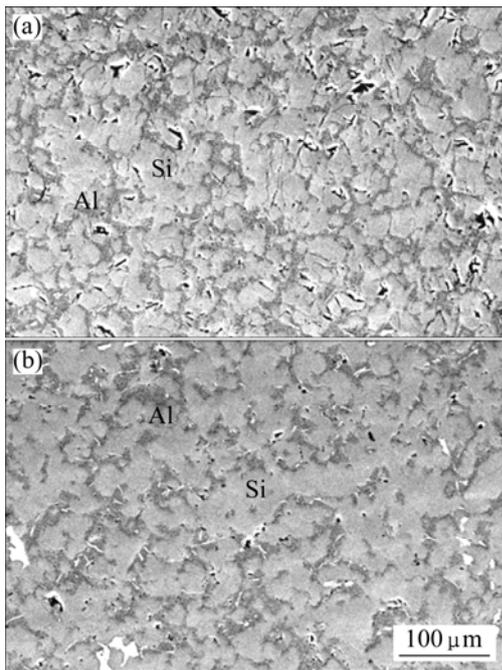


图5 喷射沉积及热压 70%Si-Al 的显微组织

Fig.5 Microstructures of spray formed and hot pressed 70%Si-Al alloy: (a) Spray formed; (b) Spray formed and hot pressed at 570 °C and 700 MPa

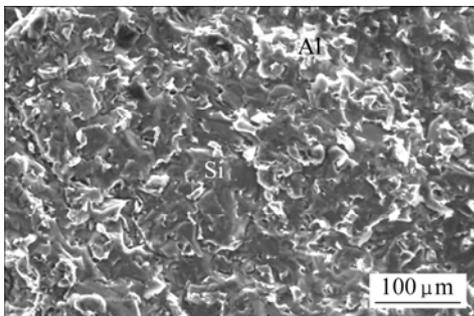


图6 喷射沉积热压后 70%Si-Al 合金断口组织照片

Fig.6 Fractograph of spray deformed and hot pressed 70%Si-Al alloy

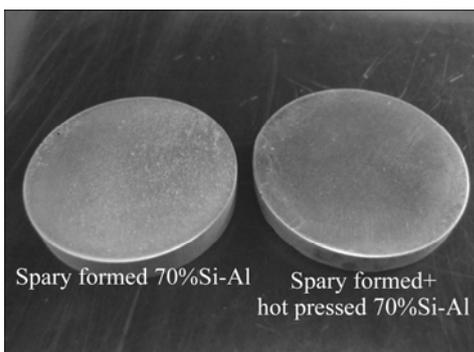


图7 喷射沉积与喷射沉积热压后 70%Si-Al 合金宏观照片  
Fig.7 Photo of spray formed and hot pressed 70%Si-Al alloy

采用喷射沉积与热压结合法制备的 70%Si-Al 合金材料的主要性能如表 1 所示, 可以看出此法制备的材料具有良好的物理和力学性能, 特别是良好的导热性能, 能够作为热沉材料满足电子封装的要求。

表 1 70%Si-Al 合金主要性能

Table 1 Main performance parameters of 70%Si-Al

Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Thermal conductivity/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Coefficient of thermal expansion (25 °C)/K <sup>-1</sup>
2.38	110	6.9×10 <sup>-6</sup>
Ultimate tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Bend strength (Three points)/MPa
100	129	143.16
Coefficient of thermal expansion (400 °C)/K <sup>-1</sup>	Electrical conductivity/(Ω·m)	Coefficient of thermal expansion (400 °C)/K <sup>-1</sup>
9.5×10 <sup>-6</sup>	3.2×10 <sup>-7</sup>	9.5×10 <sup>-6</sup>
Elastic modulus/GPa	Hardness, HV	Elastic modulus /GPa
129.2	276	129.2

### 3 结论

1) 采用快速凝固喷射成型技术, 通过快速冷却抑制初晶 Si 的长大, 获得 Si 相尺寸仅为 20~50 μm 的超细组织。这种快速凝固的初晶 Si 呈连续骨架形均匀分布, Al 相围绕 Si 相间隙呈连续网络分布。这种结构有利于提高材料热导率和降低线膨胀系数。

2) 通过与后续热压相结合制备的 70%Si-Al 合金, 室温热导率达到 110 W/(m·K), 400 °C 时线膨胀系数仅为 9.6×10<sup>-6</sup>/K。

3) 采用喷射沉积与热压结合法制备出直径达 76.2 mm、厚度为 6 mm 的 70%Si-Al 合金。

### REFERENCES

- [1] HARPER C A. Electronic materials and processes handbook[M]. New York: Mc Graw-Hill Companies, Inc, 2004: 404-412.
- [2] 田冲, 陈桂云, 杨林, 赵九洲, 张永昌. 喷射沉积新型电子封装用 70%Si-Al 材料的研究[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(2): 108-111.  
TIAN Chong, CHEN Gui-yun, YANG Lin, ZHAO Jiu-zhou, ZHANG Yong-chang. Study of novel 70%Si-Al alloy for electronic packaging prepared by the spray deposition technique

- [J]. Powder Metallurgy Technology, 2005, 23(2): 108-111.
- [3] HOGG S C, LAMBOURNE A, OGILVY A, GRANT P S. Microstructural characterization of spray formed Si-30Al for thermal management applications[J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 111-114.
- [4] CHEN C W. Effects of Si size and volume fraction on properties of Al/Si<sub>p</sub> composites[J]. Materials letters, 2002, 52: 334-341.
- [5] LIN Jun-ping, ZHANG Yong, CHEN Guo-liang. Microstructures and properties of skeleton reinforced composite[J]. Material Engineering, 2006, 6: 20-21.
- [6] 甘卫平, 陈招科, 杨伏良, 周兆锋. 高硅铝合金轻质电子封装材料研究现状及发展[J]. 材料导报, 2004, 18(6): 79-82.  
GAN Wei-ping, CHEN Zhao-ke, YANG Fu-liang, ZHOU Zhao-feng. Research status and development of high silicon aluminium alloy for lightweight electronic package materials[J]. Materials Review, 2004, 18(6): 79-82.
- [7] 杨伏良, 易丹青, 刘泓, 陈智虎. 高硅铝合金材料高温充氧化工艺[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(5): 820-824.  
YANG Fu-liang, YI Dan-qing, LIU Hong, CHEN Zhi-hu. Oxidating processes in high temperature oxygenation of high-silicon aluminum alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(5): 820-824.
- [8] 张济山. 新型喷射成形轻质、高导热、低膨胀 Si-Al 电子封装材料[J]. 材料导报, 2002, 16(9): 1-4.  
ZHANG Ji-shan. New spray formed light weighted Si-Al electronic packaging materials with low thermal expansion and high heat conducting[J]. Materials Review, 2002, 16(9): 1-4.
- [9] 杨培勇, 郑子樵, 蔡杨, 李世晨, 冯曦. Si-Al 电子封装材料粉末冶金制备工艺研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(1): 160-165.  
YANG Pei-yong, ZHENG Zi-qiao, CAI Yang, LI Shi-chen, FENG Xi. PM Process of Si-Al electronic packaging materials[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(1): 160-165.
- [10] JACOBSON D M, OGILVY A J W. Spray-deposited Al-Si alloys and their properties[J]. Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 2003, 34: 381-384.
- [11] 陈光, 傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 49-50.  
CHEN Guang, FU Heng-zhi. Advanced materials fabricated by non-equilibrium solidification process[M]. Beijing: Science Press, 2004: 49-50.
- [12] 唐仁政. 物理冶金基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 47-48.  
TANG Ren-zheng. The basis of physical metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 47-48.
- [13] 田荣璋. 铸造铝合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006: 40.  
TIAN Rong-zhang. Aluminum casting alloy[M]. Changsha: Central South University Press, 2006: 40.
- [14] 彭超群. 喷射成形技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 101.  
PENG Chao-qun. Spray forming technology[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 101.
- [15] YU Kun, LI Chao, WANG Ri-chu, YANG Jun. Production and properties of a spray formed 70%Si-Al alloy for electronic packaging applications[J]. Materials Transactions JIM, 2008, 49(3): 685-687.
- [16] WANG Xiao-feng, WU Gao-hui, WANG Ri-chu, YU Kun. Fabrication and properties of Si/Al interpenetrating phase composites for electronic packaging[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2): 1039-1042.

(编辑 龙怀中)