

高硅铝合金材料高温充氧氧化工艺

杨伏良, 易丹青, 刘 泓, 陈智虎

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘 要: 针对应用广泛的高硅铝合金电子封装材料, 采用高温充氧氧化工艺, 对已挤压成形的 Al-30Si 及 Al-40Si 高硅铝合金材料进行后续处理, 通过扫描电镜、金相显微镜、热物性测试仪及电子万能拉伸试验机等, 对材料显微组织、密度、气密性、热膨胀系数、热导率及抗压强度进行了分析比较。研究表明: 高温充氧氧化后材料晶粒长大, Si 含量高的材料长大更为明显, 并存在 Si 颗粒偏聚现象; 高温氧化后材料致密度增加, 气密性提高; 氧化后 Al-30Si 材料热膨胀系数略有增加, 而充氧氧化对 Al-40Si 材料的热膨胀系数的影响不明显, 但可提高材料热导率, Al-30Si 与 Al-40Si 材料热导率分别提高 16.4% 和 23.5%; 高温氧化工艺显著降低材料抗压强度, Al-30Si 与 Al-40Si 材料经氧化后抗压强度分别下降 26.8% 和 20.5%。

关键词: 高硅铝合金; 电子封装; 快速凝固; 高温充氧氧化

中图分类号: TF112

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)05-0820-05

Oxidating processes in high temperature oxygenation of high-silicon aluminum alloy

YANG Fu-liang, YI Dan-qing, LIU Hong, CHEN Zhi-hu

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

Abstract: In order to fabricate high-silicon aluminum alloy electronic packaging materials, the oxidating processes in high temperature oxygenation was applied to the Al-30Si and Al-40Si high-silicon aluminum alloys which were prepared through extrusion process. Scanning electron microscope, optical microscopy, thermal physical tester and universal material testing machine were used to study the microstructure, density, hermeticity, coefficient of thermal expansion, thermal conductivity and compressive strength. The experimental results indicate that when Al-Si alloy material is oxidated in high temperature oxygenation, the size of the silicon particles increases especially the silicon crystal of Al-40Si aggregates and grows more obviously, and the density and the hermeticity are improved. The thermal expansion coefficient of Al-30Si increases slightly, but the oxidation technology has little influence on that of Al-40Si. However, the oxidation technology has remarkable favorable influence on the thermal conductivity and the compression strength. The thermal conductivity of Al-30Si and Al-40Si respectively increases by 16.4% and 23.5%, and the compression strength of Al-30Si and Al-40Si decreases by 26.8% and 20.5%, respectively.

Key word: high-silicon aluminum alloy; electronic packaging; rapid solidification; oxidated in high temperature oxygenation

收稿日期: 2006-12-17; 修回日期: 2007-02-20

基金项目: 国防科学技术工业委员会军工配套项目(2003-151)

作者简介: 杨伏良(1962-), 女, 湖南韶山人, 副教授, 从事电子与信息功能材料研究

通信作者: 杨伏良, 女, 副教授; 电话: 0731-8830248(O); E-mail: yangflcsu@163.com

高硅铝合金电子封装材料由于具有密度小(密度小于 2.7 g/cm^3),热膨胀系数低,热传导性能良好,强度和刚度高,与金、银、铜、镍可镀,与基材可焊,易于精密机加工、无毒等优越性能^[1-4],符合电子封装技术朝小型化、轻量化、高密度组装化方向发展的要求,近年来已成为材料研究的热点。

高硅铝合金材料常用制备方法有熔铸法^[5-7]、粉末冶金烧结法、喷射沉积^[8-12]及溶渗法锭坯制备技术和热挤压、半固态挤压、热锻造等加工成形技术^[13]。快速凝固技术与粉末冶金技术相结合(RS-PM)是目前制备过共晶高硅铝合金应用最广泛的技术之一,已有研究者制备了硅含量达40%的高硅铝合金^[14],但进一步提高硅含量非常困难,在铝硅合金粉末的制备中,成分误差随硅含量增加而增大,成分难以准确控制,且随硅含量增加,材料加工脆性增大,难以加工成形。

本文作者采用高温充氧氧化工艺,对已挤压成形的Al-30Si及Al-40Si高硅铝合金材料进行后续处理,并将其组织形貌及电子封装材料所要求的相关性能与相同成分的未处理材料进行分析比较。

1 实验

材料制备工艺流程为:合金粉末→包套→抽真空→加热挤压→制样→高温充氧氧化→组织与性能检测。

1.1 粉末准备

实验所用Al-Si合金粉末制备工艺参数如表1所示。其名义成分分别为Al-30Si和Al-40Si(实测硅含量分别为24.46%和31.37%)。

表1 制粉工艺参数

熔炼温度/°C	保温时间/h	喷嘴孔径/mm
1 000	1	3.5
雾化气体	气体压力/MPa	喷腔类型
空气	0.6	环缝式

1.2 材料制备

高硅铝合金粉末由于Al活性很高,制粉时不可避免地会形成一层氧化膜,需要采用一些特殊的致密化工艺,其中应用最广的是粉末热挤压。热挤压成形时,由于粉末含有大量初晶硅相,材料塑性较差,同时,由于Si相颗粒硬度高,加剧了模具的磨损,故一般采

用塑性较好的材料(如纯铝)用于包套封装^[15]。

2种合金粉末经初装、振实装入特制的纯铝包套,用真空泵抽去包套内气体后,封闭焊合包套。样品挤压前加热温度为550℃,保温3h,挤压比为11.1,挤压设备为1500t挤压压机。

1.3 高温充氧氧化

将热挤压试样直接加工成各种性能检测待测样品进行高温充氧氧化(另准备一组样品进行性能比较)。高温充氧氧化条件如下:氧化温度为440℃,氧化时间为84h,充氧压力为0.7MPa。

1.4 显微组织观察与性能检测

在KYKY-2800型扫描电镜上对粉末颗粒形貌进行扫描;采用EOPHAT金相显微镜对材料显微组织进行观察;采用排水法测量材料密度,所用分析天平最小精度为0.1mg,然后,根据材料理论密度再计算出材料致密度;气密性测试试样为23.0mm×10.0mm×1.5mm小片,在日产HELIOT306S型He吸附实验机上进行气密性测试,把试样置于密闭的容器中抽真空,将材料中气体排出,真空度达0.01Pa,然后通0.5MPa的He气2h,样品取出后放置于已抽真空的真空罩内,罩内He气探头把He的分压回升情况传到仪器的指示系统;在JR-2热物性测试仪上进行热扩散率测试;在日本理学差热分析仪上测试热膨胀系数,测试温度范围为25~400℃;在电子万能拉伸试验机上进行抗压强度测试。

2 结果分析与讨论

2.1 粉末形貌与粒度

Al-30Si粉末的颗粒形貌如图1所示。Al-30Si与Al-40Si粉末的平均中位径分别为17.01和27.72μm,从图1可以看出粉末粒度实际上更细小,只有3~10μm,测量粒度与实际粒度有差异。这是因为粉末存在一定团聚,测量粒度是团聚后粒团的平均粒度。

2.2 显微组织

图2所示为不同硅含量高硅铝合金材料高温充氧氧化前后的金相照片。从图2可看出,材料经高温充氧氧化后,硅粒子明显粗化,且随着硅含量增加,组织中Si颗粒明显增多,氧化后硅晶粒长大更加明显,并出现了Si相局部偏聚。这是由于合金材料在高温充氧氧化时,材料一直处于高温加热过程中,由于长时间的加热保温,促进了原子的固态扩散,从而使基体及Si相晶粒长大。

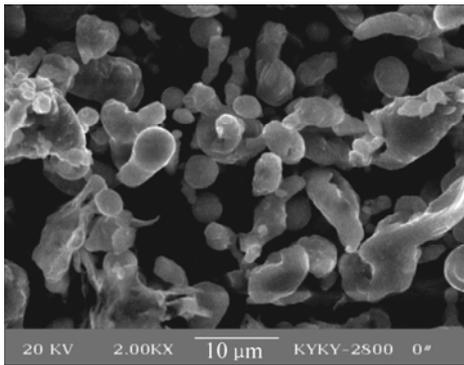


图 1 Al-30Si 粉末 SEM 照片

Fig.1 SEM image of initial Al-30Si powder

2.3 材料密度与气密性

高温充氧氧化前后材料密度、致密度与气密性如表 2 所示。从表 2 可看出, 高温充氧氧化后, 材料密度增大。Al-30Si 与 Al-40Si 粉末实际 Si 含量分别为 24.46% 和 31.37%, 计算得到其相应理论密度分别为 2.60 和 2.57 g/cm³, 材料高温充氧氧化后致密度高于氧化前致密度, 即高温氧化使材料致密度增加。这主要有以下 2 方面原因: 首先是氧向材料内扩散, 会引起材料体积膨胀。Al³⁺ 与 Si⁴⁺ 半径分别为 0.050 和 0.041 nm, 而 O²⁻ 的离子半径为 1.40 nm, 氧化物含量增多, 使基体组织承受压应力, 在较高温度下长时间保温, 相当于存在一个烧结过程, 促进原子的固态扩散, Si 相小颗粒聚集长大, 对材料内部孔隙填充作用

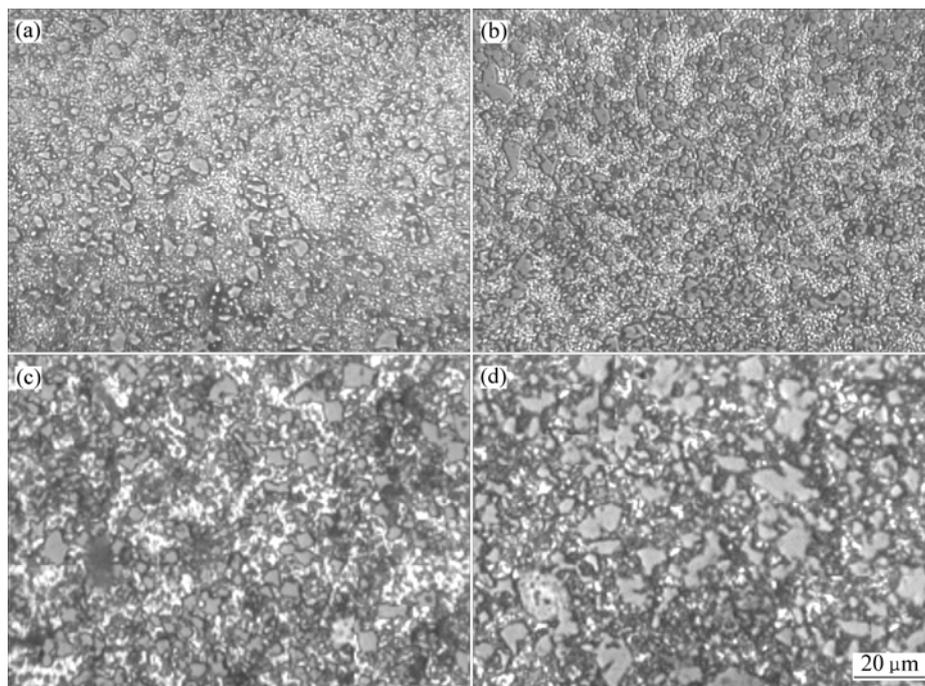
加强, 使材料微孔减少。相对而言, 因氧的扩散有限, 氧化对孔隙的填充作用更强; 其次, 在计算理论密度时是按铝硅二元合金进行的, 实际上, 合金氧化后, 形成了一定量的 Al₂O₃ 和 SiO₂, 致使高温充氧氧化后理论密度计算值偏小。

从表 2 还可看出, Al-30Si 材料致密度比 Al-40Si 的高, 即随着 Si 含量增加, 材料致密度下降。这是因为硅相增多, 复合材料界面缺陷增加, 从而不利于材料致密化。

材料致密度在很大程度上决定了材料气密性, 即材料致密度越高, 其气密性越好。从表 2 可以看出, 材料气密性随硅含量增加有所下降, 这主要是因为随着 Si 相颗粒数量增多, Si 相粒子粒径增大, 甚至出现材料内部 Si 颗粒局部偏聚, 阻断了 Al 相的连续接触以及 Al 液填充 Si 颗粒之间孔隙的现象, 造成材料内部孔隙率增加, 从而使材料气密性降低。从表 2 还可看出, 对于相同成分的 Al-Si 合金材料, 高温氧化后材料气密性优于氧化前材料气密性, 这主要是因为随着材料氧化程度的加深, 细小弥散的氧化物颗粒增加, 填充了部分微孔, 同时材料在高温氧化过程中, 基体合金元素发生了一定程度扩散, 基体晶粒有聚集长大现象, 对气密性有利。

2.4 热膨胀系数

材料在 100, 250 及 400 °C 时的热膨胀系数如表 3 所示。总体说来, 材料热膨胀系数都比较低^[16]。这



(a) Al-30Si 氧化前; (b) Al-40Si 氧化前; (c) Al-30Si 氧化后; (d) Al-40Si 氧化后

图 2 铝硅合金高温充氧氧化前后不同成分试样金相照片

Fig.2 Microstructures of different compositions Al-Si alloy before and after oxidated in high temperature oxygenation

表2 高温充氧氧化前后材料密度、致密度与气密性

Table 2 Density, densification and hermeticity of materials before and after oxidated in high temperature oxygenation

成分	密度/(g·cm ⁻³)		致密度/%		气密性/(Pa·m ³ ·s ⁻¹)	
	氧化前	氧化后	氧化前	氧化后	氧化前	氧化后
Al-30Si	2.48	2.54	95.3	97.7	4.8×10 ⁻⁹	1.4×10 ⁻⁹
Al-40Si	2.44	2.47	94.9	96.0	1.48×10 ⁻⁸	3.8×10 ⁻⁹

表3 高温充氧氧化前后材料热膨胀系数 α Table 3 Coefficient of thermal expansion of materials before and after oxidated in high temperature oxygenation $\alpha/(10^{-6} \text{K}^{-1})$

成分	氧化前			氧化后		
	100 °C	250 °C	400 °C	100 °C	250 °C	400 °C
Al-30Si	11.70	12.10	13.80	11.71	13.89	15.31
Al-40Si	10.40	12.00	13.40	10.57	12.28	13.14

主要是因为实验采用的热挤压比为 11.1, 由于挤压比较小, 材料内部冶金结合程度降低, 孔隙率增加, 使热膨胀系数减小。

从表 3 还可知, Al-30Si 材料氧化后, 膨胀系数略有增加, 特别是在 250 °C 与 400 °C 时增加较为明显。这可能是由于高温氧化可以促进原子之间的高温扩散, 使材料内部组织均匀化, 促进 Si 相与基体 $\alpha(\text{Al})$ 的冶金结合, 同时使 $\alpha(\text{Al})$ 可适当填充材料内部孔隙, 减少 Si 相对基体互通的阻隔程度, 从而使热膨胀系数增加; 氧化对 Al-40Si 材料热膨胀系数影响不明显。结合表 2 中材料致密度的变化可知, 氧化后, Al-30Si 材料致密度增加量大于 Al-40Si 材料的致密度增加量, 从而 Al-30Si 材料热膨胀系数略有增加。

2.5 热导率

材料热导率实测值如表 4 所示。从表 4 可以看出, 材料热导率相对较低^[16], 这是由于热挤压工艺挤压比为 11.1, 材料致密度降低。因致密度对热导率影响很大, 致密度减小会大大降低材料热导率。

表4 高温充氧氧化前后材料热导率 λ Table 4 Thermal conductivity of materials before and after oxidated in high temperature oxygenation $\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$

成分	氧化前	氧化后
Al-30Si	93.8	109.2
Al-40Si	84.1	103.9

从表 4 还可看出, 材料经高温充氧氧化后热导率增加, Al-30Si 与 Al-40Si 材料的热导率分别提高了 16.4% 和 23.5%。这是因为虽然弥散氧化物会增加界面面积使界面热阻增加, 结合图 2 可知, 材料经高温充氧氧化后 Si 粒子明显粗化, 这反过来又减少了 Si 晶

粒的界面面积, 从而又使界面热阻减小, 这两者相互作用的结果, 与 Si 晶粒长大所带来的界面面积减小相比, 由于氧化物数量有限, 材料在传热过程中界面造成的热损耗是减小的。另外, 氧化后材料致密度略有增加, 从而也可使材料的热导率增加。

2.6 抗压强度

材料抗压强度测试数据如表 5 所示。从表 5 可知, 高温充氧氧化后, Al-30Si 和 Al-40Si 的抗压强度显著下降(分别下降 26.8% 和 20.5%)。这主要是因为, 材料在高温下长时间保温, 较小的 Si 粒子聚集长大, 晶粒粗化, 减弱第二相强化效果, 同时, 增强 Si 粒子还可能发生局部偏聚, 使材料内增强体与基体之间的内应力增加, 增加了裂纹形成的可能, 从而降低了材料抗压强度。

表5 高温充氧氧化前后材料抗压强度 p Table 5 Compressive strength of materials before and after oxidated in high temperature oxygenation p/MPa

成分	氧化前	氧化后
Al-30Si	552	404
Al-40Si	419	333

3 结 论

a. 高温充氧氧化后, 材料组织内部晶粒长大, Si 含量高的合金长大更加明显, 在 Al-40Si 合金中存在 Si 颗粒偏聚现象。

b. 高温充氧氧化后, 材料致密度增加, 气密性提高; Al-30Si 材料热膨胀系数略有增加, 而对 Al-40Si 材料影响不明显; 氧化可提高材料热导率, Al-30Si

与 Al-40Si 材料热导率分别提高 16.4%和 23.5%。

c. 高温充氧氧化工艺显著降低材料抗压强度, Al-30Si 与 Al-40Si 材料经氧化后抗压强度分别下降 26.8%和 20.5%。

参考文献:

- [1] Jacobson D M. Lightweight electronic packaging technology based on spray formed Si-Al[J]. Powder Metallurgy, 2000, 43(3): 200-202.
- [2] Leatham. Silicon alloys for electronic packaging: United States 6,312,535[P]. 2001-11-6.
- [3] Gupta M, Lavernia E J. Effect of processing on the microstructural variation and heat-treatment response of a hypereutectic Al-Si alloy[J]. J Mater Processing Tech, 1995, 54: 261-270.
- [4] 许 锋, 张建安. 用熔剂法改善铸造铝硅合金组织和性能[J]. 上海工程技术大学学报, 1996, 10(3): 37-40.
XU Feng, ZHANG Jian-an. The improvement of microstructure and mechanical properties of Al-Si casting alloys by flux[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 1996, 10(3): 37-40.
- [5] 廖恒成, 孙国雄. 铸造 Al-Si 合金中 Sr 与 B 的交互作用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 353-359.
LIAO Heng-cheng, SUN Guo-xiong. Interaction between Sr and B in Al-Si casting alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 353-359.
- [6] 张金山, 许春香, 韩富银. 复合变质对过共晶高硅铝合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 107-110.
ZHANG Jin-shan, XU Chun-xiang, HAN Fu-yin. Effect of composite modifier on structures and properties of hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 107-110.
- [7] 魏朋义, 傅恒志. 熔体搅拌 Al-12%Si 合金的组织细化[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(1): 98-102.
WEI Peng-yi, FU Heng-zhi. Microstructure refinement of Al-12%Si by melts stirring[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(1): 98-102.
- [8] 傅定发, 任胜钢, 陈振华. 多层喷射沉积过共晶 Al-Si-Cu-Mg 合金的微观组织及力学性能[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2000, 31(5): 445-447.
FU Ding-fa, REN Sheng-gang, CHEN Zhen-hua. Microstructures and mechanical properties of a hypereutectic Al-Si-Cu-Mg alloy by multi-layer spray deposition[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2000, 31(5): 445-447.
- [9] Srivastava V C, Mandal R K, Ojha S N. Microstructure and mechanical properties of Al-Si alloys produced by spray forming process[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A304-306: 555-558.
- [10] Kim W J, Yeon J H, Lee J C. Superplastic deformation behavior of spray-deposited hyper-eutectic Al-25Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 308: 237-243.
- [11] 甄子胜, 赵爱民, 毛卫民, 等. 喷射沉积高硅铝合金显微组织及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 815-817.
ZHEN Zi-sheng, ZHAO Ai-min, MAO Wei-min, et al. Microstructure and formation mechanism of spray deposited hypereutectic Al-Si alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 815-817.
- [12] 孙章明, 丁道云, 陈振华. 多层喷射沉积制备高硅铝合金工艺研究[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1997, 28(3): 257-259.
SUN Zhang-ming, DING Dao-yun, CHEN Zhen-hua. Studies on preparing technology of high-silicon aluminum alloy by multi-layer spray deposition[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 1997, 28(3): 257-259.
- [13] 赵爱民, 甄子胜, 毛卫民, 等. 喷射沉积高硅铝合金的半固态触变成形[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 126-131.
ZAO Ai-min, ZHEN Zi-sheng, MAO Wei-min, et al. Semi-solid thixoforming of spray formed high silicon hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 126-131.
- [14] 杨伏良, 甘卫平, 陈招科, 等. 快速凝固/粉末冶金制备高硅铝合金材料的组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1717-1722.
YANG Fu-liang, GAN Wei-ping, CHEN Zhao-ke, et al. Microstructure and mechanical property of high-silicon aluminum alloy fabricated by rapid solidification/Powder metallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1717-1722.
- [15] 张大童, 李元元, 周照耀, 等. 快速凝固/粉末冶金(RS/PM)高硅铝合金材料的研究[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(S1): 41-44.
ZHANG Da-tong, LI Yuan-yuan, ZHOU Zhao-yao, et al. Study on rapidly solidified RS/PM hyper-eutectic Al-Si alloy materials[J]. Material Science and Technology, 1999, 7(S1): 41-44.
- [16] 杨伏良, 甘卫平, 陈招科. 挤压温度对高硅铝合金材料物理性能的影响[J]. 机械工程学报, 2006, 42(6): 7-10.
YANG Fu-liang, GAN Wei-ping, CHEN Zhao-ke. Effect on extrusion temperature for physical properties of high-silicon aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 42(6): 7-10.