

高性能 Al-Si 合金电子封装材料的制备研究

魏作山¹ 黄宇宸² 武玉英² 夏林飞²

[1. 魏桥国科(滨州)科学工程产业技术研究院有限公司, 滨州 256606; 2. 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061]

摘要 探究了一种冷压成形+热压烧结工艺制备高硅铝合金的方法, 基于该工艺制备了 Al-27Si、Al-42Si 和 Al-50Si 合金, 其致密度均超过 99%, 热导率分别达到 178、148 和 131 W/(m·K), 室温下的线膨胀系数分别为 14.8×10^{-6} 、 11.4×10^{-6} 和 $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 低于同类合金。采用光学显微镜(OM)、透射电镜(TEM)、X 射线衍射分析(XRD)等手段对合金的微观组织和热物理性能进行了较为系统的分析。结果显示, 3 种合金试样内未出现层片状共晶 Si 组织, 初生 Si 颗粒细小且均匀, 能够满足电子封装对热物性、气密性的要求。

关键词 高硅铝合金; Si 相; 线膨胀系数; 热导率

中图分类号 TG146.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240163

Preparation of Al-Si Alloy for Electronic Packaging with Superior Properties

WEI Zuoshan¹, HUANG Yuchen², WU Yuying², XIA Linfei²

[1. WQ&UCAS (Bin zhou) Industrialization Research Institute Co., Ltd., Binzhou 256606; 2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061]

Abstract: A method combining cold pressing forming and hot press sintering to prepare aluminum alloys with high Si content was investigated, and Al-27Si, Al-42Si and Al-50Si alloys were prepared. The densities of alloys are all more than 99%, and the thermal conductivities reach 178 W/(m·K), 148 W/(m·K) and 131 W/(m·K), respectively. Meanwhile, the thermal expansion coefficients at room temperature are $14.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively, which are lower than those of similar alloys. Moreover, the microstructure and thermal physical properties of alloys were systematically analyzed by optical microscopy (OM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction analysis (XRD) and other means. The results indicate that absence of lamellar eutectic Si in the specimens can be observed, and the primary Si particles are fine and uniformly distributed, which can meet the requirements for thermophysical properties and gas tightness of electronic packaging.

Key Words: High-Si Aluminum, Si Phase, Thermal Expansion Coefficient, Thermal Conductivity

电子封装材料作为芯片的“外衣”, 起到物理支持、密封保护和热传导等作用。在高性能电子设备和 AI 技

收稿日期: 2024-04-17; 修订日期: 2024-05-17

基金项目: 山东省高端铝制造与应用创新创业共同体资助项目(2023CXPT024); 山东省青年泰山计划资助项目(2021SFGC1001); 山东省重点研发计划资助项目(2021ZLGC01)

第一作者简介: 魏作山, 男, 1983 年出生, 高级工程师, E-mail: 15376251006@163.com

引用格式: 魏作山, 黄宇宸, 武玉英, 等. 高性能 Al-Si 合金电子封装材料的制备研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(5): 761-765.

WEI Z S, HUANG Y C, WU Y Y, et al. Preparation of Al-Si alloy for electronic packaging with superior properties[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2025, 45(5): 761-765.

- [15] 耿遥祥, 樊世敏, 李洁, 等. 时效温度对选区激光熔化高强 AlSiMg1.4 合金组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2 897-2 908.
- [16] 董天顺, 马庆亮, 付彬国, 等. 过共晶铝硅合金中硅相细化的研究进展[J]. 热加工工艺, 2024, 53(3): 1-6, 13.
- [17] 何兵, 覃铭, 黄蓓, 等. Sc 和 Y 复合作用对 A356 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(12): 1 385-1 389.
- [18] HILENT A. 合金扩散和热力学[M]. 赖和怡, 刘国勋. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [19] 刘晓涛, 崔建忠. 铝合金均匀化扩散动力学研究[J]. 材料导报, 2004, 18(6): 102-104.
- [20] SHEWMON P G. Diffusion in Solids[M]. New York: McGraw Hill, 1963.
- [21] MEHRER H, EGGERSMANN M, GUDE A, et al. Diffusion in intermetallic phases of the Fe-Al and Fe-Si systems[J]. Materials Science and Engineering, 1997, A(239-240): 889-898.
- [22] 张晋敏, 谢泉, 梁艳, 等. Fe/Si 薄膜中硅化物的形成和氧化[J]. 材料研究学报, 2008, 22(6): 297-301.
- [23] 黄超. Fe-Al 体系扩散相关性质的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015.
- [24] 李慧, 梁精龙, 李运刚, 等. 退火过程中 Si 的扩散行为研究[J]. 工业加热, 2014, 43(4): 30-32, 41.
- [25] YONG D, CHANG Y A, HUANG B Y, et al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical valuation and correlation[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A363(1-2): 140-151.

(编辑: 栗万仲)

术大爆发的背景下,芯片的集成度不断提高,电子元器件的封装也从2D过渡到3D堆叠封装,高集成度电子元件工作时会产生巨大的热量,这对电子封装材料的热传导性能提出了更高的要求。高温是影响电子芯片性能稳定性和使用寿命的最重要因素。根据有关研究^[1],电子芯片的温度每升高10℃,其可靠性会降低约50%。在金属材料里,Cu、Ag、Al等材料具有良好的热导率,但Ag的成本较高,不适合作为大规模商业应用。Cu的热导率高达400 W/(m·K),但其密度较高(约为Al的3.3倍),并不适合在航空航天等领域使用。Al的密度低(约为2.7 g/cm³),储量丰富且生产成本低廉,在电子封装领域具有很高的应用潜力。然而,较高的热膨胀系数(CTE)极大地限制了Al在电子封装领域的直接应用。

目前,常用的半导体材料有Si、GaN、GaAs等,其与纯Al之间的热膨胀系数差较大,在较高温度时,半导体器件与Al质封装材料之间会产生较大的热应力,导致散热效率大幅度衰减甚至失效。为了解决这一问题,在铝基体内引入低热膨胀系数的SiC颗粒、金刚石颗粒和Si可有效降低复合材料整体的热膨胀系数。王涛^[2]利用无压浸渗工艺制备了SiC/Al复合材料,通过调控SiC的粒径和体积分数以及Mg含量,成功制备了热导率高达172 W/(m·K)的复合材料。于雷^[3]使用喷射沉积+热等静压技术制备了Al-50Si合金,实现了在45℃环境下156.8 W/(m·K)的高热导率,但其室温热导率较低,仅为100 W/(m·K)左右。朱佳^[4]以表面镀钛的金刚石颗粒为增强颗粒,使用压力浸渗工艺制备出热导率高达520 W/(m·K)的铝基复合材料,且其室温至300℃的平均CTE(热膨胀系数) $\leq 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。然而,SiC和金刚石等材料硬度很高,这对切削加工设备提出了很高的要求。Al-Si合金的经济性高、密度低,可通过调节Si的含量实现对铝合金的热膨胀系数和热导率的调控,最适合作为电子封装材料。然而,目前技术制备的Al-Si合金还存在着致密度和热导率较低的问题,难以满足日益增长的芯片散热需求。

传统Al-Si合金主要使用铸造工艺制备,但这种工艺并不适合Si含量较高的电子封装铝合金的制造。一方面铸造工艺生产的高硅铝合金致密度较低,容易产生气孔等缺陷;另一方面铸造Al-Si合金中的初生Si往往比较粗大不均匀,在Si含量较高的铝合金中,Si相的尺寸甚至能达到上百微米^[5-6]。尽管利用Al-P、Cu-P等晶种合金可以在一定程度上细化初生Si^[7-8],但铸造高硅铝合金的致密度差、Si相分布均匀性问题依然没有得到彻底解决。喷射沉积技术的出现同时解决了Al-Si合金组织均匀性和初生Si细化问题,大大推动了高硅铝合金的实用化进程。近期,有研究者将喷射沉积

与热压、挤压成形或等静压技术相结合,进一步缓解了高硅铝合金致密度不足的问题^[9-11]。然而,喷射沉积技术所使用的设备和工艺复杂、生产成本较高,后续的致密化进一步推高了制造成本。此外,这些工艺制备的Al-Si合金中还可能存在着大量的共晶Si组织,共晶Si的存在会严重降低热传导时电子运动的平均自由程^[12],部分电子在共晶Si-Al界面处发生散射,使得材料的热导率远低于理论值^[13]。

在本研究中,采用较为成熟的冷压成形+热压烧结工艺制备Al-27Si、Al-42Si和Al-50Si等3个组分的Al-Si合金,以实现较高的致密度和优良的热物理性能,并结合现代的表征测试手段对合金的微观组织和物理性能进行表征,分析和讨论其组织与其物理性能的关系,旨在为相关研究和应用提供参考。

1 试验方法

1.1 试验原料与制备方法

试验采用平均粒径为50 μm的多晶Si颗粒(>99%,质量分数,下同)和50 μm的纯Al颗粒(>99%)为原料,分别按照Al、Si质量比为73:27、58:42和1:1进行配比和称量,采用机械混合,每罐粉末质量为10 kg,球料比为1:1,混合6 h,得到3种混合均匀的粉体。之后,将混合均匀的粉末装入钢制模具进行冷压成形,最后进行热压烧结。烧结工艺为:抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,加压至75 MPa,以10℃/min升温至575℃,保温2 h,随炉冷却至室温,得到直径为120 mm的柱状试样,使用车床将试样表面黑皮削去。

1.2 表征分析方法

试样密度测试前依次经320和800号SiC砂纸机械磨抛,采用METTLER-TOLEDO XSR204DR密度仪测试;Al-Si合金的理论密度的计算为:

$$\rho = \frac{1}{\left(\frac{w_{\text{Al}}}{\rho_{\text{Al}}} + \frac{w_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}} \right)} \quad (1)$$

式中, ρ 为Al-Si合金的理论密度; w_{Al} 、 w_{Si} 为Al、Si元素的质量分数; ρ_{Al} 和 ρ_{Si} 为Al、Si单质的密度。

比热容采用蓝宝石作参比,借助Perkin Elmer DSC8000差示扫描量热仪采用三线法测试;物相分析使用Rigaku DMAX-2500PC X射线衍射仪;热扩散系数测定使用LINSEIS LFA 1000激光导热仪。测得测试密度、热扩散系数、比热容后,通过计算得到热导率 λ 为:

$$\lambda = \alpha \rho c_p \quad (2)$$

式中, α 为材料的热扩散系数; c_p 为材料的比热容。

线膨胀系数采用耐驰DIL 402C热膨胀仪,加热速

率为 5 °C/min; 金相观察前使用 Keller 试剂 (H_2O 、 HNO_3 、 HCl 、 HF 体积比为 95:2.5:1.5:1) 对试样表面进行腐蚀处理, 使用徕卡 DM2500M 光学显微镜进行微观组织观察; 透射表征试样先经 400、800 和 1 200 号砂纸机械减薄至 50 μm , 之后采用电解双喷方法制备, TEM 表征使用 FEI Talos F200X 透射电镜。

2 试验结果与讨论

2.1 合金的微观组织

图 1 为 3 种合金的微观组织。可以看出, 细小的初生 Si 均匀地分布在铝基体内, 铝基体形成了连通的网状结构, 有利于提高热量传输过程中电子运动的平均自由程。3 组试样的显微组织中均未观察到针状/层片状共晶 Si 组织, 其中, Al-27Si 合金内的 Si 相多以分散的独立块状存在, 尺寸处于 1~8 μm 之间; 而 Al-42Si 和 Al-50Si 合金中的 Si 相体积分数更高, 尺寸分布更广, Si 相短轴宽度为 1~20 μm ; 一些 Si 相会生长连接成不规则的块状组织 (见图 1b), 但铝基体仍以网络状连接。

根据有效介质理论 (EMT), 当两相之间热导率差距较大时, 热传导电子会在两相界面处通过散射等方式绕过 Si 颗粒^[14-15]。因此, 网状铝基体结构可以为电子的绕行提供有利通道以提高其热导率。

图 2 为 Al-27Si、Al-42Si 和 Al-50Si 合金的高倍 TEM 微观组织。可以发现, 3 种合金的 Al、Si 两相之间结合紧密。透射电镜观察发现不同 Si 含量铝合金经热压变形后 Si 相的生长和变形方式有差异。在 Al-27Si 合金中, 由于高塑性的铝基体所占体积分数较高, 经过热压变形后, Si 相之间未发生接触。此外, 铝基体的塑性变形吸收了大量应变能, 产生了数量众多的位错墙结构。而在 Al-42Si 和 Al-50Si 合金中, 大尺寸的 Si 相由若干小 Si 相经生长粗化后相互接触而形成, 其间有明显的界面 (见图 2c), 这种独特的接触面是在挤压过程中 Si 相之间相互接触, 硬质的初生 Si 在相对柔软的铝基体内发生转动移动形成的, 一定程度上缓解了应力过大导致 Si 相破裂。透射表征还观察到经过热压后的 Al-50Si 合金内少数 Si 相的边缘出现位错增殖和缠结现象

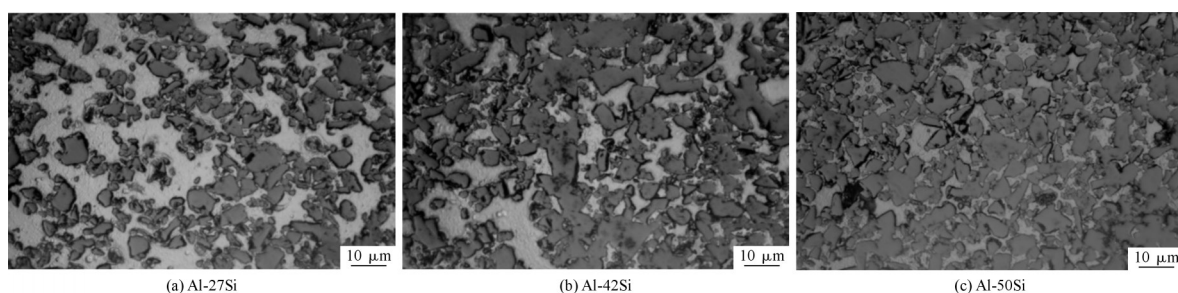


图 1 3 种成分 Al-Si 合金的微观组织

Fig.1 Microstructure of Al-Si alloys with different compositions

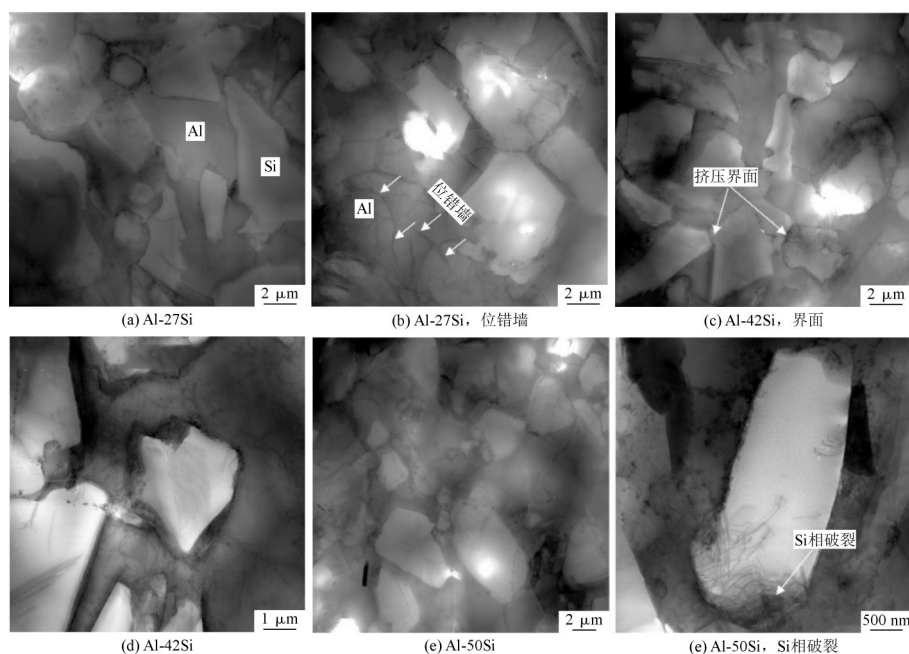


图 2 3 种合金的 TEM 明场像

Fig.2 TEM bright field images of different alloys

(见图2f),高密度位错经边缘延伸至初生Si的中心区域。

粉末冶金在制备合金的过程中,容易发生金属粉末的氧化,这对合金的导热不利。分别对3组试样进行了XRD表征,结果见图3。可见3种合金仅有 α -Al和Si相的峰,均未出现氧化物及其他金属间化合物,说明该工艺在制备高硅铝合金时,有效避免了Al-Si合金被氧化,保证了合金相组成的稳定。

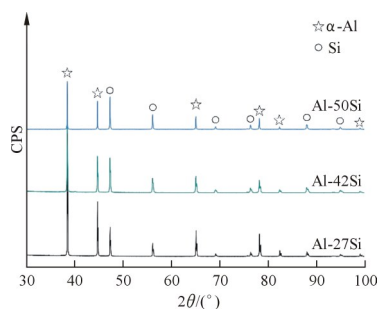


图3 Al-27Si、Al-42Si和Al-50Si合金的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of Al-27Si, Al-42Si and Al-50Si alloys

2.2 合金的物理性能

3种组分的Al-Si合金在热压烧结过程中,压力促使合金发生致密化,使其密度接近理论值。图4为Al-27Si、Al-42Si和Al-50Si合金的热物性能。从图4a可以看出,3种合金理论密度分别为2.589、2.531和2.501 g/cm³。实测密度分别为2.585、2.526和2.482 g/cm³,致密度分别

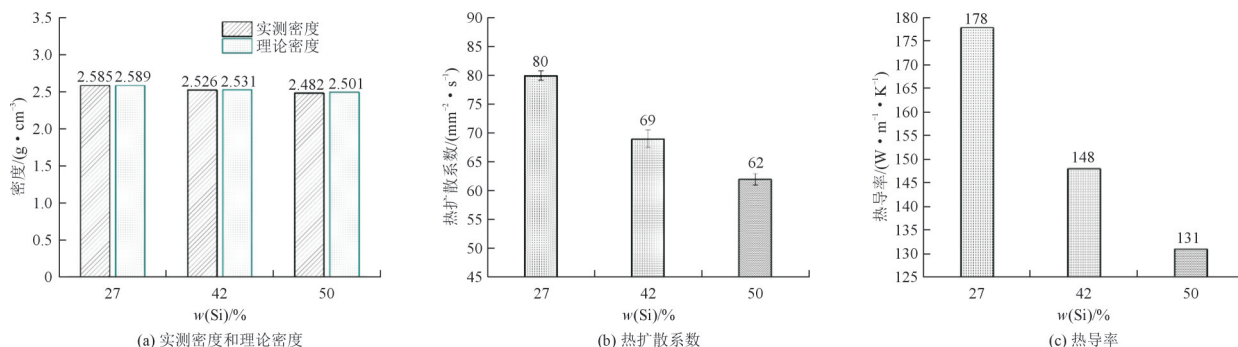


图4 Al-27Si、Al-42Si和Al-50Si合金的热物性能

Fig.4 Thermophysical properties of Al-27Si, Al-42Si and Al-50Si alloys

除导热性能之外,Al-Si合金作为电子封装材料,其在半导体器件的正常工作温度范围内(<100℃)的热膨胀系数也是一项重要参考指标。对Al-Si合金热膨胀系数影响最大的因素是Si相的体积分数、形貌尺寸和材料致密度。本研究所制备的3种Al-Si合金材料的致密度均达到了99%以上,接近现有工艺的上限,气孔率对合金致密度的影响可以忽略不计。因此,对Al-Si合金的热膨胀系数影响最大的因素是Si相的尺寸、形态和分布。

图5为Al-27Si、Al-42Si和Al-50Si的热膨胀系数。可以看出,其在27℃的热膨胀系数分别为 14.8×10^{-6} 、

达到99.84%、99.80%和99.24%。随着Si含量提高,合金的致密度呈现降低的趋势,这是因为高Si含量的铝合金在热压过程中,较少量初生Si相互接触挤压而发生破碎,初生Si内部和破碎初生Si之间的微裂纹难以被铝基体流动填充,且Si含量越高,这种现象就越严重。此外,相互接触的初生Si间的狭缝会形成搭桥效应,也会对Al-Si合金的致密化产生负面作用。经过密度测试可知,3组合金的致密度已经达到了高致密水平,完全可以满足电子封装对材料气密性的要求。

图4b和图4c为合金的热扩散系数和热导率。基于三线法测得Al-27Si、Al-42Si和Al-50Si合金的比热容为0.86、0.85和0.849 J/(g·K)。将测量值代入式(2)可得各合金的热导率,分别为178、148和131 W/(m·K),均超过100 W/(m·K),达到高性能芯片对散热功率的基本要求。合金较高的致密度是合金高热导率的前提,在合金导热过程中,电子导热是最主要的传导方式。电子在穿过铝基体时,内部气孔和第二相等都会与基体产生界面,界面会降低电子的平均自由程,并对电子产生一定的散射作用,尤其是气孔,其内部的空气热导率低至0.0267 W/(m·K),高密度气孔的存在会显著降低合金的整体热导率。因此,极低的气孔率大大减少了气孔和界面等热阻,提高了Al-Si合金的热导率。此外,Al-Si合金作为电子芯片的物理防护外壳,较低的气孔率也可以提高其抗水汽侵入的能力,从而提升设备运行的稳定性和可靠性。

11.4×10^{-6} 和 $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,27~100℃的平均线膨胀系数分别为 1.68×10^{-5} 、 1.33×10^{-5} 和 $1.15 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。明显优于其他工艺制备的同类型Al-Si合金。较细的初生Si相形成了更多Al-Si界面,在合金受热膨胀时,铝基体的膨胀量更大,初生Si膨胀变形较小,Al/Si界面对铝基体有更强的束缚力。表1为本研究与其他报道Al-Si合金热物性对比。同其他工艺制备的同组分Al-Si合金相比(见表1),本研究所使用的冷压成形+热压烧结工艺制备的合金具有更低的热膨胀系数,且导热性能也有一定的优势。

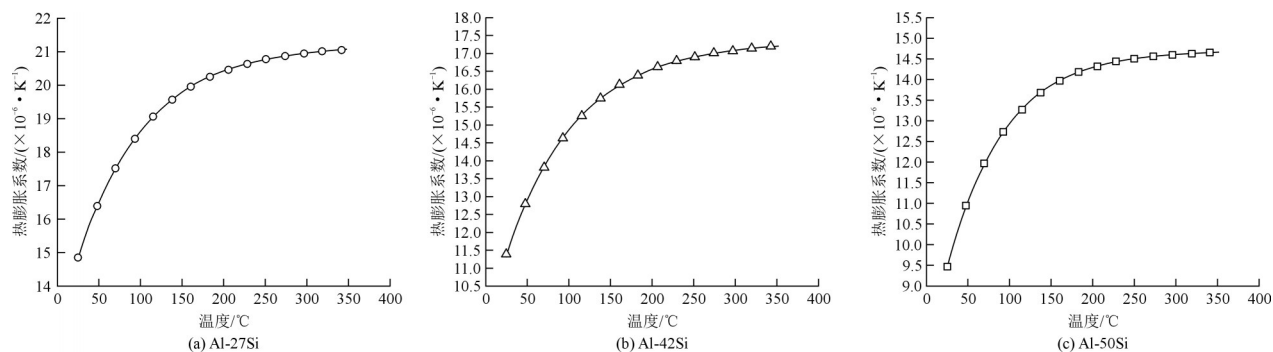


图5 Al-27Si、Al-42Si、Al-50Si合金的CTE曲线

Fig. 5 CTE curves of Al-27Si, Al-42Si and Al-50Si alloys

表1 本研究与其他报道的Al-Si合金热物性对比^[16-20]

Tab.1 Thermoproperties of Al-Si alloys in the work and references^[16-20]

合金	制备工艺	热导率/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	热膨胀系数/ (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)
Al-27Si	喷射沉积 ^[16]	140	16.10
Al-27Si	热挤压 ^[17]	148	16.48
Al-50Si	等静压+挤压 ^[18]	117	9.6
Al-50Si	冷压烧结 ^[19]	—	10.4
Al-27Si	喷射沉积 ^[20]	177	16.0
Al-27Si	热压烧结+挤压	178	14.8
Al-42Si	热压烧结+挤压	148	11.4
Al-50Si	热压烧结+挤压	131	9.5

3 结 论

(1)采用冷压成型+热压工艺制备的 Al-27Si、Al-42Si 和 Al-50Si 合金相比同类合金具有较高的导热性能和较低的热膨胀系数,尤其是 Al-27Si 合金,其热导率高达 178 W/(m·K),基本满足了芯片散热的功率要求和热膨胀性能要求。

(2)采用冷压成型+热压工艺制备的高硅铝合金具有细小均匀的初生 Si 组织,Si 相尺寸均小于 20 μm,高密度的 Al、Si 界面使得其具有较低的热膨胀系数。

参 考 文 献

[1] 段斐帆,涂淑平. 电子设备散热的新技术[J]. 工业加热, 2021, 50 (11): 63-68.

[2] 王涛. SiC/Al 复合材料的热导率研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(10): 2 062-2 066.

[3] 于雷. Al-50%Si 电子封装合金的致密化及性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

[4] 朱佳. 金刚石/铝复合材料的制备及其组织和性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2020.

[5] 董屹盛, 吕洪玉. 高硅铝合金的研究现状及展望[J]. 轻合金加工技术, 2021, 49(2): 11-16.

[6] 刘凤伟, 任意, 郭宇航. P-Sr-RE 复合变质对过共晶 Al-Si 合金微观组织的影响[J]. 中国铸造装备与技术, 2022, 57(2): 78-83.

[7] 秦晓雄. 熔铸法制备 Al-50Si 复合材料的工艺及性能研究[D]. 合

肥: 合肥工业大学, 2020.

[8] JIANG T, YU C, XU B Y, et al. A novel investigation on the influence of Cu-P modifier on the microstructure, mechanical performance, and melting process of Al-50Si alloys treated by overheating [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2021, 31 (3): 461-470.

[9] 李超, 彭超群, 余琨, 等. 喷射沉积 70Si-Al 合金电子封装材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 303-307.

[10] 苏愉钦, 黄晓灵, 刘晓萍. 高硅铝合金的喷射成形与组织性能研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(11): 2 490-2 493.

[11] ZHANG C, CAI Z Y, WANG R C, et al. Microstructure and thermal properties of Al/W-coated diamond composites prepared by powder metallurgy [J]. Materials & Design, 2016, 95: 39-47.

[12] LI K, ZHANG J, CHEN X L, et al. Microstructure evolution of eutectic Si in Al-7Si binary alloy by heat treatment and its effect on enhancing thermal conductivity [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 8 780-8 786.

[13] ZHANG A L, LI Y X. Thermal conductivity of aluminum alloys-A review [J]. Materials, 2023, 16(8): 2 972-2 993.

[14] ZHAI S P, ZHANG P, XIAN Y Q, et al. Effective thermal conductivity of polymer composites: Theoretical models and simulation models [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 117: 358-374.

[15] WANG J, CARSON J K, NORTH M F, et al. A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49 (17-18): 3 075-3 083.

[16] 彭健, 王日初, 朱学卫, 等. 喷射沉积 Al-27Si 合金的半固态挤压成形[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 905-911.

[17] 解立川. 快速凝固粉末冶金 Al-27Si 合金微观组织及其性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2015.

[18] DING C, HAO H L, MA R, et al. Achieving high thermal conductivity of Al-50Si alloy through heat treatment and its microstructural evolution [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 4 940-4 949.

[19] 张志. Al-50Si 复合材料的制备及组织性能研究[D]. 河南洛阳: 河南科技大学, 2018.

[20] JACOBSON D M, OGILVY A J W, LEATHAM A G. Applications of osprey lightweight controlled expansion (ce) alloys [J]. Sandvik Osprey Ltd., Sandvik Materials Technology, 2004: 1-12.

(编辑: 栗万仲)