

文章编号: 1000-324X(2006)06-1404-07

SiC_p/Al 复合材料的 SPS 烧结及热物理性能研究

顾晓峰, 张联盟, 杨梅君, 张东明

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用纯粉末, 通过 SPS 烧结制备了组织均匀、致密且体积分数高的 SiC_p/Al 电子封装材料. 通过对 SPS 烧结现象的研究, 认为该复合材料的 SPS 烧结过程属于反应性烧结, 大部分收缩在极短时间内完成; 另外对 SiC 体积分数和 SiC 颗粒尺寸对热导率、热膨胀系数的影响进行了研究, 发现 SiC 体积分数越高, 复合材料的热导率和热膨胀系数越低; SiC 颗粒粒径增大, 复合材料的热导率增高, 而热膨胀系数减小.

关 键 词: 电子封装; SPS; 热导率; 热膨胀系数

中图分类号: TN 305 **文献标识码:** A

1 引言

SiC 颗粒与 Al 基体复合成为颗粒增强铝基复合材料, 材料具有了 Al 和 SiC 各自的优点, 即高热导率、低热膨胀系数、低密度、高比弹性模量、高比强度、导电等^[1~3], 这些特性几乎代表了理想封装材料的所有性能要求, 因此 SiC_p/Al 复合材料成为当前备受人们关注的电子封装材料之一. SiC_p/Al 复合材料的制备方法主要有粉末冶金法、搅融铸造法、喷射沉积法、熔渗法等, 前三种方法制备的 SiC_p/Al 复合材料的 SiC 最大体积百分含量少于 55%, 不能满足封装的需要, 对于制备高含量的 SiC_p/Al 复合材料, 目前普遍采用的是熔渗法^[4~7], 但熔渗法存在设备要求较高、渗透不完全以及会生成脆性相等缺点, 本文采用放电等离子烧结来制备 SiC 增强 Al 基复合材料.

放电等离子烧结 (SPS) 技术^[8~10] 主要是通过脉冲大电流对样品加热, 能在加热的同时加压, 使样品在较低温度下快速烧结, 并实现样品的致密化.

2 实验

2.1 实验材料

选用平均粒径为 70、30、15 和 5 μm、纯度达 99.7% 的 4 种 α-SiC 颗粒粉末 (山东潍坊华美) 作为增强体, 选用中位径为 (6±1.5) μm、纯度达 99.9% 的微细球形铝粉 (湖南金天铝业) 及粒径为 30 μm、纯度达 99.9% 的硅粉 (北京有色金属研究总院) 作为基体合金粉末.

2.2 复合材料的制备

收稿日期: 2005-11-07, 收到修改稿日期: 2005-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50232020)

作者简介: 顾晓峰 (1965-), 男, 博士研究生. E-mail: guxiaofeng@mail.whut.edu.cn

将 SiC 颗粒粉末与铝粉、硅粉按一定的比例混合,在三维混料机中混料 5~7h,装入 $\phi 32\text{mm}$ 的石墨模具中,使用 SPS-1050 型 (Sumitomo, Japan) 设备进行烧结,烧结过程中的温度由插入石墨模具的热电偶来测量. 烧结温度为 550°C ,施加的压力为 50MPa ,平均升温速率为 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3 测试方法

排水法测定复合材料的密度. 在 NETZSCH STA 449C 型仪器上测量复合材料的 DTA 曲线,加热速率 $10\text{K}/\text{min}$. 热导率测试采用激光闪光法在 TC-700(Japan) 型热导测试仪上进行,测试温度范围为室温至 100°C ,样品尺寸 $\phi 10\text{mm} \times 3\text{mm}$. 热膨胀性能在 DIL-402C 膨胀仪上测量,加热速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,为了减小设备的系统误差,在相同的实验条件下,采用氧化铝标样进行校准,样品尺寸为 $23\text{mm} \times 4\text{mm} \times 3\text{mm}$. 采用 JXA-8800R 型电子探针 (EPMA) 和 XJZ-6 型光学显微镜观察和分析复合材料的微观组织.

3 结果和讨论

3.1 SiC_p/Al 复合材料的 SPS 烧结

图 1 为 $60\text{SiC}-35\text{Al}-5\text{Si}(\text{vol}\%)$ 粉体从室温到 1200°C 的 DTA 曲线,其中存在三个较明显的峰值. 第一个峰值出现在 574.7°C ,这是 Al-Si 合金共晶点. 660°C 附近的第二个峰值为 Al 熔化的温度. 在 1019.1°C 左右出现的第三个较高的峰值是由于此温度下,铝液表面难以避免的氧化铝薄膜与铝液发生 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4\text{Al}(\text{l}) = 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{g})^{[11]}$ 反应而导致氧化铝薄膜突然破裂. 这层氧化膜破裂后 Al/SiC 之间的润湿角会陡然下降,体系由非润湿向润湿体系转变.

图 2 为 $60\text{SiC}-35\text{Al}-5\text{Si}(\text{vol}\%)$ 粉体在 550°C 、 50MPa 烧结条件下,烧结时间与烧结温度、烧结电流、轴向位移之间的关系曲线. 可以看到,在 515°C 前,温度随电流的缓慢增加而升高,轴向位移随电流的缓慢增加而缓慢增大;但在随后的 $2\sim 3\text{min}$,电流迅速增加,而温度不上升反而略有下降,此时的轴向位移却陡然增加,随后电流趋于平稳,温度缓慢上升,轴向位移缓慢增大;烧结过程后期的保温阶段,电流、温度和轴向位移基本保持稳定.

在 SPS 设备中,实际温度控制是根据实测温度与设定温度进行比较,通过调节输入电流大小进行自动控制的. 如果实测温度远低于设定温度,输入的电流就大幅提高,反之则减小. 因此,在烧结过程中出现电流大幅升高,但实测温度升高缓慢的现象,说明烧结过程中有明显的吸热反应存在.

Al-Si 相图中在 577°C 时将发生共晶反应形成铝硅共晶体, Al-Si 共晶反应是吸热反应. 结合图 1 与图 2,可以看出 SiC-Al-Si 合金的 SPS 烧结过程属于反应性烧结,由于采用热电偶测温,测得的温度为石墨模具的温度 (测温孔离样品有 3mm 的距离),而非模具内样品的真实温度,加之 SPS 烧结过程中样品内电场及温度分布的不均匀性,导致了测量温度在 515°C 附近产生共晶反应,比相图中的共晶温度大约低了 60°C ,大部分收缩是在这一阶段的极短时间内完成的. 同时由于 SPS 烧结过程中,在加热的同时加压,且存在粉体之间的放电现象,氧化铝薄膜破裂、体系由非润湿向润湿体系转变的温度将大大降低,这从 $60\text{SiC}-35\text{Al}-5\text{Si}(\text{vol}\%)$ 粉体在 550°C 、 50MPa 条件下得到的样品致密度已达到 99.7% 以上可以得到印证.

3.2 微观组织观察

$60\text{SiC}-35\text{Al}-5\text{Si}(\text{vol}\%)$ 复合材料的 XRD 图谱示于图 3,由图可知,主要产物有 SiC、Al

和 Si. 另外, XRD 图谱中没有出现 Al_4C_3 相.

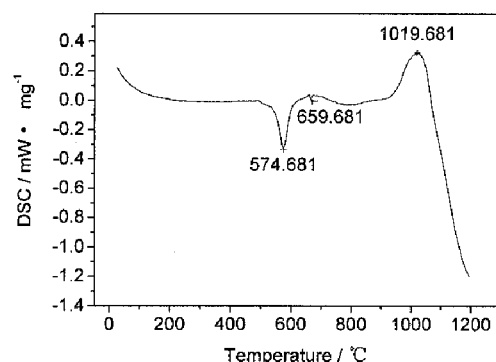


图 1 60SiC-35Al-5Si(vol%) 粉体的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves for SiC-Al-Si powders

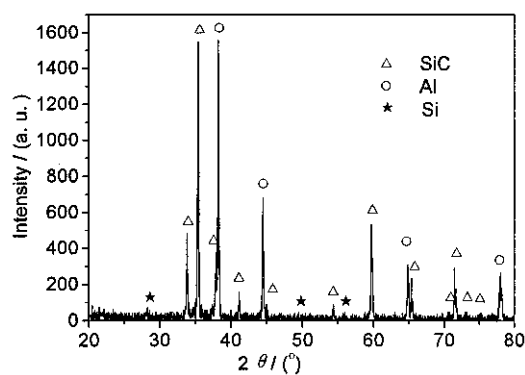


图 3 SiC_p/Al 复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD pattern of SiC_p/Al composites

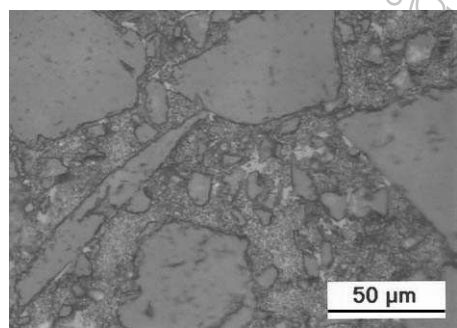


图 4 SiC_p/Al 复合材料的金相显微镜照片

Fig. 4 Optical micrograph of SiC_p/Al composites

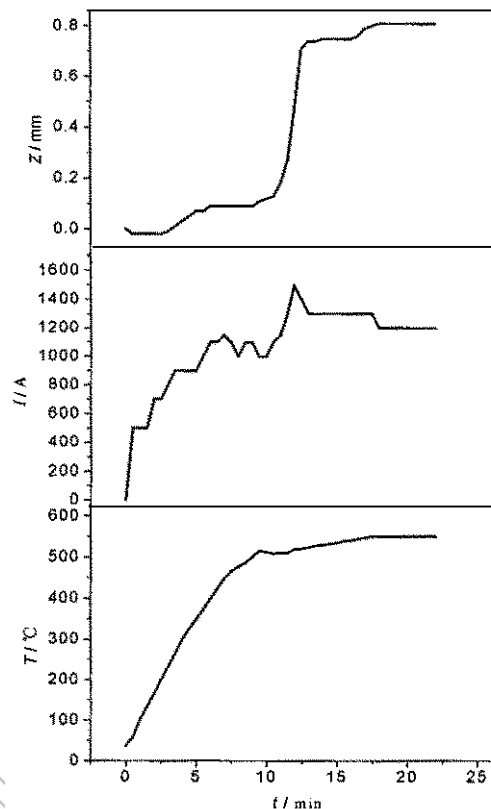


图 2 烧结过程中温度、电流及轴向收缩随时间的变化曲线

Fig. 2 Variation of temperature, electric current and vertical displacement *vs* time during sintering

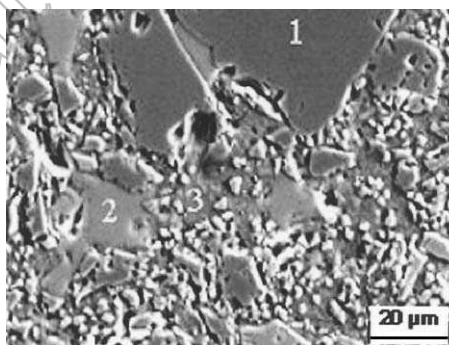


图 5 SiC_p/Al 复合材料的电子探针微观结构

Fig. 5 Microsturture observation to SiC_p/Al composites by electron probe

图 4 为其金相显微组织. SiC_p/Al 复合材料的组织均匀、致密, SiC 颗粒间无团聚现象, 小的颗粒填充到大颗粒的间隙中, 有效地提高了 SiC 的体积分数. 呈亮白色、尺寸较小

的不规则状物质均匀分布于基体中. 复合材料高的致密度为其获得优异的热物理性能、力学性能及气密性提供了保证.

图 5、6 及表 1 为用电子探针针对复合材料的微观结构和成分分析的结果, 可以看到基体成分与 Al-Si 共晶成分 (Si 含量: 12.1wt%) 吻合比较好, 在基体上分布着大小不一的 SiC 颗粒和少量呈亮白色的 Si 颗粒, Si 颗粒的形状不规则, 尺寸大部分很小, 一般的尺度在 10 μ m 以下, 但在某些局部 Si 颗粒的尺寸达到了 15 μ m.

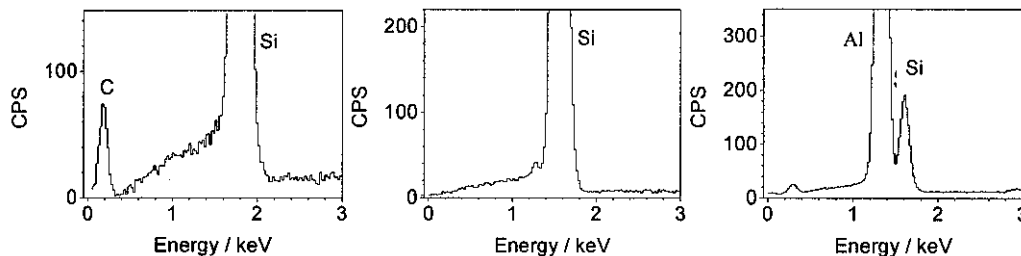


图 6 SiC_p/Al 复合材料的电子探针成分分析

Fig. 6 Chemical analysis of SiC_p/Al composites by EPMA (point 1,2,3 in Fig.5)

应该指出, 与普通铸造铝合金的显微组织相比, 经 SPS 烧结的 SiC_p/Al 复合材料的显微组织不同, 在组织中没有粗大的铝硅共晶体针条, 基体被众多 SiC 颗粒分割, 成为连续的空间网络, 在基体中分布着大小不一且不规则状的 Si 相. 基体成分接近共晶成分, 说明在 SPS 烧结过程中发生了共晶反应. 原料 Si 颗粒为 30 μ m 左右, 而经烧结后的 Si 相尺度大部分在 10 μ m 以下, Si 相的存在可能是由于粉体混料的不均匀, 在局部造成 Si 过量, 致使其从液相中析出.

3.3 热物理性能

图 7 为 SiC 颗粒尺寸对热导率的影响. 由于单一粒径难以制得体积分数 >55% 的高致密的 SiC/Al-Si 复合材料, 为了比较 SiC 颗粒尺寸对热导率影响, 选用的 SiC 体积分数为 50%, 基体合金按共晶成分 (12.1wt%) 配制. 图 7 显示, SiC 颗粒粒径增大, 复合材料的热导率升高, 且影响较为明显.

图 8 为 SiC 体积分数对热导率影响. 选用的 SiC 颗粒尺寸为 70 μ m 和 15 μ m 两种, 按 2:1 配比, 基体合金仍按共晶成分配制. 图 8 显示, SiC 体积分数越高, 复合材料的热导率越低.

由于高含量 SiC 颗粒的加入, 在复合材料中引入大量的界面, 对电子声子运动形成一定的散射作用, 将阻碍热传导的进行. 从得到的复合材料的热导率来看, 都在 195W/m·K 以上, 与采用其他方法 [4,12~14] 制备的复合材料的热导率比较, 要高出许多. 这可能是由于采用 SPS 烧结工艺, 无需制作预制件, 无需添加有机粘结剂, 不存在排粘的问题, 排除了因加入有机粘结剂而带来的对热导的不利影响; SPS 能在低于合金熔点较多温度的情况下实现快速烧结, 能有效抑制 SiC_p/Al 界面反应及有害反应的产生, 消除了界面反应产物对热导的

表 1 基体 (图 5 中 3 点) 的化学成分分析
(电子探针)

Table 1 Chemical analysis of matrix
(point 3 in Fig.5) by EPMA

Element	Content/wt%
Al	87.47
Si	12.53
Total	100

影响;放电等离子烧结体内每个颗粒均匀地自身发热使颗粒表面活化,晶粒间的放电产生局部高温,在晶粒表面引起蒸发和熔化,并在颗粒接触点形成“颈部”,因此,净化了颗粒表面;SPS 能在加热的同时加压,能实现高 SiC 含量复合材料的致密化烧结(相对致密度均 >99%),降低了气孔对热传导的影响.

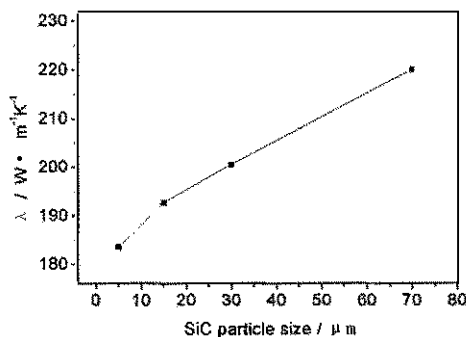


图 7 SiC 颗粒尺寸与热导率的关系

Fig. 7 Variation of thermal conductivity with SiC particle sizes

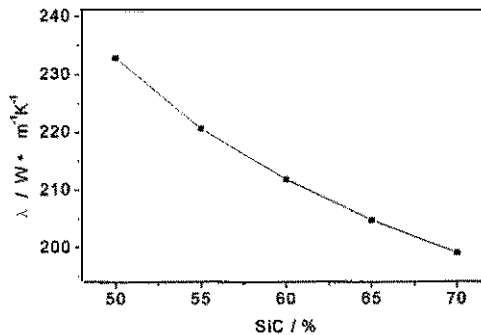


图 8 SiC 体积分数与热导率的关系

Fig. 8 Variation of thermal conductivity with volume fraction of SiC particles

图 9 为 SiC 颗粒尺寸对热膨胀系数的影响. 选用的 SiC 体积分数为 60%, 选用的 SiC 颗粒粒径有三种: 70、15 和 $5\mu\text{m}$, $70\mu\text{m}$ SiC 的体积分数固定为 40%, 而 15 和 $5\mu\text{m}$ 的 SiC 的体积分数作改变; 基体合金按共晶成分 (重量百分比 12.1%) 配制, 体积分数为 40%. 图 9 显示, 细小 SiC 颗粒越多, 复合材料的热膨胀系数越高.

图 10 为 SiC 体积分数对热膨胀系数的影响. 选用的 SiC 颗粒尺寸为 70 和 $15\mu\text{m}$ 两种, 按 2:1 配比, 基体合金仍按共晶成分配制. 图 10 显示, SiC 体积分数越高, 复合材料的热膨胀系数越低.

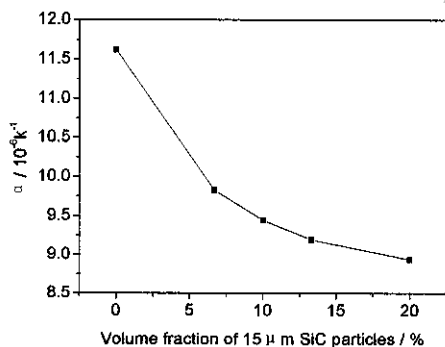


图 9 SiC 颗粒尺寸与热膨胀系数的关系

Fig. 9 Variation of coefficient of thermal expansion with SiC particle sizes

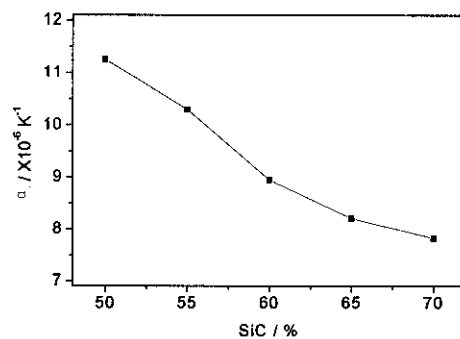


图 10 SiC 体积分数与热膨胀系数的关系

Fig. 10 Variation of coefficient of thermal expansion with volume fraction of SiC particles

实验结果和理论计算都说明随着颗粒体积分数的增加, 复合材料的热膨胀呈递减趋势, 可以看出, 增加 SiC 体积分数可有效降低复合材料的热膨胀系数.

本研究是在 $70\mu\text{m}$ SiC 颗粒的体积分数固定 40% 不变的情况下, 改变 15 和 $5\mu\text{m}$ SiC 颗粒的体积分数, 而这二者的体积分数总和仅 20%, 便出现了细小 SiC 颗粒增多复合材料的热膨胀系数明显升高的现象, 说明在 SPS 烧结条件下, 颗粒大小对热膨胀系数影响较大. 经典

的理论模型,如 Kerner 模型、Schapery 模型、Turner 模型及混合法则^[15~17]等,往往忽略了颗粒大小对热膨胀系数的影响.从研究报道^[15,18]的实验结果来看,颗粒大小对热膨胀系数的影响有二种绝然相反的结论,这也说明多相复合材料的热膨胀行为极为复杂.处于加热阶段的复合材料,由于基体金属的膨胀系数远大于 SiC 颗粒,使基体金属不能自由膨胀,故复合材料中粒子近邻的基体金属承受压应力的作用.由于在低温时基体的强度较高,基体的变形将以弹性变形为主,随着温度的升高,基体中将产生塑性变形.当复合材料中粒子、基体界面附近的基体发生塑性变形时,其变形必将受到粒子的约束,粒子、基体间的结合越紧密,则这种约束将越强烈,基体的塑性变形量将越小.在高体积分数的复合材料中,我们认为粒子之间的距离较近,某一粒子附近基体中的应力状态是其周围最近邻的粒子共同作用的结果,粒子尺寸较大时,被众多粒子包围着的这一区域的基体受到的约束或被包围程度将比粒子尺寸较小时要大,这将使基体的变形量变小,使复合材料的热膨胀系数降低.从实验结果看,复合材料的热膨胀系数 α 较小,已处于能和电子元件基材良好匹配的范围內.

4 结论

1. 采用 SiC 颗粒、纯铝粉和硅粉,通过 SPS 烧结方法,可以制备出组织均匀、致密且体积分数高的 SiC 颗粒增强铝基复合材料.
2. SiC-Al-Si 复合材料的 SPS 烧结过程属于反应性烧结, Al-Si 共晶反应需要吸收较多的热量,大部分的收缩是在这一阶段的很短时间内完成的.
3. SiC 体积分数越高,复合材料的热导率越低,复合材料的热膨胀系数越低; SiC 颗粒粒径增大,复合材料的热导率越高,热膨胀系数减小.
4. 采用纯粉末,通过 SPS 烧结制备的 SiC 颗粒增强铝基复合材料具有较高的热导率,都在 195W/m·K 以上.

参考文献

- [1] Zweben C. *JOM*, 1992, **44** (7): 15-23.
- [2] Lee HYO S, Jeon Kyung Y, Kim Hee Y, et al. *J Mater Sci.*, 2000, **35**: 6231-6236.
- [3] 张 崎. 微电子技术, 1999, **27** (2): 30-34.
- [4] Lee H S, Hong S H. *Materials Science and Technology*, 2003, **19** (8): 1057-1064.
- [5] Hwu Boq-Kong, Lin Su-Jien, Jahn Min-Ten. *Materials Science & Engineering A*, 1996, **207**: 135-141.
- [6] Urquhart A W. *Materials Science & Engineering A*, 1991, **144**: 75-82.
- [7] Hemambar C, Rao B S, Jayaram V. *Materials Manufacturing Processes*, 2001, **16** (60): 779-788.
- [8] Johnson D. *Lynn. Ceramics International*, 1991, **17**: 295-300.
- [9] Tokita M. *Materials Science Forum*, 1999, **308-311**: 83-88.
- [10] 尾崎公洋. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2000, **47** (3): 293-297.
- [11] Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. *Materials Science and Engineering A*, 1991, **135**: 89-94.
- [12] 武高辉, 张 强, 姜龙涛, 等. 电子元件与材料, 2003, **22** (6): 27-29.
- [13] Chen Liang-Guang, Shue Kung-Hsien, Chang Shou-Yi, et al. *J. Mater. Re.*, 2002, **17** (2): 376-385.
- [14] Xu Y, Tanaka Y. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95** (2): 722-726.
- [15] Elomari S, Skibo M D, A. Sundarrajan, et al. *Composites Science and Technology*, 1998, **58**: 369-376.
- [16] Elomari S, Boukhili R, Marchi C San, et al. *Journal of Materials Science*, 1997, **32** (8): 2131-2140.
- [17] Shen Y L, Needleman A, Suresh S. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1994, **25A**: 840-847.

[18] 张建云, 华小珍, 周贤良, 等. 电子元件与材料, 2002, 21 (2): 8-9.

Fabrication and Thermophysical Properties of SiC_p/Al Metal-matrix Composites by SPS

GU Xiao-Feng, ZHANG Lian-Meng, YANG Mei-Jun, ZHANG Dong-Ming

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

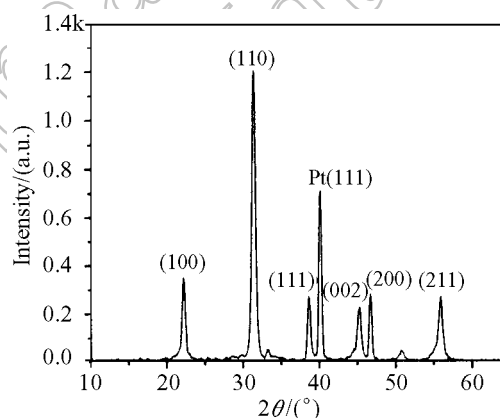
Abstract: SiC particles, pure aluminum powder and silicon powder were applied to prepare SiC particles reinforced Al-matrix composites for electronic packaging application. Al-matrix composites reinforced with SiC particles were fabricated by SPS. The composites were dense and SiC particles distributed homogenously in Al-matrix. According to the investigation of SPS process, the sintering process of the composite, belongs to a reactive sintering, the majority of sintering shrinkage can be finished in a short period. Effects of SiC volume fraction and particles sizes on thermal conductivity and coefficient of thermal expansion were investigated. The results indicate that thermal conductivity and coefficient of thermal expansion decrease with the increase of SiC volume fraction, and thermal conductivity increases but coefficient of thermal expansion decreases with the increase of SiC particles sizes.

Key words electronic packaging; SPS; thermal conductivity; coefficient of thermal expansion

更正

由于我们工作的疏忽, 发表在 2006 年第 5 期上的王忠华等同志的文章《用于非制冷热释电红外探测器的 PZT 铁电薄膜研究》一文的图 3(第 1223 页)出现了错误, 在此谨向该文的作者及广大读者表示歉意.

现将图 3 更正如下:



无机材料学报编辑部

2006 年 10 月