

特约专栏

高体分比 SiCp/Al 复合材料的近净成形技术

曲选辉, 任淑彬, 吴 茂, 何新波, 尹海清, 秦明礼

(北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

摘 要: 高体分比 SiCp/Al 复合材料具有优异的热物理性能, 且密度较低, 是非常理想的电子封装材料。但是由于其本身高的脆性和硬度, 使得该材料很难通过二次机械加工成所需要的形状, 严重制约了该材料的应用。采用粉末注射成形-无压熔渗工艺成功实现了高体分比 SiCp/Al 复合材料的近净成形。采用该工艺所制备的复合材料的致密度高于 99%, 可实现热膨胀系数在 $(5 \sim 7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 范围内进行调节, 材料的热导率高于 $185 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 抗弯强度高于 370 MPa, 气密性可达 $10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 各项指标均可以满足电子封装对材料的性能要求, 另外为了实现 SiCp/Al 复合材料与其他材料的封接, 项目成功开发了一种 Al-Si-Cu 系焊料, 封接后器件的各项性能指标尤其是气密性也均能满足使用要求。

关键词: 铝基复合材料; SiC; 成形; 电子封装

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)11-0039-08

Near Net-Shape Forming of High Volume Fraction SiCp/Al Composites

QU Xuanhui, REN Shubin, WU Mao, HE Xinbo, YIN Haiqing, QIN Mingli

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: High volume fraction SiCp/Al composite is a perfect electronic packaging material because of its excellent thermal-physical properties and lower density. However, this material has not been widely used in the field of packaging because it is hard to be machined into complex-shape due to its greater hardness and brittleness. In this paper, the preparation of SiC preforms by ceramic injection molding (CIM), pressureless infiltration of SiC preforms by Al alloys and some other basic questions have all been studied to found a CIM-pressure infiltration new technology, and in the end, the net-shape preparation of high volume fraction SiCp/Al composites have been successfully realized. The relative density of prepared SiCp/Al composite is high than 99%, CTE can be regulated in $(5 \sim 7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ according to actual needs, thermal conductivity is higher than $190 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, bending strength is higher than 370MPa and gas impermeability value is near $10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. These thermal-physical and mechanical properties can better match the requirement of electronic packaging technology on the materials. Furthermore, in order to seal SiCp/Al composites, a kind of Al-Si-Cu system solder has been successfully developed, the sealing performance of the device can also meet the requirements.

Key words: Al matrix composites; SiC; forming; electronic packaging

1 前 言

随着信息技术的高速发展, 电子器件中的芯片集成度越来越高, 功率越来越大, 对封装材料的散热要求也越来越高。同时芯片不断向大尺寸化发展, 陶瓷基片也越来越薄, 如果封装材料与芯片和陶瓷基片的热膨胀系数相差太大, 就很容易引起芯片和陶瓷基片的炸裂或焊点、焊缝的开裂。因此, 导热系数(TC)和热膨胀系数(CTE)是发展现代电子封装材料所必须考虑的两大基本

要素^[1-2], 另外, 考虑到航空航天领域应用的要求, 材料的密度也是一个要考虑的因素。

SiCp/Al 复合材料正成为电子封装所需高热导率以及可调的低 CTE、低密度、高强度与硬度的理想材料, 为各种微波和微电子以及功率器件、光电器件的封装与组装提供所需的热管理, 可望替代分别以 Kovar 和 W-Cu、Mo-Cu 为代表的第 1、第 2 代专用电子封装合金, 尤其在航空航天、光电器件的封装方面需求迫切。尽管 SiCp/Al 复合材料具有优异的热物理性能, 但是并没有在电子封装领域获得广泛的应用, 主要原因是由于该种材料本身含有固相含量较高导致其高的脆性和硬度, 使得该材料很难通过二次机械加工成所需要的形状获得实际应用。因此, 只有发展适用于规模化生产的净成型工艺才能从根本上解决这一问题。在国外已经有

收稿日期: 2010-10-09

基金项目: 国家 973 计划项目(2006CB605207); 国家自然科学基金项目(50774005)

通信作者: 曲选辉, 男, 1960 年生, 教授, 博士生导师

很多公司均已实现这一目标，并拥有自己的专利技术^[3]，如美国 PCC/AFT 公司采用注射成形和压力渗透法研制和生产了系列具有复杂形状高性能的 SiCp/Al 电子封装产品，其 SiC 含量在 37% ~ 63% 左右，热膨胀系数为 $8.26 \sim 12.42 \times 10^{-6} / \text{K}$ ，热导率在 $180 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右；法国 Egide-Xeram 公司也研制生产了一系列 SiCp/Al (70% SiC) 气密封装外壳，最大外形尺寸达 $220 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ ，气密性优于 $10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ；美国的 DWA 公司用粉末冶金法生产的 (50 ~ 55)% SiC/6061Al 复合材料，密度为 $2.99 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，导热系数达 $220 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[4]；美国 Alcoa 公司利用真空压铸法，将液态铝合金压入 SiC 多孔预制件，获得高体积分数的 SiC 增强 Al 基复合材料。而在国内，由于我国的电子技术发展整体落后于世界先进水平，对新型封装材料的需求也整体滞后，基本处于跟踪国外先进技术的状态。随着近几年我国电子工业的迅猛发展，新型电子封装材料的需求呈迅速扩大的趋势，SiCp/Al 电子封装复合材料以其优异的性能也引起了广泛的重视，一些研究院所已经开始开发和试制工作，并且有的已经小批量试制成功，如西北有色金属研究院采用压力渗透法已经研制出了样品，上海交通大学和国防科技大学用真空反压渗透工艺也得到成品，但总体上看，大多只还在实验阶段，国内还未见有成熟的高性能、高质量的 SiCp/Al 产品报导，投入应用的也只是一些形状简单的部件，如热沉，底座等。T/R 组件封装外壳由于形状复杂，且性能要求较高，相同 SiCp 体积分数的材料，CTE 已完全达到国外产品的指标，但存在 SiC 含量偏低，TC 值偏低，产品的尺寸精度的控制以及气密性等指标还有不少差距，另外生产成本太高，离实现商业化生产还有很长一段距离。

粉末注射成形是将现代塑料注射成形技术引入粉末冶金领域而形成的一门新型近净成形技术。该技术的最大特点是可以直接制备出复杂形状的零件，而且由于是流态充模，基本上没有模壁摩擦，成形坯的密度均匀，尺寸精度高。因此，国际上普遍认为该技术的发展将会导致零部件成形与加工技术的一场革命。美国 AFT 公

司采用粉末注射成形技术制备 SiCp 预成形坯，然后用加压熔浸的方法制备出了形状复杂的大功率混合电路用电子封装壳体，并在军事领域、卫星和高性能计算机中获得应用。该公司于 1995 和 1997 年先后获得了两项美国专利^[5-6]。但是，加压熔浸工艺也存在生产效率较低、生产成本高的缺点，同时，由于没能很好地解决 SiCp/Al 间的润湿性问题，成品率较低。因此，如果将注射成形与无压熔渗相结合，不但可以实现复杂形状封装零件的净成形，而且降低了生产成本，提高了生产效率。目前，国内外还没有开展应用该技术制备高体积分数的 SiCp/Al 复合材料的研究工作报告。本文在国家 973 项目的资助下，通过对 SiC 粉末注射成形制备预成形坯、Al 合金无压熔渗工艺及其相关若干基础问题进行研究，建立了粉末注射成形 - 无压熔渗新技术，成功实现了高性能 SiCp/Al 复合材料的近净成形制备，为发展高体积分数 SiCp/Al 复合材料近净形零件的制造技术奠定了理论和技术基础。

2 实验

实验采用的 SiC 粉末为普通市售绿色 α - SiC，纯度大于 99%。为了研究不同粒径对注射成形粉末流变特性以及装载量的影响，采用了 5 种不同粒度的 SiC 粉末，其平均粒度分别为 $14 \mu\text{m}$ (W14)、 $28 \mu\text{m}$ (W28)、 $40 \mu\text{m}$ (W40)、 $63 \mu\text{m}$ (W63)、 $80 \mu\text{m}$ (W80)。粉末注射成形粘接剂采用石蜡基粘结剂体系，主要组分包括石蜡 (PW)、高密度聚乙烯 (HDPE)、无规聚丙烯 (APP)、硬脂酸 (SA) 等。无压熔渗所用 Al 合金成分为 Al - (0 ~ 18w%) Si - (0 ~ 12w%) Mg。熔渗在可控气氛的管式炉中进行。

实验采用粉末注射成形制备 SiC 预成形坯和 Al 合金无压熔渗相结合的工艺制备 SiCp/Al 复合材料，具体的技术路线如图 1 所示。首先将 SiC 粉末与石蜡基粘结剂混合成喂料，再进行注射成形，得到 SiC 注射坯，然后将坯体中的粘结剂脱除掉得到多孔 SiC 预成形坯体。最后利用无压熔渗技术将 Al 合金基体填充到 SiC 预制坯体的孔隙中，从而得到 SiCp/Al 复合材料。

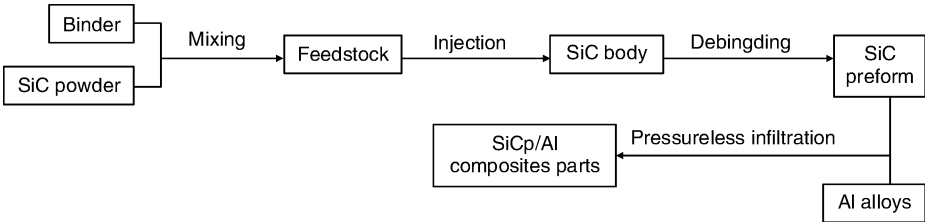


图 1 近净成形制备 SiCp/Al 复合材料的技术路线
Fig. 1 Process chat to near net-shape forming SiCp/Al composites parts

3 结果与讨论

3.1 SiC 预制坯体的近净成形制备

无压熔渗近净形成形制备高体积分数 SiCp/Al 复合材料是建立在 SiC 预成形坯近净形成形基础上的，因此预成形坯质量是获得高质量复合材料及近净形成形构件的关键^[4]。本节通过研究 SiC 喂料的流变行为、粉末特性对振实密度的影响、注射工艺参数对注射坯质量的影响等，设计了一种适合 SiC 粉末注射成形的粘结剂，并确定了其注射成形最佳工艺，摸索了一种提高 SiC 注射成形装载量的方法。粘结剂主要成分为 65% PW(石蜡) - 15% HDPE(高密度聚乙烯) - 15% APP(无规聚丙烯) - 5% SA(硬脂酸)(均为质量分数)，该粘结剂对 SiC 粉末具有较好的分散性，且喂料具有优异的综合流变性能和脱脂性能。

粘结剂成分确定后，将其与适量的 SiC 粉末按照一定的比例进行混合成喂料。其中，喂料中 SiC 的含量十分关键。因为喂料中 SiC 的含量即是最终所制备的复合材料中 SiC 的体积分数。高体积分数 SiCp/Al 复合材料的性能会随着 SiC 体积分数的变化而变化。为了使所制备的材料满足一些特定的要求，例如，为了获得与芯片 Si 或砷化镓相匹配的较低的热膨胀系数(CTE)，SiC 的体积分数要求尽可能的高，这一点对于采用粉末注射成形制备 SiC 预成形坯而言，则意味着应该尽可能的提高粉末装载量。但是喂料中固相含量对喂料的粘度有直接的影响，如图 2 所示，随着固相含量的增加，喂料的粘度急剧增加，而粘度过大时喂料很难成形。

值时，会使粘度无穷大而导致无法成形，而且喂料中会有孔隙出现，脱脂过程中由于内部蒸汽压升高，孔隙会引起开裂。通过测量喂料的密度和粉末体积分数的关系曲线，可以确定粉末的临界装载量(ϕ_m)。图 3 是由粘结剂和 W40 粉末组成喂料的密度随装载量的变化曲线。从图中可以看出，随着 SiC 体积分数的增加，密度呈线性增加，并接近于理论密度，当体积分数超过 57% (称为临界或最大粉末装载量)时，密度开始偏离理论值，意味着粉末与粘结剂开始分离，内部出现孔隙。孔隙的出现容易导致坯体在脱脂过程中由于局部蒸汽压过大而开裂。

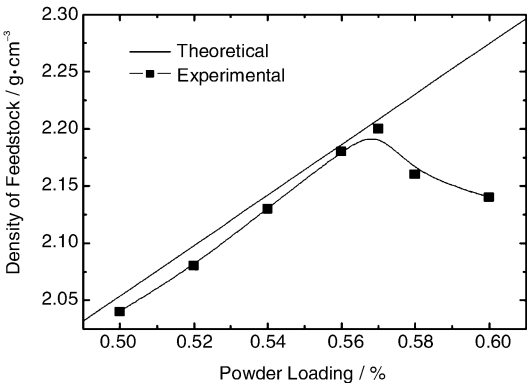


图 3 喂料密度随装载量的变化曲线
Fig 3 Change of feedstock density with powder loading

实验发现，喂料的装载量与粉末粒度有直接的关系，采用粒度较粗的粉末可以获得高的粉末装载量，如图 2 所示。此外，发现喂料中粉末的装载量与粉末的震实密度有着线性关系，图 4 是实验总结的粉末装载量与震实密度的关系，可以看出，二者之间存在一定的线性关系： $Y=10.1+0.91X$ (拟合优度 $R=0.987$) (Y : 粉末装载量； X : 相对震实密度，即震实密度与理论密度的比值)。而采用粒径较大的粉末以及通过不同粒径粉末的合理搭配

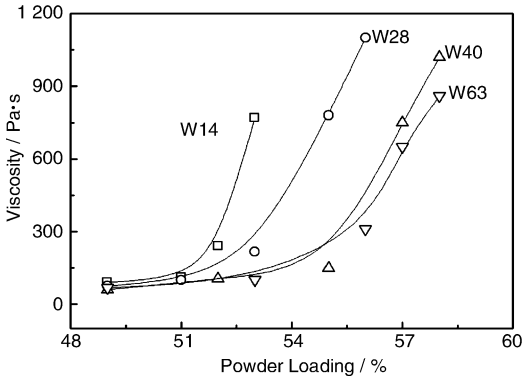


图 2 不同粒径的 SiC 粉末喂料装载量对喂料粘度的影响
Fig. 2 Effect of powder loading of SiC feedstock with different particle size on viscosity

选择粉末注射成形最佳固相含量的首要依据是粘结剂必须填满颗粒间的所有空隙，同时应保持适当低的粘度。一般来说，向喂料中添加粉末，粘结剂含量下降时，喂料成分存在一个临界组成，当粉末含量超过这一临界

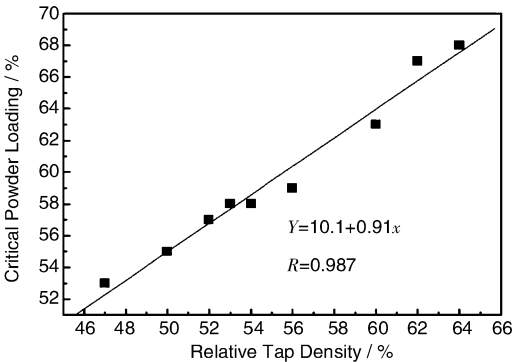


图 4 粉末震实密度与临界装载量的关系曲线
Fig 4 Relationship between tap density of powder and critical powder loading

可以提高粉末的震实密度，从而提高其粉末装载量。表 1 是采用 5 种不同粒度的粉末进行搭配时可以获得的 SiC 固相含量，可以看出，SiC 的固相含量可以在 53% ~ 68% 范围内变化，这意味着最终所制备的复合材料的热膨胀系数可以在 $(5-8) \times 10^{-6}$ K 范围内变化，能够满足电子封装对材料 CTE 系数的要求。

将粘结剂和 SiC 粉按照设定的体积分数进行混合均匀后形成喂料，在一定的温度和压力条件下注入到具有最终形状的模具中，在这个过程中，注射成形工艺参数对注射坯的质量有直接的影响。

表 1 经过粒度级配的 SiC 粉末可获得的最大的体积分数

Table 1 Maximum volume fraction of SiC by particle gradation

Group	Gradation composition	Volume fraction/ %	Proportion
I	W14	53	100%
II	W28/W14	59	3 : 2
	W40/W14	59	3 : 2
	W63/W14	59	3 : 2
	W80/W14	59	3 : 2
III	W40/W14	63	3 : 2
	W63/W14	63	3 : 2
	W80/W14	63	3 : 2
IV	W63/W14	67	3 : 2
	W80/W14	67	3 : 2
V	W80/W14	68	3 : 2

图 5 总结了注射压力与温度对注射坯质量的影响结果。可以将其分为 5 个区域，在 II 区，也就是注射压力在 (60 ~ 85) MPa、相应温度注射温度在 (160 ~ 175) °C 范围内变化时，注射坯无缺陷；在 I 范围内，由于压力或温度较低，喂料粘度较大以及冲模速度较低，使得喂料在填充模腔之前已固化，造成短射缺陷；在 III 区，较容易产生孔洞以及喷射等缺陷，这主要是由于注射压力较大使喂料的充模速率急剧增大，由于模腔表面很快形成封闭壳层，导致内部气体排出困难、容易包裹在成形体内从而产生气孔；在 IV 区，尽管没有气孔等缺陷，但是由于注射压力较高，很容易在注射坯内部产生较大的内应力，导致注射坯的开裂；在 V 区，由于温度较高，使得喂料粘度较低，很容易产生粘模等缺陷，如果注射压力也比较高的情况下，则出现飞边和喷射等缺陷，更重要的是，温度过高可导致某些低分子有机物发生挥发，这些气体很难排除，导致由于挥发气体被包裹而形成气孔。图 6 是在注射压力为 70MPa，注射温度为 170℃ 时所制备的样品，其中(a)为注射坯，(b)为热脱脂坯，可以看出注射坯体无缺陷，脱脂后样品外形保持良好，无明显尺寸变化。

3.2 Al 合金无压熔渗工艺研究

无压熔渗作为一种新型复合成形工艺，是在充分利

用熔融金属与特殊的渗透气氛(如氮气等)之间的反应润湿作用基础上实现的。因此金属与陶瓷良好的润湿性是实现无压熔渗的必要条件。表 2 是在 1 000 °C、不同气氛条件下，SiC 与不同成分 Al 合金的润湿角及熔渗结果。从表中可以看出，3 种条件下润湿角差别不大，但是熔渗结果差别明显，在真空和氩气氛中熔渗不能发生。尽管 Al - 8Mg 合金的润湿角大于 Al - 12Si，但是前者能够顺利实现无压熔渗。以上实验结果表明，只有 N2 和 Mg 同时存在的条件下，也就是说，采用 Al ~ Mg 合金，在氮气气氛中无压熔渗才能实现。

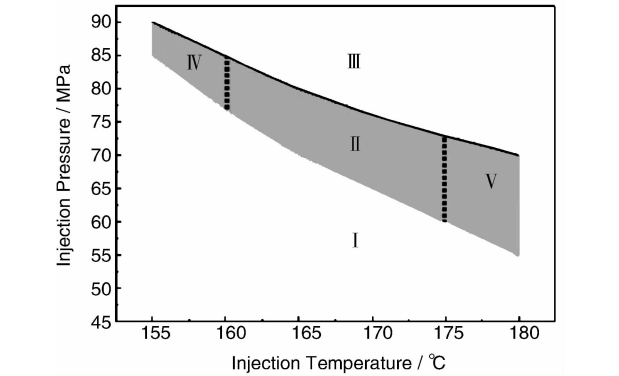


图 5 注射温度及压力对注射坯质量的影响：(I)短射，(II)无缺陷，(III)孔洞及喷射，(IV)裂纹，(V)粘模

Fig. 5 Effect of injection temperature and pressure on quality of injected body: (I) short injection, (II) perfect, (III) pores and ejections, (IV) cracks, and (V) paste die

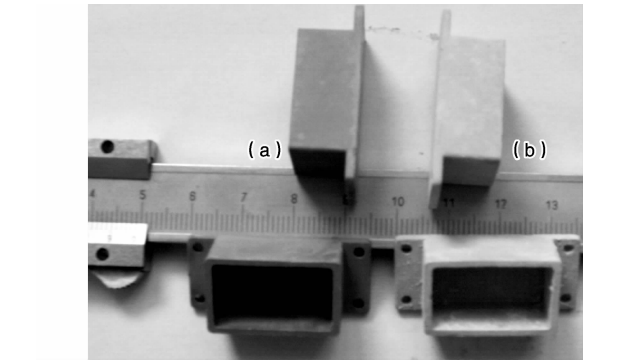


图 6 注射成形复杂形状的 SiC 预成形坯体样品：(a)注射坯，(b)热脱脂坯

Fig 6 Samples of complex shap SiC preforms by powder injection molding: (a) injected body and (b) thermal debinding body

采用 Al - Mg 合金浸渗工艺制备 SiC 颗粒增强铝基复合材料的过程中，SiC 颗粒与铝合金熔体之间容易发生界面反应，导致有害产物 Al_4C_3 的生成。 Al_4C_3 为脆性相，且易与水反应，它的产生损害了材料的力学性能，使材料易于腐蚀。SiC - Al 界面反应可以表示为：

表 2 不同气氛条件下 Al 合金无压熔渗多孔 SiC 预成形坯结果

Table 2 Results of porous SiC preforms infiltrated by aluminium under different atmospheres

Infiltration condition	Vacuum	Ar		N ₂	
	Al - 12Si - 8Mg	Al - 12Si - 8Mg	Al - 12Si - 8Mg	Al - 12Si	Al - 8Mg
Wetting angle/(°)	34	34	31	35	46
Infiltration results	Non-infiltration	Non-infiltration	Infiltration	Non-infiltration	Infiltration

$$4\text{Al}_{(1)} + 3\text{SiC}_{(S)} = 3\text{Si}_{(S\text{orl})} + \text{Al}_4\text{C}_{3(S)} \tag{1}$$

$$\Delta G = \Delta G_f^0(\text{Al}_4\text{C}_3) - 3\Delta G_f^0(\text{SiC}) + RT\ln \frac{a_{\text{Si}}^3}{a_{\text{Al}}^4}$$

$\Delta G_f^0(\text{Al}_4\text{C}_3)$ 和 $\Delta G_f^0(\text{SiC})$ 分别是 Al_4C_3 和 SiC 形成的标准吉布斯自由能, a_{Si} 和 a_{Al} 分别是 Si 和 Al 在 Al - Si 二元合金中的活度。从式(1)中可以发现, 反应的 ΔG 值与温度、Si 元素的活度有密切的关系。如果 Si 以固态形式存在, 也就是温度低于 Si 的熔点 1 400 °C 时, 反应的 ΔG 可以表示为:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0(\text{Al}_4\text{C}_3) - 3\Delta G^0(\text{SiC}) \\ &= 703\,550 - 278.87\,T(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \tag{2}$$

尽管实验温度低于硅的熔点即 $T < 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\Delta G > 0$, 这意味着 SiC/Al 界面反应不能发生。但是根据 Al - Si 相图可知, Si 可以大量溶解到熔融态的 Al 中(当温度高于 1 273 K 时, Si 在 Al 中的最大质量溶解度超过 30%), 这样由于 Si 的不断溶解, Si 变成液态, 反应的 $\Delta G < 0$, SiC 与 Al 的界面反应就会持续发生。随着基体中 Si 含量的不断增加, Si 的活度 a_{Si} 增加, 当 a_{Si} 达到一定的值后, $\Delta G = 0$, 此时 Si 的含量称为平衡 Si 含量, 进一步增加 Si 含量, $\Delta G > 0$, 如图 7 所示, 意味着 SiC 与 Al 的反应停止, 说明基体中添加适量的 Si 能够抑制有害界面反应的发生。此外, 从图 7 还可以看出, 抑制界面反应所需的 Si 含量随着温

度的升高而升高, 意味着在较高的熔渗温度下, 界面反应更严重, 需要更多的 Si 来抑制反应的发生。

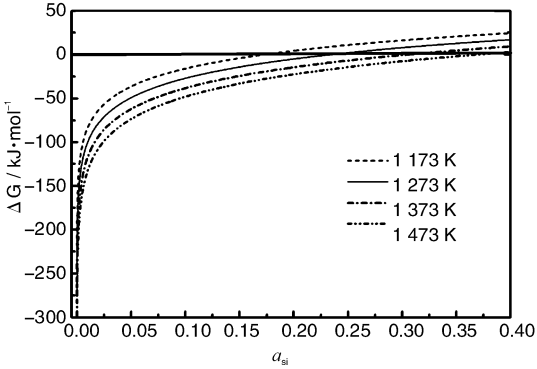


图 7 不同温度下 ΔG 值随 Si 的活度 a_{Si} 变化曲线

Fig 7 The rough change of reaction ΔG with the activity of Si (a_{Si}) at various temperatures

图 8 是 1 000 °C 条件下, Al - 8Mg 合金熔渗获得的 SiC/Al 界面的 TEM 照片, 显示了界面形貌随基体中 Si 含量升高而发生的变化。从图 8a 中可见, 基体中不含 Si 时, SiC 颗粒表面已被 Al 严重侵蚀, 表面呈金字塔形状, 随着 Si 含量的增加, 界面变得平滑, 说明界面反应逐渐受到抑制, 当 Si 的质量含量超过 8% 时, 界面反应得到抑制。

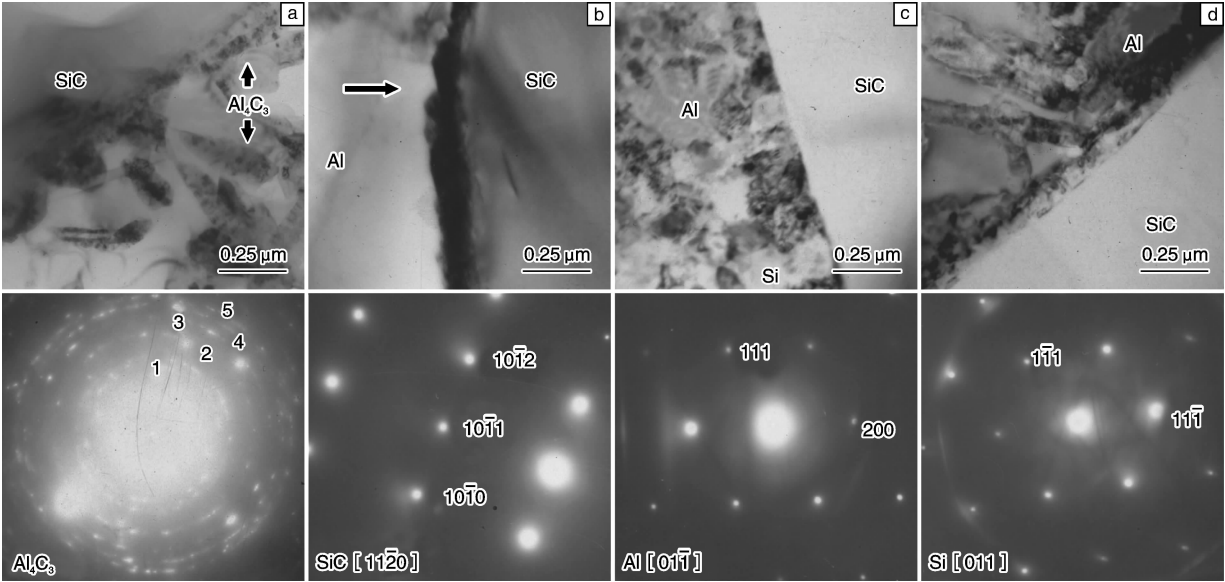


图 8 SiC/Al 界面形貌随基体中 Si 加入量变化的 TEM 照片和指标化

Fig 8 TEM micrographs and indexing of SiC/Al interface morphologies in SiCp/Al composites with the content (mass fraction) of Si addition: (a) 0% Si, (b) 6% Si, (c) 12% Si, and (d) 18% Si

综上所述, 为了实现 Al 基体能够在无压的条件下熔渗到 SiC 坯体中, 基体中应加入适量的 Mg 元素, 同时为了抑制熔渗过程中有害界面反应的发生, 基体还应加入一定量的 Si 元素。实验还进一步对 Al 基体中 Mg 和 Si 的含量进行了优化。发现 6% ~ 12% Si 含量、4% ~ 8% Mg 含量(质量分数下同)的 Al 合金在 1 000 °C 无压溶渗所得 SiCp/Al 复合材料具有较高的致密度、热导率、热尺寸稳定性; Si 含量低于 6%、Mg 含量低于 4% 或高于 8% 时, 所制备的复合材料致密度较低, 导致复合材料的性能较差; 当 Si 的含量超过 12% 时, 复合材料的热导率随着 Si 含量的进一步增加而降低, 如图 9 ~ 11 所示。

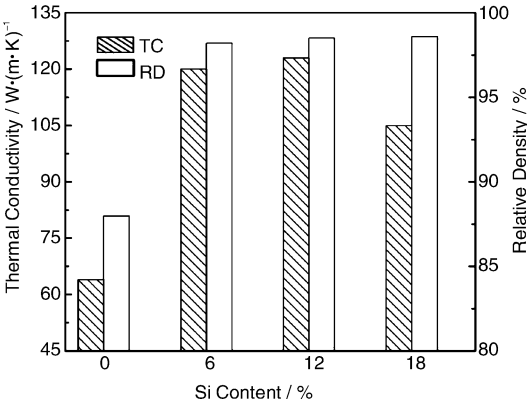


图 9 Si 含量对 SiCp/Al 复合材料热导率及相对密度的影响

Fig 9 Effect of Si content on thermal conductivity (TC) and relative density (RD) of SiCp/Al composite

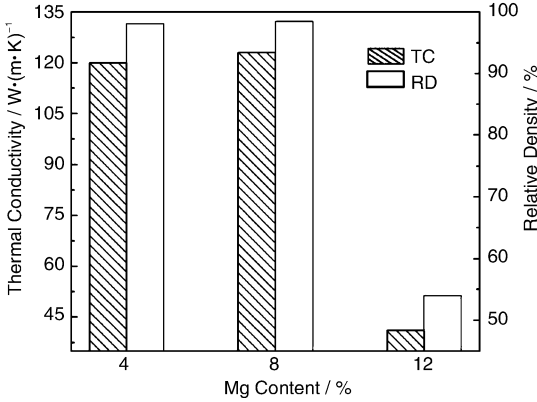


图 10 Al - 12Si 合金中添加不同含量 Mg 时复合材料的热导率和相对密度

Fig 10 Thermal conductivity (TC) and relative density (RD) of SiCp/Al composites with different content of Mg addition to Al - 12 Si alloys

确定了最佳的基体合金成分后, 实验还讨论了 SiC 颗粒特性对复合材料性能的影响, 发现 SiCp/Al 复合材料的热导率会随着 SiC 粒径的增大和体积分数的增加而增加, 如图 12 所示。

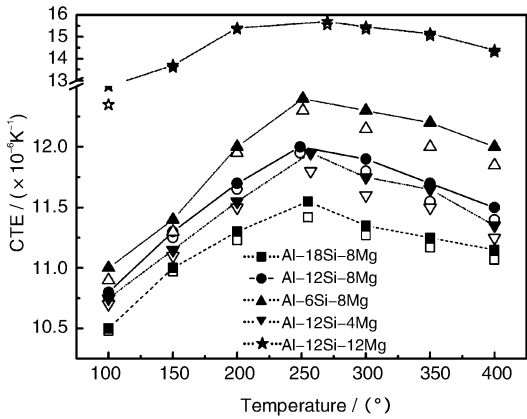


图 11 含有不同 Mg, Si 含量的 55% SiCp/Al 复合材料的 CTE 随温度的变化

Fig. 11 Variation of CTE as a function of temperature for infiltrated 55% SiCp/Al composites with different content of Si and Mg

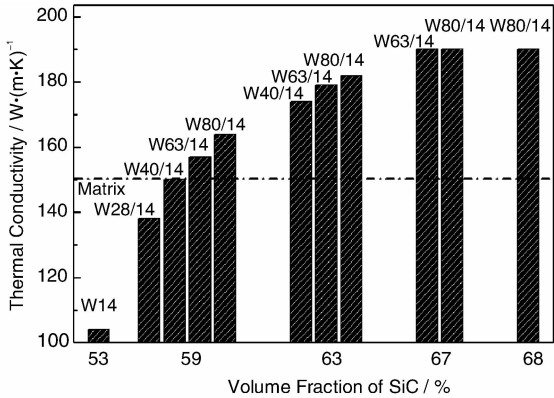


图 12 不同 SiC 粒度级配以及不同 SiC 体积分数的复合材料的热导率

Fig 12 Thermal conductivity of SiCp/Al composites with different particle size gradation and volume fraction

此外, 选用较粗粒径的 SiC 粉末或增加 SiC 颗粒的体积分数会增加 SiCp/Al 复合材料的热循环尺寸稳定性, 复合材料的热导率主要受颗粒体积分数的影响, 随着颗粒体积分数的增加而减小, 当颗粒的体积分数达到 67% 时, 其 CTE 只有 $5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。SiCp/Al 复合材料的抗弯强度随着 SiC 粒径的增加而减小, 而弹性模量不受 SiC 粒径的影响。增加 SiC 颗粒的体积分数可以增加复合材料的弹性模量。总之, 对于基体中最佳的 SiC 含量需要根据实际性能的要求进行设计确定。

采用 W63(63 μm)与 W14(14 μm)两种 SiC 粉末进行混合, SiC 颗粒的体积分数可以达到 67%, 所制备复合材料的致密度高于 99%, 在 (25 ~ 400) °C 温度范围内, CTE 在 $(5.4 \sim 7.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 范围内变化, 热导率达 190 W/(m · K), 弹性模量为 200 GPa, 抗弯强度高于 370

MPa，气密性可达 $10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，各项指标均可以满足电子封装对材料的性能要求。

图 13 为采用粉末注射成形-无压熔渗工艺制备的复杂形状 67% SiCp/Al 复合材料封装壳体，其壁厚只有 0.9 mm，主要性能如表 3 所示，可见本课题采用粉末注射成

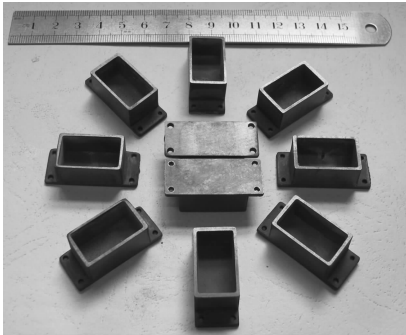


图 13 复杂形状 67% SiCp/Al 复合材料封装零件
Fig 13 Complex shape 67% SiCp/Al composites packaging parts

形-无压熔渗工艺所制备的材料性能与国内外采用相同或其它工艺所制备材料的性能接近。

3.3 SiCp/Al 复合材料焊接技术研究

由于 SiCp/Al 复合材料表面存在非金属的 SiC 颗粒，在复合材料表面进行电镀 Ni 时存在困难，且 Al 基复合材料熔点较低，不能使用电子封装行业中常用的 Ag-Cu 钎料对其进行钎焊连接，只能使用中温钎料进行连接。本实验室系统研究了 SiC_p/Al 复合材料的化学镀 Ni 和中温钎焊技术。图 14a 为自制的 Al 基钎料的 DSC 曲线，由图可知，钎料的熔点为 522.1℃，且具有很窄的熔化温度区间。图 14b 为自制的 Al 基钎料薄带，薄带的弯度为 10 mm，厚为 150 μm。图 14c 为 Al 基中温钎料钎焊化学镀 Ni 后的 SiC_p/Al 复合材料的截面形貌。由图可知钎料与基体润湿性良好，得到致密的钎焊接头。对钎焊后的 SiC_p/Al 复合材料接头进行性能测试，其剪切强度和气密性分别为 75 MPa 和 $1 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，均满足国军标要求。

表 3 不同方法制备的 SiCp/Al 复合材料性能
Table 3 Properties of SiCp/Al composites prepared by different methods

Preparation technologies	Volume fraction/%	Density / g · cm ⁻³	CTE/ × 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (25 ~ 100 °C)	Thermal Conductivity /W · (m · K) ⁻¹	Flexural strength /MPa	Gastightness /10 ⁻⁹ Pa · m ³ · s ⁻¹	Research department
Injection forming-pressureless infiltration	67	3. 01	5. 4	190	375	0. 01	Author of this text
PICTM	68	3. 03	7. 4	175	369	< 1	PCC – AFT
Quickcast TM	63	3. 01	8. 75	180	406	< 1	CPS
Lanxide TM	63	3. 01	–	192	517	–	Lanxide
Extrusion casting	70	3. 00	7. 8	150	420	–	Institute for Air Materials
Pressureless infiltration	50	2. 94	8	196	410	5	Hearbing Polyte chnical University



图 14 SiCp/Al 复合材料用 Al 基中温钎料的 DSC 曲线(a)，钎料薄带的照片(b)，钎焊组织的 SEM 照片(c)
Fig. 14 DSC curve of Al-based medium-temperature soldering used for SiCp/Al composite(a)，Photo of Al-based soldering thin tape(b)，and SEM micrograph of SiCp/Al composite soldered with Al-based medium-temperature soldering(c)

4 结 论

(1) PW(石蜡)-HDPE(高密度聚乙烯)-APP(无规聚丙烯)-SA(硬脂酸)粘结剂体系具备优异的综合流变

性能，适合作为 SiC 粉末注射成形的载体。采用两种粒径粉末进行搭配，可获得的最大 SiC 固相含量为 68%。SiC 粉末注射成形最佳的工艺范围为：注射压力在 (60 ~ 85) MPa、相应注射温度在 (160 ~ 175) °C 范内变化。

(2) 实现 Al 合金对 SiC 预成形坯无压自发熔渗的关键是, 合金中必须存在 Mg 元素, 并且须在氮气中进行。同时为了抑制熔渗过程中有害界面反应的发生, 基体还应加入一定量的 Si 元素。1 000 ℃, Al 合金中添加 Si 含量为 6% ~ 12%、Mg 含量为 4% ~ 8% 时, 所制备的 SiCp/Al 复合材料具有较高的致密度、热导率、热尺寸稳定性、抗弯强度以及弹性模量。Si 含量低于 6%, Mg 含量低于 4% 或高于 8% 时, 所制备的复合材料致密度较低导致复合材料的性能较差。当 Si 的含量超过 12% 时, 复合材料的热导率和抗弯强度会随着 Si 含量的进一步增加而降低。

(3) SiCp/Al 复合材料的热导率会随着 SiC 粒径的增大和体积分数的增加而增加。选用较粗粒径的 SiC 粉末或增加 SiC 颗粒的体积分数会增加 SiCp/Al 复合材料的热循环尺寸稳定性, 复合材料的 CTE 主要受颗粒体积分数的影响, 随着颗粒体积分数的增加而减小, 当颗粒的体积分数达到 67% 时, 其 CTE 只有 $5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。SiCp/Al 复合材料的抗弯强度随着 SiC 粒径的增加而减小, 而弹性模量不受 SiC 粒径的影响。增加 SiC 颗粒的体积分数可以增加复合材料的弹性模量。

(4) 采用 W63 与 W14 混合粉末, SiC 颗粒的体积分数可以达到 67%, 所制备复合材料的致密度高于 99%, 在 (25 ~ 100) ℃ 范围内, 平均 CTE 为 $5.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 热导率达 190 W/(m · K), 弹性模量为 200 GPa, 抗弯强度

高于 370 MPa, 气密性可达 $10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 各项指标均可以满足电子封装对材料的性能要求。

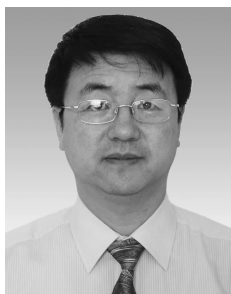
(5) 为了实现 SiCp/Al 复合材料与其他材料的封接, 系统研究了 SiCp/Al 复合材料的化学镀 Ni 和中温钎焊技术, 成功开发了 1 种 Al-Si-Cu 系焊料, 钎料的熔点为 522.1℃, 且具有很窄的熔化温度区间, 对钎焊后的 SiCp/Al 复合材料接头进行性能测试, 其剪切强度和气密性分别为 75 MPa 和 $1 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 均满足国军标要求。

参考文献 References

- [1] John B, Hong C, Rebecca H. Processing of Ceramic-Metal Interpenetrating Composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, (29): 837 - 842.
- [2] Zweben C. Thermal Materials Solve Power Electronics Challenges [J]. *Power Electronics Technology*, 2006(2): 40 - 47.
- [3] Markstein W. A Wide Choice of Materials for MCMs [J]. *Electronic Packaging Production*, 1997, 37(3): 34 - 38.
- [4] Hunt M. Progress in Powder Metal Composites [J]. *Materials Engineering*, 1990, 107(1): 33 - 36.
- [5] Cook A J. Package & Method of Forming Metal Matrix Components with Internal & External Structures: US Patent 5662157 [P], 1997 - 08 - 13.
- [6] Huang C Z, Xing A. Development of Advanced Composite Ceramic Tool Material [J]. *Materials Research Bulletin*, 1996(8), 31: 951 - 956



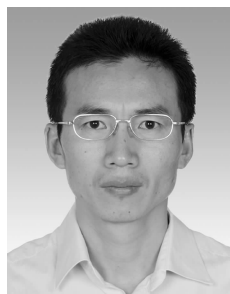
专栏特约编辑谢建新



特约撰稿人张海峰



特约撰稿人介万奇



特约撰稿人张永忠



特约撰稿人徐俊

谢建新: 男, 1958 年生, 工学博士、教授、教育部长江学者奖励计划特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、国家 973 计划项目首席科学家、北京科技大学副校长; 主要从事高性能金属控制凝固与控制成形、先进复合材料制备与加工、材料的智能化制备与加工技术、金

属挤压理论与技术等方面的研究; 获国家科技进步二等奖 1 项, 省部级科技奖励一等奖 3 项, 国际学术奖励 2 项; 发表学术论文 200 余篇, 被 SCI、EI、ISTP 收录 130 余篇; 出版学术专著 5 部; 申请国家发明专利 40 余项, 其中已获授权 20 项。

张海峰: 男, 1963

年生, 博士, 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室研究员; 主要从事亚稳金属材料制备与性能研究; 先后承担国家 973 项目课题, 国家自然科学基金项目和杰出人才基金项目, 科学院创新方向性项目等; 获辽宁省科学技术进步奖一等奖、自然科学二等奖、

科技发明二等奖各一项; 与合作者共同发表 150 余篇 SCI 收录学术论文, 授权国家发明专利 20 余项。

介万奇: 男, 1959 年生, 西北工业大学材料学院教授; 1988 年获工学博士学位; 1991 年获联邦德国洪堡研究基金, 1998 年入选国家级“百千万人才工程”并获

得国家杰出青年基金; 1999 年被评为教育部“长江学者”特聘教授、2007 年被评为全国模范教师; 现任中国材料研究学会常务理事; 多年来一直致力于研究凝固理论与铸造新技术以及化合物半导体晶体生长、性能表征与应用技术; 先后主持国家重点基础研究项目(973)、国防基

基础研究项目、国家自然科学基金重点项目、国防预研基金、国家杰出青年科学基金等 30 余项；发表论文 300 余篇，合作专著 2 部，申请专利 16 项；以第一完成人分别获国家技术发明二等奖 1 项，省部级科技奖 7 项。

张永忠：男，1970 年生，教授级高工、博士生导师；主要从事激光快速成形、高性能复合材料、激光熔覆修复及表面强化、金属粉体制备的研究工作；承担和参加 863、973、自然科学基金、军工配套等近 20 项科研项目的研究；获北京市科技进步二等奖及中国有色金属工业科学技术二等奖各 1 项，获授权国家发明专利 3 项、实用新型 5 项，为北京市科技新星；共发表论文 110 余篇，其中被 SCI、EI 等收录 40 余篇。

徐 骏：男，1954 学生，博士、教授级高工、博士生导师，享受国务院政府特殊津贴；1982 年毕业于北京科技大学获学士学位、1988 年获硕士学位、2003 年为英国 Brunel 大学先进凝固研究中心访问学者；现任北京有色金属研究



特约撰稿人熊守美

总院有色金属加工事业部主任；长期从事有色金属材料及其先进制备加工技术的研究；主持参与 973、863 等课题 20 多项；获省部级科技进步一等奖 1 项、二等奖 5 项，发表论文 80 余篇，专利 16 项。

张济山：男，1957 学生，工学博士，教授、博士生导师，长江学者奖励计划特聘教授；现任北京科技大学新金属材料国家重点实验室副主任，曾任国家 863 计划“十五”新材料领域“纳米材料”专项总体专家组副组长，及国家 973 计划项目“材料先进制备、成形与加工的科学基础”副首席科学家；1992 年获政府特殊津贴；主要从事先进材料的制备及应用基础研究；获得部级科技进步一等奖 2 项、二等奖 3 项，发表论文 200 余篇（其中 SCI 收录 60 余篇，EI 收录 100 余篇，



特约撰稿人邱洪双

被引用 200 余次)，获国家发明专利 20 余项。

曲选辉：男，1960 年生，工学博士、教授，博师生导师；现为北京科技大学材料科学与工程学院院长、新材料技术研究院院长，北京市先进粉末冶金材料与技术重点实验室主任，中国材料研究学会常务理事，中国金属学会粉末冶金分会主任委员，国际科学技术数据委员会 (CODATA) 中国全国委员会执行委员，亚洲材料数据与数据库委员会 (AMDC) 执行主席，《粉末冶金工业》、《粉末冶金技术》杂志副主编；主要从事粉末冶金新材料和新技术的教学和科研工作；主持完成包括 973、863、自然科学基金在内的数十项国家级科研课题；1996 年入选国家人事部“百千万人才工程”，1997 年享受国务院政府特殊津贴，被授



特约撰稿人曲选辉

予“中国青年科技奖”和“全国优秀科技工作者”称号，1999 年被聘为教育部长江学者奖励计划特聘教授，2000 年获“国家杰出青年科学基金”；曾获国家科技进步二等奖 1 项，省部级科技(教学)成果奖 16 项；获授权国家发明专利 40 余项；合作出版著作 4 部，发表论文 360 余篇，其中被 SCI 收录 140 余篇，EI 收录 260 余篇。

邱洪双：男，1958 学生，工学博士、教授、博士生导师；东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室塑性加工理论与新技术研究室主任、中国机械工程学术学术委员会副主任；主要从事短流程近终成形技术、金属板成形理论与工艺、材料成形过程智能控制与优化等方面的研究；承担了国家 973、自然科学基金重大项目、国家支撑(攻关)项



特约撰稿人张济山

目等 20 余项；获得国家科技进步二等奖 1 项，省部级二等奖 3 项，获授权专利 2 项；发表论文 150 余篇，出版学术专著 1 部、教材 3 部。

熊守美：男，1966 年生，工学博士、教授、博士生导师；中国机械工程学会铸造分会常务理事、全国铸造学会压铸委员会主任委员；入选 2004 年教育部“新世纪优秀人才支持计划”、获清华大学 2005 年学术新人奖；主要从事镁、铝合金压铸成形技术、铸造过程宏/微观数值模拟等方面研究工作；发表论文 190 余篇，其中 SCI 收录 49 篇、EI 收录 115 篇；出版专著 1 部、参编专著 1 部、主编材料工程大典第 19 卷第 6 篇；获奖成果 4 项，获国家发明专利 5 项，计算机软件著作权注册权登记 3 项。