

Au-12Ge 钎料箔材的工艺集成制备与组织演化研究

张顺猛¹, 熊 凯^{1*}, 朱振永¹, 许思勇¹, 李传维², 毛 勇¹

(1. 云南大学 材料与能源学院 材料基因工程研究中心, 昆明 650500;

2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: Au-12Ge 共晶合金传统生产工艺操作复杂, 重复性差, 成品率低。本文采用一体式加工工艺, 制备出厚度为 20 μm 的箔材钎料。采用扫描电子显微镜(SEM)研究 Au-12Ge 共晶合金铸态、不同轧制变形量的显微组织形貌, 采用同步热分析仪(DSC)研究 Au-12Ge 箔材的共晶转变温度。结果表明, Au-12Ge 共晶合金的铸态组织为 Au 相和 Ge 相, 随着热轧变形量的增大, Au-12Ge 共晶合金组织 Ge 相经历细化分散到粗化过程, 粗大的 Ge 晶粒内部包裹软质的 Au 相; Au-12Ge 共晶合金箔材的熔点为 361 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词: 金属材料; 钎料; 金锕合金; 箔材; 一体式加工; 组织演化

中图分类号: TG132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)02-0025-06

Study on process integration preparation and microstructure evolution of Au-12Ge solder foil

ZHANG Shun-meng¹, XIONG Kai^{1*}, ZHU Zhen-yong¹, XU Si-yong¹, LI Chuan-wei², MAO Yong¹

(1. Materials Genome Institute of School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650500, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The traditional production process of Au-12Ge eutectic alloy is complicated, with poor repeatability and low yield. In this paper, an integrated processing technology is used to prepare Au-12Ge foil brazing material with a thickness of 20 μm . The microstructure and composition of as-cast and different rolling deformations of Au-12Ge alloy were studied by scanning electron microscopy (SEM). The eutectic transition temperature of Au-12Ge foil was tested by a synchronous thermal analyzer (DSC). The results show that the as-cast microstructure of Au-12Ge eutectic alloy consists of Au phase and Ge phase. With the increase of hot rolling deformation, the Ge phase of Au-12Ge eutectic alloy undergoes the process of refining, dispersing to coarsening, and the soft Au phase is encapsulated within the coarse Ge grains. The melting point of Au-12Ge eutectic alloy foil is 361 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: metal materials; solder; Au-Ge alloy; foil; integrated processing; microstructure evolution

随着电子信息工业的快速发展, 对电子封装技术的要求不断提高, 电子封装材料的用量需求和性能要求也不断涌现出新的机遇和挑战。工业和信息化部对全国 30 多家大型企业 130 多种关键基础材料调研结果显示, 32%的关键材料在中国仍为空白, 52%依赖进口, 绝大多数计算机和服务器通用处理

器 95%的高端专用芯片, 70%以上智能终端处理器以及绝大多数存储芯片依赖进口, 成为最大的芯片消费国。2019 年进口集成电路 4451 亿件, 耗资 3055 亿美元^[1]。在芯片产业, 中国拥有巨大的需求量。

钎料是芯片封装中的关键材料, 在芯片元器件间可起到机械连接与热交换的作用, 在芯片封装领

收稿日期: 2021-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51801179); 云南省重大科技专项(2019ZE001-1, 202002AB080001-6, 202203ZA080001); 云南省高层次人才引进计划项目(C619300A023); 云南省教育厅科学研究基金项目(2022J0004); 云南大学教改项目(2021Y35)

第一作者: 张顺猛, 男, 硕士, 助理研究员。研究方向: 稀贵金属材料凝固与成型。E-mail: mszhang@ynu.edu.cn

*通信作者: 熊 凯, 男, 博士, 副教授。研究方向: 材料计算模拟。E-mail: xiongekai@ynu.edu.cn

域的应用很广泛^[2-3]。由于人们对环境和健康的高度重视,无铅且对环境友好的材料备受青睐^[4-7]。在无铅电子封装用钎料中,稀贵金属合金钎料 Au-20Sn、Au-12Ge、Au-Si 等二元共晶合金因具有优越的焊接性能而被广泛应用,但这些钎料存在难加工的脆性相(AuSn 相、Au₅Sn 相、Ge 相、Si 相)^[8-16]。其中,Au-12Ge 共晶合金作为一种低熔点共晶钎料,共晶温度为 361℃^[17],具有低的封接温度、良好的润湿性及耐腐蚀性、高的抗拉强度、低的热膨胀系数,能为半导体芯片提供机械支撑、接通半导体芯片的电流通路、散逸半导体芯片产生热^[9-10]。室温下的 Au-12Ge 共晶组织由富 Au 的 α 固溶相和纯 Ge 相组成,其中 Ge 的晶体结构属于金刚石型,导致该合金脆性很大,加工性能差,很难加工成材,成品率低^[8, 18]。尽管人们尝试通过改善合金组织来改进其加工性能,比如,从热处理工艺入手(200℃退火)调控合金组织^[13],以及在 Au-Ge 合金中加入微量的 Sn、In、Sb、Ni 等元素以改善 Au-Ge 共晶合金的塑性^[13, 19],但仍不能达到高效加工成型的要求。Au-12Ge 合金传统的热轧工艺需要把样品放在电阻炉中加热,并采用 Ni 片包覆保温,然后进行轧制加工。整个工艺流程复杂,依靠经验控制参数,不能规范工艺流程,导致重复性差,存在成品率低且加工耗时长的问題。我国要进行芯片的自主研发,芯片封装焊接的钎料是受限的关键核心材料。因此,寻求一种快速高效制备芯片封装焊接用钎料的方法迫在眉睫。

本文以提高成品率和加工速率为目标,针对低熔点难加工的芯片封装用 Au-12Ge 钎料进行加工工艺设计及设备集成,将传统的分步操作集成为一体式加工,规范加工工艺参数。并对加工过程中箔材的显微组织形貌、共晶转变温度等特性进行研究,以达到深入认识变形组织演化机制和焊接温度的目的。为难加工的焊料制备提供借鉴。

1 实验

1.1 合金铸锭制备

按合金的名义成分 Au-12Ge(质量百分数)进行配料,所用的原料为纯度 99.999% 的 Au 和区域提纯的块状高纯 Ge,母合金原料重量在 20 g 左右。将称量好的原料放入用酒精擦洗干净的石墨坩埚中,再将石墨坩埚放到高频感应熔炼炉中抽真空至 3.0×10^{-3} Pa 后,充高纯氩气(纯度 $\geq 99.999\%$)到一个大气压进行熔炼。母合金反复翻转熔炼 3~4 次以保证合金成分均匀。随后将母合金置于浇铸石墨坩埚一同放入预先升温至 450℃ 的电阻炉内保温 30 min 去除水汽,然后将熔化的合金液浇入冷石墨铸模(20 mm×20 mm×4 mm)中,待石墨坩埚冷却至室温时,取出合金,得到 20 mm×20 mm×4 mm 的预轧制长方体铸锭样品。

1.2 轧制过程

Au-12Ge 箔材制备工艺流程示意图及箔材样品如图 1 所示,热轧工艺参数列于表 1。

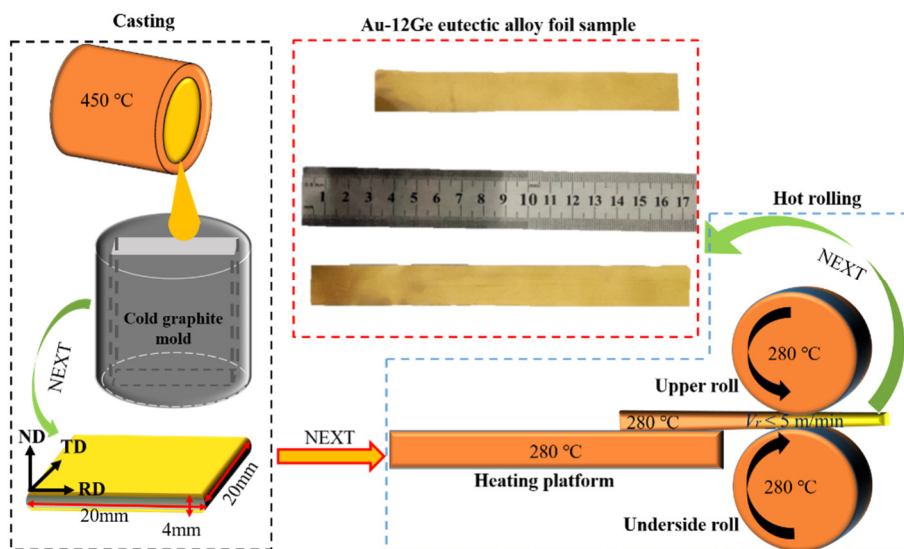


图 1 Au-12Ge 钎料箔材制备工艺流程示意图及箔材样品

Fig.1 Diagram of Au-12Ge solder foil preparation process and foil sample

表 1 热轧工艺参数

Tab.1 Process parameters of hot rolling

项目	粗轧	精轧
轧辊温度	280℃	275℃
样品温度	280℃	—
轧辊转速	≤5 m/min	≤5 m/min
轧制力	≤80 N	≤200 N
单次进给量	0.02~0.2 mm	0.006~0.062 mm

Au-12Ge 合金热轧使用的加热-轧制集成的一体式轧机,轧机集成了一个加热台和两个可加热的轧辊,可实现加热与轧制同步的工艺。轧制前,将样品放在加热台上预热至 280℃,同时轧辊也预热至 280℃,然后将样品缓缓推向轧辊进行轧制。轧辊转速(V_r)控制在 5 m/min 以下,轧制力≤800 N,单次进给量为 0.02~0.2 mm (5%)。样品在热轧机上轧至厚度为 0.15 mm 左右后进行精轧。精轧时,轧辊预热至 275℃, V_r 控制在 5 m/min 以下,轧制力≤200 N,单次进给量为 0.006~0.062 mm。当样品轧至 0.9 mm 左右时,由于样品很薄与轧辊容易粘在一起,在样品表面涂适量的二甲基硅油,可使样品与轧辊分离,获得表面光滑的 Au-12Ge 合金箔材,箔材的厚度约为 0.02 mm。

1.3 表征和测试

分别在变形量为 0、25%、50%、75%、90%和 99%对轧制样品取样,样品参数列于表 2。

表 2 热轧样品的取样参数

Tab.2 Sampling parameters of hot-rolled samples

样品序号	厚度/mm	总变形/%
1 [#]	3.900	0
2 [#]	2.925	25
3 [#]	1.950	50
4 [#]	0.975	75
5 [#]	0.390	90
6 [#]	0.039	99

选取不同变形度的轧制方向横截面进行镶样、预磨、粗抛、精抛制备金相试样。清洗后,用浓 HNO₃:浓 HCl=4:1(体积比)的腐蚀液对样品进行腐蚀,腐蚀时间为 3 s 左右。然后用清水迅速冲洗样品上的腐蚀液,再用酒精冲洗后吹干。用场发射扫描电子显微镜(SEM, Tescan Amber)对轧制后 Au-12Ge 共晶合金的显微组织进行观察。利用能谱仪(EDS,

Oxford Ultim Max 40)进行能谱分析。

称取 50 mg 箔材样品,用同步热分析仪(梅特勒 TGA/DSC/1600LF 型)对 Au-12Ge 箔材进行差示扫描量热法(DSC)分析,设置升温速率为 10℃/min,温度从室温升至 500℃。

2 结果与讨论

2.1 合金铸态组织及相分析

Au-12Ge 共晶合金铸态组织及能谱分析如图 2 所示。由图 2(a)和 2(b)可看出,铸态组织部分区域由粗大的块状黑色相和块状灰色相组成,部分区域是针状组织,并且分布不均匀。从图 2(c)中可看出,在铸态时 Au-12Ge 共晶合金的组织少数地方还存在少量的溶解微量 Ge 的富 Au 固溶体,表现为暗灰色,如图 2(c)中的 3、4 点所示。从能谱图中可以看出,图 2(a)中点微区 1 (黑色相)为 Ge 相,Ge 含量为 100%,微区 2(灰色相)为 Au 相,Au 含量为 100%。

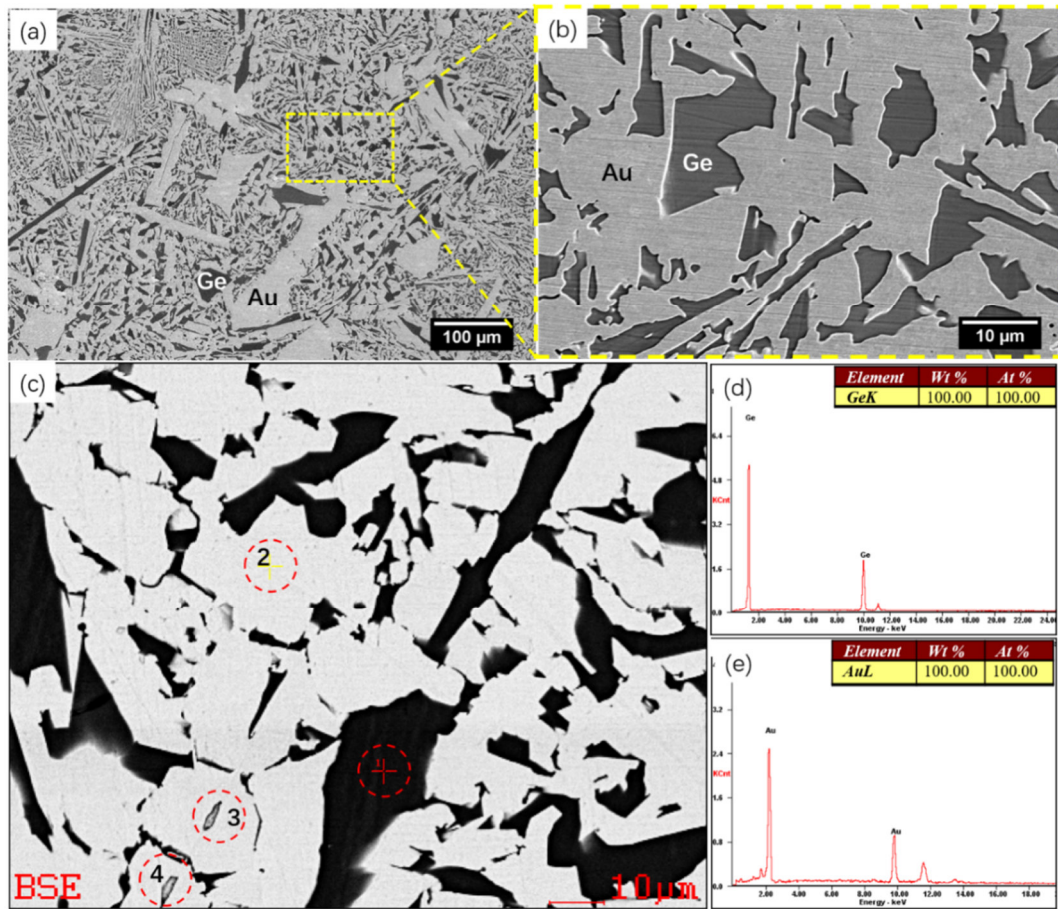
2.2 热轧变形量对 Au-12Ge 共晶合金组织的影响

Au-12Ge 合金在不同热轧变形量(25%、50%、75%和 99%)下的组织演化如图 3 所示。

由图 3(a)可见,相较于铸态组织(图 2(a)、2(b)),经热轧 25%变形后,显微组织中富 Ge 相更加细小,均匀性有一定程度的改善。在轧制过程中,硬脆的 Ge 相容易被压碎,使得组织细化,样品温度保持在 280℃,合金中 Au 相具有很好的流动性,保证了合金在热轧过程中不发生断裂。组织中还有明显的呈流线状组织,其成因是铸态组织中呈针状的共晶组织受轧制应力的作用产生了畸变并储存了应变能,导致两相有明显的拉长而形成的。但由于变形量比较小,这种流线状组织并没有沿变形方向排列。

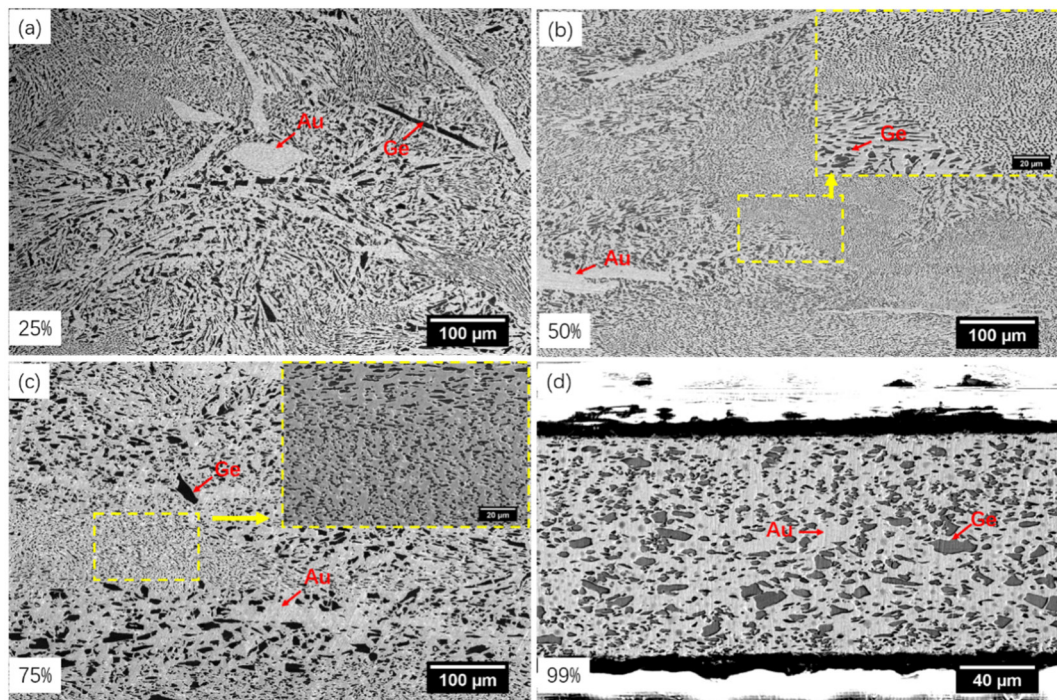
随着轧制变形量的增大,相较于 25%变形量下的组织,50%变形量下的显微组织得到进一步细化和均匀化(图 3(b))。组织中呈脆性的 Ge 相在轧制过程中受到压应力和切应力的共同作用,使部分区域的组织剪切出细小的等轴晶。针状的 Ge 相则碎段成更加细小的点状晶粒(如图 3b 附图)。等轴的 Au 相在受轧制应力被拉长形成明显的沿轧制方向伸长的长条状 Au 相组织,这些组织分布在细小的等轴晶周围,说明 Au 相在热轧过程中有很好的塑性。

变形 75%时(图 3(c)),样品的厚度进一步变小,样品内部各个区域的受力更加均匀,使得大多数的长条状 Ge 被应力碎断而逐渐等轴化,并沿变形方向排列。显微组织中等轴状晶粒逐渐增多,并且等



(a)/(b). 铸态 SEM 图像(SEM image of cast); (c). 背散射(BSE); (d). 微区 1 的能谱图(EDS of point 1); (e). 微区 2 的能谱图(EDS of point 2)

图 2 金锗共晶合金铸态组织及能谱分析 Fig.2 Cast microstructure and EDS analysis of Au-Ge eutectic alloy



(a). 25%; (b). 50%; (c). 75%; (d). 99%

图 3 不同热轧变形量时 Au-12Ge 合金组织演化 Fig.3 Microstructure of different hot-rolling deformation

轴状晶粒的尺寸进一步减小。Au 相则继续被拉长, 部分区域仍能看到长条状的 Au 相。

轧制变形 99% 时, 样品厚度为 0.039 mm, 从图 3(d) 可以看出, 两相组织比 75% 变形量下的组织有明显的长大, 显微组织中大部分晶粒发生了急剧粗化。相比 75% 变形量下的显微组织, 等轴状 Ge 相晶粒大大减少, 组织更加分散, 两相大致沿轧制方向排列。

2.3 热轧过程 Ge 相粗化及细小 Au 相的形成

图 4 对不同热轧变形量的 Au-12Ge 共晶合金的 Ge 相进行了晶粒尺寸统计。从图内平均晶粒尺寸可以看出, 随着热轧变形量的增加, Au-12Ge 共晶合金中 Ge 相先减小, 后增大。即变形量小于 75%, Ge 相晶粒尺寸随变形量增大逐渐减小, 说明在热轧过程中, 变形量小于 75%, Ge 相不断被压碎变小。变形量大于 90%, Ge 相晶粒尺寸又增大。虽然变形量为 99% 时的 Ge 相晶粒尺寸变大, 但并没有超过相铸态组织。

为进一步认识 Ge 相尺寸增大的原因, 对变形量为 90% 和 99% 的组织进行分析, 如图 5 所示。当 Au-12Ge 合金轧制变形为 90% 和 99% 时(图 5(a)、

5(b)), 与 75% 变形相比, 此时的显微组织中 Ge 相尺寸有所增大, 细小的富 Ge 晶粒有聚集的现象, 出现了一些不规则的 Ge 相大晶粒。此外, 在部分 Ge 相晶内发现有 Au 相的小晶粒存在。已有的研究表明, 在热加工过程中, 由于应力和温度的作用,

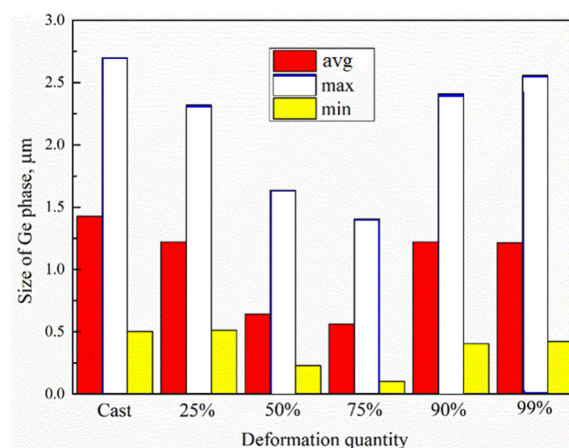
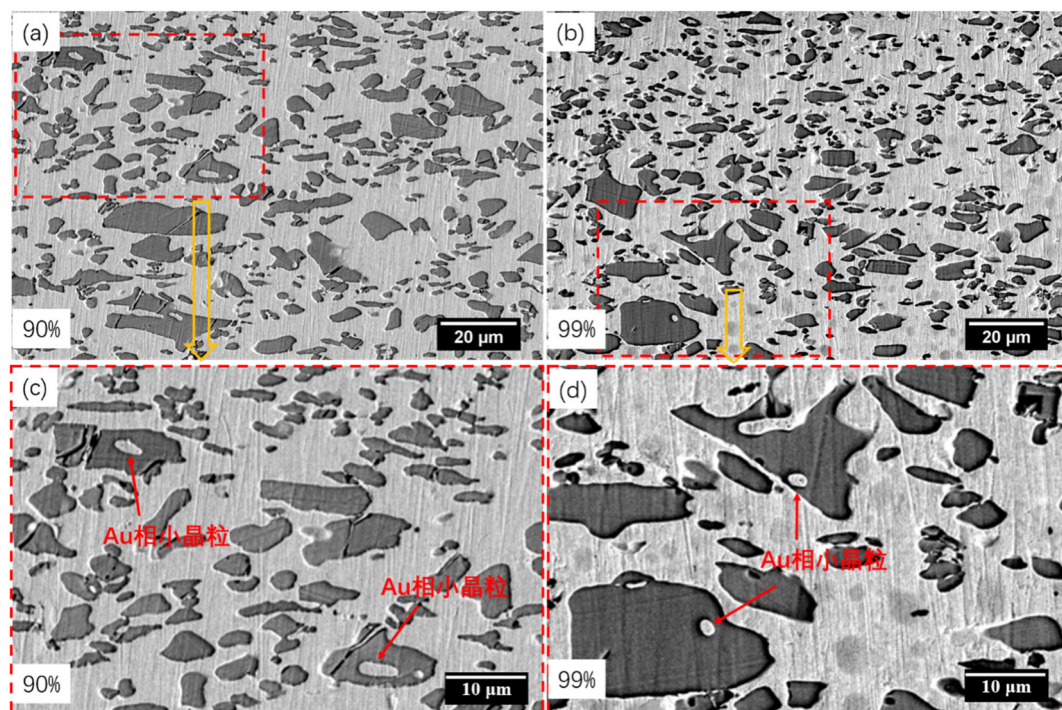


图 4 Au-12Ge 共晶合金热轧过程不同变形量下晶粒大小

Fig.4 The grain size of Au-12Ge eutectic alloy during hot rolling with different deformation



(a). 90%变形(90% deformation); (b). 99%变形(99% deformation);

(c). 图(a)局部放大(Local enlargement of (a)); (d). 图(b)局部放大(Local enlargement of (b))

图 5 变形量为 90% 和 99% 的 Au-12Ge 共晶合金组织形貌

Fig.5 The microstructure of Au-12Ge eutectic alloys with 90% and 99% deformation

会发生动态再结晶现象。动态再结晶与静态再结晶相似,也有形核和长大的过程。当变形量大于 90%,由于轧制温度为 280℃ (0.77 T_m),使得合金发生动态再结晶,从而导致组织粗化。在图 5(c)、(d)中观察到的在 Ge 相内部出现的 Au 相小晶粒,是 Ge 相发生动态再结晶的长大过程中将 Au 相包裹起来而形成的。

2.4 合金箔材熔化和凝固特性

图 6 是 Au-12Ge 箔材钎料的差示扫描量热(DSC)曲线。

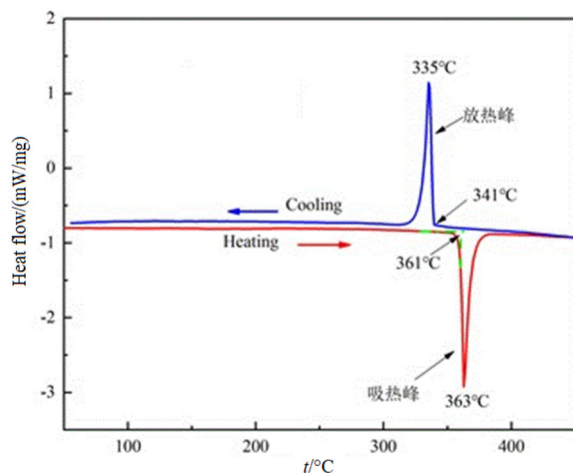


图 6 Au-12Ge 共晶合金箔材 DSC 曲线

Fig 6 DSC curve of Au-12Ge eutectic alloy foil

从图 6 可以看出,Au-12Ge 钎料箔材的 DSC 曲线是一个标准的共晶合金 DSC 曲线:只有一个明显的吸热峰和一个放热峰,熔化和凝固过程只发生共晶反应,没有其他相变的过程。熔化温度为 358.89℃,与文献[19]报道的一致,熔点温度为 361℃,与 Au-Ge 合金二元相图的共晶温度一致。Au-Ge 合金钎料的钎焊温度为 380℃~400℃^[9],通过热轧获得的 Au-12Ge 共晶合金箔材的熔点低于钎焊温度 20℃~40℃,因此很小的过热度就能获得良好的钎焊效果。此外,开始凝固温度为 341℃,与相图中的共晶温度相差 20℃,即在凝固过程中产生了 20℃的过冷度,可以加快钎料在焊接过程中凝固速度,有益于快速焊接。

3 结论

1) 通过对 Au-12Ge 钎料制备工艺设计及设备集成,实现了工艺集成一体式,制备出厚度为 20 μm 的箔材钎料,比传统工艺制备的 50 μm 减小了一倍,提高了加工效率、成品率和成品质量。

2) 随着热轧变形量的增大,Au-12Ge 共晶合金组织 Ge 相经历细化分散到粗化的演变过程。

3) 制备得到的 Au-12Ge 共晶合金箔材的 DSC 测试熔点为 361℃,低于实际焊接温度 20℃~40℃,满足焊接要求的温度。

参考文献:

- [1] 赵世斌. 半导体芯片制造在信息产业中的地位与作用[J]. 数码设计(上), 2020(13): 79.
- [2] ZENG K, TU K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. Materials Science & Engineering Review, 2002, 38: 55.
- [3] MULUGETA A, GUNA S. Lead-free solders in micro-electronics[J]. Materials Science & Engineering Review, 2000, 27(5/6): 95.
- [4] ZHANG H, MINTER J, LEE N C. A brief review on high-temperature, Pb-free die-attach materials[J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 48(1): 201.
- [5] ZENG G, MCDONALD S, NOGITA K. Development of high-temperature solders: Review[J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(7): 1306.
- [6] WOOD E P, NIMMO K L. In search of new lead-free electronic solders[J]. Journal of Electronic Materials, 1994, 23(8): 709.
- [7] TU K N, ZENG K. Tin-lead (SnPb) solder reaction in flip chip technology[J]. Materials Science & Engineering Review, 2001, 34(1): 1-58.
- [8] 郑云, 朱应华. AuGe 合金的加工问题[J]. 贵金属, 1981, 2(3): 20.
ZHENG Y, ZHU Y H. Machining problems of AuGe alloy[J]. Precious Metals, 1981, 2(3): 20.
- [9] 阳岸恒, 谢宏潮. 金锗合金在电子工业中的应用[J]. 贵金属, 2007, 28(1): 63.
YANG A H, XIE H C. Application of Au-Ge alloy in electron industry[J]. Precious Metals, 2007, 28(1): 63.
- [10] 谢宏潮, 阳岸恒, 庄滇湘, 等. Ni 对 AuGe₁₂ 合金组织和性能的影响[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 35.
XIE H C, YANG A H, ZHUANG D X, et al. Influence of Ni on microstructure and properties of AuGe₁₂ alloy[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 35.
- [11] HE J J, ZHU D L, DENG C, et al. Microstructure evolution and deformation behavior of Au-20Sn eutectic alloy during hot rolling process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831: 154824.