

A1 添加物對高體積比 Si 粒子—銅基複合材料之腐蝕行為研究

李源發*、李勝隆**、梁國柱***

Effects of Al Additive on the Corrosion Properties of Silicon Reinforced Copper Matrix Composites

Yuang-Fa Lee*, Sheng-Long Lee**, Kou-Zoo Liang***

摘 要

本研究係以熱壓法製造低熱膨脹、高熱傳導與低密度之 50-80vol.% Si 粒子—銅基電子構裝材料，探討添加 5-10vol.% Al 對 Cu/Si_p 複合材料之腐蝕行為及其影響。由實驗結果得知，添加 5-10vol.% Al 可增強 Cu/Si_p 複合材料之 Cu-Si 介面接合強度、降低 Cu/Si_p 複合材料之孔隙率與脆性 Cu₃Si 介金屬之生成。於 5%NaCl/pH6.7 溶液中之抗腐蝕性研究，添加 5-10vol.% Al 於 Cu/Si_p 複合材料中，其腐蝕電位、腐蝕電流密度與 Cu-Si 間之隙縫腐蝕皆隨 Al 含量之增加而降低。另外，腐蝕表面經由 ESCA 腐蝕表面成分分析，添加 Al 元素於 Cu/Si_p 複合材料中，Cu 基地中含有 CuAl₂ 增強 Cu-Si 介面接合強度，而且腐蝕表面易生成 Al₂O₃ 關鍵詞：Cu/Si_p 複合材料、熱壓燒結、電子構裝材料、腐蝕電位、腐蝕電流密度

Abstract

Silicon reinforced copper matrix composites containing 50-80 vol. % Si and 0-10 vol. % Al were fabricated by hot pressing. The results show that the flexural strength and the corrosion resistance in 5% NaCl solutions are promoted when the Cu/Si_p composites were added with 5-10 vol. % Al. In addition, the porosities of the Al-contained composites are lower than those of the composites without Al addition. By analyses of the corroded surface using ESCA spectrums and SEM photographs, Al₂O₃ films on the corroded surfaces can reduce the forming of Cu₂O and SiO₂, crevices and peeling of Si particles.

Keywords: Cu/Si_p composite, hot pressing, Al additive, electronic packaging, corrosion potential, corrosion current density.

* 中山科學研究院 第二研究所
Chun-Shan Institute of Science and Technology
** 國立中央大學 機械研究所
National Central University
*** 清雲技術學院 機械系
Ching-Yun Institute of Technology

一、前言

電子構裝之目的在於傳遞電源能量 (Power Distribution)、傳遞訊號 (Signal Distribution)、提供熱散失路徑 (Heat Dissipation) 及構裝保護與支持 (Package Protection and Support)^[1]。對微電子電路而言, 因接觸材料間 (矽晶片與承載基板) 之熱膨脹係數差異所致之熱疲勞 (Thermal Fatigue), 為其主要之破壞方式^[2-4], 故對封裝材料而言, 尋找接觸材料間相近之熱膨脹係數, 為研究電子封裝材料之重要工作。隨電子元件之功率密度迅速增長, 提高其散熱能力亦成為封裝材料重要之指標, 故高導熱率亦為電子封裝材料重要之性質。為達成構裝保護與支持之目的, 封裝材料需具優良之機械強度, 其次為因應電子元件之小型化、輕量化, 故密度亦為考慮因素。金屬基複合材料具可調整性 (Tolerable) 之物理性質與機械性質、低密度與可作淨形 (Net Shape) 尺寸元件等優點, 故於封裝材料應用上漸受矚目^[2]。

在今日電子資訊日新月異的時代裡, 矽元素被廣泛應用於半導體電子元件上^[2,5,6], 且銅比鋁在電子構裝上有更優越之電與熱之傳導率, 因此結合矽之低密度 (2.33g/cm^3)、低熱膨脹係數 ($2.6 \times 10^{-6} / \text{K}$) 與銅之高導熱率、高延性, 預期製作出高導熱率、低熱膨脹係數與低密度之電子構裝材料。然而銅與矽易因加熱反應生成脆性之介金屬化合物, 影響其機械性質與物理性質^[7,8], 既使在 200°C 低溫下, 銅也會與矽化合產生 Cu_3Si 脆性介金屬^[9,10]; 因此, 許多學者投入 Cu-Si 界面阻絕層之研究^[10,11]。

在 IC 產業中近兩年之 IC 製程技術已由過去之 $0.25\sim 0.35\ \mu\text{m}$ 次微米 IC 製程技術演進至今日之 $0.1\sim 0.13\ \mu\text{m}$ 深次微米 IC 製程技術, 而且也由 IC 鋁製程技術邁向今日之銅製程技術, 對於 IC 元件越做越小, 運算速度越來越快, 因此在銅製程-矽晶圓之 Cu-Si 反應生成物與阻障層之研究與應用, 已有無數學者與業界投入研究^[9-11]。由於 Si 易與大氣中之氧生成 SiO_2 氧化物, Cu 雖為耐蝕金屬但其於含氧化劑之

溶液中如 HNO_3 、 H_2O_2 或通入氧氣、空氣, 則銅易產生顯著之腐蝕效應^[16,17]。銅於大氣腐蝕中, 表面易生成 Cu_2O 氧化物, 長期暴露於水氣中則易生成 $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, 若於工業區硫酸鹽環境中, 則易生成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, 而於海洋性大氣中則則易生成 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ^[16,17]。

由於 Cu-Si 易產生 Cu_3Si 脆性介金屬化合物, 促使 Cu-Si 界面結合強度變弱與邊界脆裂, 而使表面腐蝕效應增大。因此, 本研究針對 Cu-Si 界面易腐蝕與脆裂之缺點, 添加 5-10vol.% Al 於 50% ~ 80vol.% Si 粒子銅基複合材料中, 以熱壓 (Hot Pressing) 燒結方式製作材料, 探討添加 5-10vol.% Al 於 Cu/SiCP 複合材料中對機械性質與物理性質之影響, 探討添加 5-10vol.% Al 於 Cu/SiCP 複合材料中之腐蝕行為與微結構性質, 進而提升 Cu-Si 介面接合強度與其優良之抗腐蝕特性。

二、實驗方法與步驟

1. 材料組成與製作

組成 Cu/SiP 複合材料之銅基材粉末平均粒徑為 $38\ \mu\text{m}$, 經 SEM 觀察其外觀為球狀水霧化銅粉; 矽粒子粉末平均粒徑為 $45\ \mu\text{m}$, 經 SEM 觀察其外觀為多角狀 Si 顆粒。另外, 添加於 Cu/SiP 複合材料之 Al 粉末, 其平均粒徑為 $15\ \mu\text{m}$, 經 SEM 觀察 Al 粉末外觀為片狀結構。將上述粉末調配成 50-80vol.% 之 Si 粉末, 以及添加 0、5 與 10vol.% 之 Al 粉末。Al 粉末先與 Si 顆粒以水平式球磨罐混粉 8 小時, 促使片狀 Al 粉末能被覆於 Si 顆粒表面, 再與 Cu 粉末均勻混粉 8 小時, 並將不同體積分率之 Cu、Al 與 Si 之混合粉末分別倒入 SKD61 熱鋼模中, 以 550°C 、400MPa 熱壓燒結 10min., 製作成含 0、5 與 10vol.% Al 以及 50、60、70 與 80vol.% Si 顆粒之 Cu/SiP 複合材料, 其熱壓製程如圖 1 所示。

2. 物理性質量測

依阿基米德原理進行密度量測，先以滲油法量測Cu/Si_p複合材料之實體密度(Bulk Density(ρ))，再由式(1)求得複合材料之緻密度(f_p)與孔隙率(p)：

$$f_p = \rho / \rho_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$p = (1 - f_p) \quad (2)$$

ρ ：複材之實體密度， ρ_0 ：複材之理論密度

3. 機械性質試驗

依ASTM C-1161-90規範，將熱壓燒結後之Cu/Si_p複合材料，切割與研磨至12mm×9mm×45mm之四點彎曲試片，以10N/sec負荷速率在MTS試驗機上測試其抗彎曲強度，待試片壓斷後，讀取斷裂前之最大負荷(P)，代入式(3)，求出試片之抗彎強度值 σ (N/mm²)：

$$\sigma = 3PL/4bd^2 \quad (3)$$

其中P：試片斷裂前之最大負荷(N)，L：四點彎曲試片夾具支點間距(40mm)，b：試片寬度(12mm)，d：試片高度(9mm)。

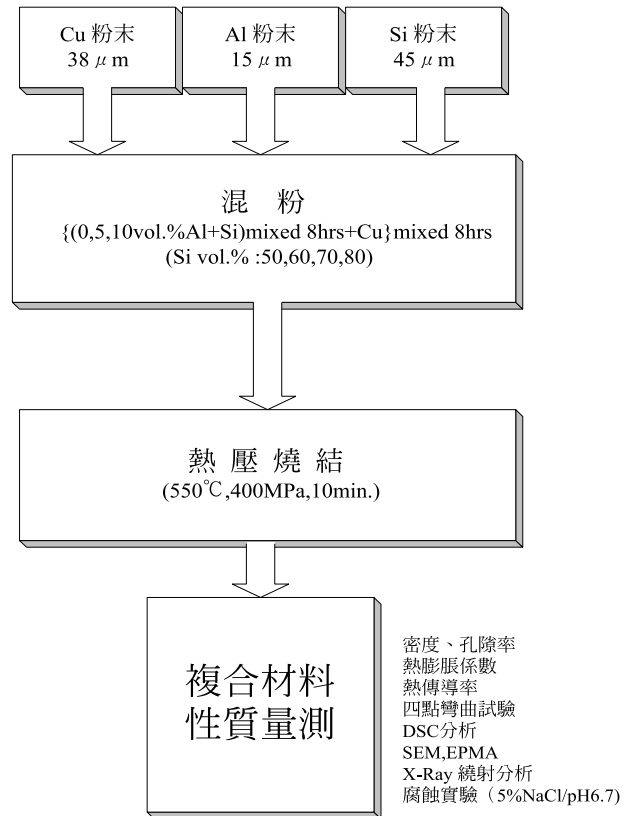
4. 腐蝕試驗

將試片浸泡於5%NaCl/pH6.7溶液中，以開路方式浸泡至腐蝕電位(E_{corr})穩定後(1000秒內電位上下振幅不超過5mV)，以EG&G273電位控制儀(Potentiostat / Galvanostat)與M352控制軟體量測腐蝕試片之Tafel極化曲線，腐蝕量測之電位掃描速率為0.166mV/s，電位掃描範圍為 $E_{corr} \pm 0.25mV$ ，並將量測之Tafel極化曲線，以M352軟體分析Cu/Si_p複合材料之腐蝕電位(V)與腐蝕電流密度($\mu A/cm^2$)。

5. 微結構分析

試片以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察材料微結構、彎曲破斷面與腐蝕表面之變化，以X-Ray繞射與微分掃描熱分析儀(DSC)檢測材料反應生成

物之變化，並以電子微探儀(EPMA)作材料成分之定量與定性分析，另外腐蝕試片表面亦經ESCA作表面腐蝕物分析。



三、結果與討論

1. 微結構分析

由於Cu與Si在200°C之低溫即會反應生成Cu₃Si介金屬化合物^{9,10}，而在550°C與400MPa高溫之熱壓製程，亦容易促使Cu與Si反應生成Cu₃Si介金屬化合物，如圖2(a)之X-Ray繞射分析，熱壓燒結10min.之Cu/70Si複合材料，Cu與Si反應生成Cu₃Si介金屬化合物。

未含Al粉末之Cu/70Si複合材料，其熱壓燒結10min.之SEM金相微結構，如圖3(a)所示，圖中灰白色部分為含Cu₃Si介金屬化合物之銅基地，灰黑色

顆粒為Si強化材，由於550°C高溫與400MPa之熱壓燒結，易使Cu與Si反應生成Cu₃Si脆性介金屬^{9,10]}，使金屬基地與Si顆粒界面發生脆裂與孔隙產生，由圖3(a)可清楚的觀察到孔隙與裂紋存在於Si顆粒周圍。

從微分掃描熱分析儀(DSC)分析微結構變化，探討Cu/Si複合材料中溶質元素之溶解與析出特性，由於Cu與Si於200°C以上極易生成Cu₃Si化合物^{9]}，如圖4所示，由圖中可發現Cu₃Si之析出反應，隨Cu基地中Al含量之增加，複合材料反應生成Cu₃Si之放熱面積急劇減少且波峰有下降之趨勢。添加Al粉末於Cu/Si複合材料中，由於金屬基地中之Al含量增加，相對於基地中之Cu含量減少，而且Al粉先與Si粉末混粉，部份細小之Al粉末可先包覆於Si顆粒表面，因此，金屬基地中之Al含量增加，可抑制Cu粉末與Si顆粒之反應，如圖2之(b)與(c) X-Ray繞射分析圖與圖4之(b)與(c) DSC反應曲線，可明顯發現Cu₃Si之反應隨Al含量之增加而降低。另外，添加Al粉末於Cu/70Si複合材料，由DSC圖中亦可發現515.5°C之CuAl₂強化相固溶反應^{12,13]}。

添加10vol.% Al粉末之Cu/10Al/70Si複合材，其SEM金相微結構，如圖3(b)所示，由於金屬基地中之Cu₃Si脆性化合物減少與CuAl₂強化相之產生，減少金屬基地與Si顆粒間因高溫冷卻與熱膨脹係數不同所造成之脆裂發生，而使複合材料之白色金屬基地與Si顆粒界面無明顯之裂紋產生，並且Si顆粒周圍之孔隙亦明顯減少與變小。複合材料表面經EPMA Cu/Si/Al等元素之Line Scanning，如圖5(a)~(c)所示，可發現無論添加0vol.%Al、5vol.%Al或10vol.%Al之Line Scanning皆有Si元素擴散至Cu-Al基地中，由SEM表面亦可發現未添加Al元素者，其孔隙與Cu-Si介面裂紋較添加Al者多。

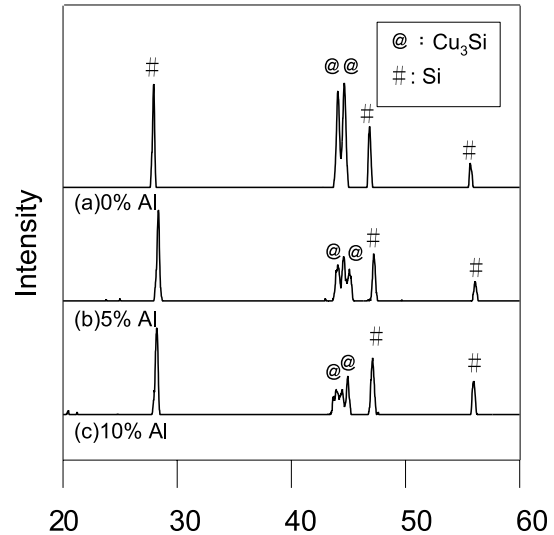


圖2 Cu/70Si複合材料添加不同vol.% Al之X-ray繞射圖，(550°C, 400MPa熱壓10 min.)，(a) 0 vol.% Al, (b) 5 vol.% Al, (c) 10 vol.% Al。

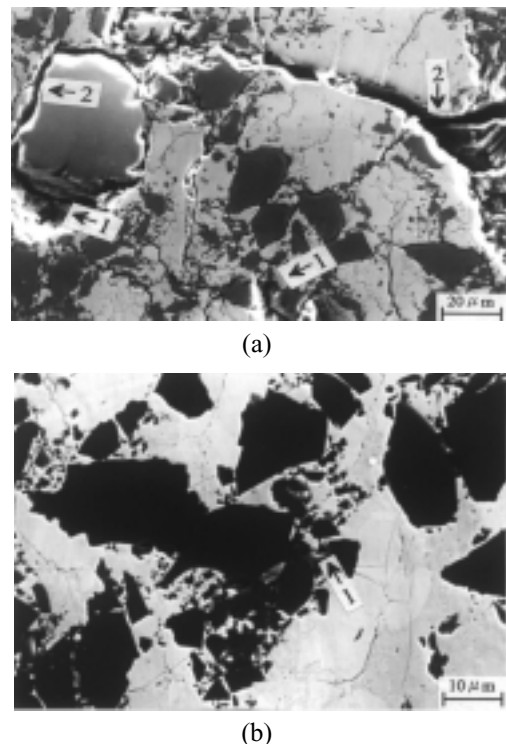


圖3 Cu/70Si複合材料之SEM金相圖(550°C, 400MPa熱壓10 min.)，(a) 0 vol.% Al, (b) 10 vol.% Al。箭頭1: 孔隙, 2: 裂紋。

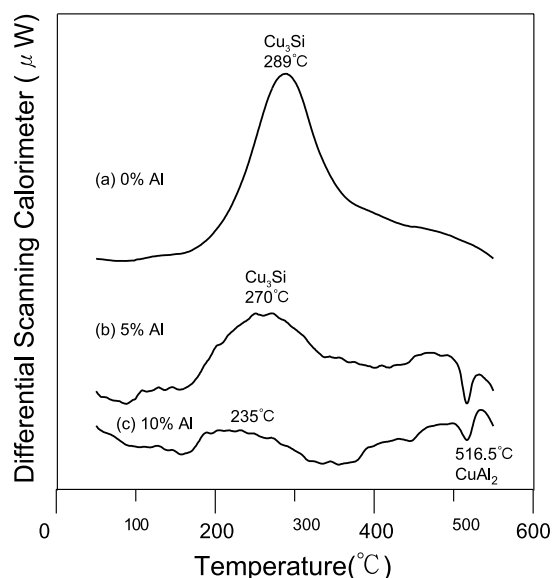


圖4 Cu/70Si 複合材料添加不同 vol.% Al 之 DSC 圖，(550°C, 400MPa 熱壓 10 min.)，(a) 0 vol. % Al, (b) 5 vol. % Al, (c) 10 vol. % Al.

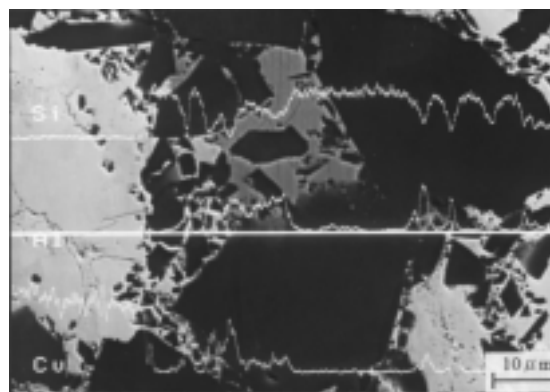
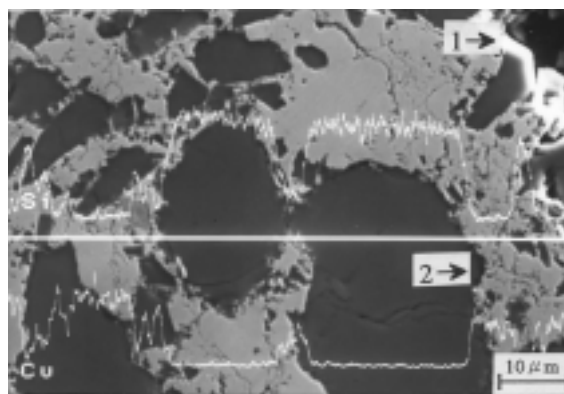
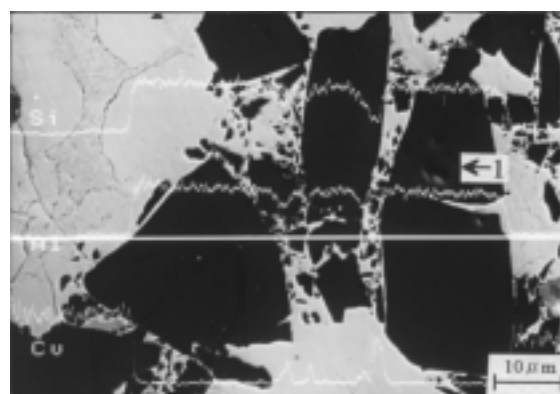


圖5 Cu/70Si 複合材料之 SEM 金相與 Line Scanning 圖 (550°C, 400MPa 熱壓 10 min.)，(a) 0 vol. % Al, (b) 5 vol. % Al (c) 10 vol. % Al. 箭頭 1: 孔隙，2: 裂紋。



(a)



(b)

2. Cu/Si_p 複合材料之孔隙率

Yih 等人^[4] 研究發現強化材顆粒之增加，會限制銅原子之擴散結合而使部份 Si 顆粒間與破裂之 Si 顆粒存在有較多之孔隙；在 550°C、400MPa 熱壓 10min 之製程條件下，未加 Al 粉末之 Cu/Si_p 複合材料，因高溫熱壓製程冷卻時，含 Cu₃Si 之銅基地與 Si 顆粒間之熱膨脹係數不同，使複合材料殘存應力與應變，而且 Si 顆粒與金屬基地界面反應生成 Cu₃Si 脆性化合物^{9,10}，如圖 3(a) 所示，Si 顆粒界面易發生脆裂與孔隙產生，Si 體積分率愈高時，相對於 Cu 粉末降低，Cu 粉末無法完全包覆 Si 顆粒之機率愈高，越容易從 Si 顆粒界面產生較多之脆裂孔隙，如圖 6 中未加 Al 之 Cu/Si_p 複合材料，當 Si 體積分率由 50 vol.% 增加至 80 vol.% 時，其孔隙率則由 2.62% 劇增至 16.2%。

Cu/Si_p 複合材料添加 5-10vol% Al 粉末，因 Cu-Al 基地中有 CuAl₂ 強化相 (圖 4) 之產生與 Cu₃Si 脆性化合物 (圖 3) 之減少，致使 Cu-Al 金屬基地與 Si

顆粒界面接合強度增加，減少 Si 顆粒界面之脆裂與孔隙產生。而且 Cu-Al 之共晶溫度為 548°C^[15]，Cu 與 Al 易因共晶溶化，使部份 Cu 與 Al 粉末溶化成液相，增進其於 Si 顆粒間之流動，在 550°C 與 400MPa 熱壓條件下，使 Si 顆粒周圍之孔隙較易被液相之 Cu-Al 金屬基地材料填滿。從複合材料之 SEM 微結構比較，如圖 3 所示，加 Al 明顯減少 Si 顆粒界面之孔隙，而且 Si 顆粒與 Cu-Al 金屬基地材料接合界面亦較為緻密；由圖 6 之孔隙率比較，加 Al 可明顯降低 Cu/Si_p 複合材料之孔隙率，提昇複合材料之緻密度。

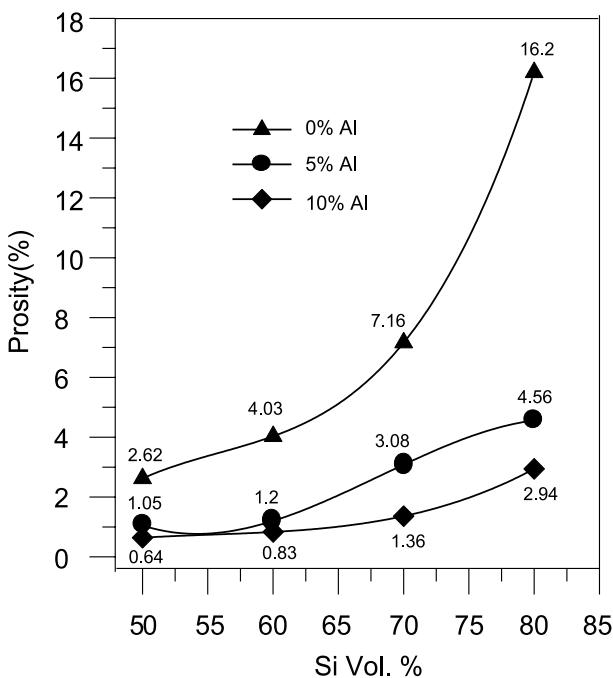


圖 6 Cu/Si_p 複合材料之孔隙率。

3. Cu/Si_p 複合材料之機械性質

由前述 Cu/Si_p 複合材料之孔隙率探討，複合材料之孔隙隨 Si 體積分率增加而明顯增多，在 Si 高體積比與複合材料高孔隙率下，具有脆裂之孔隙裂口相對的增多，而這些孔隙裂口存在，極易導致複合材料於彎曲強度試驗時，由孔隙裂口發生破裂。

另外，從孔隙對材料結構強度之影響來探討，孔隙愈多材料可承受應力與應變之截面積減少，導致材料應力增加，而且材料承受應力時易在孔隙位置產生應力集中，而使材料從孔洞位置開始裂縫成長。由材料機械強度與緻密度 (densification) 之數學模式^[18]： $\sigma_{\text{porous}} = \sigma_{\text{full densified}} \cdot K \cdot (\rho / \rho_t)^m$ 觀察 (σ ：材料機械強度，K：應力集中常數， ρ ：實體密度， ρ_t ：理論密度，m：密度之指數率)，可知材料強度隨緻密度之降低而下降；由以上之探討得知，Cu/Si_p 複合材料之孔隙率隨 Si 體積分率之增加而增多 (圖 6)，其彎曲強度如圖 7 所示，無論添加 Al 與否，其彎曲強度皆隨 Si 體積分率之增加而下降^[14]。

Cu/Si_p 複合材料經四點彎曲強度測試，未添加 Al 之彎曲破斷面，如圖 8(a) 所示，其破裂方式沿著 Si 粗顆粒與含 Cu₃Si 之金屬基地材料界面產生裂紋 (Si 顆粒之破裂亦可能由於高溫高壓之熱壓製程所造成)。而添加 Al 粉末者，其破斷面如圖 8(b) 與 8(c) 所示，亦發現 Si 粗顆粒之劈裂，但 Cu-Al 金屬基地與 Si 顆粒界面之裂紋有明顯減緩之趨勢。

添加 Al 之複合材料其緻密度較未加 Al 者佳 (圖 6)。另外添加 Al 者，其 Si 顆粒與 Cu-Al 基地界面接合較為緻密，具有較少之脆裂之裂口，並且有 CuAl₂ 強化相之存在，其抑制裂縫成長能力較佳，因而促使加 Al 者有較高之抗彎強度，如圖 6 所示，添加 Al 粉末者，其複合材料之抗彎強度優於未添加 Al 粉末者。因此，孔隙與 Cu₃Si 脆性化合物之減少以及 CuAl₂ 強化相之產生，是為添加 Al 粉末增強複合材料抗彎強度之主要因素。

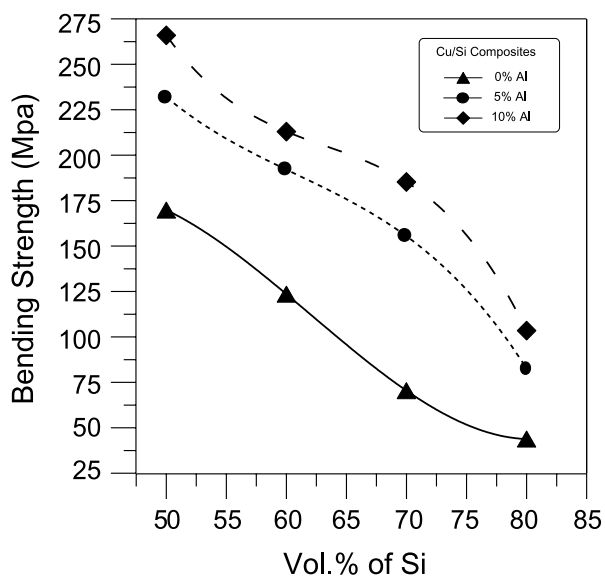
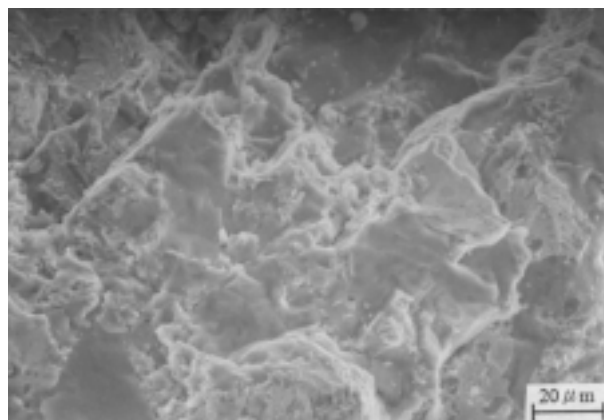
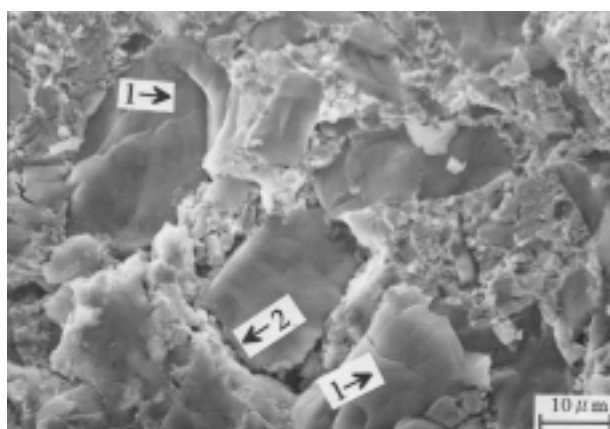


圖 7 Cu/Si_p 複合材料之彎曲破斷強度

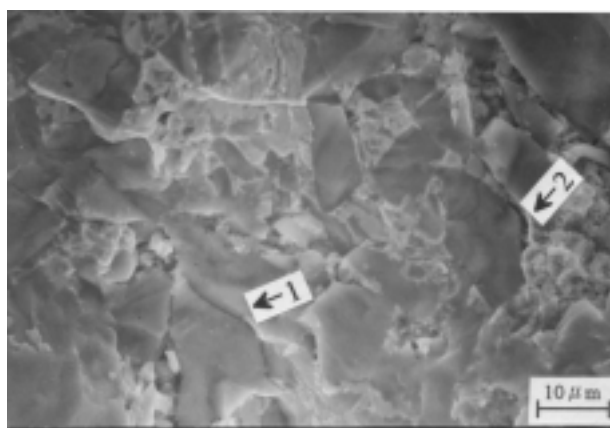


(c)

圖 8 Cu/70Si_p 複合材料之彎曲破斷面((a) 0 vol. % Al, (b) 5 vol. % Al, (c) 10 vol. % Al. 箭頭 1: Si 顆粒破裂, 2: Cu-Si 界面剝離。



(a)



(b)

4. Cu/Si_p 複合材料之腐蝕性質

Cu/Si_p 複合材料在 5%NaCl/ pH6.7 溶液中，經 7 天之浸泡，腐蝕電位達到穩定後（1000 秒內電位上下振幅不超過 5mv），以 Tafel 極化法量測腐蝕電位與腐蝕電流密度，其結果如圖 9 所示。添加 Al 粉末與否，其腐蝕電位與腐蝕電流密度皆隨 Si 含量之增加而下降。由於 Cu/Si_p 複合材料之基地材與 Si 顆粒間之熱膨脹係數不同，使複合材料熱壓時殘存應力與應變。Si 顆粒與基地界面發生脆裂與孔隙（圖 3），加上含 Cu₃Si 基地材與 Si 顆粒間之加凡尼腐蝕特性，致使含 Cu₃Si 之基地材料與 Si 顆粒界面成為一理想的孔洞初始腐蝕生成位置（pit initiation site）^[19,20]，因而造成 Si 顆粒周圍成為較嚴重之腐蝕區。且腐蝕將沿著 Si 顆粒界面與孔隙缺陷往內腐蝕，導致孔洞之增加，如圖 10(a) 所示，未加 Al 者之 Cu/Si_p 複合材料，其腐蝕表面發現嚴重之 Si 顆粒剝離與孔洞（Pits）浸蝕現象。因此當 Si 體積分率由 50 vol% 增至 80 vol% 時，材料孔隙與 Si 界面增加，如圖 9(a)

所示，導致其腐蝕電位隨Si含量之增加而下降。另外，當Si體積分率增加時，因Si體積分率超過50%，相對於材料表層含Cu₃Si基地材料可腐蝕面積隨Si之增加而減少，如圖9(b)所示，致使複合材料之腐蝕電流密度隨Si體積分率之增加而下降。

由金屬之標準還原電動勢（一大氣壓，25℃，活化度1）得知^[16,17]，Cu之電位為+0.337V，Al之電位為-1.662V，Al之電位較Cu低。另外，由表1所配置與製造之加Al與未加Al之金屬基地材料，於5%NaCl/ pH6.7溶液中浸泡5天，所量測之腐蝕電位與腐蝕電流密度比較，如表1所示，添加Al粉末之腐蝕電位（-0.579V）比未添加Al粉末之腐蝕電位（-0.372V）較低。因此，當Cu/Si_p複合材料添加Al時，如圖9(a)所示，其腐蝕電位較低，而且腐蝕電位隨Al之增加而下降。

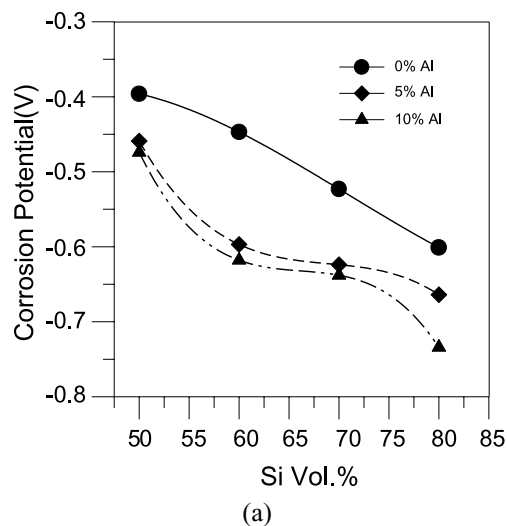
由於Cu/Si_p複合材料添加Al可增強其機械強度與降低孔隙率，Si顆粒與Cu-Al基地材料界面有較少之裂口與孔隙（圖3（b）），致使Cu-Al基地與Si顆粒界面腐蝕減少，如圖10(b)所示，Si顆粒之剝離與孔洞腐蝕現象較未加Al者少。另外，從未加Al（含Cu₃Si）之基地材料腐蝕電流密度與添加Al（含Cu₃Si+CuAl₂）之基地材料腐蝕電流密度比較，如表1所示，添加Al者之腐蝕電流密度（3.361 μA/cm²）比未加Al者之腐蝕電流密度（5.792 μA/cm²）較小。因此，添加5-10vol.% Al之複合材料，其腐蝕電流密度，如圖9(b)所示，較未加Al者小。

Cu/Si_p複合材料於pH6.7,5%NaCl溶液中浸泡7天之腐蝕表面經ESCA表面成分分析，如圖11(a)~(c)所示，發現未添加Al之Cu/Si_p複合材料腐蝕表面ESCA（圖11（a））之Cu2p₃及CuKMM能譜分別為932.2eV與336.8eV，分析氧O1s之能譜為532.5eV，將其對照標準圖譜^[21-24]，可推測Cu與O之組成以Cu₂O為主，Si2p之能譜為100.5eV與105eV，其Si與O之組成為SiO₂，另外亦發現Cu3p之能譜為75.5eV，其可能為Cu基地表面與Si2s結合之Cu₃Si化合物。而添加5-10vol.% Al之腐蝕表面

ESCA能譜圖如圖11(b)-(c)，其表面成分分析所得結果亦含Cu2p₃與O1s能譜，但其Cu3p能譜已經消失，顯見Al之加入銅基地中已明顯抑制脆性Cu₃Si化合物產生，加Al之腐蝕表面出現Al2p(75.5eV)之能譜，經與Cu與O之能譜分析，推測其組成成分以Al₂O₃氧化膜行成於腐蝕基地表面，此Al₂O₃氧化膜可抑制Cu₂O與SiO₂之產生^[21-24]。

從腐蝕表面經超音波震盪除去腐蝕生成物後之SEM顯微結構如圖12(a)-(b)，可發現未添加Al元素之Cu/Si_p複合材料腐蝕表面有許多Si顆粒因與Cu基地介面接合不佳，沿著產生Si粒子邊界往內行成隙縫腐蝕，而使Si顆粒嚴重剝離（圖12(a)），並且於基地中產生腐蝕孔洞。另外含Al之腐蝕表面如圖12(b)，其Cu-Si介面亦產生隙縫腐蝕，但腐蝕孔洞較未加Al者淺且少，且含Al之Cu基地因CuAl₂強化相之作用，其基地結構較佳，且腐蝕表面有Al₂O₃氧化膜層之保護，基地孔蝕現象亦較少。

綜合上述之探討，加Al之Cu/Si_p複合材料，其孔隙較少，Si顆粒與金屬基地之界面接合強度較佳，而且添加Al之基地材有較佳之結構與Al₂O₃氧化膜層之保護，具有較低之腐蝕電流密度，因而導致其抗腐蝕性較未加Al者佳，且其抗腐蝕性隨Si體積分率與Al含量之增加而增強。



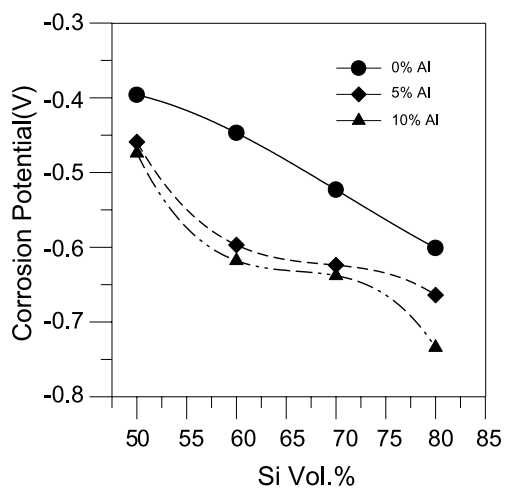
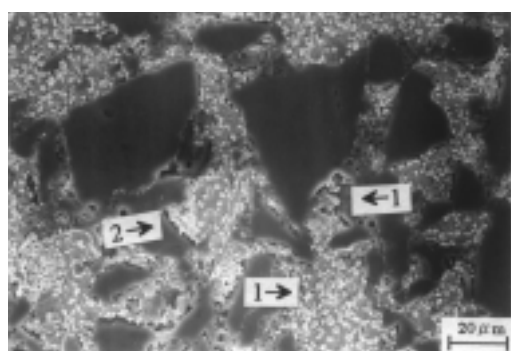
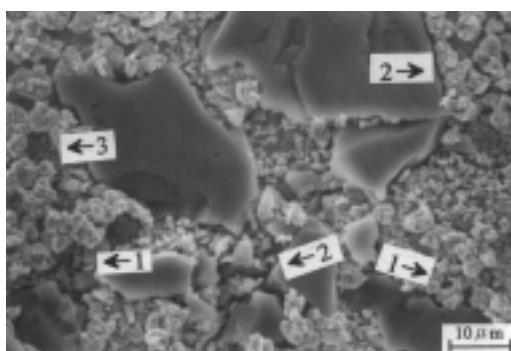


圖9 Cu/Si_p 複合材料於pH6.7, 5%NaCl 溶液中浸泡7天 (550°C, 400MPa 熱壓 10 min.) , (a). 腐蝕電位, (b). 腐蝕電流密度



(a)



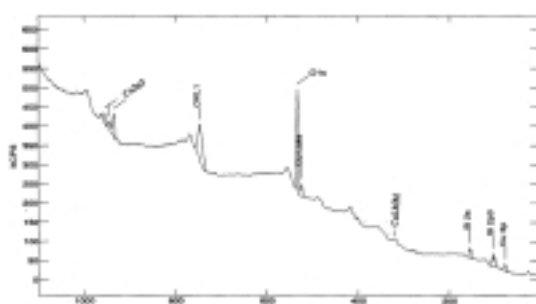
(b)

圖10 Cu/60Si 複合材料於pH6.7, 5%NaCl 溶液中浸泡7天之腐蝕表面 (550°C, 400MPa 熱壓 10 min.) , (a). 0 vol.% Al, (b). 10 vol.% Al. 箭頭: 1: 小孔洞(pits), 2: Cu-Si_p 界面隙縫腐蝕 (crevice), 3: 細小Si 顆粒剝離

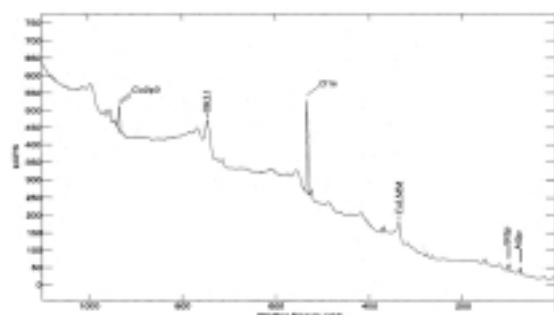
表1 含Al與未含Al粉末Cu-Si 基地材之腐蝕電位與腐蝕電流密度及材料之組成成分.

金屬基地材料(a)	粉末組成成分 (wt.)			腐蝕電位 (V)	腐蝕電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
	Cu	Si	Al		
未添加Al粉末	1	0.1470	0	-0.372	5.792
添加Al粉末	1	0.1470	0.1506	-0.579	3.361

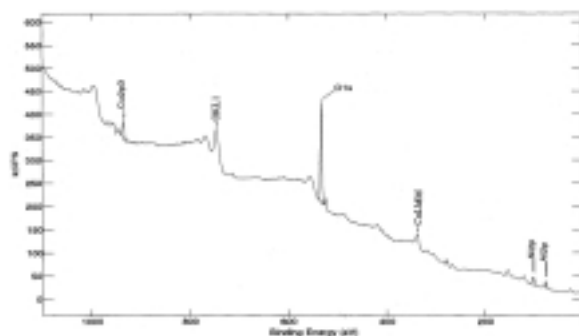
(a) : 將粉末混粉後置於1200°C 真空爐中燒結16hrs



(a)

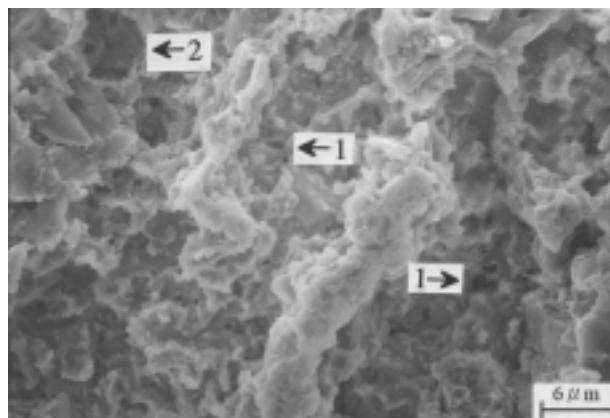


(b)

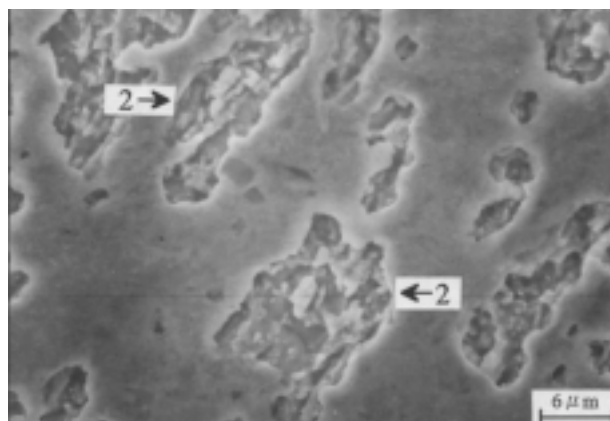


(c)

圖11 Cu/70Si 複合材料於pH6.7, 5%NaCl 溶液中浸泡7天之腐蝕表面ESCA 成分分析能譜圖, (a). 0 vol.% Al, (b). 5 vol.% Al, (c). 10 vol.% Al.



(a)



(a)

圖 12 Cu/60Si 複合材料於 pH6.7, 5%NaCl 溶液中浸泡 7 天經超音波震盪後之腐蝕表面, (a). 0 vol.% Al, (b). 10 vol.% Al. 箭頭: 1: 小孔洞 (pits), 2: Si 顆粒剝離。

四、結論

1. Cu/Si_p 複合材料添加 5-10vol.% Al, 可增強複合材料之機械強度, 減少 Cu₃Si 介金屬與孔隙產生, 提昇複合材料之緻密度。
2. Cu/Si_p 複合材料之抗彎強度隨高體積比 Si 粒子之增加而降低; 其於 pH6.7, 5%NaCl 溶液中中之腐蝕電流密度與腐蝕電位, 則反而隨 Si 粒子之增加而下降。

3. 添加 5-10vol.% Al 之 Cu/Si_p 複合材料, 其緻密度、抗彎強度與抗腐蝕性質均較未添加 Al 者為佳。
4. 含 Al 之 Cu 基地有 CuAl₂ 強化相之作用與腐蝕表面 Al₂O₃ 氧化膜層之保護, 其基地之孔蝕與 Si 顆粒剝離現象較未加 Al 者佳。

五、參考文獻

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski, *Microelectronics Packaging Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
2. E. Suhir and Y. C. Lee, *Thermal; Mechanical; and Environmental Durability Design Methodologies*, *International Electronic Materials Handbook*, Vol.1, pp.45-69, ASM International, Patentials Park, OH (1989).
3. Y. L. Shen, A. Needleman, and S. Suresh, "Coefficients of Thermal Expansion of Metal-Matrix Composites for Electronic Packaging", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.25A, (1994) pp.839-850.
4. R. M. German, K. F. Hens, and J. L. Johnson, "Powder Metallurgy Processing of Thermal Management Materials for Microelectronic Applications", *The International Journal of Power Metallurgy*, Vol.30, No.2, (1994) pp.205-215.
5. M. K. Premkumar, W. H. Hunt, Jr. and R. R. Sawtell, "Aluminum Composite Materials for Multichip Modules", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, (1992) pp.24-28.
6. P. Yih and D. D. L. Chung, "Silicon Carbide Whisker Copper-Matrix Composites Fabricated by Hot Pressing Copper Coated Whiskers", *Journal of Materials Science*, Vol.31, (1996)

- pp.399-406.
7. L. Levin, Z. Atzmon, A. Katsman and T. Werber, "Low-temperature Silicon Crystallization Mediated by Copper Silicide Formation in Cu/a-Si: H Bilayers ", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.40, (1995) pp.56-61.
 8. F. A. Veer, B. H. Kolster, and W. G. Burgers, "Diffusion in the Cu₃Si Phase of the Copper-Silicon System ", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol.242, (1968) pp.669-673.
 9. M. Onishi and H. Miura, "Effect of Compressive Stress on Reaction-Diffusion in Cu-Si System", *Materials Transactions, JIM (Japan Institute of Materials)*, Vol.18, (1997) pp.107-112.
 - 10 J. C. Chion, K. C. Jung and M. C. Chen, "TiW(N) as Diffusion Barriers Between Cu and Si", *Journal. of Electrochemistry Society*, Vol.7, (1995) pp.2326-2331.
 11. S. Y. Jang and S. M. Lee, "Tantalum and Niobium as Diffusion Barrier Between Copper and Silicon", *J. Materials Science Materials in Electronics*, Vol.7, (1996) pp.271-278.
 12. L. Anantha Narayanan, F. H. Samul, J. E. Gruzleski, "Disolution of Iron Intermetallics in Al-Si Alloys through Nonequilibrium Treatment", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.26A, (1995) pp.2161-2174.
 13. A. M. Samuel, J. Gauthier and F. H. Samul, "Microstructural Aspects of the Dissolution and Melting of Al₂Cu Phase in Al-Si Alloys during Solution Heat Treatment". *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.27A, (1996) pp.1785-1798.
 14. P. Yih and D. D. L. Chung, "Powder Metallurgy Fabrication of Metal Matrix Composites Using Coating Fillers", *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol.31, No.4, (1995) pp.335-340.
 15. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metal, 2nd edition, pp.106-107, Metals Park, OH (1990).
 16. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion* 2nd edition, pp.86-92, Prentice Hall International Inc, New Jersey (1997).
 17. 劉永輝,張佩芬,金屬腐蝕學原理,航空工業出版社(1993).
 18. J. C. Y. Koh and A. Fortini, "Prediction of Thermal Conductivity and Electronic Resistivity of Porous Metallic Materials", *International Journal of Heat Mass Transfer*, Vol.16, (1973) pp.2013-2022.
 19. P. C. R. Nunes and L. V. Ramanathan, "Corrosion Behavior of Alumina-Aluminum and Silicon Carbide Aluminum Materials Composites", *Corrosion*, Vol.51, No.8, (1995) pp.610-617.
 20. D. G. Kolman and D. P. Butt, "Corrosion Behavior of a Novel SiC/Al₂O₃/Al Composite Exposed to Chloride Environments", *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 144, No. 11, (1997) pp.3785-3791.
 21. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Mulenberg, (eds) *Handbook by Perkin-Elmer, Eden Praire, Minnesota* (1978).
 22. Y. Feng, K. S. Siow, W. -K. Teo, K. -L. Tan and A. -K. Hsieh, "Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values", *Corrosion*, Vol. 53, No5, (1997) pp.389-398.
 23. W. A. Badawy and F. M. Al-Kharafi, "The Inhibition of the Corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in Chloride Free Aqueous Media: I. Passivation in Acid Solutions", *Corrosion Science*, Vol.39, No.4, (1997) pp.681-700.

24. Rahela Gasparac, Charles R. Martin, Ema Stupnisek-Lisac, and Zoran Mandic, "In Situ and Ex Situ Studies of Imidazole and Its Derivatives as Copper Corrosion Inhibitors", *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 147, No.3, (2000) pp.991-998.