

超薄型层状金属基复合丝材的制备技术

康菲菲, 吴永谨*, 杨国祥, 孔建稳

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 随着电子信息行业的快速发展, 超薄层状金属基复合丝材的需求不断增加。制备超薄层状金属基复合丝材的复合技术有 4 种, 分别为: 电镀技术、固相复合技术、复合铸造和气相沉积技术。通过复合质量和批量化生产条件两方面的比较, 简要介绍了半导体封装用内引线-金银复合丝的复合工艺的选择和优化。

关键词: 金属材料; 复合丝材; 金银复合丝; 超薄; 层状; 复合技术

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)01-0062-06

Preparation Technology of Ultrathin Layered Metal Matrix Composite Wires

KANG Feifei, WU Yongjin*, YANG Guoxiang, KONG Jianwen

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: With the rapid development of electronic information industry, the demand of ultrathin layered metal matrix composite wires has being continuously increased. Four composite technologies of ultrathin layered metal matrix composite wires are introduced, that are electroplating technology, solid composite technology, composite casting and vapor deposition technology, respectively. The composite technology of gold-silver composite wire used for semiconductor packaging is chosen and optimized by comparison of composite quality and mass production condition.

Key words: metal material; composite wires; gold-silver composite wire; ultrathin; layered; composite technology

21 世纪是复合材料的时代。功能型金属基复合材料出现在 20 世纪 20 年代, 金属基复合丝材有着单一材料无法达到的优越性能, 因此被广泛应用在精密仪器、微型电控仪表、无线电电子、半导体封装等方面: 如银包铝复合丝材以其导电率高、接触性能好、密度小等特点, 广泛应用在航空用导线和波导管方面^[1]; 镀金银丝和镀钯铜丝^[2-4]以其良好的导电性和焊接性, 广泛应用在半导体封装中; 钛包铜、锆包铜、不锈钢包铜复合丝材具有优异的导电性能, 又具有极强的表面耐腐蚀性能, 广泛应用于较强腐蚀状况下的导体, 如电化学、电镀、电解、

湿法冶金、PCB 线路板、电化工、水处理、海洋工程等领域。

超薄型层状金属基复合丝材是指复层厚度和基体直径比小于 1:10, 复层厚度允许偏差为±10%, 复合丝表面应无超过直径 5%的凹坑、刻痕、划痕、裂纹、凸起等缺陷。成品丝材直径越细, 对复合技术、超细丝拉拔技术以及设备的稳定运作和模具的质量要求越高。选取复合技术的原则是不造成增强相和金属基体原有性能的下降, 避免不利的界面反应发生, 同时考虑制备方法的经济性。

本文综述了制备超薄型层状金属基复合丝材的

收稿日期: 2014-01-07

基金项目: 云南省省院所技术开发专项(2011CF012)。

第一作者: 康菲菲, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属功能材料研发。E-mail: kang85fei95@163.com

*通讯作者: 吴永瑾, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属功能材料研发。E-mail: wyj@ipm.com.cn

复合技术,对各种复合技术进行比较,简要介绍了半导体封装用金银复合丝的复合技术的选择。

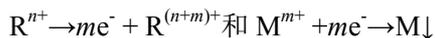
1 复合技术

制备超薄复层复合材料的常用技术有电镀技术、固相复合技术、复合铸造和气相沉积法等。下面对这 4 种方法原理进行简述。

1.1 电镀技术

早在 1805 年, Luigi V Brugatelli 做了一个有关金的溶液的实验,用电池进行了第一次电沉积,成功地将金镀在银上。到了 1840 年,英国伯明翰的 John Wright 发现氰化钾是适合电镀黄金和白银的电解质,采用该技术生产了大量的镀银餐具、梳子、鼻烟壶等等。19 世纪 50 年代,随着电化学科学的成熟,商业电镀镍、铜、锡和锌也相继被开发出来。20 世纪时,电镀技术在防腐、耐磨领域及其他领域的应用也随之兴起。2 次世界大战和航空业的发展推动了电镀的进一步发展和完善,包括镀铬、铜合金电镀、氨基磺酸镀镍等。

电镀是利用电化学方法对金属与非金属制品进行表面加工处理,使其表面得到各种不同的金属镀层,以达到提高其抗腐蚀性能,装饰性能,机械性能或赋予其特殊功能^[5]。电镀的基本原理可概括为:还原剂 R^{n+} 被氧化成 $R^{(n+m)+}$, 而自由电子(me^-)使金属离子 M^{m+} 还原,反应方程式为:



电镀必要的电化学条件是还原剂的电位应比沉积金属的电位低,为获得实际可用的镀层,两者电位差应在一定的范围内。为获得理想的镀层,镀液一般由金属盐、还原剂、缓冲及络合剂、加速剂、稳定剂、湿润剂和光亮剂等组成,选择合适的 pH 值、温度、时间等工艺参数来实现预定目标^[6]。通过电镀技术制备的镀层细致光亮、耐蚀性好、与基体的结合力好、分散能力和覆盖能力好,镀液稳定,对杂质容忍度高。但是镀液废水中通常含有重金属离子、氰化物和有机物,对人体危害大、对环境污染严重。

1.2 固相复合技术

固相复合技术包括轧制复合、挤压复合和拉拔复合 3 种方式。复合机理为:当 2 个金属多晶表面接触并受压时,由于多晶体取向的统计分布性,某些晶体学取向偶然吻合;或由于能量起伏,在高能处突破能量限形成金属键,产生了点结合。扩散复

合机理为金属表面在一定温度、压力作用下,接触界面原子相互扩散,形成扩散层连接,界面由固溶体和化合物的反应扩散层构成。在金属材料中,并不是所有的材料都能任意复合的。2 种被复合的材料,只有当 2 种金属存在彼此互溶的情况时,扩散才得以进行。

轧制复合法是将单金属压力加工理论应用于金属复合板制备的一种方法,它凭借大的压下量轧制两层或多层金属和合金,依靠金属键来实现组元层原子间结合的一种复合技术^[7]。其优点为生产成本低,适合批量生产,且能生产较大长度和宽度的制品;不足之处在于轧制后往往需要后续处理,且道次轧制变形大,不适合超薄复层复合材料的制备。

挤压复合法:将包层金属和被包层金属表面清理后组装成挤压坯,然后以适当的温度和挤压比参数挤压成型,在压力作用下,金属紧密接触并复合。该方法适合于生产管、棒、线及矩形断面的复合型材。但挤压复合的材料范围受限制,不适于连续化生产,并要求较大功率的挤压机^[8]。

拉拔复合法:内外金属层在塑性变形后均要产生一定量的弹性回复,如能正确选择并控制内外层材料的材质,使外层金属与内层金属的弹性回复量存在差异,则可在内外层界面之间形成附加压应力而实现机械结合。拉拔复合法只适用于双金属管的复合和对采用挤压法成型的双金属管、包覆棒材进一步加工,以获得细长尺寸制品。制备出薄的金属管,套入棒材上,为了得到结合力强的复合坯料,必须选择合适的初次变形量和退火参数。拉拔复合法也适用于其它复合技术制备的坯料的进一步加工得到合适尺寸。由于拉拔加工时,变形区内为轴向拉应力状态,故每一道次的变形量不能太大,否则容易产生拉断而无法实现正常加工。

对于超薄复层的加工过程,由于轧制复合和挤压复合的道次变形量大,复层在加工过程中如果复层受力不均匀,会造成在加工过程中,容易产生波浪、竹节、包覆层破断、内外层之间鼓泡、表面皱纹等缺陷^[9],图 1 列出了几种包覆材常见缺陷。

为了获得界面接合质量高的包覆材料,在确定加工工艺时,需要注意如下一些问题:① 保证坯料界面干净,防止坯料复合后在放置过程中或加热过程中产生界面氧化;② 采用较大的变形量,保证界面在变形过程中产生足够的新生面;③ 控制挤压温度以防止在界面上形成金属间化合物;④ 对于虽不易形成化合物,但接合性能较差的金属组合,也可

以在复合界面之间添加有利于提高接合强度的过渡金属层。

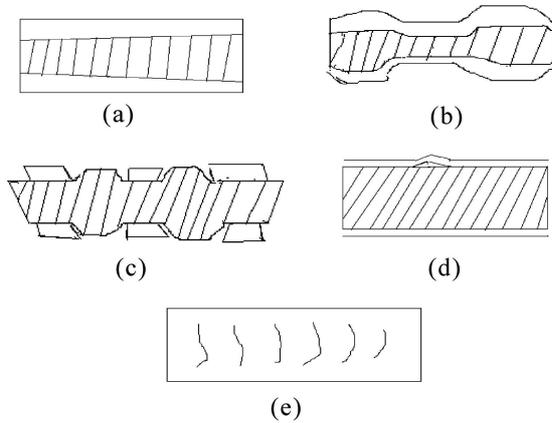


图 1 包覆材常见缺陷

[(a). 包覆层厚度不均; (b). 竹节; (c). 芯材破断;
(d). 内外层之间鼓泡; (e)表面皱纹]

Fig.1 The common defects of cladding materials

[(a). Thickness non-uniformity of cladding layer; (b). Slub;
(c). Core material rupture; (d). A bubble between inner and outer layer;
(e). Surface wrinkles]

1.3 复合铸造

复合铸造是指通过 2 种不同熔点金属的先后熔铸或液、固态金属的凝铸而进行接触，界面有效润湿后，通过原子扩散和化学反应，形成化合物和固溶体构成的结合界面^[10]。充芯连铸工艺是复合铸造的一种。

充芯连铸工艺(简称 CFC 工艺)制造双金属管的基本原理为：采用上下 2 个坩埚，使芯部金属与外层金属分别在上下 2 个坩埚中熔化；由导流管和结晶器共同构成连铸铸管的同时，芯部金属液随之冲入铸管中，在一定的拉速和温度下，实现芯部金属的凝固及其与外层金属的复合。如果来实现 2 种金属同时连铸并复合，必须准备控制以下参数：① 合适的金属熔化温度：如果包覆层金属过热度太小，则出现金属液在结晶器的内部、拉断金属坯、拉坯阻力很大的现象；如果芯材金属的过热度太小，则造成导流管堵塞、界面复合不好，如果过热度太大，容易产生非稳定拉坯现象；② 合理的拉坯速度：拉坯速度是影响充芯连铸工艺的重要因素，需要与金属液温度、结晶器冷却强度进行合理匹配，否则容易造成拉漏事故。③ 保证引杆、结晶器和导流管三者间的对中，三者间的对中直接影响了拉坯的质量，

如果对中不好，则坯壳和结晶器及导流管间的摩擦力较大，拉坯的阻力也较大，易在铜包铝棒的表面造成裂纹，甚至造成金属被拉断或者导流管断裂的现象。

1.4 气相沉积

气相沉积法主要分为物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)。

PVD^[11]是通过高温加热膜材使之变为气态，或者通过真空中电子、离子、光子等荷能离子从膜材溅出相应的原子、分子等，或通过等离子体弧和电场使膜材气化并电离，从而在工件表面沉积成固相膜。和传统的电镀、热镀相比，PVD 沉积镀膜的优势为：材料适应性好、工艺环保而灵活、镀膜质量优良。PVD 技术可以采用蒸镀^[12]、热喷射蒸发^[13]、溅射^[14]或者离子镀。PVD 之前，必须对基材表面进行高等级的物理清洁和表面活化。在真空条件下对基材表面进行深度清洁，使其表面可能残留的污物、氧化物在电磁场等物理作用下自行剥离，并通过高能粒子的轰击，活化表层晶格，为 PVD 良好的膜-基结合力创造条件。靶材由最初的平面靶逐渐发展出矩形靶、中心旋转圆柱靶等，为了进一步提高靶材的利用率及离化率，引入阴极电子枪和等离子体源等技术以提高镀层的质量^[15]。目前还未有成熟的工艺和设备应用在棒材上。

CVD^[16]是在相当高的温度下，混合气体与工件表面相互作用，使混合气体中的某些成分分解，并在工件表面形成一种金属或化合物固态薄膜或镀层。它可以利用气相间的反应，在不改变工件基体材料的成分和不削弱基体材料强度的条件下，赋予工件表面一些特殊的性能。CVD 的反应温度取决于沉淀物的特性，通常大约为 900~2000℃。目前，化学气相沉积技术不仅应用在刀具材料、耐磨耐腐蚀材料、宇航工业的特殊复合材料、原子反应堆材料及生物医用材料等领域，在作为大规模集成电路技术使用的铁电材料、绝缘材料、磁性材料、光电子材料的薄膜制备技术方面，更是不可或缺^[17-18]。

CVD 利用气态物质在固体表面进行反应生产固态沉积物，是一种在高温下利用热能进行热分解和热化合的沉积技术。它一般包括 3 个步骤^[19]：① 产生挥发性的物质；② 将挥发性物质运输到沉淀区；③ 在基体上发生化学反应而生成固态物质。CVD 的优点：① 镀层的化学成分可以改变，从而获得梯度沉积物或者得到混合镀层；② 可以控制镀层的密度和纯度；③ 绕镀性好，可在复杂形状的基

体上以及颗粒材料上沉积；④ 沉积层通常具有柱状晶结构，不耐弯曲，但通过各种技术对化学反应进行气相扰动，可以得到细晶粒的等轴沉积层；⑤ 涂层与基体间结合力强等。CVD 的缺点：① 反应温度较高，沉积速率较低(一般每小时只有几微米到几百微米)，难以局部沉积；② 参与沉积反应的气源和反应后的余气都有一定的毒性；③ 镀层很薄，已镀金属不能再磨削加工，如何防止热处理畸变是一个很大的难题；④ 无法满足批量生产的要求：CVD 设备对芯材形状有一定的要求，一般对于长径比相差较大的材料无法实现复合。

2 半导体封装用金银复合丝的制备技术

以半导体封装用金银复合丝的复合技术为例，介绍在实际生产中，复合技术的选择和优化。金银复合丝是半导体封装用内引线的新型材料，其相对于传统键合金丝，价格低廉、导电导热性能优异，为半导体产品向超薄高密封装发展提供了技术支撑。然而，微米级复合丝的制备技术难度大，工艺繁杂，成品率低，增加产业化进程的阻力。

半导体封装用金银复合丝要求：① 丝材表面没有超过直径 5% 以上的凸起、凹坑、划痕等；② 复层厚度允许偏差不超过 10%；③ 延展性好，适合批量生产；④ 力学性能稳定；⑤ 成品复层小于 1 μm；⑥ 单根长度要求大于 1000 m。在键合过程中，丝材点火后形成的球型越正，焊接性能越好。金银复合丝的复层越薄，成球越接近正圆形。

复合丝材的制备工艺有 3 种：① 复合-拉拔；② 拉拔-复合-拉拔；③ 拉拔-复合。前 2 种工艺要求复合坯料可进行后续加工。金银复合键合丝的复合工艺选择要考虑复合质量和批量化生产条件两个方面，复合质量包括界面结合力、表面质量、表面洁净度、镀层均匀性这 4 个指标，其中有一个指标不能达标，都无法进行后续加工；批量化生产条件包括设备投资、后续加工条件、对芯材尺寸的要求、复合速率和复合厚度范围 5 个指标，来判定此复合工艺的投资成本、对型材、复层厚度等的要求及生产效率。综合评价 4 种复合工艺是否满足大批量生产金银复合键合丝的条件。表 1 为 4 种复合技术批量化生产条件分析。

表 1 4 种复合技术批量生产的条件

Tab.1 The mass production condition of four composite technologies

复合工艺条件	电镀	固相复合	复合铸造	气相沉积
界面结合力	好	差	好	好
复合质量	致密性好，加工中不会出现表层脱落的现象	致密性好	致密性差	致密性差
表面质量	无有毒溶液残留	好	好	好
表面洁净度	均匀	均匀	均匀性较差	均匀
镀层均匀性	低	低	高	高
设备投资	可后续加工	可后续加工	可后续加工	不可后续加工
后续加工条件	无特殊要求	无特殊要求	芯材直径大于 10 mm	无法制备长径比大于 50 的坯料
对芯材尺寸的要求	快	较快	快	慢
复合速率	10 nm~100 μm	80 μm~1 mm	≥1 mm，无法制备 1 mm 以下的复合坯料	10 nm~100 μm
复层厚度范围		复层越厚，均匀性越好		

从表 1 中可以看出，从复合质量和批量化生产条件综合考虑，电镀技术是现阶段最适合制备金银复合键合丝的复合工艺。采用电镀技术制备复合坯料，经拉拔变形形成 φ25 μm 单根长度可达 5000 m 的成品丝(如图 2 所示)，表层为金层，芯材为银。采用 SEM 观察丝材的复层均匀性和表面质量，结

果如图 3 所示。从图 3 可看出，整个丝材圆周表面都覆着一层厚度均匀的金层，丝材表面无划伤、凸起、凹坑等缺陷。金银复合键合丝的成本仅为原有产品键合金丝的 1/5，其成功开发极大节约了黄金资源，降低了封装成本。

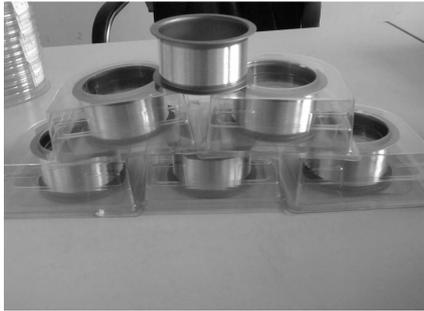


图 2 金银复合键合丝成品

Fig.2 The gold- silver composite bonding wire product

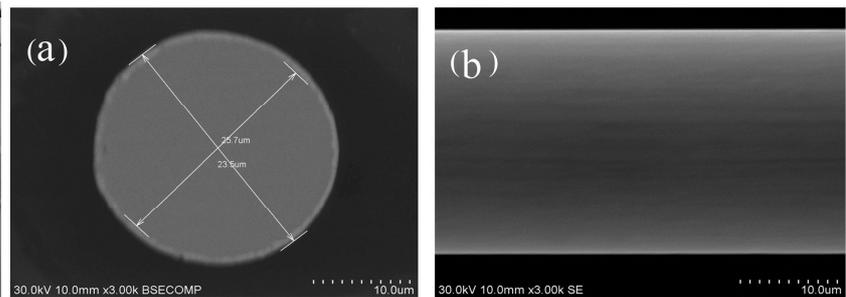


图 3 $\phi 25 \mu\text{m}$ 金银复合丝横截面形貌(a)和丝材表面(b)

Fig.3 The cross-sectional morphology of gold-silver composite wires in $\phi 25 \mu\text{m}$ (a) and surface of wires (b)

3 结语

超薄型金属基复合丝材的加工难点在于复层和芯材的直径比小于 1:10, 复层表面质量好, 无芯材裸露, 复层均匀, 复层和芯材结合力强, 不会出现复层脱落现象。通过复合质量和批量化生产条件两方面的比较, 确定电镀技术是现阶段适合微米级超薄复层复合丝的最佳制备技术。采用电镀技术制备的半导体封装用金银复合丝, 复层均匀, 表面无划痕、凸起和凹坑等缺陷, 满足使用的要求。

参考文献:

- [1] 苏顺, 刘新华, 刘雪峰, 等. 银包铝复合丝材的制备工艺[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 1960-1966.
Su S, Liu X, Liu X, et al. Fabrication processing of silver clad aluminum composite wire[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(12): 1960-1966.
- [2] 陈永泰, 谢明, 王松, 等. 贵金属键合丝材料的研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 66-70.
Chen Y, Xie M, Wang S, et al. Research progress on the precious metal bonding wire materials[J]. Precious Metals, 2014, 35(3): 66-70.
- [3] 郑康定, 冯小龙, 李彩莲. 一种银基覆金的键合丝材及其制造方法: 中国, CN 101667566A[P]. 2010-03-10.
- [4] Mesato Fukagaya, Shingo Kaimori, Tsuyoshi Nonaka. Bonding wire: US, 2004/0245320A1[[P]. 2004-11-09.
- [5] Chuang Tung-Han, Chang Che-Cheng, Chuang Chien-Hsun. Formation and growth of intermetallics in an annealing-twinned Ag-8Au-3Pd wire bonding package during reliability tests[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2013, 3(1): 3-9.
- [6] Wei T C, Duad A R. Mechanical and electrical properties of Au-Al and Cu-Al intermetallics layer at wire bonding interface[J]. J Electron Packag, 2003, 125(4): 617-620.
- [7] 刘彦峰, 邹军涛. CuCr/1Cr18Ni9Ti 双金属复合材料的真空扩散连接[J]. 热加工工艺, 2012, 41(14): 125-127.
Liu Y, Zou J. Vacuum diffusion bonding of CuCr/1Cr18Ni9Ti bimetal composite[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(14): 125-127.
- [8] 杨秀琴. Ti-Al 层状复合电极材料制备工艺与性能的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [9] 谢建新, 黄继华, 毛卫民, 等. 材料加工新技术与新工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [10] 吴春京, 于治民, 谢建新, 等. 充芯连铸法制备铜包铝双金属复合材料的研究[J]. 铸造, 2004, 53(5): 432-434.
Wu C, Yu Z, Xie J, et al. Fabrication of bimetal composites of copper cladding aluminum with process of continuous core-filling casting[J]. Foundry, 2004, 53(5): 432-434.
- [11] 张启富, 习中革, 江社明, 等. PVD 技术沉积锌镁合金镀层的研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(8): 1-5.
Zhang Q, Xi Z, Jiang S, et al. Development of zinc-magnesium alloy coating on steel sheet by PVD method[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2002, 24(8): 1-5.
- [12] Metzner C, Scheffel B. New developments of PVD-layers onto metallic sheets and strips[C]// Society of Vacuum Coaters. Proceedings of the 43rd Annual Technical Conference, Denver: 2000.
- [13] Schmitz B. Development of Zn-Mg alloy coatings by JVD[J]. Steel Research, 2001, 72(11/12): 522-527.
- [14] Shedden B A, Katardjiev I V, Berg S, et al. Iron assisted deposition of Zn-Mg coatings by unbalanced magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 1999

(116/119): 751-754.

[15] 赵彦辉, 董利民, 杜昊. 等离子体氮化与物理气相沉积复合处理的研究进展[J]. 机械工程材料, 2012, 36(6): 1-4.

Zhao Y, Dong L, Du H. Recent research plasma nitriding and physical vapor deposition duplex treatment[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, 36(6): 1-4.

[16] 赵峰, 杨艳丽. CVD 技术的应用与进展[J]. 热处理, 2009, 24(4): 7-10.

Zhao F, Yang Y. Application and progress of CVD technology[J]. Heat Treatment, 2009, 24(4): 7-10.

[17] 唐新峰, 袁润章. 化学气相沉积技术的研究及在无机材料制备中的应用进展[J]. 武汉工业大学学报, 1994, 16(2): 135-139.

Tang X, Yuan R. Research on chemical vapor deposition (CVD) and its development in inorganic materials processing(II)[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1994, 16(2): 135-139.

[18] 杨西, 杨玉华. 化学气相沉积技术的研究与应用进展[J]. 甘肃水利水电技术, 2008, 44(3): 211-213.

Yand X, Yang Y. Research and development on chemical vapor depositon[J]. Gansu Shuili Shuidian Jishu, 2008, 44(3): 211-213.

[19] 胡昌义, 李靖华. 化学气相沉积技术与材料制备[J]. 稀有金属, 2001, 25(5): 364-368.

Hu C, Li J. Chemical vapor deposition and preparation of materials[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2001, 25(5): 364-368.

【上接第 61 页】

[7] 黄艳丽, 秦德先, 邓明国, 等. 黑色岩系多金属矿床的研究现状与发展趋势[J]. 地质找矿论丛, 2008, 23(3): 177-181.

Huang Y, Qin D, Deng M, et al. Research and development of black rock series polymetallic deposits[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2008, 23(3): 177-181.

[8] 来雅文, 甘树才, 戚长谋, 等. 峨嵋玄武岩铂钯赋存状态分析[J]. 岩矿测试, 2003, 22(2): 121-128.

Lai Y, Gan S, Qi C, et al. Analysis of platinum and palladium occurrence states in Emei basalt[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(2): 121-128.

[9] 唐志中, 王琳, 来新泽, 等. 甘肃铜镍硫化物矿床金铂钯相态分析[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 59-66.

Tang Z, Wang L, Lai X, et al. Phase analysis for Gansu Cu-Ni sulfide deposits of gold, platinum and palladium[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 59-66.

[10] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 2 版. 北京: 地质出版社, 2007: 16-21.

[11] 吕娅丽, 毛雪瑛, 李晓林, 等. 中子活化分析法研究地质样品中铂族元素的化学种态[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(1): 11-15.

Lu Y, Mao X, Li X, et al. Study on the chemical species of platinum group elements in geological samples by molecular activation analysis[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2002, 24(1): 11-15.

[12] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 化学溶解和电感耦合等离子体质谱法研究地质样品中铂族元素的物相分布[J]. 分析化学, 1998, 26(3): 267-270.

Li C, Chai Z, Mao X, et al. Stepwise chemical dissolution-inductively coupled plasma-mass spectrometry for speciation analysis of platinum group elements in geological samples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1998, 26(3): 267-270.