

Kovar 之粉末射出成形製程及封裝研究

計畫編號：NSC92-2216-E-002-028

執行期限：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

主持人：黃坤祥 國立台灣大學材料科學與工程學系教授

E-mail: kshwang@ccms.ntu.edu.tw

主要計畫參與人員：陳秉正 研究生

摘要—目前 Kovar 以金屬射出成形製作時可由混合粉及預合金粉兩種原始粉末製作，其中混合粉的成本較低且燒結密度較高；且無論在混合粉或是預合金粉方面，元素均勻性都不錯，沒有造成部份區域出現粉末聚集的現象。試片之製作過程也可避免碳含量之污染，而最後所得之 CTE 也與一般熔煉所得之結果相近，這證明了利用 MIM 來製作低熱膨脹係數工件是一個可靠度高的製程。另外也研究微調 Ni-Co 比例後，對於 CTE 的影響，發現 Fe(54%)-Ni(28%~33%)-Co(13~17%)保有低熱膨脹係數的特性。Kovar 與玻璃接合必須在 Kovar 表面預先形成一層薄氧化層來幫助 Kovar 與玻璃接合，形成氧化層後與玻璃在接合溫度為 1115 持溫 15 分鐘接合試片，可得到約 160 MPa 的剪切強度。

I. 介紹

高信賴度的電子構裝件必須常在極高溫、低溫、溫差大、潮濕、震動、撞擊、高頻電磁波...等惡劣的環境下正常運作，故常採用金屬或陶瓷之封裝。隨著電子及通訊業之發達，這些金屬工件之要求也越來越高，例如熱膨脹係數之控制越來越嚴格及尺寸公差也越來越小，而形狀也趨向於複雜，這些都是為了能在相同的體積內容納更多的零件，這些形狀複雜的金屬工件如果以傳統的加工、硬焊的方式將多項零件予以組合，將會使得組裝步驟增加，進而造成成本提升，公差變大，良率降低等問題的出現^[1-4]。

一般低熱膨脹係數合金都由傳統熔煉或鑄造法所製，容易造成偏析及雜質污染的情形出現，且鑄鍛件需經二次機械加工，成本相當高。相對地，利用金屬射出成形(Metal Injection Molding, MIM)製程可製作低 CTE 之工件，乃符合經濟效益之作法。所以本研究嘗試以 MIM 製作 Kovar 及 Invar 合金，並將所製成之 Kovar 工件與玻璃進行接合處理，以瞭解其接合性質。

II. 實驗程序

將射出成形所得之試片依序溶劑脫脂（正庚烷中，溫度設定為 45℃，溶脫時間為 4 小時）熱脫脂（升溫速率為 5℃/min 在 900℃ 持溫 1 小時）燒結（以每分鐘 10℃ 的升溫速率從室溫升至 1400℃，持溫 1 小時）預氧化處理（每分鐘 20℃ 的升溫速率，升至 700℃ 及 800℃ 分別持溫 5、10、20 分鐘）接合處理（升溫至 1115℃ 進行接合處理，使用的氣氛為氮氣，試片如圖 2-1 所示）溫度循環（選定 -40℃ ~120℃ 之間，在高低溫持溫 10 分鐘進行循環測試）並進行尺寸穩定性、金相、流變行為、CTE 數值、燒結行為、接合等性質之評估。

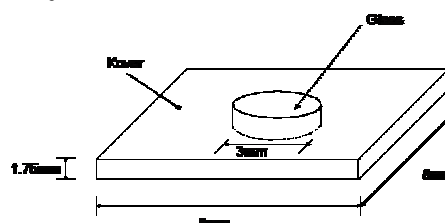


圖 2-1 試片接合示意圖

III. 結果與討論

3-1 流動性測試

由於在射出成形時所牽涉的參數很多，如射出時射嘴和料管的溫度、射速、射壓..等，

所以將金屬粉末和黏結劑所製成的射料，利用毛細流變儀測試在不同溫度下的流動情形，以幫助了解在成形時所用的射料之流動性。測試的射料包含了有混合粉 (Kovar)、預合金粉 (Kovar)、混合粉(Kovar 含有 3%的第二種界面活性劑)、混合粉(Invar)。由圖 3-1 中可知 Kovar 的射料中，發現當溫度在 140 時，預合金粉於 1000/s 之塑變率下的黏度值約為 53Pa·S，而混合粉的值約為 100Pa·S 左右，黏度值約為預合金粉的兩倍，這對於在射出成形時的影響是很大的，因此藉由改變溫度來測試黏度值是否有發生改變，接著又測試了 160 及 170 ，結果到了 170 黏度值約為 80Pa·S，所以推測如果要使得黏度達到與預合金粉的射料相同時，則溫度約為 180 到 190 之間，另一方面為了改善其黏度值，我們加入了 3%第二種界面活性劑來加強流動性，經由實驗的結果發現在 140 時黏度值約在 92Pa·S，這與沒有添加第二種界面活性劑的射料比較起來有些微的下降，但並沒有很大的差別，此原因應是所用之 Fe、Ni、Co 粉末較一般 PIM 所用鐵粉（約 4 μ m）為細之緣故。

比較 Kovar 混合粉與預合金粉的射出情形，結果發現，由於預合金粉的黏度值較佳，所以在射出成形都可以在較低的射速及射壓下完成，而在混合粉方面，則需要較高的射速及射壓才能成形。

3-2 粉末燒結的行為

從圖 3-2 燒結曲線中可以發現當混合粉在溫度到達 400 時，就已經開始產生收縮的現象，到了 900 時，可發現無論是 Kovar 或是 Invar 其收縮量已達到 12~14%，而預合金粉在約 820 時才開始產生收縮，到了 900 時，收縮量約為 4~5%，由此可見混合粉的收縮速率遠大於預合金粉，主要的原因有：首先 Kovar 元素粉之配製為 Fe-29%Ni-17%Co，Invar 是由 Fe-36%Ni 所組成，在這兩種材料中，鐵為最

多的元素，因此從 400 開始收縮時最主要是由於 Fe(BCC 相)先開始產生收縮的現象，根據文獻^[5]指出，一般鐵粉的收縮是由 600 開始產生，而此次實驗使用的粉末為粒度較細的鐵粉，所以提前到 400 開始，至燒結後期才產生合金化，反觀預合金粉組成為 (Fe-28%Ni-17%Co)，使用的粉末較粗且粉末已經合金化，為 γ 相^[6]，收縮速率較 BCC 來的慢，因此 800 後才開始有收縮現象的出現。

3-3 尺寸穩定性

在 MIM 的製程中，由於歷經較多的製程步驟且零件由生胚到最終的燒結通常會有大約 10%~20%的線性收縮，所以容易造成尺寸公差不易控制，容易在量產時出現問題，因此量測在各個不同階段公差的改變情形，在每個階段分別取八根試片來計算尺寸公差的變化情形，在實驗中燒結後的尺寸公差方面，都控制在 0.1%(1 σ)左右，這已達一般粉末射出成形的公差範圍。試片之尺寸標準差如圖 3-3 所示。

3-4 熱膨脹係數分析

由圖 3-4 中可知在居禮點之前 Kovar 的熱膨脹係數(30~440)，由混合粉所製成者約為 4.8 μ m/m，由預合金粉製成之試片 4.74 μ m/m，Invar 的熱膨脹係數(30~200)約為 1.49 μ m/m，在居禮點之前無論是 Kovar 或是 Invar 的數值都與熔煉所製成試片的熱膨脹係數相當接近，在超過居禮點溫度後由於鐵磁性轉變為順磁性，使得熱膨脹係數大幅的上升，其結果與文獻^[7]是相同的，這也證明經由粉末射出成形的製程，並不會受到雜質如碳的污染，而造成熱膨脹係數產生差異。

3-5 微調成分之性質分析

3-5-1 熱膨脹係數分析

在實驗中，我們除了配製 Kovar 的組成，另外又將 Kovar 組成中 Fe 的含量固定，改變

Ni 和 Co 的含量，觀察熱膨脹係數的差異，正常的 Kovar 是由 Fe-29%Ni-17%Co 所組成，Ni-Co 總含量為 46%，我們將總含量固定，改變 Ni Co 組成比例，分別依序往上提升 2%,4% 及往下降 2%,4%，使成分為 Fe-25%Ni-21%Co、Fe-27%Ni-19%Co、Fe-31%Ni-15%Co、Fe-33%Ni-13%Co，來比較不同成分的 CTE 差異。結果如圖 3-5 所示，圖中可發現當 Ni 含量下降至 25%Ni 時，熱膨脹係數上升至 $10.23\mu\text{m/m}$ ，而 27%Ni(19%Co) 也上升至 $8.09\mu\text{m/m}$ ，且熱膨脹係數呈線性的上升，居禮點的溫度消失，已不存在著低熱膨脹係數的特性，反之，將 Ni 含量上升至 33%Ni(13%Co) 及 31%Ni(15%Co) 時，熱膨脹係數 (30~440) 約為 $5.16\mu\text{m/m}$ 、 $4.69\mu\text{m/m}$ ，且居禮點的溫度並沒有消失，結果都還保持著與 Kovar 相似(在居禮點之前)的低熱膨脹係數特性，造成這主要的差異是因為 Ni 含量的下降會導致沒有足夠的量來維持其 γ 相的穩定存在^[11]，而使得低熱膨脹係數的特性消失。

3-5-2 密度

上一節不同成分的燒結條件是以每分鐘 10 到 1400 持溫 1 小時，其燒結密度如圖 3-6 所示，由圖中可發現雖然改變了 Ni-Co 比例，但在燒結後的密度無論是哪一個成分比例，相對密度值都可達 95~96%，這與燒結 Kovar 所得到的密度值是相近的。

3-5-3 金相分析

不同 Ni-Co 比、Kovar 混合粉、Kovar 預合金粉試片之金相組織以腐蝕液腐蝕後的組織如圖 3-7、3-8 所示，首先觀察到降低 Ni 含量時晶粒出現慢慢變小的情形，到了 27Ni-19Co 時，金相組織很明顯的與正常的 Kovar 試片不同，因此可以瞭解到硬度、熱膨脹係數的差異應與此組織之變化有關。在 Kovar 預合金粉方面，由於燒結後預合金粉的相對密度不如用混合粉者高所以在試片可觀察到較多的孔洞。

3-5-4 XRD 觀察

一般傳統熔煉的 Kovar 主要為 γ 單相組織，但由於熔煉過程中容易出現雜質及偏析，而導致部份的 γ 相會轉變為 α 相而容易造成體積變化而使性質產生變化，由圖 3-9 可知經由粉末射出成形的成品，為沃斯田體組織，無 α 相的出現，這證明此製程所製造出的試片，不易產生偏析及雜質。如果將 Ni 含量下降後，合金結構出現了 α 相，並不是完全的 γ 相組織，此結果說明了組織產生相變化，會造成低熱膨脹係數特性的消失，反之若增加 Ni 含量，由結果可知不會造成 α 相的出現，因此不易造成低熱膨脹係數的特性消失，此也呼應了熱膨脹係數分析的結果。

3-6 預氧化處理

如圖 3-10 所示，在 700 或 800 持溫 5 分鐘時，Kovar 氧化層的厚度約為 $2\mu\text{m}$ ，當持溫時間增加後氧化層厚度也隨之增加，持溫 10 分鐘時的氧化層厚度約為 $5\mu\text{m}$ 較適合，接下來比較氧化層的緻密性，發現在 700 時的氧化層比較疏鬆且緊密性較不佳，由圖 3-11 發現 800 時比較緊密，故選定 800 持溫 10 分鐘作為預氧化處理的條件。

3-7 Kovar 與玻璃之接合處理

在實驗中選定了 900、1000 及 1115 在氮氣氣氛下，分別持溫不同時間來觀察界面接合的情形。在 900、1000 時持溫 15 分鐘的界面接合情形，如圖 3-12 所示，發現在界面的玻璃粉尚未完全的燒結在一起，仍有類似粉末狀的情形，這種情形下的界面接合較差。因此將溫度提升至 1115，發現玻璃在界面不會再呈現類似粉末狀的情形，持溫 15 分鐘時（如圖 3-13 所示），可以發現玻璃與 Kovar 之界面的複雜區域已經消失，而且也無殘留的氧化層存在。

3-8 溫度循環測試

我們將 1000、1115 持溫不同時間的試

片來進行測試，首先在 1000 接合的試片，由於在接合時，界面的氧化層並未完全的分解，所以容易造成脆性，且在界面的接合有類似粉末狀的情形出現，由於此種不良的接合導致試片在不到 100 次循環後在玻璃與 Kovar 界面出現明顯的裂縫；在 1115 不持溫及持溫 5 分鐘的試片，由於在接合後的界面有尚未完全融解氧化層與玻璃所形成的複雜區域，使得在 150 200 次之間循環時就有裂縫的出現；在 1115 持溫 15 分鐘與 30 分鐘的試片（如圖 3-14 所示），由於在接合後的界面沒有類似粉末狀或是複雜區域的出現，所以在經過了 300 次的循環後才有裂縫從界面上出現。

一般而言，裂縫的出現會導致氣密性的下降，而使得電子元件出現失效的情形，由此實驗結果可知界面接合品質的優劣與承受循環次數的多寡有著明顯的關係，在本次實驗中，循環試驗壽命依序為 1115 持溫 15 分鐘與 30 分鐘的試片(300 次)>在 1115 不持溫及持溫 5 分鐘的試片(150 200 次)>1000 持溫 15 分鐘(100 次)>沒有預氧化的試片(0 次)。由圖 3-15 可知實驗中不同接合條件之界面強度。

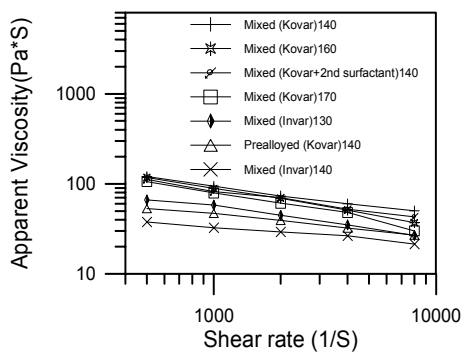


圖 3-1 不同溫度時，射料流動情形

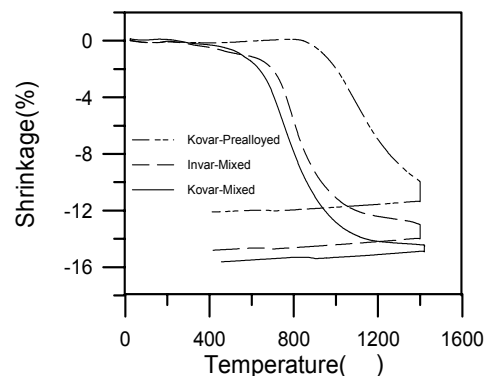


圖 3-2 Kovar 和 Invar 之燒結曲線

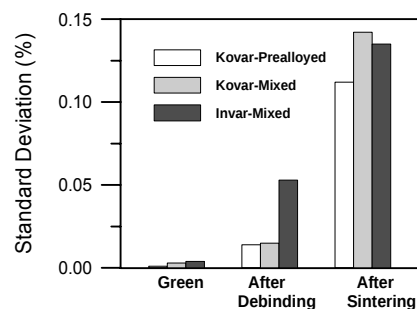


圖 3-3 各階段之標準差

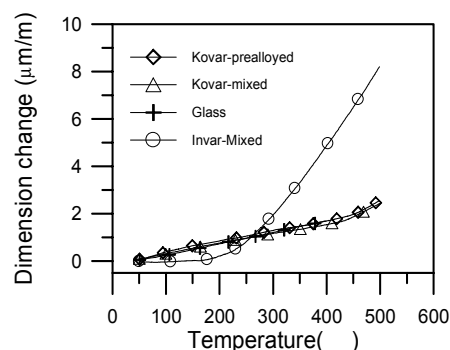


圖 3-4 Kovar 及 Invar 之熱膨脹曲線

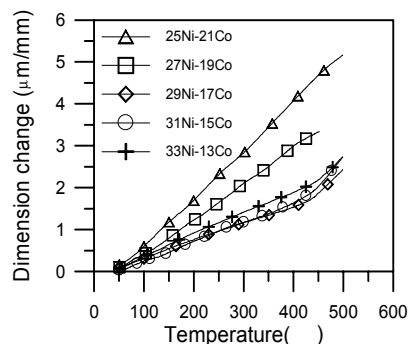


圖 3-5 不同比例 Fe-Ni-Co 合金之熱膨脹曲線

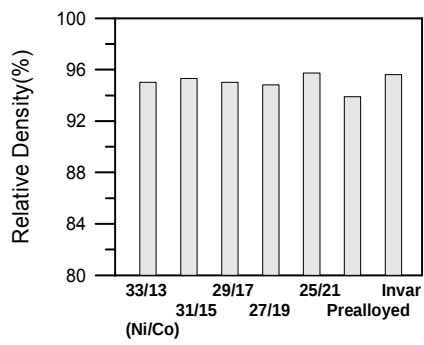


圖 3-6 不同組成之密度

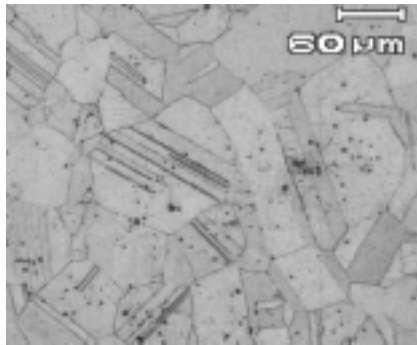


圖 3-7 Fe-33%Ni-13%Co 之金相

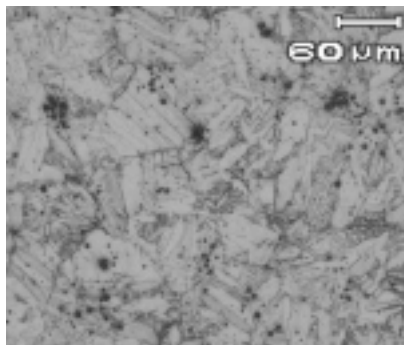


圖 3-8 Fe-27%Ni-19%Co 之金相

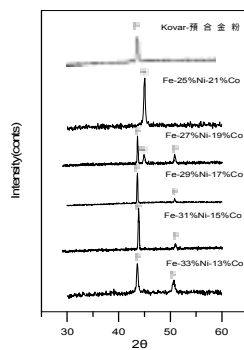


圖 3-9 燒結後之 X-ray 分析

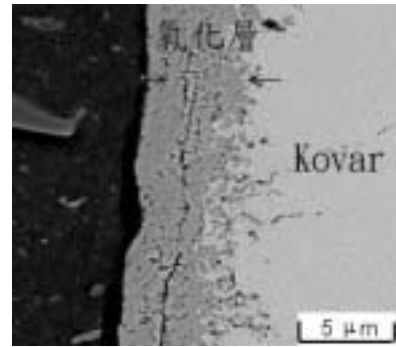


圖 3-10 700 持溫 10 分鐘時的氧化層



圖 3-11 800 持溫 10 分鐘時的氧化層

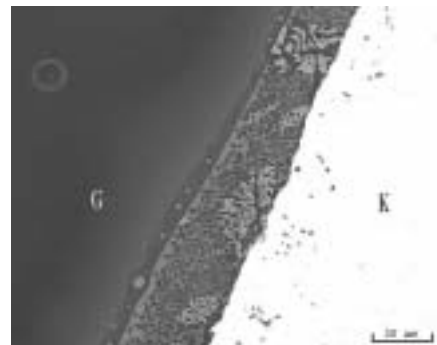


圖 3-12 1000 持溫 15 分鐘之界面

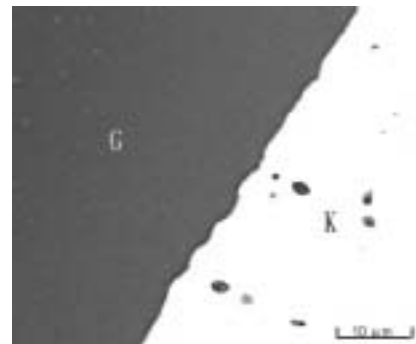


圖 3-13 1115 持溫 15 分鐘之界面

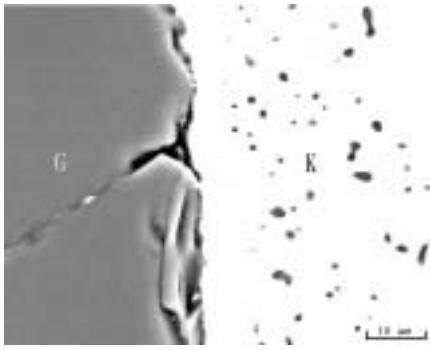


圖 3-14 1115 持溫 15 分鐘循環 300 次

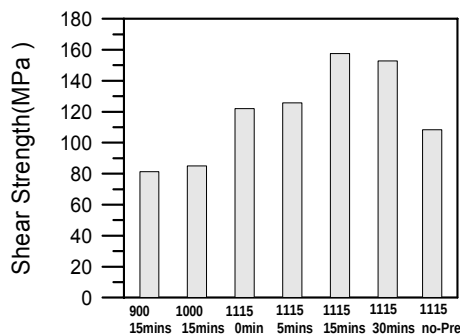


圖 3-15 不同接合條件之界面強度

IV. 結論

1. 利用混合元素粉所製成之 Kovar 及 Invar 工件，燒結後的相對密度可達 95~96%，而預合金粉所製之 Kovar 工件相對密度約為 93%，且無論是混合元素粉或是預合金粉所製之工件無偏析情形，均質化效果良好。
2. 利用 MIM 製程所製作之低熱膨脹係數之工件，CTE 約為 $4.8\mu\text{m/m}$ (Kovar 混合粉)、 $4.74\mu\text{m/m}$ (Kovar 預合金粉)、 $1.49\mu\text{m/m}$ (Invar 混合粉)與熔煉所得到的結果相當。
3. 在固定 Ni、Co 總量後進行微調 $\pm 4\%\text{Ni}$ 、 $\pm 4\%\text{Co}$ 比例，發現當 Ni 含量小幅增加 (Co 含量的小幅減少) 時，並不會造成低熱膨脹係數的消失，因此可制定一個粉末比例區間，來保有低熱膨脹係數的特性，此區間為 Fe(54%)-Ni(28%~33%)-Co(13~18%)。
4. 玻璃與 Kovar 之最佳接合強度達 160MPa，最佳接合條件為先在 800 持溫 10 分鐘作

預氧化層時，然後在 1115 持溫 15 分鐘作接合處理，可得到溫度循環試驗 (-40 120) 經 300 個循環後，界面才會出現破裂的現象。

V. 參考文獻

1. Kishor M. Kulkarni., Adv. in P/M, vol. 3, 1990, MPIF, pp. 329-340.
2. L. L. Harner, Adv. Mat.& Processes, May, 1997, pp.31-34.
3. L. L. Harner, Adv. Mat.& Processes, 1994, vol. 146, no. 4, pp.19-21.
4. M. Kinoshita, Fine Ceramics Report, 2002, Japan Fine Ceramics Assoc., pp. 9.
5. K.Hayashi and T.H.Lim, Advances in Powder Metallurgy, Edited by L.F. Pease and R. J. Sansoucy, MPIF, Princeton, NJ, 1991, vol. 4, pp. 173-181.
6. 蕭敏佑，台灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文，1992.
7. Earl L. Frantz, Special-Purpose Material, pp. 889-896.
8. Ruben M. do, Nascimento, Aloisio N. Klein, and Antonio E. Martinelli, The International Journal of Powder Met., vol.34, no.6, 1998, pp.37-45.