

大规模集成电路用 Al-Cu 合金的制备与组织性能

李 宽¹, 罗 峰², 刘志新²

(1. 吉林铁道职业技术学院, 吉林吉林 132200; 2. 吉林大学, 吉林长春 130012)

摘要: 为了研究Fe含量对集成电路用Al-Cu合金室温拉伸性能和显微组织的影响, 采用重力铸造和挤压铸造的方法分别制备了Al-6Cu-0.6Mn-xFe ($x=0.1, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5$)合金。研究表明, 重力铸造和挤压铸造Al-Cu合金的强度和韧性都随着Fe含量增加而减小, 但挤压铸造含铁Al-Cu合金的强度和韧性降低幅度要小于重力铸造的, 而且挤压铸造对改善合金的韧性有明显效果; 经过T5热处理后, 铸态合金中块状 α -Fe ($Al_{15}(FeMn)_3(CuSi)_2$)、 $Al_6(FeMn)$ 相和带分支的棒状 $Al_3(FeMn)$ 相大部分都转变为新相 α -(CuFe)- $Al_7Cu_2(FeMn)$; 挤压压力为75 MPa时, 合金中富铁相要比挤压压力为0时含量更少且更加细小; 合金中微米级 $Al_{20}Cu_2Mn_3$ 和纳米级 θ' (Al_2Cu)相的数量随着Fe含量的增加而减少, 一定程度上降低了合金的力学性能。

关键词: Fe含量; Al-Cu合金; 富铁相; 组织; 力学性能

铝及其合金作为金属互联材料在集成电路领域有着广泛应用, 但是随着大规模集成电路制程向高密度的方向发展, 集成电路中各种元器件特征尺寸的减小提高了集成度, 传统铝及其合金布线会出现电迁移严重等缺陷而造成集成电路系统的失效^[1]。究其原因, 主要因为铝布线中有害杂质元素Fe含量偏高造成强塑性降低以及电阻率升高^[2]。由于Fe是铝合金中不可避免的杂质, 而且对合金的组织 and 力学性能会产生很大影响, 因此人们试图采用不同的方法来提高合金的纯净度, 以减少Fe杂质的危害。然而, 尽管国内外在如何控制和去除铝合金熔体中Fe的有害影响方面开展了较多的工作, 但是所采用的方法(重力沉降、离心分离、硼化物除铁等)都会大幅提升制造成本且工艺控制困难, 这在很大程度上限制了低Fe高强韧Al合金的应用^[3]。此外, 国内外在铸造铝合金中富铁相的研究方面做了大量工作, 但是主要针对的是重力铸造铝合金, 而在挤压铸造铝合金方面的研究较少, 且对Al-Cu合金中富铁相的存在形式及其作用机理的影响鲜有报道, 缺乏富铁相与合金组织与力学性能之间的对应关系^[4-5]。因此, 有必要对重力铸造和挤压铸造条件下高Fe铝合金中富铁相的形成特点以及显微组织和力学性能的影响进行研究, 以期为大规模集成电路用Al-Cu合金的开发与应用提供必要参考。

1 试验材料与方法

以Al-6Cu-0.6Mn合金为设计原型, 通过在合金中添加不同含量Al-5Fe中间合金制备了5种Al-Cu-Mn-Fe合金, 采用电感耦合等离子体发射光谱法测得合金的化学成分见表1。

合金的熔炼在井式电阻炉中进行, 试验原料预先经过清洗和烘干, 待合金在电阻炉中完全熔化后进行精炼和除气, 并在725 °C时进行铁模浇注(模具预热至225 °C), 挤压铸造在YQ32-100T四柱液压机上进行, 冷却方式为空冷, 脱模剂为石墨机油^[6], 挤压压力在0~75 MPa, 挤压速度控制在0.01~0.015 m/s, 压力保持时间固定为25 s, 最终得到不同Fe含量的Al-Cu-Mn-Fe合金铸锭, 尺寸为 $\Phi 65$ mm \times 50 mm。在铸锭相同部位切取试样在Nabertherm DBRS1000热处理炉中进行T5热处理, 具体热

作者简介:

李 宽(1985-), 男, 讲师, 研究方向为集成电路用靶材。电话: 0432-66137142, E-mail: Yourkuan8505@126.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)11-1255-06

收稿日期:

2019-05-14 收到初稿,
2019-07-24 收到修订稿。

处理制度为：①固溶处理：540 ℃保温10 h后水淬；②时效处理：160 ℃保温6 h空冷。

合金的室温拉伸性能测试按照GB/T 228—2010《金属材料拉伸试验 室温试验方法》，在Zwick Allround电子万能试验机上进行室温力学性能测试，每组试样取3根，拉伸速度为2 mm/min，试验结果取3根试样平均值；金相试样依次打磨、抛光、腐蚀（1 mL HF + 16 mL HNO₃ + 3 g CrO₃ + 83 mL H₂O水溶液）后在蔡司Axio Imager M2m金相显微镜上观察其显微组织；显微形貌在NOVA NanoSEM430扫描电镜上观察，并用能谱仪测定第二相成分；透射电镜试样切割成Φ20 mm × 0.5 mm薄片，在砂纸上打磨至60 μm左右，然后冲压成Φ3 mm薄片，在EM RES102型离子减薄仪上减薄穿孔后，置于JEM-2010型透射电子显微镜上观察微观结构。

2 试验结果

2.1 拉伸性能

挤压压力分别为0、25 MPa和75 MPa时，不同Fe含量试验合金的室温拉伸性能测试结果见图1。从图1a、b可知，随着合金中Fe含量的增加，不同挤压压力下合金的抗拉强度和屈服强度均呈现逐渐降低的趋势，其中，Fe含量为1.5%合金的强度值最小；在相同Fe含量条件下，随着挤压压力的增大，合金的抗拉强度和屈服强度均呈现逐渐增大的趋势。从断后伸长率测试结果来看，不同挤压压力下合金的断后伸长率都随着Fe含量增加而降低。但是相对而言，在Fe含量小于0.5%时的断后伸长率的下降幅度较大，而当Fe含量超过0.5%后，继续增加Fe含量，合金的断后伸长率的变化幅度较小；不同Fe含量试验合金的断后伸长率随着挤压压力增加而增大，在挤压压力为75 MPa时的断后伸长率约为挤压压力为0时的2倍。由此可见，重力铸造

和挤压铸造Al-Cu合金的强度和韧性都会随着Fe含量增加而减小，但与重力铸造相比，挤压铸造减小强度和韧性的幅度要小，对改善合金的韧性有明显效果。

2.2 显微组织

图2为挤压压力为0、不同Fe含量铸态试验合金的扫描电镜显微组织。当Fe含量为0.1%时，合金中主要为块状α-Fe和网状共晶相θ（Al₂Cu）；当Fe含量增加至0.5%时，合金中开始出现了针状β-Fe相；继续增加Fe含量至0.7%和1.0%时，β-Fe相又转变为块状或者颗粒状；在Fe含量为1.0%和1.5%时，合金中分别出现了块状Al₆（FeMn）相和带分支的棒状Al₃（FeMn）相。由此可见，随着合金中Fe含量的增加，合金中富铁相的种类和β-Fe相的形态在发生转变；结合能谱分析结果和参考文献可知，不同Fe含量试验合金中主要包括四种富铁相，即块状α-Fe（Al₁₅（FeMn）₃（CuSi）₂）和Al₆（FeMn）相、不定形β-Fe相和带分支的棒状Al₃（FeMn）相^[7]。

图3为挤压压力为0的不同Fe含量的T5态试验合金的扫描电镜显微形貌。经过T5热处理后，合金中初生的富铁相大部分回熔至α-Al基体，合金中出现了一种新的白色富铁相α-（CuFe），能谱分析表明其原子百分比Al:Cu:Fe:Mn≈7:2:1:1，这种具有四方晶体结构

表1 试验用含铁Al-Cu合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of experimental Al-Cu alloys with different Fe contents

合金	Cu	Mn	Fe	Si	Al
Al-Cu-Mn-0.1Fe	5.99	0.62	0.11	0.07	余量
Al-Cu-Mn-0.5Fe	6.01	0.60	0.47	0.07	余量
Al-Cu-Mn-0.7Fe	6.11	0.63	0.69	0.05	余量
Al-Cu-Mn-1.0Fe	6.08	0.63	1.02	0.06	余量
Al-Cu-Mn-1.5Fe	6.14	0.61	1.53	0.07	余量

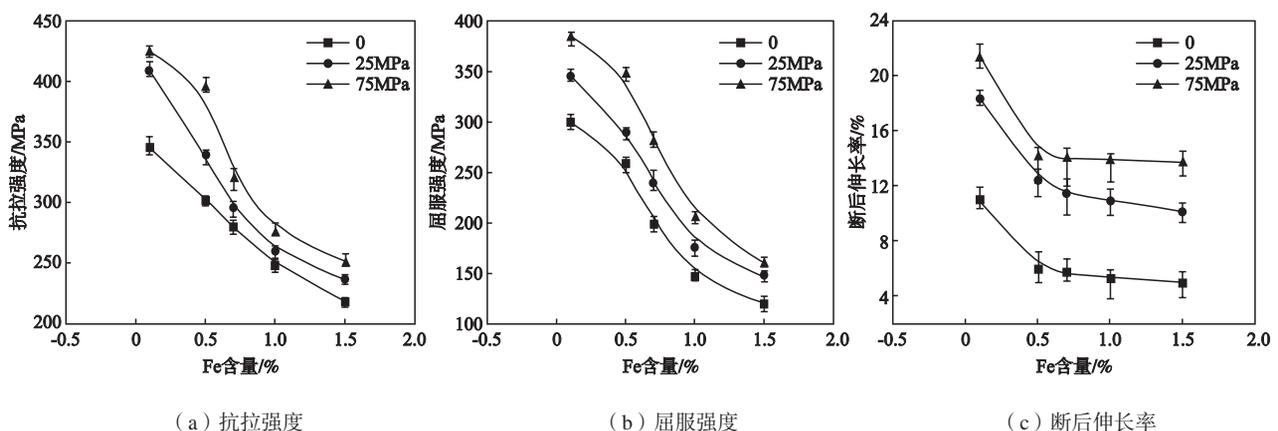


图1 不同Fe含量试验合金的室温拉伸性能测试结果

Fig. 1 Room temperature tensile properties of Al-Cu alloys with different Fe contents

的白色富铁相为 $Al_7Cu_2(FeMn)$ ，与铸态下 β -Fe相成分一致，晶格常数 $a=b=0.63\text{ nm}$ 、 $c=1.49\text{ nm}$ ^[8]。由此可见，经过T5热处理后，铸态合金中块状 α -Fe ($Al_{15}(FeMn)_3$

($CuSi$)₂、 $Al_6(FeMn)$ 相和带分支的棒状 $Al_3(FeMn)$ 相大部分都转变为新相 $\alpha(CuFe)-Al_7Cu_2(FeMn)$ 。

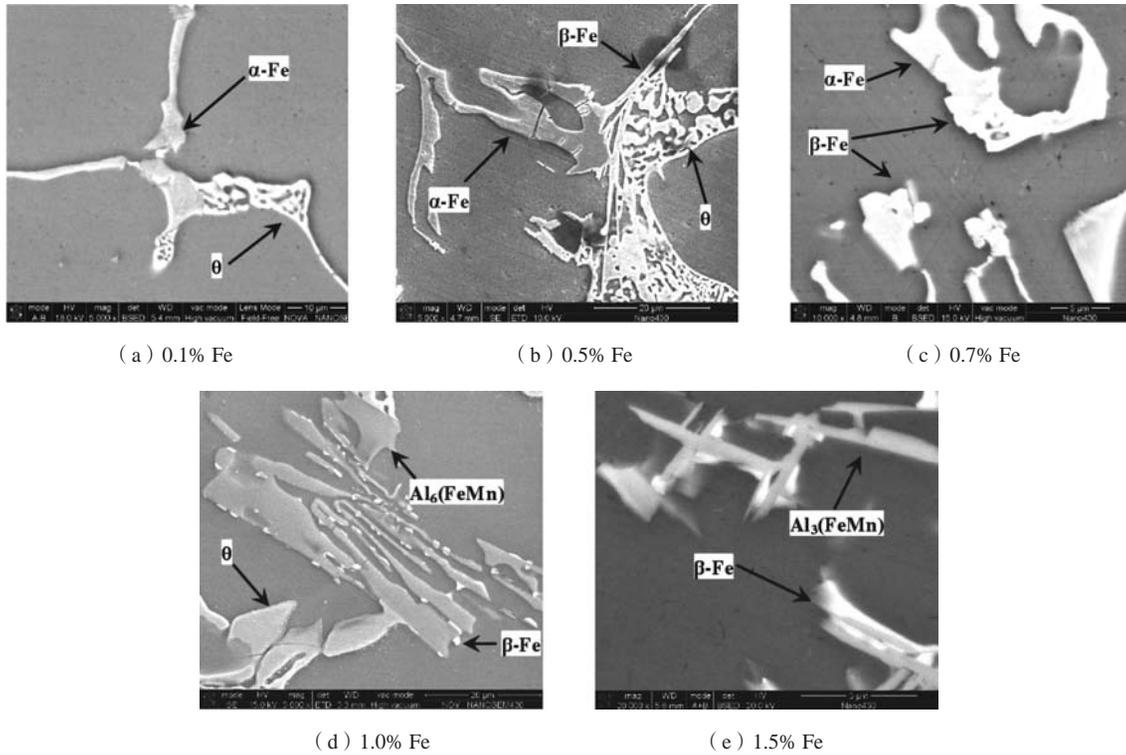


图2 不同铁含量的铸态Al-Cu合金的SEM形貌 (挤压压力为0)

Fig. 2 SEM images of as-cast Al-Cu alloys with different Fe contents and no extrusion pressure applied

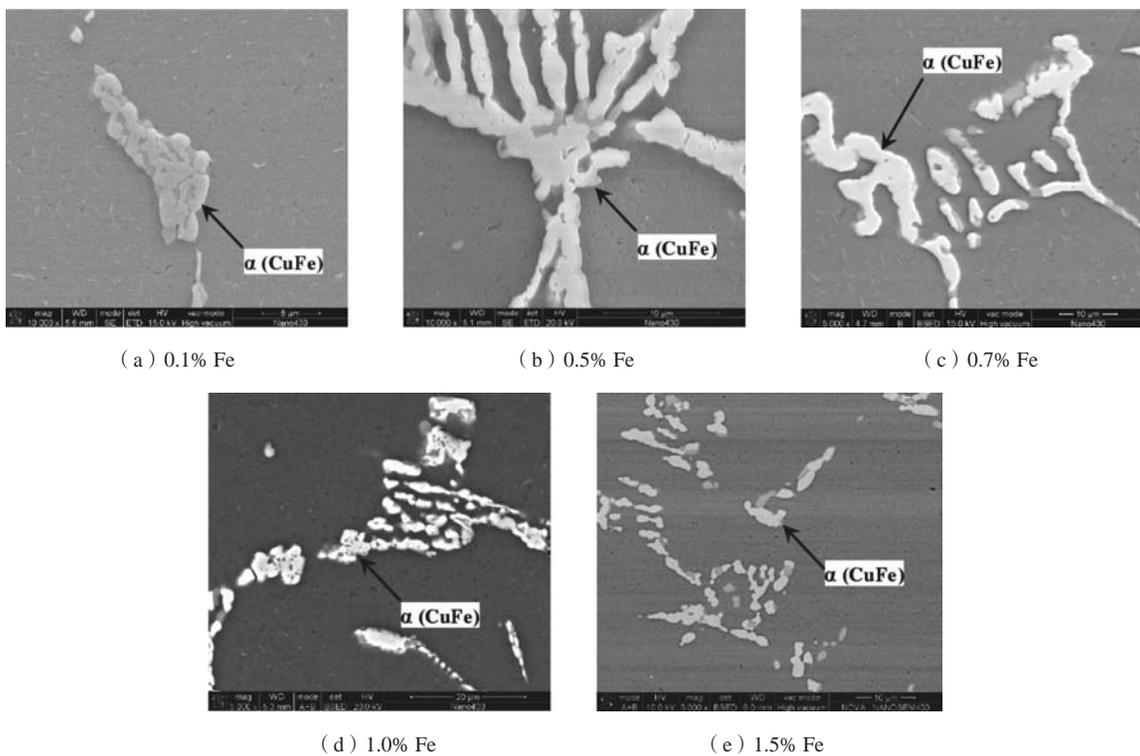


图3 经T5处理的含铁Al-Cu合金的SEM形貌 (挤压压力为0)

Fig. 3 SEM images of T5 heat treated Al-Cu alloys with different Fe contents and no extrusion pressure applied

图4和图5分别为挤压压力为0和75 MPa时,不同Fe含量试验合金的光学显微组织。对比分析可见,当Fe含量在0.1%~1.5%时,挤压压力为75 MPa时试验合金中富铁相要比挤压压力为0时含量更少且更加细小。当Fe含量为0.1%时,合金中都只有少量块状富铁相(图

4a、5a);当Fe含量增加至0.5%和0.7%时,合金中主要为块状富铁相,同时含有少量针状富铁相;在Fe含量增加至1.0%以上时,合金中同时可见块状富铁相和针状富铁相,但是挤压铸造下合金中的富铁相明显更加细小、更加分散。

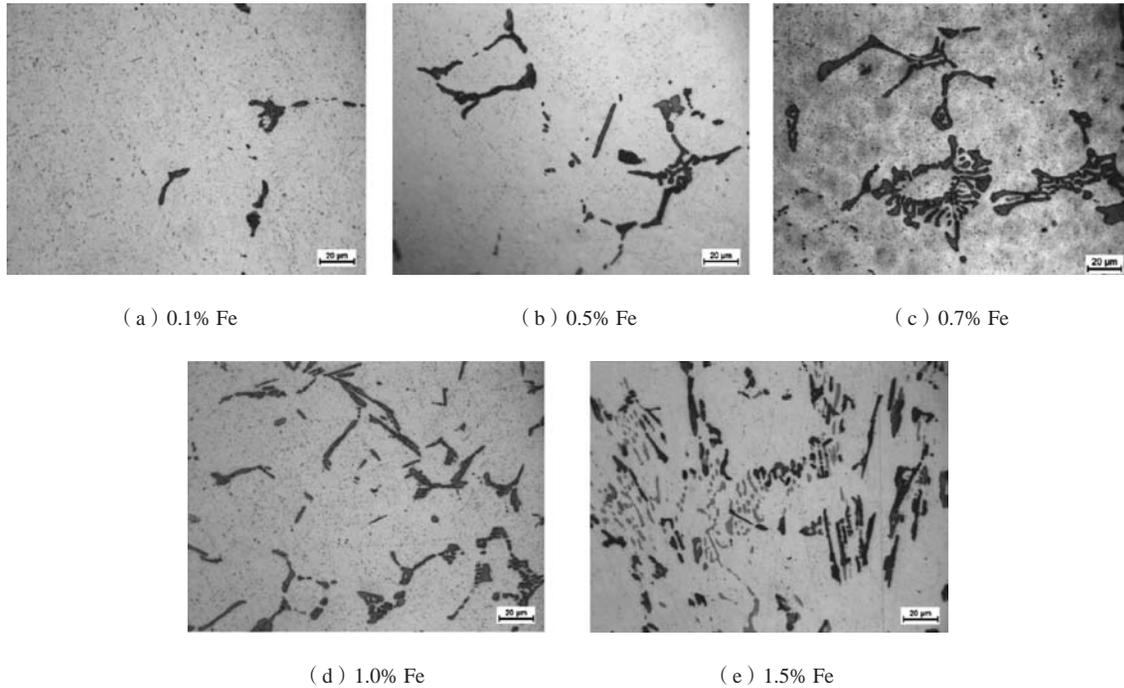


图4 不同Fe含量Al-Cu合金的光学显微组织(挤压压力为0)

Fig. 4 Microstructures of Al-Cu alloys with different Fe contents and no extrusion pressure applied

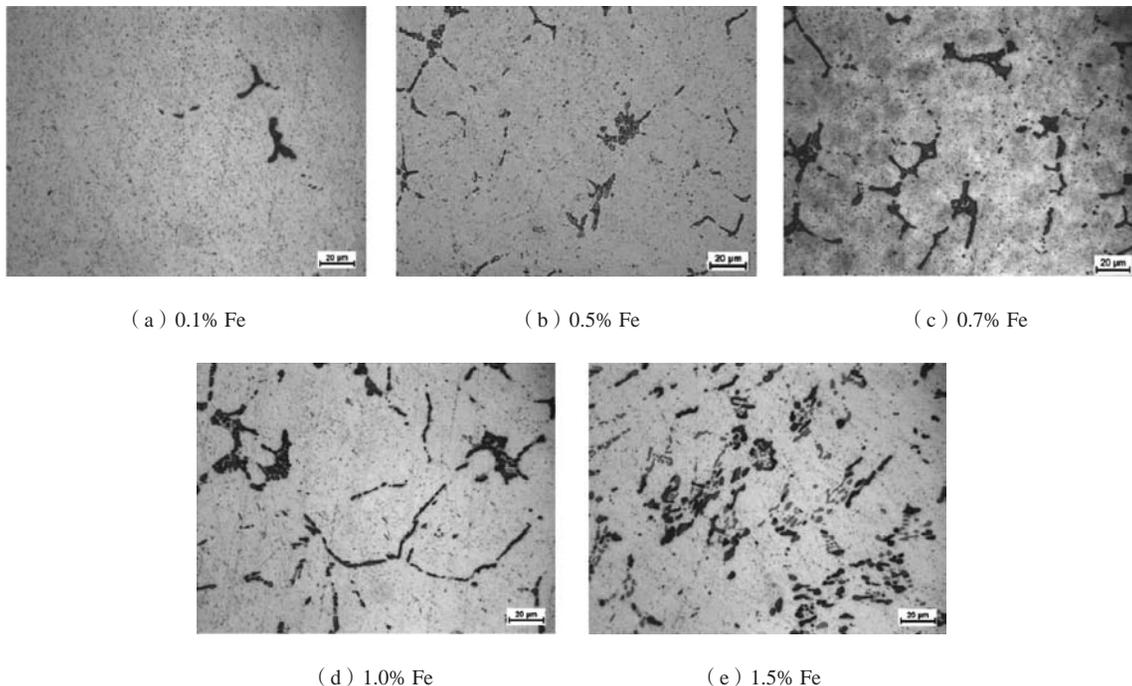


图5 不同Fe含量Al-Cu合金的光学显微组织(挤压压力为75 MPa)

Fig. 5 Microstructures of Al-Cu alloys with different Fe contents under an extrusion pressure of 75 MPa

3 讨论

无论是重力铸造还是挤压铸造条件下,合金中Fe含量的增加必然造成富铁相含量的增多,而富铁相的种类、形态和分布必然对合金的力学性能产生重要影响^[9]。经过T5热处理后,铸态合金中块状 α -Fe($\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3(\text{CuSi})_2$)、 $\text{Al}_6(\text{FeMn})$ 相和带分支的棒状 $\text{Al}_3(\text{FeMn})$ 相大部分都转变为新相 $\alpha(\text{CuFe})$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相。在拉伸过程中,一方面, $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相会作为裂纹的起源而割裂与基体的连接性,导致合金的力学性能降低^[10];另一方面, $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相会消耗基体中的Cu元素和Mn元素,造成固溶强化效果减弱,且随着合金中Fe含量的增加,基体中弥散分布的微米级析出相的含量也会减少,也会导致合金的力学性能降低,如图6所示,能谱分析表明这种微米级第二相中Al:Cu:Mn原子比接近20:2:3,为T相($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$)^[11]。

图7给出了Fe含量为0.1%和1.5%时重力铸造条件下试验合金的透射电镜显微形貌。可以发现,无论Fe含量为0.1%还是1.5%,合金中都存在长条状或者棒状T相($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$)。但是相对而言,Fe含量为1.5%时合金中T相的数量急剧减少,但是尺寸明显增大。与此同时,在Fe含量为0.1%的合金中可以发现大量弥散分布

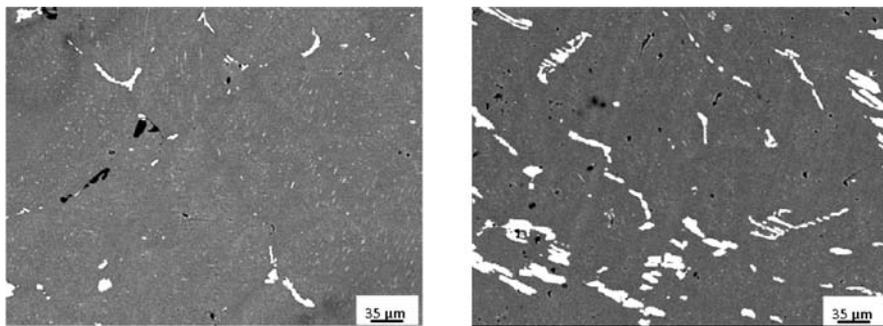
的纳米级 θ' (Al_2Cu)相,而当Fe含量增加至1.5%时,这种纳米级 θ' 相的含量明显减少。这种与基体保持共格或者半共格的纳米级第二相的存在,可以对合金起到强化的作用,而且在Fe含量较高的合金中,这种纳米级析出相的数量减少且分布不均会减弱强化效果,使得合金力学性能降低^[12],这与图1的测试结果相吻合。

4 结论

(1) 无论是在重力铸造还是挤压铸造条件下,Al-Cu试验合金的强度和韧性都会随着Fe含量的增加而减小,但与重力铸造相比,挤压铸造减小强度和韧性的幅度要小,对改善合金的韧性有明显效果。

(2) 经过T5热处理后,铸态合金中块状 α -Fe($\text{Al}_{15}(\text{FeMn})_3(\text{CuSi})_2$)、 $\text{Al}_6(\text{FeMn})$ 相和带分支的棒状 $\text{Al}_3(\text{FeMn})$ 相大部分都转变为新相 $\alpha(\text{CuFe})$ - $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相;当Fe含量在0.1%~1.5%时,挤压压力为75 MPa时试验合金中富铁相要比挤压压力为0时含量更少且更加细小。

(3) 随着Fe含量的增加,合金中微米级T相($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$)的数量减小而尺寸增大,纳米级 θ' (Al_2Cu)相的数量减少而分布不均的特性使得合金的力学性能降低。

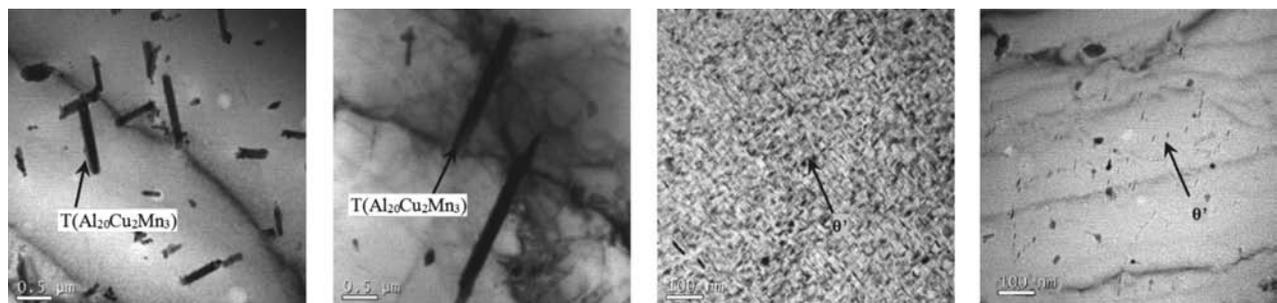


(a) 0.5% Fe

(b) 1.5% Fe

图6 经T5处理的重力铸造含铁Al-Cu合金的SEM形貌

Fig. 6 SEM morphologies of T5 heat treated gravity cast Al-Cu alloys with 0.5% and 1.5% Fe



(a) 0.1% Fe

(b) 1.5% Fe

(c) 0.1% Fe

(d) 1.5% Fe

图7 重力铸造Fe含量为0.1%和1.5%的Al-Cu合金的TEM形貌

Fig. 7 TEM morphologies of gravity cast Al-Cu alloys with 0.1% and 1.5% Fe

参考文献:

- [1] 高岩, 贺昕, 刘晓. 大规模集成电路用高纯铜及铜合金靶材研究与应用现状 [J]. 材料导报, 2018, 32 (S2): 111-113, 121.
- [2] 陈大辉, 陈铮, 朱秀荣, 等. Ce、Cu含量对Al-Cu-Ce合金组织与性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38 (12): 1280-1284.
- [3] LIU K, CAO X, CHEN X G. Formation and phase selection of iron-rich intermetallics in Al-4.6Cu-0.5Fe cast alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 44 (2): 682-695.
- [4] 赵光伟, 丁翀, 叶喜葱, 等. Al-Cu-Mg包共晶合金凝固组织演变及凝固路径研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (3): 203-207.
- [5] ZHONG G, SHU W U, PING A N, et al. Microstructure and properties of high silicon aluminum alloy with 2%Fe prepared by rheo-casting [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20 (9): 1603-1607.
- [6] LIU K, CAO X, CHEN X G. Solidification of iron-rich intermetallic phases in Al-4.5Cu-0.3Fe cast alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42 (7): 2004-2016.
- [7] KAYGISIZ Y. Microstructure characterization and hardness of Al-Cu-Mn eutectic alloy [J]. China Foundry, 2018, 15 (5): 390-396.
- [8] ZHANG W, LIN B, FAN J, et al. Microstructures and mechanical properties of heat-treated Al-5.0Cu-0.5Fe squeeze cast alloys with different Mn/Fe ratio [J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 588 (24): 366-375.
- [9] 王有超, 邓小玲, 乔江涛, 等. 固溶处理对石膏型铸造Al-Cu-Ti合金组织和性能影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (10): 1089-1094.
- [10] MA P P, LIU C H, WU C L, et al. Mechanical properties enhanced by deformation-modified precipitation of θ' -phase approximants in an Al-Cu alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 676 (8): 138-145.
- [11] ZHONG G, WU S, JIANG H, et al. Effects of ultrasonic vibration on the iron-containing intermetallic compounds of high silicon aluminum alloy with 2% Fe [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 492 (1): 482-487.
- [12] LIU W D, QU H. Calculation and analysis of valence electron structures of the precipitated phases in Al-Cu alloy [J]. Advanced Materials Research, 2009, 79-82 (7): 1177-1180.

Preparation and Microstructure Properties of Al-Cu Alloy for Large Scale Integrated Circuits

LI Kuan¹, LUO Feng², LIU Zhi-xin²

(1. Jilin Railway Technology College, Jilin 132200, Jilin, China; 2. Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China)

Abstract:

Al-6Cu-0.6Mn- x Fe ($x=0.1, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) alloys were prepared by gravity casting and squeeze casting, respectively, in order to investigate the effects of Fe content on the microstructure and room temperature tensile properties of Al-Cu alloy for integrated circuits. The results of tensile properties testing at room temperature show that both gravity cast and squeeze cast Al-Cu alloys have a decrease in the strength and ductility with an increase in Fe content, but the decrease range for squeeze cast alloys is less than that of gravity cast alloys, and squeeze casting has an obvious effect for the improvement of ductility of Al-Cu alloys. After T5 heat treatment, a majority of bulk α -Fe, $Al_6(FeMn)$ and the rod-shaped $Al_3(FeMn)$ phase with branch in the as-cast Al-Cu alloys are transformed into new phase α -(CuFe)- $Al_7Cu_2(FeMn)$. When an extrusion pressure of 75 MPa is applied, the iron-rich phase particles in the alloys become less and finer than that with no extrusion pressure. The number of micron $Al_{20}Cu_2Mn_3$ phase and nanometer $\theta'(Al_2Cu)$ phase decreases with an increase in Fe content, which declines the mechanical properties of the alloys to some extent.

Key words:

Fe content; Al-Cu alloy; iron rich phase; microstructure; mechanical properties