

Sn-Ag 复合粉末低温过渡液相连接 Cu/Ag 异基金属

邵华凯¹, 吴爱萍^{1,2,3}, 包育典¹

(1. 清华大学 机械工程系,北京 100084; 2. 清华大学 摩擦学国家重点实验室,北京 100084;
3. 先进成形制造教育部重点实验室,北京 100084)

摘 要: 基于锡-银复合粉末低温过渡液相连接,研究了银含量对接头组织及其力学性能的影响. 结果表明,接头组织由界面扩散反应区和粉末原位反应区组成. 随着银含量的增加,原位反应区 Ag₃Sn 数量增多而晶粒尺寸减小,且扩散反应区 IMC 层厚度减小;当银含量(质量分数,下同)超过 70% 时,接头中残留大量银颗粒,并伴随孔洞的产生. 接头力学性能随银含量变化呈先升高后降低的趋势,55% 时达到最优,抗剪强度超过 35 MPa,显微硬度为 70 HV 左右. 银含量较低(≤55%)时接头主要断裂在原位反应区,较高时(≥70%)则断裂在原位反应区与扩散反应区的界面处.

关键词: Sn-Ag 复合粉; TLP 连接; 金属间化合物; 力学性能; 断口分析
中图分类号: TG 407 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20151117004

0 序 言

随着能源、汽车、航空航天、油气钻探等工业领域的发展,工业界对高温电子器件的需求量在不断增加. 与此同时,第三代半导体(宽禁带半导体,如 SiC 和 GaN)具有禁带宽度大、功率消耗低、热导率高等特点,能够承受更高的工作温度(>400℃)^[1-3]. 这种高温应用的趋势给微电子技术带来巨大挑战,传统的软钎焊方法已经无法满足先进电子系统的制造要求. 低温过渡液相(transient liquid phase, TLP)连接技术因具有低温连接、高温使用的特点,被业界认为是极具应用潜力的高温封装方法. 它通过高熔点的金属(如铜、银)与低熔点材料(如锡)之间发生扩散反应,形成金属间化合物(intermetallic compounds, IMCs)连接层来实现芯片与陶瓷基板的互连,因此接头具有较好的抗高温性能^[4].

低温 TLP 连接是一个扩散驱动的反应过程,先形成的化合物层对基板元素扩散具有阻挡效应,故完成等温凝固阶段所需的时间往往较长(>60 min)^[5],这在工业应用中是不可取的. Ji 等人^[6]采用超声辅助的方法,通过声空化效应引起的空蚀作用加快基板元素的溶解,进而加速 IMCs 的生长过程,然而超声作用对器件的影响以及如何优化加工结构还有待研究. Liu 等人^[7]在微米铜粉表面化学

镀锡而制备出焊料,利用这种包覆层结构也能显著缩短工艺时间,但是存在镀锡层厚度不可控、接头中残留孔洞、连接压力较大等局限性.

近几年,采用锡-铜、锡-银混合粉末低温 TLP 烧结来实现高温器件的封装已成为研究热点. 这种方法不仅所需工艺时间较短^[8],而且其接头导热导电性能更高,甚至不需在芯片表面沉积金属就能实现互连^[9]. 学术界在接头热可靠性能方面展开了大量研究,比如高温时效、热循环试验等等,但是对粉末配比优化、烧结过程、接头断裂机制等方面的研究则相对较少. 因此,文中选择铜和银作为基板材料,设计了不同配比的锡-银复合粉,从而展开了接头组织和力学性能方面的研究.

1 试验方法

设计粉末配比并制备出不同类型的焊料. 以锡和银恰好转变为 Ag₃Sn 来进行理论计算,即

$$\frac{m_{Ag}}{m_{Sn}} = \frac{3M_{Ag}}{M_{Sn}} = \frac{3 \times 107.9}{118.7} = 2.73 \tag{1}$$

式中: m_{Ag} 和 m_{Sn} 分别表示银粉和锡粉的质量; M_{Ag} 和 M_{Sn} 分别表示银和锡的摩尔质量. 通过计算,锡银的质量比为 27:73. 因此,以 73% (质量分数,下同)作为基准,分别制备了银含量为 20%,35%,55%,70% 和 85% 等五种焊料(编号依次为 S20A, S35A 等). 制备过程中,并按相应的质量比称量粒径小于 3 μm 的锡粉(99.9%)和粒径为 2~3 μm 的银粉

(99.9%)并混合,添加少量还原粉后加入丙酮稀释,在磁搅拌作用下保持 2 h 从而促使银、锡粉末混合均匀。

在尺寸为 $\phi 10\text{ mm}\times 5.5\text{ mm}$ 的纯铜柱表面电镀 $20\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ 厚银层作为下基板,液相锡分别与基板扩散的铜、银元素发生反应而形成 IMC 层,也与焊料中的银颗粒反应形成 Ag_3Sn 。根据反应过程的不同,将接头分为:银基板界面扩散反应区 I、粉末原位反应区 II、铜基板界面扩散反应区 III。总体而言,随着复合粉银含量的增加,扩散反应区 IMC 层厚度逐渐变薄,而原位反应区 Ag_3Sn 晶粒数量增多且尺寸减小。接头中会产生孔洞,主要分布于原位反应区,当银含量达到 70% 时孔洞缺陷显著增多。

将连接试样镶样后,依次通过 400,600,1000,1500 和 2000 号碳化硅砂纸预磨,并抛光制成金相试样。采用光学显微镜和扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察接头组织形貌。为了测试接头力学性能,采用 FM-800 显微硬度计测试显微硬度,其中加载力为 $10\sim 50\text{ g}$ 、加载时间为 10 s ;并通过热模拟试验机 Gleeble 1500D 对试样进行剪切测试,剪切速率为 2 mm/min ,取三个试样平均值作为测量强度。

2 试验结果与讨论

2.1 接头组织

图 1 显示的是采用不同焊料连接时对应接头的组织形貌。液相锡分别与基板扩散的铜、银元素发生反应而形成 IMC 层,也与焊料中的银颗粒反应形成 Ag_3Sn 。根据反应过程的不同,将接头分为:银基板界面扩散反应区 I、粉末原位反应区 II、铜基板界面扩散反应区 III。总体而言,随着复合粉银含量的增加,扩散反应区 IMC 层厚度逐渐变薄,而原位反应区 Ag_3Sn 晶粒数量增多且尺寸减小。接头中会产生孔洞,主要分布于原位反应区,当银含量达到 70% 时孔洞缺陷显著增多。

S20A 焊料连接时 (图 1a),接头中仍然残留大量锡,组织较为致密;界面扩散反应区 I 和 III 相对较厚,即对应于扇贝状 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 层;原位反应区 II 中含有少量的 Ag_3Sn 晶粒,呈岛状弥散分布于锡“基体”中。S35A 焊料连接时 (图 1b),扩散反应区 Ag_3Sn 层和 Cu_6Sn_5 层相对较薄;原位反应区存在孔洞,且 Ag_3Sn 晶粒数量显著增多。S55A 焊料连接时 (图 1c),银基板界面的 Ag_3Sn 与原位反应区的 Ag_3Sn 结合而呈层状分布,其厚度比铜基板界面扩散反应区 III 要大;接头孔洞数量有所增多。S70A (图 1d) 与 S85A (图 1e) 焊料连接形成的接头组织相似,在光镜下已不能明显观察到扩散反应区,靠近铜

基板侧的组织致密度比银基板侧要差,接头中均产生大量孔洞,且有少量未反应的银残留。

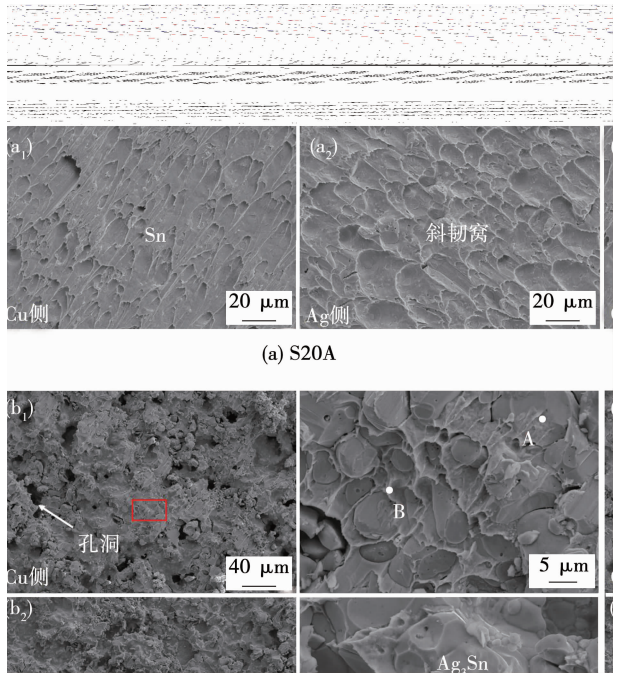


图 1 不同焊料连接接头的组织形貌
Fig. 1 Cross-sectional microstructure of the joints bonded with different solders

图 2 显示了 S55A 和 S70A 焊料连接接头的截面组织 SEM 形貌。S55A 焊料连接时 (图 2a),铜基板与 Cu_6Sn_5 层之间形成较薄的 Cu_3Sn 化合物,并且在 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$ 界面附近观察到纳米尺度的微孔洞,这与柯肯达尔效应有关,即 Cu_6Sn_5 转变为 Cu_3Sn 过程中铜、银原子在界面上的扩散速率不同所致。

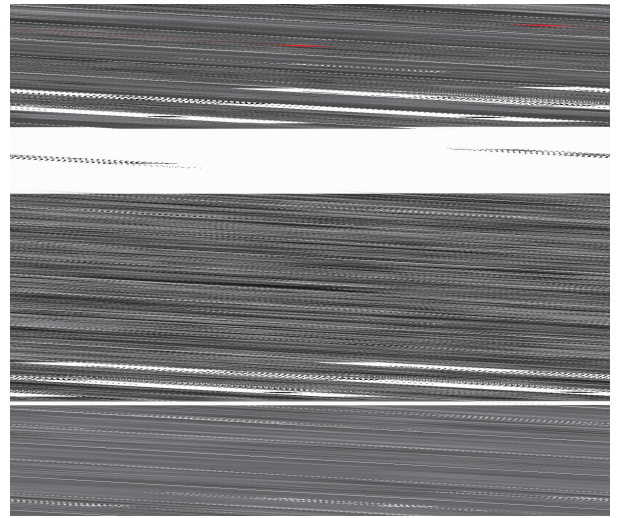


图 2 不同焊料连接接头组织的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of cross-sectional microstructures of joints bonded with different solders

接头中另一种类型的孔洞位于原位反应区 II, 这在 S70A(图 2b) 和 S85A 焊料的连接接头中尤为明显,统称为晶界孔洞,其形成原因有两方面:一是银含量较高($\geq 70\%$)时,焊料中银颗粒之间的缝隙未得到有效填充所致;二是银含量较低($< 70\%$)时, Ag_3Sn 晶粒间的锡“岛”在反应过程中发生体积收缩而引起的,理论上体积收缩率达到 9%.

为了分析银含量对接头孔洞率的影响,采用 Adobe Photoshop6.0 软件对接头截面形貌进行处理,并提取连接层总的像素 N ,和孔洞区域的像素 n . 孔洞率计算公式为

$$P = \frac{n}{N} \times 100\% \tag{2}$$

接头孔洞率变化如图 3 所示,随着 Ag 元素含量的增加孔洞率增大,特别是达到 70% 以后,接头形成孔洞的倾向较为显著,这与理论计算不符,原因是扩散反应区 IMCs 层的形成也消耗大量的 Sn 元素,导致原位反应区中原始孔隙得不到足够的填充. 孔洞的形成对接头的力学性能和电性能都将产生不利的影响,焊料中 Ag 元素含量的进一步优化对连接效率和接头可靠性都具有重要意义.

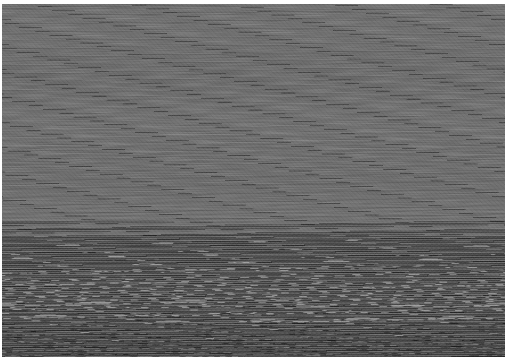


图 3 接头孔洞率随焊料 Ag 元素含量的变化
Fig. 3 Variation of joint porosity with the Ag-content of the solder

2.2 接头力学性能

图 4 显示了银含量对接头力学性能的影响规律. 结果表明,随着焊料中银质量分数的增加,接头抗剪强度呈先升高后降低的趋势,S55A 焊料连接时最高,超过 35 MPa,而采用 S85A 焊料连接时最低,仅为 5 MPa 左右;接头显微硬度有相同的变化规律,S55A 焊料连接时最高,接近 70 HV,S85A 焊料连接时最低,在 10 HV 左右. 力学性能的变化趋势与接头组织有较好的对应关系,先提高与接头中化合物含量增多有关,而后降低与原位反应区中孔洞的形成及其数量增多有关,这可以进一步从下文的断口分析中体现出来.

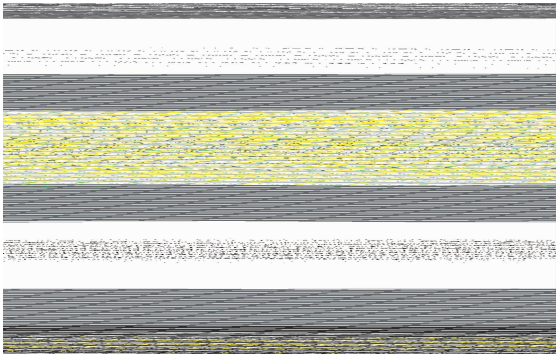


图 4 接头抗剪强度和显微硬度随焊料 Ag 元素含量的变化
Fig. 4 Variation of joint strength and microhardness with the Ag-content of the solder

2.3 接头断裂行为

将典型接头的断口形貌在 SEM 下观察,结果如图 5 所示,随着焊料银含量的增加,接头断裂特征发生变化,由韧性断裂逐渐过渡到脆性断裂. S20A 焊料连接接头的断口表面产生大量斜韧窝(图 5a),断裂方式为韧性断裂,断裂位置位于原位反应区,这说明反应层与基板界面结合较好. 在 S55A 焊料连接接头的断口中(图 5b),上下基板表面的断口形貌相似,接头断裂于原位反应区内部;图中 A,B 两点的成分见表 1,可以发现接头中有少量的锡残留;接头断裂过程时,裂纹经过 Ag_3Sn 晶粒为沿晶断裂,并将其周围的锡撕裂开. 从断口可以看出 S55A 焊料连接接头的组织较为致密.

在 S70A 焊料连接接头的断口表面观察到大量如图 5c₁,c₂所示的形貌,由 C 点成分分析(表 1),可以推断接头主要断裂在原位反应区. 而且,在铜基板侧断口检测到 Cu_3Sn (图 5c₃),在银基板侧断口检测到 Ag_3Sn (图 5c₄),这说明接头还会断裂在反应区与扩散反应区 IMC 层的界面. 另外还发现,随着银含量的增加(即 85% 时),沿着界面处断裂的面积越来越大,原因是扩散反应区形成的 IMC 层较薄,与原位反应区结合力较弱. 但是,尽管焊料银含量较高时($\geq 70\%$)产生的液相锡较少,它们仍能与基板反应形成厚度超薄的 IMC 层(即扩散反应区,图 5c₃,c₄),并与原位反应区结合,从而实现焊料/基板的连接.

2.4 连接过程分析

建立了锡-银复合粉末低温 TLP 连接的反应模型,如图 6 所示. 将连接过程分为四个阶段,即第一阶段,加热至锡熔点以下,锡粉表面的氧化物被还原,锡和银尚未发生反应;第二阶段,升高至连接温度,锡粉逐渐熔化,并通过毛细作用填充银颗粒之间的间隙;第三阶段,两侧基板和银颗粒分别与液相反

应形成 IMCs;第四阶段,液相锡被完全消耗,接头中主要由 IMCs 组成,连接层残留一定量孔洞. 实际上,第二和第三阶段是同时进行的.

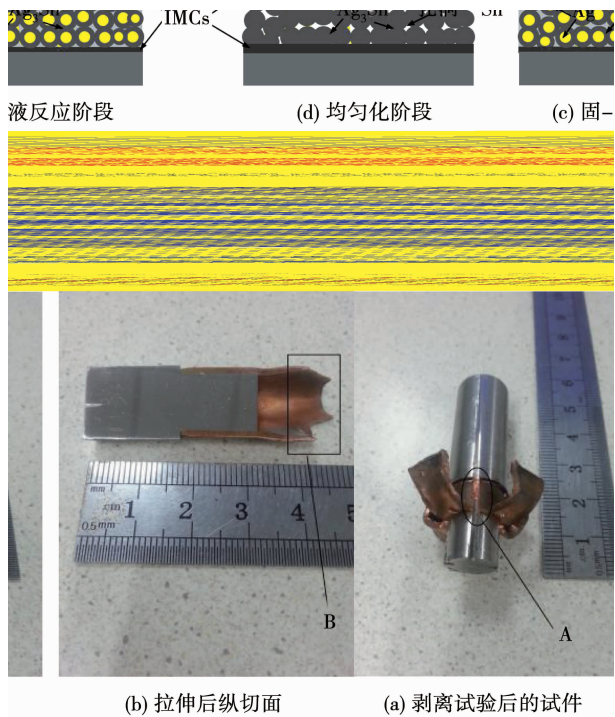


图 5 不同焊料对应接头的断口形貌 SEM 图像
Fig. 5 Fracture surfaces of joints bonded with different solders

表 1 图 5 中标定区域 EDS 分析结果
Table 1 EDS analyses of the identified zones in Fig. 5

区域	原子分数 $a(\%)$			组成相
	Sn	Ag	Cu	
A	25.33	74.67	—	Ag_3Sn
B	100	0	—	Sn
C	88.18	11.82	—	$Ag_3Sn + Ag$

综上,采用锡-银复合粉低温 TLP 连接尽管可

以缩短工艺时间,但是仍然存在两个较大的挑战:一是粉末配比要求较高、工艺窗口较小,二是接头中易于产生孔洞、连接压力较大,这两点是后续需要进一步解决的问题.

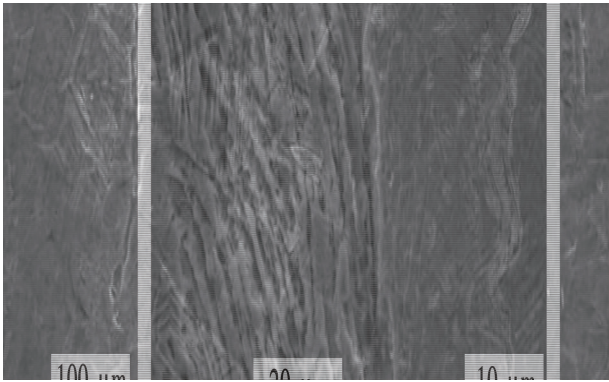


图 6 Sn-Ag 复合粉低温 TLP 连接过程
Fig. 6 Reaction model of low-temperature TLP bonding with Sn-Ag mixed powders

3 结 论

- (1) 接头组织分为三个区:银基板界面扩散反应区 I、复合粉原位反应区 II 和铜基板扩散反应区 III. 随着银含量增加,扩散反应区 IMC 层减薄,至 70% 时,III 区组织不连续,而 I 区组织仍然相对致密;原位反应区 Ag_3Sn 数量增多,而晶粒尺寸减小,超过 70% 后接头中残留有少量银. 接头中存在两种类型的孔洞,位于原位反应区的晶界孔洞和 Cu_3Sn/Cu_6Sn_5 界面附近的柯肯达尔孔洞,孔洞率随银含量的增加而增大.
- (2) 接头抗剪强度和显微硬度随银含量的增加而先升高后降低,至 55% 时达到最大,分别接近 35 MPa 和 70 HV. 银含量低于 55% 时接头断裂在原位反应区,而高于 70% 时则断裂在原位反应区及其与扩散反应区 IMC 层的界面处,且银含量越高断裂在界面处的区域面积越大.

参考文献:

[1] Neudeck P G, Okojie R S, Chen L. High-temperature electronics- a role for wide bandgap semiconductors? [J]. Proceedings of the IEEE, 2002, 90(6): 1065 - 1076.

[2] Johnson R W, Wang C, Liu Y, et al. Power device packaging technologies for extreme environments [J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2007, 30(3): 182 - 193.

[3] Manikam V R, Cheong K Y. Die attach materials for high temperature applications: a review [J]. IEEE Transactions on Compo-

nents, Packaging and Manufacturing Technology, 2011, 1 (4): 457 – 478.

[4] 邵华凯, 吴爱萍, 邹贵生. Cu-Sn 体系 LTTLT 连接接头强度与断面分析[J]. 焊接学报, 2017, 38(3): 13 – 16.
Shao Huakai, Wu Aiping, Zou Guisheng. Study on shear strength and fracture behavior of Cu-Sn system low-temperature TLP bonded joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38 (3): 13 – 16.

[5] Li J F, Agyakwa P A, Johnson C M. Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process [J]. Acta Materialia, 2011, 59(3): 1198 – 1211.

[6] Ji H, Qiao Y, Li M. Rapid formation of intermetallic joints through ultrasonic-assisted die bonding with Sn-0.7Cu solder for high temperature packaging application [J]. Scripta Materialia, 2015, 110: 19 – 23.

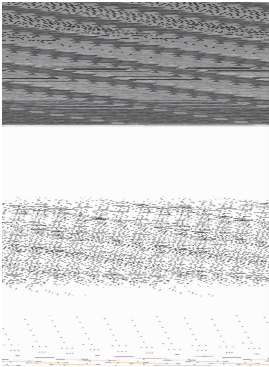
[7] Liu X, He S, Nishikawa H. Thermally stable Cu3Sn/Cu composite joint for high-temperature power device [J]. Scripta Materialia, 2015, 110: 101 – 104.

[8] Sharif A, Gan C L, Chen Z. Transient liquid phase Ag-based solder technology for high-temperature packaging applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 365 – 368.

[9] Lang F, Yamaguchi H, Nakagawa H, *et al.* Thermally stable bonding of SiC devices with ceramic substrates: transient liquid phase sintering using Cu/Sn powders [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(8): D315 – D319.

作者简介: 邵华凯,男,1991 年出生,博士研究生. 主要从事低温过渡液相连接技术研究. Email: shk13@mails.tsinghua.edu.cn

通讯作者: 吴爱萍,女,教授. Email: wuaip@mail.tsinghua.edu.cn



《CHINA WELDING(中国焊接)》征稿启事

《CHINA WELDING(中国焊接)》(ISSN 1004 – 5341, CN23 – 1332/TG) 1992 年创刊,是由中国机械工业联合会主管,中国焊接协会、中国机械工程学会焊接分会、机械科学研究院哈尔滨焊接研究所主办的国内外公开发行的英文版学术期刊。作为中国焊接界唯一的英文版学术期刊,《CHINA WELDING(中国焊接)》已成为国际焊接界跟踪和了解中国焊接技术最新进步与发展的重要窗口,为宣传我国优秀的焊接技术成果,引进和吸收先进的国际焊接技术发挥着不可替代的作用。先后被国内外知名的检索机构包括 CA, AJ, CSA, JST, Scopus 收录。欢迎广大焊接及相关专业学者踊跃投稿。

《CHINA WELDING(中国焊接)》主要刊载焊接各专业学科领域及与焊接有密切关系领域最新理论研究和实际应用方面的高水平论文,涉及的内容包括:焊接基础理论、焊接材料、焊接工艺、焊接设备、检测及控制、切割与喷涂等焊接新理论、新技术、新方法方面具有一定学术价值和应用价值的科研成果。

投稿须知

1. 国内作者可通过网站<http://magazines.hwi.com.cn> 投稿,首次投稿的作者需要注册之后登录投稿,根据相关提示进行操作,首次投稿时所填作者信息尽可能详细、准确。完成投稿获得稿件编号后,可实时在线跟踪查询稿件状态。
 2. 国外作者可通过 E-mail: chinawelding2016@163.com 投稿
 3. 来稿是否刊登,经审查予以答复(2 个月内)。未通过审查而不能刊登的稿件,作者可自行处理。
 4. 论文发表周期(自收到稿件到见刊)不超过 8 个月。
- 投稿网址:** <http://magazines.hwi.com.cn>
编辑部电话: 0451 – 84091132
传 真: 0451 – 86325919
E-mail: chinawelding2016@163.com
通信地址: 哈尔滨市松北区创新路 2077 号哈尔滨焊接研究所 716 室
中国焊接编辑部 邮编 150028