DOI: 10.13957/j.cnki.tcxb.2022.04.001

Ag-Cu-Ti 系合金钎焊陶瓷覆铜基板界面结合强度研究进展

曾祥勇[1]，许海仙[2,3]，朱家旭[2,3]，张 浩[2,3]，崔 嵩[3,4]，李京伟[1]，汤文明[1,4]

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院，安徽 合肥 230009；2. 合肥圣达电子科技实业有限公司，安徽 合肥 230088；3. 中国电子科技集团公司第 43 研究所，安徽 合肥 230088；4. 微系统安徽省重点实验室，安徽 合肥 230088)

摘 要：基板材料散热能力在很大程度上决定了电子器件的可靠性和寿命。陶瓷覆铜基板兼具优良的导热和绝缘性能，以及大电流承载能力和机械强度，成为大功率电子器件基板材料的不二选择，应用极其广泛。作为一种陶瓷与 Cu 箔结合的重要方法，活性金属钎焊(AMB)的可靠性优于直接覆铜板(DBC)，但其界面结合强度受脆性相、残余热应力等因素的影响很大，有进一步提高的必要。介绍了 AMB 中的界面润湿、反应和残余应力问题；综述了目前国内外在提高 AMB 基板界面结合强度方面的研究进展，并进行了简要评述；最后，对该研究今后的发展方向进行了展望。

关键词：活性金属钎焊；陶瓷基板；结合强度；润湿性；残余应力；循环寿命

中图分类号：TQ174.75 **文献标志码：**A **文章编号：**1000-2278(2022)04-0539-12

Recent Advances in Improving Interfacial Bonding Strength of Ag-Cu-Ti Series Alloys Brazed Copper/Ceramic Substrates

ZENG Xiangyong[1], XU Haixian[2,3], ZHU Jiaxu[2,3], ZHANG Hao[2,3], CUI Song[3,4], LI Jingwei[1], TANG Wenming[1,4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 2. Hefei Shengda Electronic Technology Industry Co. Ltd., Hefei 230088, Anhui, China; 3. 43 Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Hefei 230088, Anhui, China; 4. Anhui Province Key Laboratory of Microsystem, Hefei 230088, Anhui, China)

Abstract: Reliability and service life of electronic devices depend on heat dissipation capacity of the ceramic substrates to a great extent. Copper/ceramic substrates have excellent thermal conductivity and insulation properties, as well as high current carrying capacity and strength. Therefore, they have become the best choice as substrates for high-power electronic devices. As an important method to bond ceramic substrate and Cu foil, active metal brazing (AMB) has higher reliability than the direct bonding copper (DBC) technique. Even so, the interfacial bonding strength is still greatly affected by brittle phase, residual thermal stress and so on, which should be further improved. Key issues, including interfacial wetting and reaction, as well as residual stress generated during AMB, were introduced, while research progress in improving the interfacial bonding strength of the AMB substrate was summarized. Outlook on future development of this research area was speculated.

Key words: active metal brazing; ceramic substrate; bonding strength; wettability; residual stress; cycle life

0 引 言

新能源汽车、轨道交通、航空、航天、半导体照明、5G 等产业的蓬勃发展对功率器件(IGBT、LED、LD、CPV 等)的需求越来越大；同时，工作功率不断提高，对器件的散热能力提出了更严峻的挑战[1]。在功率器件封装中，基板不仅具有支撑、保护、绝缘及与外电路互联的功能，更承担着散热这一重要作用[2]。其中，陶瓷基板既具有与金属基板相当的机械强度和密封性，又具有

收稿日期：2022–02–16。 **修订日期：**2022–03–31。
基金项目：安徽省科技重大专项(202003a05020006)；安徽省重点研发与开发计划(202004a05020022)。
通信联系人：汤文明(1969–)，男，博士，教授。

Received date: 2022–02–16. **Revised date:** 2022–03–31.
Correspondent author: TANG Wenming (1969–), Male, Ph.D., Professor.
E-mail: wmtang69@126.com

与有机基板类似的绝缘性能，同时，其热膨胀系数与芯片材料更为匹配，尤其是热导率远高于有机基板，具有广阔的应用与发展前景。

在大功率器件中，陶瓷基板往往与 Cu 箔结合制成覆铜基板。制备工艺包括直接镀铜(Direct Plating Copper, DPC)、直接结合铜(Direct Bonding Copper, DBC)、活性金属钎焊(Active Metal Brazing, AMB)和激光活化金属化(Laser Activating Metallization, LAM)等[3]。陶瓷覆铜基板的不同制备工艺列于表 1。由表 1 可见，AMB 基板具有工艺简单、适用范围广、界 面结合强度高、载流能力强等优点。AMB 工艺是在钎料中加入活性金属元素(Ti、Hf、Zr、V 等)，在真空或惰性气氛中加热使钎料熔化，通过化学反应在陶瓷表面形成反应层，提高钎料在陶瓷表面的润湿性，实现陶瓷与金属间的化学结合[4]。然而，AMB 工艺仍面临着以下问题：(1) 由于钎焊温度较高，陶瓷与金属的热膨胀系数(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)失配较大，降温时收缩差异大，带来了较大残余应力，降低界面结合强度；(2) 钎缝中容易形成多种脆性金属间化合物(Intermetallic Compound, IMC)，降低 AMB 基板强度；(3) 合金焊料成分与工艺参数对产品性能影响复杂，仍需进一步优化。

Ag-Cu-Ti 系合金是 AMB 工艺中最常用的钎料，具有钎焊温度低、成品率高、工艺简单等优点[5]。因此，本文主要针对以 Ag-Cu-Ti 系合金钎料焊接的 Al_2O_3、AlN、Si_3N_4 基板，着重从界面润湿性、界面反应及界面层组织结构，以及残余应力的产生与分布等方面，综述国内外在提高 AMB 陶瓷基板界面结合强度方面的研究进展，分析了影响陶瓷覆铜板界面结合强度的各主要因素，总结了提高界面结合强度的方法和发展趋势。最后，对今后该领域的研究工作进行了展望。

1 影响界面结合强度的主要因素

以 Ag-Cu-Ti 合金钎焊陶瓷基板为例，熔融钎料中的 Ti 原子扩散到钎料/陶瓷界面，并发生反应，形成 Ti-IMC 反应层，借以润湿陶瓷表面并在其表面铺展。伴随钎料/陶瓷界面反应的进行，Ti-IMC 反应层厚度逐渐增大。在钎焊后的冷却过程中，由于钎缝、Cu 和陶瓷的 CTE 不同，易在基板中诱发残余应力，甚至会导致界面开裂。润湿是实现界面结合的前提，而界面反应则是实现强界面结合的关键[6–7]。此外，钎焊完成后，焊缝中的残余应力及其分布也会对界面结合强度产生重要影响[8]。因此，为了提高界面结合强度，需要关注钎料与陶瓷润湿、界面反应及残余应力等关键问题。

1.1 润湿性

在陶瓷基板 AMB 过程中，良好的润湿性有助于合金钎料熔体充分填充钎缝，消除气孔，提高界面结合强度。

1.1.1 润湿原理

接触角 (θ) 常被用来衡量润湿性，根据杨氏方程[9]：

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \tag{1}$$

式中：σ_{SG}、σ_{SL}、σ_{LG} 分别表示固相/气相、固相/液相、液相/气相的比界面能(表面张力)。此外，黏附功 W_A 也被用来描述润湿性[10]：

$$W_A = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{LS} \tag{2}$$

其中，W_A 越大，润湿性越好。在陶瓷基板 AMB 过程中，合金熔体与陶瓷属于反应润湿，润湿性受反应层生长所控制。润湿机制比较复杂，目前尚存在争议，主要有界面反应自由能润湿理论和界面产物润湿理论。界面反应自由能润湿理论[11]认为，界面反应导致系统的自由能降低，提高润湿性，界面反应越强烈，润湿性越好。Eustathopoulos 等[9]提出界面产物润湿理论，认为反应润湿中，钎料熔体实质是对界面反应产物润湿，润湿的关键是界面反应产物的性质，而与界面反应强度无关。

表 1 陶瓷覆铜基板制备工艺对比

Tab. 1 Preparation processes of the copper/ceramic substrates

Items	DPC	DBC	AMB	LAM
Fabricating temperature/℃	<300	1063–1083	800–1000	—
Thickness of Cu layer/μm	10–100	100–300	100–300	1–1000
Peel strength	Low	Medium	High	High
Cost	Moderate	High	High	Very high

1.1.2 影响因素

润湿性受到钎焊温度、钎料成分及陶瓷表面形貌等因素的影响。钎焊温度通过影响钎料熔体表面张力及其与陶瓷基板的界面反应来影响润湿性。钎料熔体表面张力与其黏度有关，两者关系如下[12]：

$$\sigma_{LG}=\frac{15}{16}\frac{\eta\sqrt{kT}}{\sqrt{m}} \tag{3}$$

式中：σ_{LG} 为熔体表面张力，η为黏度，m 为原子质量，k 为玻尔兹曼常数，T 为绝对温度。根据式(1)、(3)，当钎焊温度一定时，钎料熔体的黏度越低，σ_{LG} 越小，润湿性越好。

Yang 等[12]测试了不同钎焊温度下 72Ag-28Cu-xTi (x=0 wt.%, 1.5 wt.%, 3.0 wt.%, 4.5 wt.%)钎料熔体的黏度。钎料熔体黏度随温度上升逐渐降低，在低温区，高 Ti 含量钎料熔体的黏度较高，但在高温区各钎料熔体的黏度相差不大。这是由于高温区的钎焊温度已达到 IMC 熔点造成的。975 ℃下，不同 Ti 含量的 Ag-Cu-Ti 合金钎料熔体的表面张力最低，润湿性最好。因此，在一定范围内，提高钎焊温度有利于界面润湿，当温度超过 IMC 熔点时，继续提高温度，熔体黏度几乎不变。根据式(3)，熔体表面张力随温度提高而上升，进而导致接触角增大，界面润湿性反而下降。

钎料中活性元素的含量对界面润湿性也有重要影响。Xu 等[13]研究了 72Ag-28Cu-xTi(x=0 wt.%, 1.5 wt.%, 3.0 wt.%, 4.5 wt.%)钎料熔体在 AlN 陶瓷表面的润湿性，结果如图 1 所示。研究发现，1000 ℃下，当 x 由 0 wt.%提高到 4.5 wt.%时，钎料熔体与 AlN 的接触角由 22.9 °逐渐降低至 8.1 °，界面铺展时间随之延长。经第一性原理计算发现，此时钎料熔体/陶瓷界面的 W_A 由 9.098 J·m^{-2} 增至 9.753 J·m^{-2}，润湿性提高。Song 等[14]通过调整 72Ag-28Cu-xTi(x=2 wt.%, 4 wt.%, 6 wt.%, 8 wt.%)钎料中的 Ti 含量，研究了 880 ℃下、不同 Ti 含量的钎料熔体对 Si_3N_4 多孔陶瓷的润湿性影响。随着钎料中 Ti 含量的增加，界面润湿性先升高后降低。当 Ti 含量为 4 wt.%时，润湿角为 14.6 °，界面润湿性最佳。过高的 Ti 含量导致钎料熔体中 IMC 种类和数量增加，一方面造成钎料熔体黏度上升，铺展时间延长；另一方面，提高了熔体的表面张力，润湿性下降。

活性钎料与陶瓷的润湿性还受陶瓷表面粗糙度和致密度的影响。Wu 等[15]研究发现，Al_2O_3 陶瓷表面粗糙度增大会降低其与 Ag-Cu-Ti 钎料熔体的润湿性，具体表现为润湿角增大，熔滴半径减小和界面反应层增厚，如图 2 所示。这是因为：粗糙表面增大了界面面积，因界面反应而导致消耗的 Ti 量增加；同时，粗糙表面的钉扎作用阻碍了三相线的移动，抑制了反应层的侧向生长。此外，致密的陶瓷表面也有利于提高系统的润湿性。Taranets 等[16]研究发现，70.5Ag-26.5Cu-3.0Ti 合金熔体在致密 AlN 表面的接触角较在多孔 AlN 表面低 20 °~ 30 °。

综上，为了保证钎料对陶瓷基板良好润湿，钎焊温度和 Ag-Cu-Ti 合金钎料中的 Ti 含量都不宜过高，同时陶瓷表面应光滑致密。

1.2 界面反应

当使用 Ag-Cu-Ti 合金钎料实现 AMB 连接时，通过其中的活性 Ti 原子与陶瓷发生界面反应形

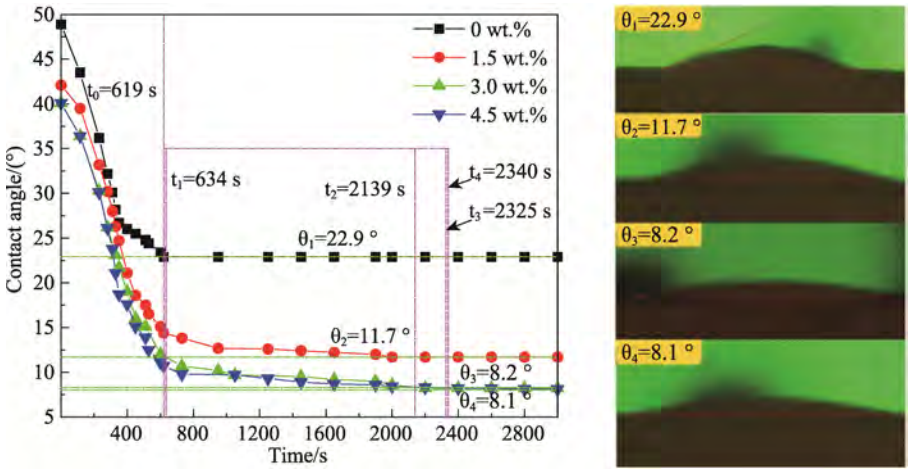

图 1　72Ag-28Cu-xTi/AlN 体系的接触角—时间变化关系曲线及 1000 °C 稳定的座滴形貌[12]

Fig. 1 Contact angle-time curves of the 72Ag-28Cu-xTi/AlN system and the stable droplet morphologies at 1000 °C [12]

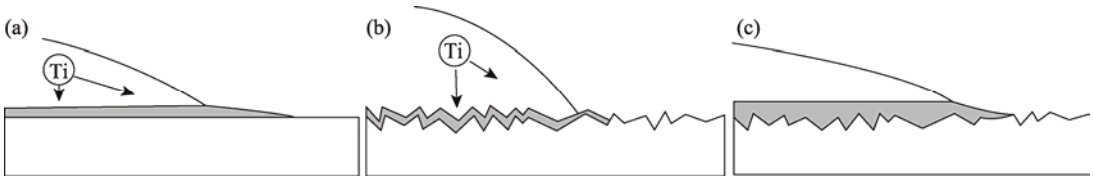

图 2 Ag-Cu-Ti 合金在光滑和粗糙陶瓷表面润湿示意图[15]：
(a) 光滑表面；(b) 粗糙表面初始润湿阶段；(c) 粗糙表面最终润湿阶段
Fig. 2 Schematic diagrams showing Ag-Cu-Tialloy wetting on smooth and rough ceramic surfaces [15]:
(a) smooth surface, (b) initial wetting stage on rough surface and (c) final wetting stage on rough surface

成界面反应层，实现陶瓷基板表面金属化。界面反应程度，尤其是反应层的厚度，对金属/陶瓷界面结合强度有重要影响。

1.2.1 反应层及其生长动力学

以 AMB-Cu/Si_3N_4 基板为例，焊缝由陶瓷侧界面反应层、焊料区和金属侧界面组成，如图 3 所示。陶瓷侧界面反应层厚薄不均，反应产物呈孤岛状、不连续状、连续状甚至网状分布[17]。根据陶瓷基板材质的不同，陶瓷侧界面反应层组成各异，如 TiN、Ti_5Si_3、TiC、TiO、Ti_3Cu_3O 等。焊料区一般由 Ag-Cu 共晶、Ag、Cu 基固溶体以及分布在其中的 IMC 相(Ti_2Cu、Ti_3Cu_4、$TiCu_2$、$TiCu_4$、TiAg 等)颗粒构成。热力学计算表明，Ag 与 Ti 以及 Cu 与 Ti 的相互作用参数分别为 32.83 $kJ\cdot mol^{-1}$ (1273 K) 和 −16.14 $kJ\cdot mol^{-1}$ (1223 K) [18]。因此，Ti 与 Cu 的亲和力高于与 Ag 的亲和力，优先形成 Cu-Ti 二元系 IMC [19]。

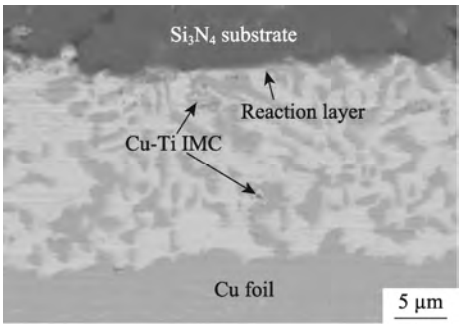

图 3 AMB-Cu/Si_3N_4 基板钎缝截面形貌
Fig. 3 Cross-sectional SEM image of the AMB-Cu/Si_3N_4 brazing seam

随钎焊时间的延长，钎料/陶瓷界面反应层厚度首先线性增长，遵循反应控制动力学机制；当形成一定厚度的连续界面层后，界面反应的进行依靠 Ti 原子在反应层的扩散，反应层生长符合抛物线型规律，遵循扩散控制动力学机制[20–21]，如图 4 所示。以 Ag-Cu-Ti 合金 AMB-Cu/AlN 基板为例，Palit 等[20]给出的反应层生长模型是：(1) 初始阶段，发生反应 AlN+[Ti]=TiN+[Al]，[Ti]、[Al] 分别为钎料中的活性 Ti、Al 原子，反应生成的 TiN 优先在 AlN 表面的缺陷处形核、长大；(2) 伴随反应进行，逐渐形成较薄且不连续 TiN 反应层，[Al] 向钎料中扩散，在 TiN 层和钎料间形成 $(Ti,Cu,Al)_6N$ 层，这一阶段，反应层的厚度(d)随钎焊时间(t)延长而线性增长，即 $d = K_l t$，由界面反应控制；(3) 当反应层增厚且变为连续，反应层的生长速度受 Ti 在反应层的扩散过程控制，遵循抛物线生长动力学模型，即 $d^2 = K_p t$。增加钎料中的 Ti 含量对反应层生长机制无影响，但界面反应层厚度随之增大，从而影响界面结合强度。

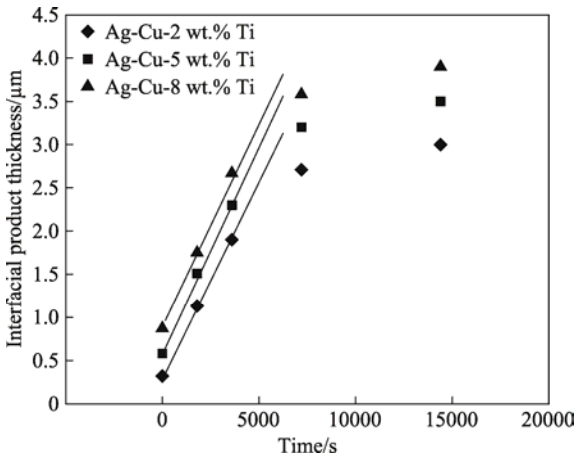

图 4 950 ℃ Ag-Cu-xTi 合金钎焊 Cu/AlN 时反应层厚度与保温时间的关系[20]
Fig. 4 Relationships between reaction layer thickness and holding time when brazing Cu/AlN with Ag-Cu-xTi alloys at 950 ℃ [20]

1.2.2 界面反应对界面结合强度的影响

为了实现强界面结合，必须在界面处形成一定厚度的反应层。界面反应主要通过改变反应层厚度影响界面结合强度[21–23]。若 Ti 含量、钎焊温度过低或钎焊时间过短，界面反应不充分，仅形成薄且不连续的反应层，界面结合强度较低。反之，若反应层过厚，则因自身脆性也会导致界面

结合强度下降。Su 等[21]在 AMB 钎焊 Cu/AlN 时发现，当界面反应层厚度控制在 1.0 μm ~ 1.5 μm 时，其界面结合强度较高。

界面反应层的形成与生长伴随着体积的变化。例如：当 AlN 与[Ti]反应形成 TiN 时，体积收缩 8.5%；当界面处的 AlN 晶粒全部转化为 TiN 时，由于体积收缩，TiN 被网状的钎料包围，失去了 AlN 支撑的多孔 TiN 容易粉化破碎，界面结合强度大大降低[17]。故 AMB 时，应避免钎缝/陶瓷界面上的陶瓷晶粒完全转化为界面反应产物。由此可见，除了反应层自身脆性外，其结构也会影响界面结合强度。除钎料/陶瓷界面反应层外，若钎料中脆性 IMC 相过多，不仅恶化焊缝强度，还会导致焊缝的塑性降低，不利于缓解残余应力[24]，成为影响 AMB 陶瓷基板可靠性的重要因素[25–27]。

综上，界面反应影响 AMB 基板的组成与结构，很大程度上决定了 AMB 陶瓷基板的结合强度。理想状态下，反应层应均匀、厚度适中，且钎缝具有一定的塑性，其中的脆性 IMC 数量少、颗粒细小、分布均匀。

1.3　残余应力

陶瓷基板和活性钎料、Cu 箔之间的 CTE 不同，导致 AMB 陶瓷基板在钎焊后的冷却过程中不均匀收缩，从而诱发残余应力。较为理想状态下，在陶瓷覆铜基板承受机械及热负荷时，残余应力裂纹在临近钎缝/陶瓷界面的陶瓷内萌生和扩展[28–29]。因此，研究 AMB 陶瓷基板中残余应力大小及分布的规律，对合理调控应力、提高界面结合强度有重要意义。

1.3.1　分布特征

在陶瓷覆铜基板中，陶瓷与钎料间的 CTE 与弹性模量差异较大，二者界面附近容易出现应力集中。理想状态下，基板的失效发生于陶瓷基板中。陶瓷为脆性材料，因此，采用最大主应力准则进行 AMB 基板失效分析较为合理，即当陶瓷中最大主应力超过陶瓷的抗拉强度时，陶瓷断裂[24]。Miyazakia 等[30]采用有限元模拟了 Si_3N_4 双面覆铜基板及 Cu 箔拐角处截面上的最大主应力分布，如图 5 所示。基板中最大主应力在 Si_3N_4 陶瓷中对称分布，最大应力值在拐角下方靠近 Cu/Si_3N_4 界面的 Si_3N_4 陶瓷中，为拉应力，这也是陶瓷中裂纹最容易萌生的部位。对基板进行 5 次温度循环后，在拐角处下方 Si_3N_4 陶瓷中观察到裂纹斜向下扩展，与水平方向的夹角约为 40 °~ 45 °，与模拟的最大主应力方向基本垂直，符合最大主应力准则，即裂纹是由最大主应力造成的。除了最大主应力外，在各应力分量中，由于垂直钎焊平面的轴向残余应力峰值最大且为拉应力，常常也被综合考虑[24, 31]。

1.3.2　对界面结合强度的影响

残余应力会导致钎缝、Cu 箔塑性变形及陶瓷内部开裂，严重时甚至发生界面脱粘[32]。Carim 等[33]发现，在 AMB-Cu/AlN 时，在临近界面的 AlN 晶粒中存在大量位错，归因于残余应力导致的近界面损伤。残余应力还会导致 Cu 箔塑性变形，在其表面产生橘皮现象。随着温度循环次数的增加，这种现象愈发严重[34–35]。Lang 等[36]发

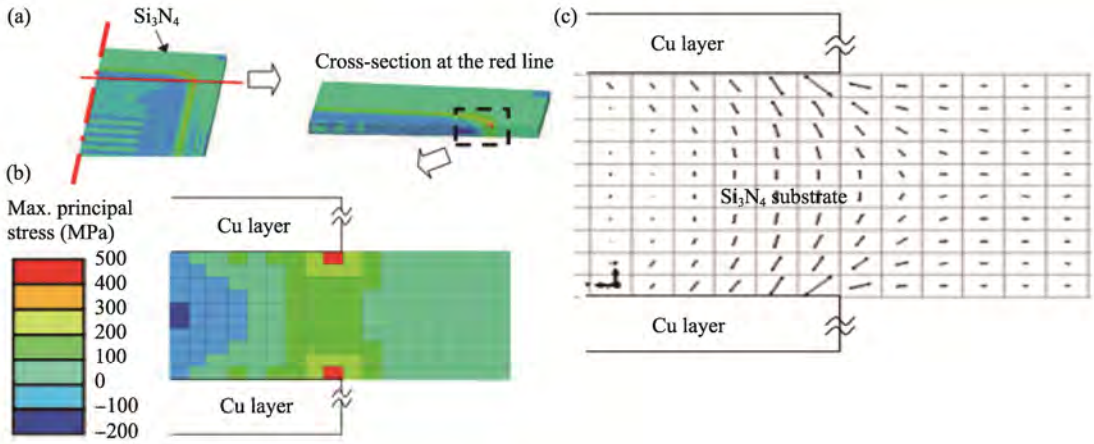

图 5　Cu/Si_3N_4/Cu AMB 基板中的最大主应力分布图[30]：
(a) Cu/Si_3N_4/Cu 基板；(b) 图 a 中沿红线截面；(c) 应力矢量图
Fig. 5 Maximum principal stress distribution diagrams of the Cu/Si_3N_4/Cu AMB substrate [30]:
(a) Cu/Si_3N_4/Cu AMB substrate, (b) cross-section along the red line in panel (a) and (c) vector plot

现，在 AMB-Cu/Si_3N_4 基板中，残余应力在温度循环过程中逐渐积累，Cu 表面变得粗糙，镀 Ni 层开裂，Cu 被氧化，降低了基板的可靠性。晶粒细化是防治橘皮效应的一种可能方案[37]。Zhang 等[31]研究了在 20 ℃ ~ 200 ℃循环热载荷下的 AMB-Cu/AlN 基板变形行为及残余应力变化。每次循环冷却后，基板弯曲程度有所上升，逐渐积累，包辛格效应导致加热和冷却时基板中 Cu 箔屈服强度的差异引起了变形滞后。基板中的残余应力随着变形程度的增大而增大，最终导致 AMB 基板失效。AMB 覆铜基板的温度循环性能还与 Cu 箔及陶瓷基板的厚度及性能有关。陶瓷基板和 Cu 箔厚度的增加会导致最大残余力的增加[38]，Miyazaki 等[30]对覆 0.15 mm 和 0.30 mm 厚 Cu 箔的 Si_3N_4 及 AlN 覆铜基板进行−20 ℃ ~ 250 ℃温度循环时研究发现，使用 0.15 mm 和 0.30 mm 厚 Cu 箔时的 AlN 基板分别在 50 次、7 次循环后边角处出现了裂纹；相比而言，即使 Cu 箔厚度为 0.3 mm，Si_3N_4 覆铜基板也能承受 100 次循环而不出现裂纹。进一步研究表明，陶瓷基板的断裂韧性决定了裂纹扩展速率，断裂韧性越高，裂纹扩展速率越慢，温度循环性能越好，如表 2 所示[39]。因此，Si_3N_4 覆铜基板具有更高的温度循环性能。

由此可见，为了提高陶瓷覆铜基板界面结合强度和温度循环性能，降低残余应力是一种有效方法，可通过降低钎料的 CTE，减小 Cu 箔厚度，抑制脆性相的生长等方法来实现。当然也可通过使用高断裂韧性的陶瓷基板(如 Si_3N_4)或对陶瓷基板进行增韧[40–41]来提高可靠性。

2 界面结合强度提高方案

综上所述，钎料对陶瓷的润湿性与界面反应，以及残余应力共同影响着 AMB 陶瓷覆铜基板的界面结合强度。通常，活性钎料对陶瓷的润湿性较好，对界面结合强度影响的研究主要集中于界面结构优化与残余应力控制方面，主要通过优化钎料成分及工艺参数，改变钎料使用形式以及对陶瓷、Cu 箔进行表面改性等来实现。

2.1 优化钎料成分

根据熔化温度的不同，AMB 的钎料可以分为低温活性钎料(<600 ℃)、中温活性钎料(600 ℃ ~ 1000 ℃)和高温活性钎料(>1000 ℃) [42]。为了防止钎焊时 Cu 的过度熔蚀甚至熔化及保证基板在高温下的可靠性，以 Ag-Cu-Ti 系合金为代表的中温活性钎料成为制备 AMB 陶瓷基板的首选。

在活性元素的选择上，相比于 V、Nb、Hf，含 Ti、Zr 的钎料对陶瓷的润湿性好，反应活性高，获得的界面结合强度也更高[43]。相比于 Ti，Zr 线膨胀系数低、弹性模量小、活性好。但 Zr 粉在 180 ℃ ~ 285 ℃下可燃，湿气存在时甚至可以自燃，安全性欠佳[4]。同时，Zr 对 Ag、Cu 均有较高亲和力，容易生成 IMC，限制了其应用[44]。因此，目前选择活性元素以 Ti 居多。

Ag-Cu-Ti 系合金钎料中 Ti 含量的选择至少要保证钎料对陶瓷基板良好润湿，同时应避免较高 Ti 含量导致反应层过厚，钎料层中硬脆 IMC 相过多及 Cu(Ti)固溶体硬化，从而防止焊缝塑性下降[27]。通常，Ag-Cu-Ti 合金钎料中的 Ti 含量为 2 wt.% ~ 8 wt.% [45]。Kozlova 等[46]采用不同 Ti 含量(0.6 wt.% ~ 6 wt.%)的 72Ag-28Cu 共晶钎料钎焊 Cu/Al_2O_3。当 Ti 含量为 3 wt.%时，AMB 基板强度最高。由于 Cu-Ti 间较强的相互作用，Cu 在钎料中的溶解度随着 Ti 含量的增加而提高，消耗[Ti]，进一步提高了 Cu-Ti IMC 的含量，参与界面反应的[Ti]减少，反应层厚度下降，导致 AMB

表 2 陶瓷基板的断裂韧性和 AMB 基板出现铜箔分层或裂纹萌生时的循环次数[39]

Tab. 2 Fracture toughness of ceramic substrates and cycle times for copper delamination or crack initiation in the AMB substrates [39]

Ceramics	Fracture toughness ($MPa\cdot m^{1/2}$)	Cycles of Cu plate delamination	Cycles of crack initiation
Si_3N_4	10.5 ± 0.2	>1000	>1000
Si_3N_4	8.0 ± 0.4	>1000	>1000
Si_3N_4	5.5 ± 0.1	>1000	500
Si_3N_4	5.2 ± 0.2	>1000	100
AlN	3.2 ± 0.2	50	—

基板强度下降。此外，钎料中 Ag、Cu 的相对含量对其中 Ti 的活度有影响，进而影响界面反应和界面结合强度。Tamai 等[47]的研究证明，Ag 含量的增加会提高钎料中 Ti 对 Si_3N_4 的反应活性。曲仕尧等[18]采用热力学计算进一步证明了钎料中的 Ag 与 Ti 之间存在排斥作用，Ti 的活度随 Ag 含量的增加而升高；而 Cu 与 Ti 之间则存在强烈的吸引作用，Ti 的活度随着 Cu 含量的增加而降低。为了提高 Ti 活度，除了增加钎料中的 Ti、Ag 含量、减少 Cu 含量外，在钎料中增加与 Cu 结合力大、与 Ti 结合力小，且不与钎料成分形成脆性相的合金元素也是一种可行的办法。

除了常见的 Ag-Cu-Ti 三元合金钎料，近期也有将 Ag-Ti、Cu-Ti 二元合金钎料用于 AMB 陶瓷基板的报道。Terasaki 等[48]采用 Ag-Ti 焊膏制造 AMB-Cu/AlN 基板，为了实现良好结合，焊膏中 Ti、Ag 所需最低浓度分别为 0.14 $mg\cdot cm^{-2}$、4.20 $mg\cdot cm^{-2}$。基于此，Zhang 等[17]使用 Ag-Ti 合金作为钎料，获得的 AMB-Cu/AlN 基板剥离强度高达 34.6 $N\cdot mm^{-1}$。虽然钎料中较高的 Ag 含量提高了 Ti 活度，但钎料成本较高，且在后续工艺中 Ag 难以蚀刻完全，影响基板绝缘性能。王斌等[49]使用 Cu-Ti、Cu-Zr、Cu-Hf 钎料制备 AMB-Cu/Si_3N_4 基板，剥离强度较使用 Ag-Cu-Ti 钎料制备 AMB-Cu/Si_3N_4 基板略有下降，但循环寿命有明显提高。

在钎料中添加低熔点组分，如 Sn、In 等，可以降低钎料的钎焊温度，有助于降低 AMB 基板的残余应力。同时，In 的表面能低，且 Ti 在 In 中固溶度低，有利于提高 Ti 活度[50]。Su 等[21]使用 63.00Ag-34.25Cu-1.00Sn-1.75Ti 钎料在 850 ℃下保温 20 min，制备的 AMB-Cu/AlN 基板的抗拉强度为 51 MPa。黄晓猛等[51]设计了 54.0Ag-20.5Cu-21.5In-4.0Ti 钎料，将 Cu/Al_2O_3 的钎焊温度降低至 750 ℃，平均抗拉强度达 89 MPa。钎焊温度的降低，减小了基板中的残余应力，还提高了使用寿命。此外，多组元合金钎料也可用于 AMB 基板[44]，但目前相关研究仍较少。

在钎料中添加低 CTE 组分，可以缓解钎料与陶瓷的热失配，降低残余应力，提高界面结合强度。然而，针对 AMB 陶瓷基板的复合钎料鲜有报道。Lv 等[22]在制备 AMB-Cu/AlN 时采用了添加不同含量 TiN 颗粒的 68.0Ag-27.5Cu-4.5Ti 钎料，发现加入 TiN 降低了钎料的 CTE，促进了 Cu-Ti IMC 细小颗粒的形成，对钎料层产生弥散强化效应，同时减小了脆性反应层厚度。在钎料中添加 4 wt.% TiN 后，界面结构为 Cu/Ag(s.s)+Cu(s.s)+TiN+Cu-Ti 相/TiN/AlN，反应层厚度为 1.46 μm，此时的抗剪切强度最大(131 MPa)，如图 6 所示。

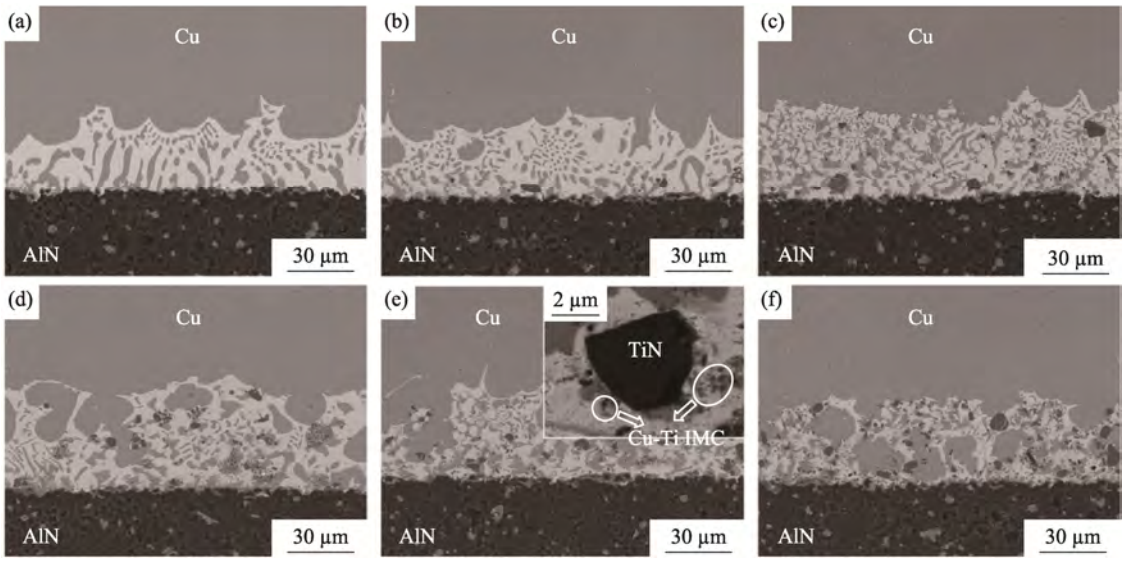

图 6　添加不同含量 TiN 的 Cu/AlN AMB 基板显微组织形貌[22]

(a) 0 wt.%；(b) 1 wt.%；(c) 2 wt.%；(d) 3 wt.%；(e) 4 wt.%；(f) 5 wt.%

Fig. 6 Microstructures of the Cu/AlN AMB substrates with different contents of TiN [22]: (a) 0 wt.%, (b) 1 wt.%, (c) 2 wt.%, (d) 3 wt.%, (e) 4 wt.% and (f) 5 wt.%

添加剂主要起到控制界面反应层厚度、降低界面的 CTE、调控焊料层相结构等的作用。但加入添加剂也面临着难以在钎料中均匀分布的问题[52]，可能导致接头出现气孔和裂纹等缺陷。添加剂若与 Ti 互溶或反应，会消耗钎料中的[Ti]，降低钎料对陶瓷的润湿性，可能还会导致其他脆性相的生成。在此情况下，钎料中的 Ti 含量也需要适当增加。因此，添加剂的选用需谨慎。采用不同钎料成分和钎焊条件时，获得 AMB 基板的界面结合强度如表 3 所示。

2.2 调整工艺参数

钎焊温度和时间对界面反应有重要影响。熊丽媛[53]使用自制的 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti 活性焊膏制备 AMB-Cu/AlN 基板时发现，界面结合强度随钎焊温度的升高，先上升后下降。930 ℃，保温 10 min 钎焊，可获得最大的剪切强度(75.18 MPa)。钎焊温度较低时，钎料流动性差，[Ti]扩散不充分，反应层生长不明显；而过分提高钎焊温度和时间时，除了界面反应层过厚外，钎料还会侵蚀 Cu 界面，出现“熔坑”，剪切强度持续下降，如图 7 所示。Kozlova 等[46]通过热力学计算确定不同钎焊温度和 Ag 含量下，形成 $TiCu_4$ 和 Ti_3Cu_4 所需的最低 Ti 含量。发现低温和高 Ag 含量有利于 IMC 的形成。除此之外，钎焊温度还会影响界面反应层结构。冼爱平等[58]采用 57Ag-38Cu-5Ti 合金箔钎焊 Si_3N_4 时发现，不同钎焊温度下，钎料/Si_3N_4 界面反应层结构不同。低于 880 ℃时钎焊，TiN 层的生长不明显，Si_3N_4 中游离 Si 与 Ti 反应形成 Ti_5Si_3 层，基板强度较低。当提高钎焊温度至 880 ℃时，发生反应：$Si_3N_4+0.8Ti_5Si_3 \rightarrow 4TiN+5.4Si$，在 Ti_5Si_3 层与 Si_3N_4 陶瓷间生成 TiN 层，基板强度大大提高。此外，在高温、高真空下，钎料中 Ag 会蒸发，部分陶瓷(如 Si_3N_4)会自分解(反氮化)，均不利于界面结合强度的提高。因此，在各 AMB 工艺参数中，钎焊温度的控制尤为重要。

表 3 活性钎料及陶瓷基板的界面结合强度

Tab. 3 Interfacial bonding strengths between the active brazing fillers and the ceramic substrates

Substrates	Brazing fillers (wt.%)	Brazing conditions	Strengths	References
AlN	68.80Ag-26.70Cu-4.50Ti	930 ℃, 10 min	Shear strength, 75.18 MPa	[53]
	68.00Ag-27.50Cu-4.50Ti+4.00TiN	900 ℃, 15 min	Shear strength, 131.00 MPa	[22]
	63.00Ag-34.25Cu-1Sn-1.75Ti	850 ℃, 20 min	Tensile strength, 51.00 MPa	[21]
	Sputtering Ti film+ 72.50Ag-19.50Cu-3.00Ti-5.00In	900 ℃, 20 min	Shear strength, 127.00 MPa	[54]
	Ag-Ti	830 ℃, 30 min	Peel strength, 34.60 $N \cdot mm^{-1}$	[17]
	94.50Sn-3.50Ag-2.00Ti	Ultrasound assisted soldering, 280 ℃, 30 s	Shear strength, 29.50 MPa	[55]
Si_3N_4	Ag-Cu-Ti	830 ℃, 10 min	Peel strength, 10.00 $N \cdot mm^{-1}$–18.00 $N \cdot mm^{-1}$ (reliability: >3000)	[49]
	75.00Cu-25.00Ti	1050 ℃, 60 min	Peel strength, 8.00 $N \cdot mm^{-1}$–12.00 $N \cdot mm^{-1}$ (reliability: >4000)	
	75.00Cu-25.00Hf	1060 ℃, 60 min	Peel strength, 9.00 $N \cdot mm^{-1}$–14.00 $N \cdot mm^{-1}$ (reliability: >6000)	
Al_2O_3	69.84Ag-27.16Cu-3.00Ti	840 ℃, 15 min	—	[46]
	54.00Ag-20.50Cu-21.50In-4.00Ti	750 ℃	Tensile strength, 89.00 MPa	[50]
	67.00Ag-28.00Cu-2.00Ti-5.00Sn	980 ℃, 30 min	Shear strength, ≈15.00 MPa.	[56]
	72.00Ag-18.00Cu-6.00Sn-3.00Zr-1.00Ti	840 ℃, 15 min	Shear strength, 18.40 MPa	[44]
	99.00Sn-0.30Ag-0.70Cu+6.00Ti	Metallization: 900 ℃, 30 min; Brazing: 600 ℃, 5 min	Shear strength, 25.00 MPa	[57]

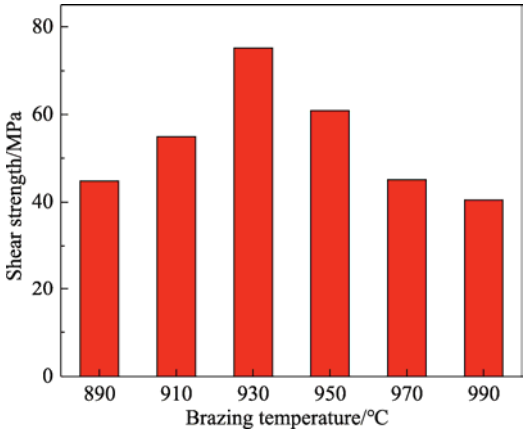

图 7　钎焊温度与 Cu/AlN AMB 基板剪切强度关系[53]
Fig. 7 Relationship between shear strength of the Cu/AlN AMB substrates and brazing temperature [53]

2.3　改变钎料状态

Ag-Cu-Ti 合金钎料有不同的存在形式：(1)焊膏，使用金属粉末与有机溶剂混合，制成膏状，金属粉的构成有 Ag、Cu、Ti 混合粉、Ag-Cu 合金粉+Ti 混合粉及 Ag-Cu-Ti 合金粉等；(2)金属箔片或焊丝，包括 Ag 箔、Cu 箔、Ti 箔叠加，Ag-Cu 合金箔与 Ti 箔叠加，Ag-Cu-Ti 合金箔或丝，夹 Ti 丝的 AgCu 合金丝等；(3)预镀 Ti 膜，包括溅射、气相沉积 Ti 膜等。

使用 Ti 箔或 Ti 丝时，需要在钎焊时，保证 Ti 溶入 Ag-Cu 合金熔体中，钎焊温度高，对界面反应控制不利。而 Ag-Cu-Ti 合金箔往往通过熔炼法制成，由于 Ti 与 Ag、Cu 的比重相差较大，容易产生比重偏析，钎料化学成分不均匀，且当 Ti 含量超过 4 wt.%时，合金的塑性较差，难以压延成箔，限制了其应用[59]。溅射 Ti 膜成本较高，且即使在 10^{-3} Pa 高真空度下进行钎焊，仍可能氧化[60]。因此，焊膏仍是目前使用最广泛的一种钎料状态。由于高温下 TiH_2 粉分解后可得高活性的 Ti，对于促进钎料与陶瓷的化学反应更为有利，因而目前使用 TiH_2 粉来代替 Ti 粉制备 Ag-Cu-Ti 合金钎料也日益增多[4, 61]。然而，在使用 TiH_2 粉钎料钎焊时，需进行脱氢处理，脱氢程度将显著影响基板质量。

鲁燕萍[62]采用夹 Ti 箔、涂 TiH_2 粉、溅射 Ti 膜加 72Ag-28Cu 焊料以及直接使用 Ag-Cu-Ti 合金箔四种不同方式引入 Ti，对比研究其对 AMB-Cu/AlN 基板界面结合强度的影响。研究发现，涂 TiH_2 粉的钎焊基板抗拉强度最高，而溅射 Ti 膜的钎焊基板抗拉强度最低。因为涂 TiH_2 粉时，反应层在钎料熔化前即可通过固相反应形成，反应层对钎料侵蚀陶瓷产生阻挡作用，提高了 AMB 基板强度。此外，对于夹 Ti 箔和 Ag-Cu-Ti 合金的方法，由于钎料对陶瓷的侵蚀以及焊缝中生成了较多 Cu-Ti IMC，不利于界面结合。然而，溅射的 Ti 膜则由于氧化，显著降低界面结合强度。钎焊时，若能避免 Ti 膜氧化，则也能获得较高结合强度[54]。

2.4　表面改性

陶瓷基板在烧结过程中会产生变形，且表面不平整，钎焊前必须经过研磨。在研磨过程中，陶瓷表面裂纹萌生及扩展，导致钎焊强度较低。重新研磨或烧结，以去除或修复损伤层，将有助于提高 AMB 强度[63]。若陶瓷具有较高断裂韧性，也将抑制研磨过程中表面裂纹的萌生。除此之外，使用激光加工修饰陶瓷表面，以改善金属/陶瓷界面附近残余应力状态[64–65]或者提高钎料对陶瓷的润湿性[66]，也可提高二者结合强度，是一种值得借鉴的思路。Cu 箔性能对基板结合强度也会产生影响。Elsawy 等[67]发现，降低 Cu 箔表面粗糙度可以提高 AMB-Cu/Si_3N_4 的剪切强度。此外，Cu 箔晶粒尺寸影响着塑性等力学性能[68]，进而影响基板中的残余应力，Cu 箔性能对界面结合强度的影响也不容忽视。

3　结　语

陶瓷覆铜基板的界面结合强度主要由活性钎料决定，且使用相同的钎料钎焊不同陶瓷基板时，获得的界面强度及与最佳强度相对应的工艺参数差异较大。从已有的研究看，钎料对不同陶瓷基板界面结合强度的影响需重点关注，且具有如下发展趋势：

(1) 针对不同的陶瓷基板，有针对性地优化活性钎料成分，提高钎料的活性，抑制 IMC 的形核和长大，以提高界面结合强度。

(2) 研究和开发新型活性钎料，如添加低熔点组分降低钎焊温度、设计低 CTE 的活性钎料等，通过降低钎焊温度及缓解钎料与陶瓷基板的 CTE 失配来降低基板中的残余应力水平。

(3) 在制备焊膏时，选择合金粉末而不是将金属粉末混合，避免焊膏的成分不均匀导致钎焊缺陷。

(4) 随着陶瓷覆铜基板尺寸的增大，界面孔隙率成为衡量基板可靠性的重要指标，对钎料的润湿性和钎焊温度下的流动性提出了更高要求。

参考文献：

[1] 杨春燕，李留辉，郝沄，等. 高导热氮化硅覆铜板在功率器件中的应用可靠性[J]. 电子工艺技术，2022, 43(1): 18–21.
YANG C Y, LI L H, HAO Y, et al. Electronics Process Technology, 2022, 43(1): 18–21.

[2] 曾小亮，孙蓉，于淑会，等. 电子封装基板材料研究进展及发展趋势[J]. 集成技术, 2014, 3(6): 76–83.
ZENG X L, SUN L, YU S H, et al. Journal of Integration Technology, 2014, 3(6): 76–83.

[3] 程浩，陈明祥，罗小兵，等. 电子封装陶瓷基板[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(4): 265–292.
CHENG H, CHEN M X, LUO X B, et al. Advanced Ceramics, 2019, 40(4): 265–292.

[4] 范彬彬，赵林，谢志鹏. 陶瓷与金属连接的研究及应用进展[J]. 陶瓷学报, 2020, 41(1): 9–21.
FAN B B, ZHAO L, XIE Z P. Journal of Ceramics, 2020, 41(1): 9–21.

[5] 高陇桥. 活性法陶瓷—金属封接工艺的新进展[J]. 真空电子技术, 2006, 45(4): 62–65.
GAO L Q. Vacuum Electronics, 2006, 45(4): 62–65.

[6] 吕宏，康志君，张小勇，等. CuSiAlTi 钎料对 SiC 陶瓷的润湿性[J]. 稀有金属材料与工程，2005，34(7): 1106–1108.
LV H, KANG Z J, ZHANG X Y, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(7): 1106–1108.

[7] 贺艳明. Ag-Cu-Ti 基复合钎料钎焊氮化硅陶瓷的连接工艺和机理研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2012.

[8] YI R X, CHEN C, SHI C, et al. Research advances in residual thermal stress of ceramic/metal brazes [J]. Ceramics International, 2021, 47(15): 20807–20820.

[9] EUSTATHOPOULOS N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems [J]. Acta Materialia, 1998, 46(7): 2319–2327.

[10] FANG X, FAN T X, ZHANG D. Work of adhesion in Al/SiC composites with alloying element addition [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(11): 5192–5201.

[11] NAIDICH Y V, ZHURAVLEV V S, GAB I I, et al. Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(4): 717–728.

[12] YANG J, WANG Y, HUANG J H, et al. Investigation on viscosity, surface tension and non-reactive wettability of melting Ag-Cu-Xwt.%Ti active filler metals [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 438–446.

[13] XU H F, ZHAO Y, YANG J, et al. Investigation on wetting behavior and mechanism of AgCu-Xwt.%Ti filler metal/AlN ceramic reactive wetting system: Experiments and first-principles calculations [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 869: 159323.

[14] SONG X G, ZHAO Y X, HU S P, et al. Wetting of AgCu-Ti filler on porous Si_3N_4 ceramic and brazing of the ceramic to TiAl alloy [J]. Ceramics International, 2018, 44(5): 4622–4629.

[15] WU M, CHANG L L, ZHANG L, et al. Effects of roughness on the wettability of high temperature wetting system [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 287: 145–152.

[16] TARANETS N Y, JONES H. Wettability of aluminium nitride based ceramics of different porosity by two active silver based brazing alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 379(1–2): 251–257.

[17] ZHANG Y K, ZHANG J S, CHEN J C. Effect of interfacial microstructure evolution on the peeling strength and fracture of AMB Cu-metalized AlN substrate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 105(1): 577–589.

[18] 曲仕尧，邹增大，王新洪. Ag-Cu-Ti 活性钎料热力学分析[J]. 焊接学报, 2003, 24(4): 13–16.
QU S Y, ZOU Z D, WANG X H. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(4): 13–16.

[19] 吕金玲. Ag-Cu-Ti 基复合钎料连接 AlN/Cu 的工艺与机理研究[D]. 南京航空航天大学, 2020.

[20] PALIT D, MEIER A M. Reaction kinetics and mechanical properties in the reactive brazing of copper to aluminum nitride [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(21): 7197–7209.

[21] SU C Y, PAN C T, LO M S. Microstructure and mechanical properties of AlN/Cu brazed joints [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(9): 3299–3304.

[22] LV J L, HUANG Y L, FU R L, et al. AlN/Cu composite ceramic substrate fabricated using a novel TiN/AgCuTi composite brazing alloy [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5332–5338.

[23] 吴铭方，于治水，蒋成禹，等. 反应层厚度对 Al_2O_3/AgCuTi/Ti-6Al-4V 接头强度的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(6): 419–422.
WU M F, YU Z S, JIANG C Y, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(6): 419–422.

[24] ONG F S, RHEINGANS B, GOTO K, et al. Residual stress induced failure of Ti-6Al-4V/Si_3N_4 joints brazed with Ag-Cu-Ti filler: The effects

of brazing zone's elasto-plasticity and ceramics' intrinsic properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(13): 6319–6329.

[25] LAIK A, MISHRA P, BHANUMURTHY K, et al. Microstructural evolution during reactive brazing of alumina to Inconel 600 using Ag-based alloy [J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 126–138.

[26] HE Y M, SUN Y, ZHANG J, et al. Revealing the strengthening mechanism in Si_3N_4 ceramic joint by atomic force microscopy coupled with nanoindentation techniques [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12): 3379–3388.

[27] GALLI M, JANCZAK-RUSCH J, SZANKOWSKA M. Influence of Ti on the mechanical properties of AgCuInTi active brazing fillers [J]. Advanced Engineering Materials, 2009, 11(1–2): 71–74.

[28] ONG F S, TOBE H, SATO E. Intermetallics evolution and fracture behavior of Nb interlayer inserted Si_3N_4/Ti joints brazed with AgCuTi filler [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 762: 138096.

[29] NIU G B, WANG D P, YANG Z W, et al. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/TiAl joints brazed with B powders reinforced Ag-Cu-Ti based composite fillers [J]. Ceramics International, 2017, 43(1, Part A): 439–450.

[30] MIYAZAKIA H, IWAKIRI S, HIRAO K, et al. Effect of high temperature cycling on both crack formation in ceramics and delamination of copper layers in silicon nitride active metal brazing substrates [J]. Ceramics International, 2017, 43(6):5080–5088.

[31] ZHANG S S, YAN L C, GAO K W, et al. Thermal ratchetting effect of AMB-AlN ceramic substrate: Experiments and calculations [J]. Ceramics International, 2019, 45(12): 14669–14674.

[32] ZHANG J X, CHANDEL R S, CHEN Y Z, et al. Effect of residual stress on the strength of an alumina–steel joint by partial transient liquid phase (PTLP) brazing [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 122(2–3): 220–225.

[33] CARIM A H, LOEHMAN R E. Microstructure at the interface between AlN and a Ag-Cu-Ti braze alloy [J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(7): 1520–1529.

[34] FUKUDA S, SHIMADA K, IZU N, et al. Thermal-cycling-induced surface roughening and structural change of a metal layer bonded to silicon nitride by active metal brazing [J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(16): 12168–12175.

[35] FUKUMOTO A, BERRY D, NGO K, et al. Effects of extreme temperature swings (–55 ℃ to 250 ℃) on silicon nitride active metal brazing substrates [J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2014, 14(2): 751–756.

[36] LANG F Q, YAMAGUCHI H, NAKAGAWA H, et al. Cyclic thermal stress-induced degradation of Cu metallization on Si_3N_4 substrate at –40 ℃ to 300 ℃ [J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(1): 482–489.

[37] RAABE D, SACHTLEBER M, WEILAND H, et al. Grain-scale micromechanics of polycrystal surfaces during plastic straining [J]. Acta Materialia, 2003, 51(6): 1539–1560.

[38] ZHANG S S, YANG H S, GAO K W, et al. Residual stress and warpage of AMB ceramic substrate studied by finite element simulations [J]. Microelectronics Reliability, 2019, 98: 49–55.

[39] MIYAZAKI H, ZHOU Y, IWAKIRI S, et al. Improved resistance to thermal fatigue of active metal brazing substrates for silicon carbide power modules using tough silicon nitrides with high thermal conductivity [J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 8870–8876.

[40] 伍尚华，付君宇，程艳玲，等. 一种颗粒弥散增韧氮化铝陶瓷基板及其制备方法: ZL103553691A [P]. 2014-02-05.

[41] 杨大胜，施纯锡. 一种颗粒弥散增韧氮化铝陶瓷基板及其制备方法: ZL110436932A [P]. 2019-11-12.

[42] 李慧，秦明礼，钟小婧，等. AlN 陶瓷活性封接技术的研究概况[J]. 粉末冶金材料科学与工程，2010, 15(1): 8–14.
LI H, QIN M L, ZHONG X Q, et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(1): 8–14.

[43] MORIZONO Y, NISHIDA M, CHIBA A, et al. Interfacial microstructures and bonding strength between aluminum nitride and silver brazing filler metals containing various active elements [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004, 112(6): 305–310.

[44] RAJENDRAN S H, HWANG S J, JUNG J P. Active brazing of alumina and copper with multicomponent Ag-Cu-Sn-Zr-Ti filler [J]. Metals, 2021, 11(3): 509.

[45] LIU X, HUANG X M, MA H B, et al. Microstructure and properties of the joints of ZrO_2 ceramic/stainless steel brazed in vacuum with AgCuTi active filler metal [J]. China Welding, 2018, 27(2): 52–56.

[46] KOZLOVA O, BRACCINI M, VOYTOVYCH R, et al. Brazing copper to alumina using reactive CuAgTi alloys [J]. Acta Materialia, 2010, 58(4): 1252–1260.

[47] TAMAI F, NAKA M. Ag effect on microstructures and strength of Si_3N_4/Si_3N_4 joint brazed with Cu-Ag-Ti filler metals [J]. Journal of Materials Science Letters, 1996, 15(15): 1353–1354.

[48] TERASAKI N, OHASHI T, NAGATOMO Y, et al. A new method for liquid-phase bonding of copper plates to aluminum nitride (AlN) substrates used in high-power modules [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(7): 6552–6555.

[49] 王斌, 贺贤汉, 郭建岳, 等. 一种高可靠性氮化硅覆铜陶瓷基板的铜瓷界面结构及其制备方法: ZL111403347A [P]. 2020-07-10.

[50] NICHOLAS M G, VALENTINE T M, WAITE M J. The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements [J]. Journal of Materials Science, 1980, 15(9): 2197–2206.

[51] 黄晓猛, 齐岳峰, 张国清, 等. Al_2O_3 陶瓷活性连接用 AgCuInTi 合金钎料性能[J]. 焊接, 2019(12): 46–49+68.
HUANG X M, QI Y F, ZHANG G Q, et al. Welding & Joining, 2019(12): 46–49+68.

[52] ZHAO Y X, WANG M R, CAO J, et al. Brazing TC4 alloy to Si_3N_4 ceramic using nano-Si_3N_4 reinforced AgCu composite filler [J]. Materials and Design, 2015, 76: 40–46.

[53] 熊丽媛. Ag-Cu-Ti 活性焊膏的制备与性能研究[D]. 南京航空航天大学, 2018.

[54] ZHU S, WŁOSIŃSKI W. Joining of AlN ceramic to metals using sputtered Al or Ti film [J]. Journal of Materials Processing Technology 2001, 109(3): 277–282.

[55] KOLEŇÁK R, KOSTOLNÝ I, DRÁPALA J, et al. Research on soldering AlN ceramics with Cu substrate using Sn-Ag-Ti solder [J]. Soldering & Surface Mount Technology, 2019, 31(2): 93–101.

[56] SHIN J, SHARMA A, JUNG D H, et al. Effect of Sn content on filler and bonding characteristics of active metal brazed Cu/Al_2O_3 joint [J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2018, 56(5): 366–374.

[57] FU W, HU S P, SONG X G, et al. Effect of Ti content on the metallization layer and copper / alumina brazed joint [J]. Ceramics International, 2017, 43(16): 13206–13213.

[58] XIAN A P, SI Z Y. Joining of Si_3N_4 using $Ag_{57}Cu_{38}Ti_5$ brazing filler metal [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(10): 4483–4487.

[59] 刘国化, 魏明霞, 高勤琴, 等. AgCuTi 活性钎料的研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(S1): 27–33.
LIU G H, WEI M X, GAO Q Q, et al. Precious Metals, 2020, 41(S1): 27–33.

[60] KANG S, SELVERIAN J H. Effect of active metal coatings on the mechanical properties of silicon nitride-based ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(20): 5514–5520.

[61] 裴静, 高陇桥. 氮化铝陶瓷 Ti-Ag-Cu 活性法焊接界面的微观结构[J]. 真空电子技术, 2012(4): 24–27.
PEI J, GAO L Q. Vacuum Electronics, 2012(4): 24–27.

[62] 鲁燕萍. AlN 陶瓷的 Ti-Ag-Cu 活性封接工艺[J]. 真空科学与技术, 2002, 22(4): 54–56.
LU Y P. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2002, 22(4): 54–56.

[63] MISHRA S, SHARMA A, JUNG D H, et al. Recent advances in active metal brazing of ceramics and process [J]. Metals and Materials International, 2020, 26(8): 1087–1098.

[64] ZHANG Y, ZOU G, LIU L, et al. Vacuum brazing of alumina to stainless steel using femtosecond laser patterned periodic surface structure [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 662: 178–184.

[65] TINSLEY N D, HUDDLESTON J, LACEY M R. The reduction of residual stress generated in metal-ceramic joining [J]. Materials and Manufacturing Processes, 1998, 13(4): 491–504.

[66] CHEN H Y, WANG X C, FU L, et al. Effects of surface microstructure on the active element content and wetting behavior of brazing filler metal during brazing Ti_3SiC_2 ceramic and Cu [J]. Vacuum, 2018, 156: 256–263.

[67] ELSAWY A H, FAHMY M F. Brazing of Si_3N_4 ceramic to copper [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 77(1–3): 266–272.

[68] 胡师鹤. 纯铜的微观组织与力学性能的晶粒尺寸效应研究[D]. 南京理工大学, 2016.

(编辑　梁华银)