

高温无铅电子封装技术研究进展*

俞铄城**

(南京大学 电子科学与工程学院, 南京, 210023)

2023-08-09 收稿, 2023-09-26 收改稿

摘要: 针对当前高温功率芯片耐高温封装连接问题, 评述了国内外新型无铅高温焊料、纳米颗粒烧结技术、瞬时液相连接和瞬时液相烧结 (Transient liquid phase sintering, TLPS) 技术的研究现状和动态, 分析了各种技术的优缺点。分析发现纳米颗粒材料和 TLPS 连接技术应用于高温器件封装时具有低温连接、高温服役的显著优势。但纳米颗粒材料烧结过程中存在有机物难以挥发、Cu 纳米颗粒易被氧化、Ag 纳米颗粒接头中的电迁移等问题; TLPS 烧结过程中由于有机粘结剂的挥发以及颗粒物体收缩, 致使接头产生孔洞, 导致接头的电导率和热导率降低。这些问题可以通过合金元素的添加、工艺的改进, 以及焊料的复合化加以解决, 这将推动高温电子封装行业的发展。

关键词: 高温无铅焊料; 纳米颗粒烧结; 瞬态液相连接; 瞬态液相烧结

中图分类号: TN05

文献标识码: A

文章编号: 1000-3819(2024)01-0084-08

Research Advance in High-temperature Lead-free Electronic Packaging Technology

YU Shuocheng

(School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, CHN)

Abstract: This article addresses the issue of high-temperature packaging and interconnection for current high-temperature power chips. It reviews the research status and trends of novel lead-free high-temperature solder materials, nano-sintering technology, transient liquid phase bonding, and transient liquid phase sintering (TLPS) connections both domestically and internationally. The advantages and disadvantages of various technologies are analyzed. Analysis has found that the application of nanoparticle materials and TLPS connection technology to high-temperature device packaging has significant advantages in low-temperature connection and high-temperature service. However, during the sintering process of nanoparticle materials, organic matter is difficult to volatilize, Cu nanoparticles are easily oxidized, and Ag nanoparticle joints have problems such as electromigration. During the TLPS sintering process, due to the volatilization of organic binders and the volume shrinkage of particles, holes are produced in the joint, leading to a reduction in the electrical conductivity and thermal conductivity of the joint. These problems can be solved by adding alloy elements, improving the process, and compounding the solder, which will promote the development of the high-temperature electronic packaging industry.

Key words: high temperature lead-free solder; nanoparticle sintering; transient liquid phase bonding; transient liquid phase sintering

* 基金项目: 江苏省重点研发计划产业前瞻与关键核心技术项目 (BE2022070-4)

** 联系作者: E-mail: 201180155@smail.nju.edu.cn

引 言

近年来,随着电动汽车、航空航天、核能、深层油气钻探等行业的发展,电力电子设备在高温、强辐射和大压力等恶劣环境下运行的应用日益增加^[1-2]。功率半导体,特别是以SiC、GaN和AlN为代表的半导体,能够在高电压、高功率和高温(400℃)环境中稳定工作,是高温电子器件中的主要材料^[3]。目前用于高温半导体芯片封装的钎焊材料主要分为两类:一类是金合金系列;另一类是锡铅合金系列。前者性能优良,后者价格低廉,但是世界范围内许多国家已立法禁止含铅(Pb)焊料在微电子封装领域的应用,全面禁止这些含Pb焊料是大势所趋。因此,发展替代高铅焊料的高温电子封装技术已成为业界的迫切需要。高温互连工艺要求互连焊料的固相线应高于260℃,液相线应低于400℃,以免对芯片及聚合物等材质的电路板造成损害。另外,对于芯片的一级和二级封装,互连接头除了应该具有较好的导电和导热性外,为满足基板与焊料、焊料与芯片所组成的互连系统在高温服役条件下具有优良的稳定性及可靠性,高温互连接头首先要具备一定的连接强度、较好的热疲劳和蠕变性能,以及较低的剪切模量,其次还要求高温焊料在铜、镍等基板表面具有较好的流动性和润湿性。除此之外,为减小互连接头在服役过程中因冷热循环而产生的热应力,焊料的热膨胀系数应与基板相近。为满足以上要求,业界从新型钎焊材料和工艺两个方向进行了探索和实践,产生了一些研究成

果。本文首先对新型高温焊料(Zn基、Au基和Bi基焊料)进行了介绍,然后对纳米颗粒烧结和瞬间液相高温互连工艺进行了介绍,最后探讨了无铅化高温互连技术研究的发展趋势。

1 新型高温无铅焊料

1.1 Zn基焊料

纯锌的熔点为419℃,是较为常用的高温焊料,按合金类型可分为三类,即Zn-Al系、Zn-Sn系和Zn-Al-Cu系合金。常用Zn基焊料的钎焊温度及焊料特点如表1所示。由于Zn-Al合金不形成金属间化合物,具有较高的接头强度,成为了应用最广泛的锌基焊料。但该焊料的耐蚀性和润湿性较差,为改善这一特性,一般需要在焊料中添加Mg、Cu、Ni、Be、Ga等元素^[4]。Zn-Al-Cu焊料熔化温度为380~400℃,并且该焊料在Cu表面表现出优良的润湿性,是较合适的高温封装焊料。Kang等人^[5]开发了用于高温应用的锌基焊料,合金元素为(4~6)wt.%Al和(1~5)wt.%Cu。焊料的液相线温度在382~402℃之间,具有合适的电阻率。Al含量的增加降低了焊料的电阻率并提高了铺展性。焊料的强度随着Al和Cu含量的增加而增大。Zn-Sn合金也具有不形成金属间化合物的优点^[6-7],而且合金的热导率高,但电阻率比Zn-Al-Cu合金高。Kim等人^[8]研究发现Zn-Sn合金在高温、高湿度条件下有优异的电气性能,且抗氧化性能好,钎焊接头剪切强度可达30~34 MPa,热导率为1.00~1.06 W/cm²。尽管Zn基焊料在室温下可加工性较差、应力松弛能力较

表1 Zn基焊料的钎焊温度及焊料特点
Tab.1 Soldering temperatures and characteristics of Zn-based solders

Ref.	Solder	Soldering temp./℃	Service temp./℃	Joint strength /MPa	Advantages	Disadvantages
[4]	Zn6Al	381	<350	52	The brazing temperature is higher than that of Pb-Sn solder, it is cheap, easy to process, and does not form intermetallic compounds.	The solder has poor corrosion resistance and processability, and is prone to oxidation, leading to poor wettability.
[5]	Zn(4-6) Al(1-5)Cu	382-402	<350	38	It improves wettability and spreadability.	The resistivity and hardness increase, and the processability deteriorates.
[8]	Zn(20/30/ 40)Sn	383/374/ 365	<260	30-34	The cost is low, ductility is better than Zn-Al solder, easy to process, does not form intermetallic compounds, and has good thermal/electrical conductivity.	The corrosion resistance is poor, the working temperature of the solder is low, the eutectic temperature of Sn-Zn is 199℃, and the content of Sn in the solder must be strictly controlled.

低,但它仍然是芯片高温无铅连接的候选焊料之一。总体来看,锌基高温焊料虽然物理性能优良,且价格较为低廉,但是从焊料综合性能上来看,锌基焊料的润湿性与力学性能、物理性能和热稳定性等并不能兼顾。锌基焊料要想在高温功率领域充分应用,其自身综合性能还有待进一步提高。

1.2 Au基焊料

Au基焊料主要包含 AuGe、AuSi 和 AuSn 系合金,其熔化温度分别为 356、363 和 280℃。Au 基焊料导热性和导电性好、熔点高、抗热疲劳性能好,因

此被广泛应用于电子器件的互连工艺和电路气密封装^[9]。常用 Au 基焊料连接温度及焊料特点如表 2 所示。但 Au 基焊料价格较贵,且 Au 与 Sn 易形成 AuSn₄金属间化合物,该化合物脆性大、延伸率小,很难加工成丝状或片状形式^[10],并且 Au 焊料的热膨胀系数与基板相差较大,长时间服役会产生热应力,而使接头失效。Au-Ge 共晶合金可以满足石油和天然气勘探行业规定的剪切强度最低要求,但其在 300℃时工作时会与凸点下金属产生金属间化合物 (Intermetallic compound, IMC),逐渐失去强度^[9]。Au-Si 接头不符合高温电子元件应用所需的最低剪切强度^[9]。

表 2 Au 基焊料钎焊温度及焊料特点
Tab.2 Soldering temperatures and characteristics of Au-based solders

Ref.	Solder	Soldering temp./℃	Service temp./℃	Joint strength /MPa	Advantages	Disadvantages
[11]	Au20Sn	280	<260	>90.0	Good thermal conductivity and electrical conductivity, good resistance to thermal fatigue.	Au and Sn will form AuSn ₄ , this compound is quite brittle. During the service process of the device, stress will be generated inside the chip due to the mismatch of the thermal expansion coefficient between the substrate or chip.
[9]	Au3Si	363	<300	6.5	High service temperature.	The joint strength is low and does not meet the minimum requirements for THE application.
[9]	Au12Ge	356	<300	21.6	Low elastic modulus, stable microstructure, does not contain intermetallic compounds, the shear strength after reflow soldering is 26 MPa.	It is expensive and difficult to process. During aging, it forms an IMC layer with the under bump metallization (UBM) under the bump, gradually losing strength.

Au-Sn 焊料是一种相对较硬的焊料,具有优异的抗蠕变性能,已经应用在对尺寸稳定性要求较高的微电器件、光电器件及气密性封装等领域。此外,在生物医学、光子和微机电系统 (Micro-electro-mechanical systems, MEMS) 的无焊剂连接中也有应用潜力。

1.3 Bi基焊料

与 Au 基合金焊料相比,Bi 基焊料具有价格便宜、硬度高等优点。焊料的剪切模量 (12 GPa) 和熔点 (271℃) 与 Pb-5Sn 焊料非常接近,因此 Bi 基焊料被认为最有可能替代高铅焊料用于高温电子封装^[10]。Bi-Ag 焊料已经应用于电路气密封装、功率器件和发光二极管 (Light emitting diode, LED) 芯片的连接。常用 Bi 基焊料钎焊温度及焊料特点如表 3 所示。但 Bi 基合金脆性大,且与基板界面结合强度较弱,且其导电性和导热性较差。为了克服金属 Bi

的脆性,研究者通常在 Bi 基焊料中加入合金元素。Bi-Ag 合金是研究较多的体系,Ag 不仅能够降低焊料脆性,而且能改善其导电性和导热性。Rettenmayr 等人^[12]发现随着 Ag 含量的增加,Bi-Ag 合金的导电性和导热性升高,液相线温度也随之升高,他们认为 Ag 的含量控制在 10~12 wt.% 比较合适。Song 等人^[13]研究结果表明 Bi-Ag/Cu 接头的剪切强度比 Pb-Sn/Cu 更高。熔融的焊料沿 Cu 基板的晶界形成凹槽,这种特殊的凹槽结构,形成了更牢固的机械结合,从而提高了接头强度。Yamada 等人^[14]通过在 Bi 中掺杂 Ce、Ge 元素和 CuAlMn 合金粉末改善 Bi 基合金的导电性、导热性和脆性。在焊料中添加少量的稀土可以增强 Bi-Ag 焊料在 Cu 基板上的润湿性,并提高焊点的剪切强度。此外,稀土元素不会影响焊料的熔化温度和电导率。总的来说,针对稀土元素对 Bi-Ag 焊料性能的影响情况,还需要做更多的研究工作。

表 3 Bi 基焊料钎焊温度及焊料特点
Tab.3 Soldering temperatures and characteristics of Bi-based solders

Ref.	Solder	Soldering temp./℃	Service temp./℃	Joint strength /MPa	Advantages	Disadvantages
[15-16]	Bi(2.5-10)Ag	261-381	<250	59	The Vickers hardness value is approximately twice that of Pb5Sn, with high shear strength and good wettability.	The electrical conductivity and thermal conductivity are worse than Pb5Sn.
[17]	Bi11Ag0.05Ge	262-380	<250	59	Ge can improve the wettability of Bi-Ag alloy on Ni, Ag, and Au.	It cannot improve its wettability on Cu plates.
[18]	Bi+CuAlMn particle	330	<250	15	The joint strength is more than twice that of pure Bi, and the solder has shown excellent reliability in heat cycle tests exceeding 200℃.	The joint strength is low, and the service temperature is relatively low.

如上所述,已经研究的几种新型高温焊料与 PbSn 焊料相比,具有服役温度较高、导电性和导热性高的特点,配合适当的工艺可以用于功率芯片的封装。但是新型高温焊料的连接温度较高,这可能会对芯片及聚合物等材质电路板造成损害。而且该合金体系具有硬脆性,长时间服役会产生热应力,而使接头失效。这些缺陷可以通过合金元素的添加、工艺的改进、以及焊料的复合化加以改善,这也是这类焊料未来的研究方向。

2 颗粒烧结技术

颗粒烧结技术采用金属粉和有机物制成焊料膏。烧结时,通过加热使焊膏中的有机物挥发,金属颗粒之间形成烧结颈进而形成多孔的连接层,同时金属颗粒与基板相互扩散形成结合面。颗粒烧结连接过程如图 1 所示。

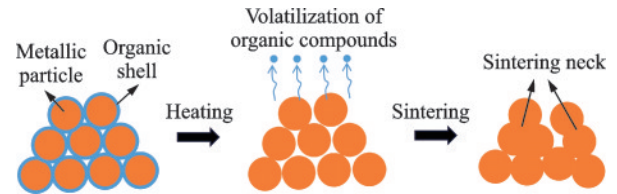


图 1 颗粒烧结过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of particle sintering process

2.1 Ag 颗粒烧结

Ag 是电子器件常用的导体及连接材料,它具有导电、导热性高、力学性能和耐腐蚀性好、高温稳定的特点,其中抗蠕变能力和抗热疲劳性能最为突出。但其较高的熔点(961℃)和价格阻碍了这种材料在高温电子封装上的应用。为了使 Ag 连接温度降低,Ag 粉烧结连接技术正在被广泛研究并逐步成

为大功率模块封装最常用的连接技术之一^[19]。该技术将微米或者纳米 Ag 颗粒作为膏体材料加入钎焊膏,微米或者纳米 Ag 晶粒尺寸小,使得其表面能很高,烧结时施加较小的压力,就可在较低的温度下形成较牢固且可靠性较高的互连。表 4 是 Ag 颗粒大小与烧结参数表,从表中可以看出,Ag 颗粒越小烧结压力越低。Zhang 等人^[20]采用压力辅助 Ag 粉(1~3 μm)低温烧结技术,在 250℃、40 MPa 压力下获得了硅片的 Ag 粉烧结接头。接头的导电、导热性能优异,远高于传统高铅焊料接头。接头为均匀的多孔结构,密度只有 Ag 的 80%,这种结构可有效松弛由于材料热膨胀而引起的热应力,提高接头在高温服役环境下的可靠性。Bai 等人^[21]研制了一种纳米 Ag 浆,纳米 Ag 浆增加了 Ag 表面能,即使在不加压的情况下也能将 Ag 的烧结温度降低至 300℃左右。Ag 浆烧结的 SiC 接头剪切强度最高可达 40 MPa,与使用 PbSn 焊膏连接 SiC 接头的剪切强度接近,而且接头的剪切弹性模量仅为 9 GPa,低剪切弹性接头能缓解连接器件和基板之间因热膨胀系数不同而产生的热应力。

表 4 Ag 颗粒大小与烧结参数
Tab.4 Ag particle sizes and sintering parameters

Ref.	Particle size /nm	Sintering temp./℃	Sintering pressure /MPa	Joint strength /MPa
[20]	1 000-3 000	250	40	50
[21]	10-30	300	No pressure required	40

Ag 颗粒烧结技术具有很多优点,是高温电子封装的重要发展方向,Ag 颗粒焊膏已经用于 Cu 线/Cu 基板、Si 芯片/DBC、Si 片/陶瓷、Si/SiC 芯片以及镀银铜基板之间的互连之中。但 Ag 本身比较昂贵,颗粒化加工成本较高,并且在烧结时需要施加

较大的压力或者较长的烧结时间,很容易造成连接器件的损坏,而且烧结接头的密度较低,孔洞率较高,降低了接头性能。尤其是Ag原子易发生电迁移现象,这使得接头在服役过程中会进一步扩大接头的孔洞率,造成接头的电气性能和可靠性下降,甚至失效,这是Ag颗粒烧结技术在未来广泛应用时需要解决的问题。

2.2 Cu颗粒烧结

由于Ag颗粒价格高昂,为了降低封装成本,发展Cu颗粒烧结技术具有巨大的市场潜力^[22-23]。与Ag颗粒相比,Cu颗粒价格更低,而且也具有优良的导热和导电性,与Cu基板材质相同,相容性更好。但与Ag颗粒烧结工艺相比,Cu颗粒在烧结过程中极易被氧化,生成的氧化铜不但使得烧结温度变高,而且恶化接头性能。为解决这个问题,科研人员提出了两种解决方案:一是将还原性有机物与Cu颗粒混合制成钎焊膏,使其在烧结过程中对Cu的氧化物进行原位还原,避免氧化;二是抽出烧结气氛中的氧气,在惰性或还原性气氛下烧结。Kwon^[24]

使用二羧酸与聚乙二醇混合作为有机溶剂与Cu颗粒混合制成钎焊膏进行烧结,获得了剪切强度最高为32.02 MPa的烧结接头。然而烧结过程中有机物需要完全挥发,而且有机物在烧结阶段很难起到保护Cu纳米颗粒的作用。从烧结气氛入手,可以从根本上避免Cu的氧化问题。表5总结了Cu纳米颗粒尺寸与烧结参数。文献[25]研究结果表明,与真空条件烧结相比,惰性气氛N₂的保护效果更好,这可能是由于真空条件下不利于有机物的挥发。Nishikawa等人^[26]发现在N₂中加入适量氧气(N₂:O₂=10:1)可以去除溶剂和保护剂中的有机物质,从而提高接头的剪切强度,最高达到约40 MPa。但过量的氧气会导致Cu纳米颗粒氧化。还原性H₂气氛被认为最有利于Cu纳米颗粒的烧结,但是H₂需要较高的温度(350℃以上)才能与氧化物完全反应,这就提高了烧结的成本与复杂程度^[27]。徐艳红等人^[28]没有采用Cu颗粒钎焊膏,而是直接将Cu和Sn粉末压制成焊料片,置于SiC片间进行烧结,获得了剪切强度高达80 MPa的烧结接头,接头由Cu₃Sn和Cu₆Sn₅两种金属间化合物组成,可以在高温下长期服役。

表5 Cu纳米颗粒烧结连接研究统计
Tab.5 Statistical analysis of Cu nanoparticle sintering connections

Ref.	Particle size/nm	Sintering parameters	Sintering pressure/MPa
[25]	200-1 000	Vacuum, N ₂ ; 350℃, 0.4 MPa	N ₂ : 40.6; Vacuum: 21.6
[26]	10-20	N ₂ : O ₂ = 10: 1; 400℃, 15.0 MPa	40.0
[27]	13-93	H ₂ ; 350℃, 5.0 MPa	48.0

2.3 复合颗粒烧结

为利用Ag颗粒烧结连接的优势并克服存在的问题,在Ag颗粒中添加第二相成为目前研究的热点。第二相包括Cu、Au、Si、Pd等金属纳米颗粒,以及SiC、陶瓷、金属氧化物等非金属纳米颗粒。Cu是常用的第二相,纳米Ag和Cu的复合改善了单一Ag纳米颗粒电化学迁移的问题,但Cu与Ag互溶度极低,难以获得成分均匀的烧结组织,并且Cu的氧化问题严重,必须加以克服。针对这个问题,江智^[29]利用液相化学合成的方法制备了Cu@Ag核壳纳米颗粒,由内部的Cu纳米颗粒以及表面包覆Ag层组成,与普通Cu颗粒相比,该核壳纳米颗粒可以降低烧结温度,获得的接头孔洞率低、剪切强度高,而且该接头具有较好的抗电化学迁移能力。Heuck等人^[30]通过向纳米银膏中添加陶瓷颗粒来改善烧结接头的热膨胀问题,他们发现随着陶瓷颗粒含量的增加,接头的热膨胀系数随之减小。但是添加的非金属第二相,与Ag烧结组织存在非冶金结合,接头机械性能较低。

将Ag和Cu混合的复合颗粒烧结技术是未来高温电子封装技术的发展趋势,但是,将这种技术大规模应用还需要解决很多问题,例如Ag、Cu颗粒的分散性和均匀性,核壳结构的制备等问题。

3 瞬态液相连接技术与烧结技术

瞬态液相(Transient liquid phase, TLP)连接技术是一种低温钎焊、高温服役的连接技术。瞬态液相扩散连接工艺过程如图2所示。该技术先是在芯片及基板上先沉积高熔点的Ag、Au、Cu等金属,然后再沉积低熔点的In或者Sn金属,形成双金属层。图中高低熔点双金属层被加热至低熔点金属的熔化温度,熔融的液态低熔点金属向高熔点金属扩散并发生反应,在界面处生成金属间化合物层,保持反应温度直至低熔点液相反应完全,然后冷却得到全部金属间化合物接头。目前已知可用于TLP连接的高熔点金属与低熔点金属体系主要有Au-Sn、Cu-Sn、Au-In、Cu-In和Ag-In等,这些TLP体系连

接温度和反应产物如表6所示。TLP连接技术已经应用于SiC、GaN及电动汽车中功率控制单元高温电子元器件互连之中。其中In和Sn体系因物理性能优越、连接温度低,以及形成的金属间化合物熔点高而得到广泛应用。Ag-In合金在200℃左右就可以连接,形成的接头重熔温度却高达495℃。In-Au在约200℃的连接温度下也可形成重熔温度高于545℃的接头。与颗粒烧结工艺相比,TLP工艺不

使用钎剂,可以避免因钎剂挥发而形成的孔洞等缺陷。但TLP连接工艺为保证接头形成全金属间化合物,需要低熔点金属与高熔点金属长时间的扩散反应,一般需要进行20 h以上。另外,连接不但需要价格昂贵的In、Ag、Au等贵金属,而且还需要磁控溅射等金属沉积设备,制备工艺较复杂。Cu、In等金属易氧化,连接还需要在惰性气体或其他方法保护下进行。

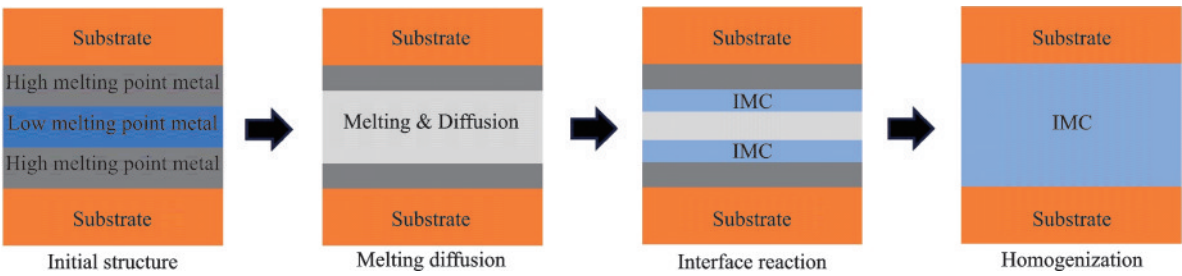


图2 瞬间液相连接过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of transient liquid phase bonding process

表6 TLP反应体系及连接温度

Tab.6 TLP bonding temperature and phase composition of joint

Ref.	TLP system	Connection temp./℃	Reaction product (Remelting temperature/℃)	Joint strength/MPa
[31-32]	Ni-Sn	300-340	Ni ₃ Sn ₄ (800)	28
[33-34]	Cu-Sn	250-280	Cu ₆ Sn ₅ (415)	10
			Cu ₃ Sn (676)	55
[35-37]	Ag-Sn	240-250	Ag ₃ Sn(480)	28
[38]	Au-Sn	280	AuSn(419)	90
[39]	Ag-In	200	Ag ₂ In, AgIn ₂ (495)	46
[40]	Au-In	175	Au ₂ In, AuIn ₂ (880)	10

针对TLP连接反应时间较长的问题,科研人员对其进行了改进,提出了瞬时液相烧结(Transient liquid phase sintering, TLPS)技术。TLPS的连接过程如图3所示,连接材料主要由高熔点金属(A)和低熔点金属(B)的混合粉末组成。随着温度的升高,低熔点金属颗粒先熔化,熔融的低熔点液体金属与高熔点金属颗粒发生固-液互扩散反应,形成高熔点连接层^[41]。TLPS技术利用微米或纳米级金属粉末使得固-液扩散反应的接触面积得到扩展增加,从而缩短了反应时间,但与颗粒烧结技术一样,TLPS连接也需要将金属粉通过有机物粘结成膏,连接过程中有机物的挥发降低了接头的致密度。为解决这个问题,胡天麒等人^[42]制备了Cu@Sn核-壳结构颗粒,再将该颗粒放入模具压制成片状焊料进行焊接,避免了有机物的加入。接头中孔洞率很低,而且由于接头中Cu颗粒分布均匀,提升了接头的导电和导热性能。Han等人^[43]提出了一种能够快速形成金属间化合物的三维集成电路互连技术。

这项技术利用模板辅助电沉积技术,将Sn沉积在Cu纳米线阵列上作为中间层材料,纳米阵列垂直于Cu衬底排列,避免了传统纳米钎焊膏的团聚现象。这种复合纳米阵列在250℃下仅需2 min即可形成10 μm厚的IMC接头,这比Cu衬底之间有纯Sn层的传统TLPS快约10倍。

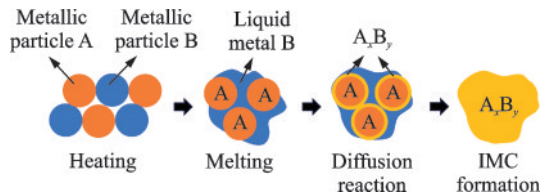


图3 TLPS连接过程示意图

Fig.3 Schematic diagram of TLPS connection process

在瞬态液相烧结过程中施加超声波,也能加快反应速率,缩短反应时间。Li等人^[44]在室温下对Cu/Sn箔/Cu互连系统施加超声振动,获得了由Cu₆Sn₅和Cu₃Sn金属间化合物组成的接头。他们的

实验结果表明,与其他基于瞬态液相烧结的研究相比,烧结时间从几个小时减少到了几秒钟。这种超快速的金属间化合物形成过程可归因于液体 Sn 和固体 Cu 界面处的声空化效应。潘浩等人^[45]利用含有 40 wt.% Cu 的 Sn-Cu 复合焊料,采用超声辅助瞬态液相烧结的方法,在 250℃ 温度下超声加载 10 s 后,成功制备了含有少量 Cu 残余的 Cu₃Sn 金属间化合物接头,该接头的常温剪切强度可达 49.96 MPa。

4 结束语

目前高温无铅焊料钎焊存在服役温度低和对人体有害等缺陷,无法充分发挥新一代功率器件的耐高温优势。随着现代电子产品对电子封装使用高温互连材料的需求增加,研发新型无铅焊料和无铅互连技术将越来越受到重视。纳米颗粒材料作中间层用于功率器件封装具有低温连接、高温服役的显著优势。Ag 纳米焊膏需要进一步降低焊膏中有机物挥发温度,Cu 纳米颗粒烧结需要解决烧结过程中的氧化问题。

TLPS 技术不仅具有接头服役温度高和热稳定性好的突出优点,而且结构适应性强、通用性好,压力要求也更低,是高温无铅封装技术的重点发展方向。但 TLPS 接头形成的孔洞会造成接头的电导率和热导率降低,未来研发出能克服这些缺陷,接头可靠性高的 TLPS 材料,将有利于促进新技术的创新迭代,推动高温电子封装行业的发展。

参 考 文 献

- [1] Li K, Evans P, Johnson M. SiC/GaN power semiconductor devices: a theoretical comparison and experimental evaluation under different switching conditions [J]. IET Electrical Systems in Transportation, 2018, 8(3): 3-11.
- [2] Manikam V R, Cheong K Y. Die attach materials for high temperature applications: a review [J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2011, 1(4): 457-478.
- [3] Xun Q, Xun B, Li Z, et al. Application of SiC power electronic devices in secondary power source for aircraft [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70(4): 1336-1342.
- [4] Takaku Y, Felicia L, Ohnuma I, et al. Interfacial reaction between Cu substrates and Zn-Al base high-temperature Pb-free solders [J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37: 314-323.
- [5] Kang N, Na H S, Kim S J, et al. Alloy design of Zn-Al-Cu solder for ultra high temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 467(1-2): 246-250.
- [6] Kim S, Kim K S, Kim S S, et al. Interfacial reaction and die attach properties of Zn-Sn high-temperature solders [J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38(2): 266-272.
- [7] Lee J E, Kim K S, Suganuma K, et al. Thermal properties and phase stability of Zn-Sn and Zn-In alloys as high temperature lead-free solder [J]. Materials Transactions, 2007, 48(3): 584-593.
- [8] Kim S, Kim K S, Kim S S, et al. Improving the reliability of Si die attachment with Zn-Sn-based high-temperature Pb-free solder using a TiN diffusion barrier [J]. Journal of electronic materials, 2009, 38(12): 2668-2675.
- [9] Chidambaram V, Yeung H B, Shan G. Reliability of Au-Ge and Au-Si eutectic solder alloys for high-temperature electronics [J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41: 2107-2117.
- [10] 房卫萍, 史耀武, 夏志东, 等. 电子组装用高温无铅焊料的研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(3): 71-74.
- [11] Chromik R R, Wang D N, Shugar A, et al. Mechanical properties of intermetallic compounds in the Au-Sn system [J]. Journal of Materials Research, 2005, 20(8): 2161-2172.
- [12] Rettenmayr M, Lambracht P, Kempf B, et al. High melting Pb-free solder alloys for die-attach applications [J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(10): 965-969.
- [13] Song J M, Chuang H Y, Wu Z M. Substrate dissolution and shear properties of the joints between Bi-Ag alloys and Cu substrates for high-temperature soldering applications [J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(11): 1516-1523.
- [14] Yamada Y, Takaku Y, Yagi Y, et al. Novel Bi-based high-temperature solder for mounting power semiconductor devices [J]. R&D Review of Toyota CRDL, 2006, 41(2): 43-48.
- [15] Song J M, Chuang H Y, Wu Z M. Interfacial reactions between Bi-Ag high-temperature solders and metallic substrates [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(5): 1041-1049.
- [16] Shi Y W, Fang W P, Xia Z D, et al. Investigation of rare earth-doped BiAg high-temperature solders [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(9): 875-881.
- [17] Lalena J N, Dean N F, Weiser M W. Experimental investigation of Ge-doped Bi-11Ag as a new Pb-free solder alloy for power die attachment [J]. Journal of Electronic Materials, 2002, 31: 1244-1249.
- [18] Yamada Y, Takaku Y, Yagi Y, et al. Pb-free high temperature solders for power device packaging [J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(9): 1932-1937.
- [19] Wang S, Li M, Ji H, et al. Rapid pressureless low-tem-

- perature sintering of Ag nanoparticles for high-power density electronic packaging [J]. Scripta Materialia, 2013, 69(11-12): 789-792.
- [20] Zhang Z Y, Lu Q L. Pressure-assisted low-temperature sintering of silver paste as an alternative die-attach solution to solder reflow[J]. IEEE T EL Pack, 2002, 25(4): 279-283.
- [21] Bai J G, Calata J N, Lu G Q. Processing and characterization of nanosilver pastes for die-attaching SiC devices [J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2007, 30(4): 241-245.
- [22] Yamakawa T, Takemoto T, Shimoda M, et al. Influence of joining conditions on bonding strength of joints: efficacy of low-temperature bonding using Cu nanoparticle paste[J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42(6): 1260-1267.
- [23] 杨婉春, 王帅, 祝温泊, 等. 低温烧结纳米铜焊膏的制备及其连接性能分析[J]. 焊接学报, 2018, 39(6): 72-76.
- [24] Kwon S, Lee T I, Lee H J, et al. Improved sinterability of micro-scale copper paste with a reducing agent[J]. Materials Letters, 2020, 269: 127656.
- [25] Gao Y, Zhang H, Li W, et al. Die bonding performance using bimodal Cu particle paste under different sintering atmospheres[J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(7): 4575-4581.
- [26] Nishikawa H, Hirano T, Takemoto T, et al. Effects of joining conditions on joint strength of Cu/Cu joint using Cu nanoparticle paste [J]. The Open Surface Science Journal, 2011, 3(1): 60-64.
- [27] Ishizaki T, Watanabe R. A new one-pot method for the synthesis of Cu nanoparticles for low temperature bonding[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(48): 25198-25206.
- [28] 徐红艳, 周润晖, 宁圃奇, 等. 基于Cu、Sn预成型焊片的高温SiC芯片焊接材料研究[J]. 电工电能新技术, 2018, 37(10): 39-43.
- [29] 江智. 铜银核壳纳米颗粒焊膏制备及低温烧结机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [30] Heuck N, Palm G, Sauerberg T, et al. SiC-die-attachment for high temperature applications [C]. Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2010: 741-744.
- [31] Feng H, Huang J, Peng X, et al. Microstructural evolution of Ni-Sn transient liquid phase sintering bond during high-temperature aging [J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47: 4642-4652.
- [32] Feng H L, Huang J H, Yang J, et al. Investigation of microstructural evolution and electrical properties for Ni-Sn transient liquid-phase sintering bonding[J]. Electronic Materials Letters, 2017, 13: 489-496.
- [33] Lee B S, Yoon J W. Cu-Sn intermetallic compound joints for high-temperature power electronics applications [J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47: 430-435.
- [34] Lee B S, Hyun S K, Yoon J W. Cu-Sn and Ni-Sn transient liquid phase bonding for die-attach technology applications in high-temperature power electronics packaging[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28: 7827-7833.
- [35] Lis A, Leinenbach C. Effect of process and service conditions on TLP-bonded components with (Ag, Ni-) Sn interlayer combinations[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44: 4576-4588.
- [36] Guo Q, Yu F, Chen H, et al. Microstructure evolution during reflow and thermal aging in a Ag@ Sn TLP bondline for high-temperature power devices[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29: 3014-3024.
- [37] Shao H, Wu A, Bao Y, et al. Elimination of pores in Ag-Sn TLP bonds by the introduction of dissimilar intermetallic phases [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52: 3508-3519.
- [38] Tollefsen T A, Larsson A, Løvvik O M, et al. Au-Sn SLID bonding—properties and possibilities [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43: 397-405.
- [39] Yang C A, Yang S, Liu X, et al. Enhancement of nano-silver chip attachment by using transient liquid phase reaction with indium [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 762: 586-597.
- [40] Zhang W, Ruythooren W. Study of the Au/In reaction for transient liquid-phase bonding and 3D chip stacking [J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37: 1095-1101.
- [41] Qiao X, Corbin S F. Development of transient liquid phase sintered (TLPS) Sn-Bi solder pastes [J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 283(1-2): 38-45.
- [42] 胡天麒. Cu@ Sn 核壳粉体制备及其高熔点焊缝的性能与组织演变[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [43] Jiang H, Robertson S, Liang S, et al. Rapid formation of intermetallic joint using Cu-Sn nanocomposite interlayer based on patterned copper nanowire array[J]. Materials Letters, 2022, 307: 131074.
- [44] Li Z, Li M, Xiao Y, et al. Ultrarapid formation of homogeneous Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn intermetallic compound joints at room temperature using ultrasonic waves [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(3): 924-929.
- [45] 潘浩. 基于超声的 Sn 基复合焊料冶金机理及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.



俞铄城(YU Shuocheng) 男, 2002年生, 南京大学电子科学与工程学院本科在读, 从事集成电路方向的研究。