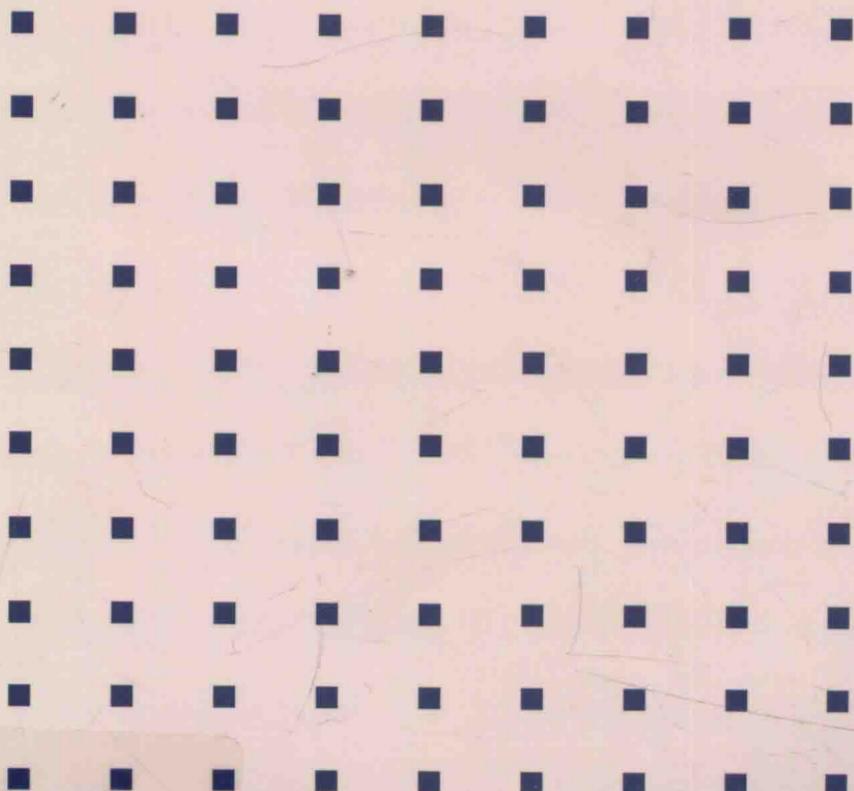




临沂大学学术专著
LINYIDAXUE XUESHU ZHUANZHU

高性能陶瓷颗粒增强铜基 复合材料的组织与性能研究

王常春 著



清华大学出版社

高性能陶瓷颗粒增强铜基 复合材料的组织与性能研究

王常春 著



清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书选用工业化的SiC微米粉体材料,采用化学镀铜工艺制备了Cu包覆SiC_p复合粉体,并对复合粉体的组成和形貌进行了分析。以该复合粉体为原材料,利用真空热压烧结和非真空热压烧结两种工艺制备了SiC_p体积分数分别为30%、40%和50%的SiC_p/Cu复合材料,并对复合材料的微观组织和界面微观结构进行了观察和分析。测试了不同工艺、不同成分下SiC_p/Cu复合材料的热膨胀性能、导热性能和导电性能等热物理性能,并分析了增强相含量、颗粒大小和热处理状态等因素对复合材料热物理性能的影响;测试了SiC_p/Cu复合材料的硬度和三点弯曲强度,并对复合材料的断口进行了观察和分析,最后分析了复合材料的断裂机制。

本书可供金属及金属基复合材料领域的大专院校师生、科研与生产人员参考使用。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

高性能陶瓷颗粒增强铜基复合材料的组织与性能研究/王常春著.--北京:清华大学出版社,2015

ISBN 978-7-302-42336-2

I. ①高… II. ①王… III. ①陶瓷—颗粒—铜基复合材料—研究 IV. ①TB331

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 295185 号

责任编辑:袁 琦

封面设计:何风霞

责任校对:王淑云

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址: 北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编: 100084

社总机: 010-62770175 邮 购: 010-62786544

投稿与读者服务: 010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈: 010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者: 清华大学印刷厂

经 销: 全国新华书店

开 本: 140mm×203mm 印 张: 4.125 字 数: 105 千字

版 次: 2015 年 12 月第 1 版 印 次: 2015 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 35.00 元

产品编号: 067054-01

前言

随着信息化时代的迅速发展,传统的电子封装材料已经不能满足现代集成电路以及各类电器元件电子封装的发展要求。由于铜具有热膨胀系数比铝低、热导率比铝高的特点,故选用铜代替铝制备电子封装用铜基复合材料无疑是极具竞争力的候选材料之一。 SiC_p/Cu 复合材料由于综合了铜和增强体的优良特性而具有较好的导热、导电性能和可调的热膨胀系数,因此具有非常广阔的应用前景。但目前有关该体系的理论研究与应用研究尚不成熟,迫切需要进行更多的探索和研究。

国际上对 SiC_p/Cu 体系的研究起步较晚,直到 1996 年才有了关于该体系的相关报道。该领域发展比较缓慢的主要原因在于,一方面很难实现 Cu 和 SiC 颗粒的均匀分散,另一方面则与两者之间高温不润湿有关。制备 SiC/Cu 金属陶瓷复合材料的主要技术难点在于:①如何改善 SiC 与 Cu 相互间的润湿性及化学相容性,解决两者之间相互不润湿情况下的结合和均匀、稳定分散。②如何避免由两者热膨胀不匹配引起的界面热应力,从而实现致密化烧结。③如何合理控制 SiC_p 和 Cu 高温下的反应,从而既保证界面结合强度,同时又保持 SiC_p 的颗粒增强效果。

笔者选用工业化的 SiC 微米粉体材料,采用化学镀铜工艺制备了 Cu 包覆 SiC_p 复合粉体,并对复合粉体的组成和形貌进行了分析。以该复合粉体为原材料,利用真空热压烧结和非真空热压烧结两种工艺制备了 SiC_p 体积分数分别为 30%、40% 和

50% 的 SiC_p/Cu 复合材料，并利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和电子探针(EPMA)对复合材料的微观组织和界面微观结构进行了观察和分析。测试了不同工艺、不同成分下 SiC_p/Cu 复合材料的热膨胀性能、导热性能和导电性能等热物理性能，并分析了增强相含量、颗粒大小和热处理状态等因素对复合材料热物理性能的影响。

研究结果表明，通过适当的化学镀铜工艺，可以获得 Cu 包覆 SiC_p 复合粉体，而且 Cu 包覆层比较均匀地分布在 SiC 颗粒表面，Cu 包覆层的厚度约为 $1\mu\text{m}$ 。DSC 分析结果表明， SiC 颗粒表面的 Cu 包覆层在 990°C 时开始熔化。 SiC 颗粒在铜基体中分布比较均匀，没有明显的偏聚现象。无论是利用 Cu 包覆 SiC_p 复合粉体，还是利用未包覆粉体制备的 SiC_p/Cu 复合材料，随着 SiC_p 增强相含量的增加，材料的致密度均呈下降趋势。在 SiC_p 增强相含量相同的情况下，利用 Cu 包覆 SiC_p 复合粉体制备的 SiC_p/Cu 复合材料的致密度要略高于由未包覆粉体制备的 SiC_p/Cu 复合材料； SiC 增强相颗粒与铜基体之间的界面干净，机械结合良好。在界面处，Cu 元素与 Si 元素有少量的相互扩散，还可以观察到少量的 Cu_3Si 相的形成。

本研究制备的 SiC_p/Cu 复合材料具有优异的热物理性能。随着增强相 SiC_p 体积分数的增加， SiC_p/Cu 复合材料的热膨胀系数、热导率和电导率均呈明显的下降趋势；而在增强相含量一定的情况下， SiC 颗粒尺寸越大， SiC_p/Cu 复合材料的平均线膨胀系数、热导率和电导率越高。化学镀铜工艺可以明显改善增强相粒子与基体铜之间的界面结合，提高 SiC_p/Cu 复合材料的热导率和电导率，同时降低其热膨胀系数，可以实现热/电导率和热膨胀系数的良好结合。适当的退火处理工艺可以明显提高 SiC_p/Cu 复合材料的热导率和电导率，消除复合材料制备过程中产生的残余应力，同时使得热膨胀系数有所降低。

对 SiC_p/Cu 复合材料的力学性能进行了测试。测试 SiC_p/Cu 复合材料的硬度和三点弯曲强度，并利用扫描电镜(SEM)

对复合材料的断口进行观察和分析,分析复合材料断裂机制。研究结果表明,随着增强相 SiC_p 体积分数的增加,复合材料的布氏硬度先是逐渐升高而后逐渐下降,但是弯曲强度呈连续下降趋势。在增强相含量和颗粒尺寸相同的情况下,利用 Cu 包覆 SiC_p 复合粉体制备的 SiC_p/Cu 复合材料,其硬度值和弯曲强度均略高于采用未包覆粉体制备的 SiC_p/Cu 复合材料;在增强相含量和颗粒尺寸相同的情况下,退火处理后的 SiC_p/Cu 复合材料,其硬度值和弯曲强度明显低于退火处理前的 SiC_p/Cu 复合材料。当增强相体积分数为 30% 时,复合材料断口兼有韧窝断裂和准解理断裂的特征;但当增强相体积分数为 50% 时,复合材料断口中仅存在少量的撕裂棱和韧窝形貌,复合材料的断裂方式主要以准解理断裂为主。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 电子封装及电子封装材料	2
1.2.1 电子封装及其作用	2
1.2.2 电子封装材料及其性能	3
1.3 化学镀铜概述	12
1.3.1 化学镀铜的发展	12
1.3.2 化学镀铜原理	13
1.4 铜基复合材料的制备方法	15
1.4.1 粉末冶金法	16
1.4.2 挤压铸造法	16
1.4.3 原位自生成法	17
1.4.4 喷射沉积法	17
1.5 电子封装用铜基复合材料的性能	18
1.5.1 热物理性能	18
1.5.2 力学性能	20
1.6 SiC _p /Cu 复合材料的应用及展望	22
参考文献	23
第 2 章 实验方案及研究方法	34
2.1 实验技术路线	34
2.2 实验用原材料	35

2.3	复合材料制备工艺	35
2.3.1	Cu 包覆 SiC 复合粉体的制备	35
2.3.2	复合材料制备工艺过程	36
2.4	分析测试方法	37
2.4.1	组织观察与分析	37
2.4.2	热物理性能测试	39
2.4.3	力学性能测试	40
第 3 章	Cu 包覆 SiC _p 复合粉体的制备及表征	42
3.1	引言	42
3.2	Cu 包覆 SiC _p 复合粉体制备工艺	43
3.2.1	镀前处理工艺	43
3.2.2	化学镀铜溶液的组成	44
3.2.3	化学镀铜工艺	46
3.2.4	不同工艺参数对化学镀铜 反应速度的影响	46
3.3	Cu 包覆 SiC _p 复合粉体的成分及形貌	49
3.4	Cu 包覆 SiC _p 复合粉体的热物理性能	51
3.5	小结	52
	参考文献	53
第 4 章	SiC _p /Cu 复合材料的微观组织结构	54
4.1	引言	54
4.2	热压烧结 SiC _p /Cu 复合材料的显微组织	55
4.2.1	不同 SiC _p 含量的 SiC _p /Cu 复合材料 的显微组织	55
4.2.2	SiC _p /Cu 复合材料中增强相和基体的 微观组织特征	58
4.3	SiC _p /Cu 复合材料的密度与致密度	61
4.4	SiC _p /Cu 复合材料的界面研究	62
4.5	SiC _p /Cu 复合材料中 Cu 的氧化机制	66

4.6 小结	69
参考文献	69
第5章 SiC_p/Cu复合材料的热物理性能	71
5.1 引言	71
5.2 SiC _p /Cu复合材料的热膨胀性能	72
5.2.1 温度对复合材料热膨胀系数的影响	72
5.2.2 颗粒尺寸对复合材料热膨胀系数的 影响	74
5.2.3 增强相体积分数对复合材料热膨胀 系数的影响	75
5.2.4 化学镀对复合材料热膨胀系数的 影响	76
5.2.5 退火处理对复合材料热膨胀系数的 影响	78
5.2.6 SiC _p /Cu复合材料热膨胀系数模型 预测	80
5.3 SiC _p /Cu复合材料的导热性能	84
5.3.1 热导率的测试	84
5.3.2 SiC _p /Cu复合材料导热分析	87
5.3.3 SiC _p /Cu复合材料热传导理论计算 基础	95
5.4 SiC _p /Cu复合材料的导电性能	98
5.4.1 电导率的测试	99
5.4.2 SiC _p /Cu复合材料导电性分析	99
5.4.3 SiC _p /Cu复合材料电导率的理论计算 ..	103
5.5 小结	106
参考文献	107
第6章 SiC_p/Cu复合材料的力学性能	109
6.1 引言	109

6.2 SiC _p /Cu 复合材料的硬度	110
6.2.1 增强相含量对复合材料硬度的影响 ...	110
6.2.2 增强相颗粒尺寸对复合材料硬度的 影响	110
6.2.3 SiC 颗粒表面化学镀铜对复合材料硬度 的影响	111
6.2.4 退火处理对复合材料硬度的影响	112
6.3 SiC _p /Cu 复合材料的弯曲强度	113
6.3.1 增强相含量对复合材料弯曲强度的 影响	113
6.3.2 SiC 颗粒表面化学镀铜对复合材料弯曲 强度的影响	114
6.3.3 退火处理对复合材料弯曲强度的 影响	115
6.4 SiC _p /Cu 复合材料断口的扫描电镜观察	115
6.5 小结	119
参考文献	120

第1章

绪论

1.1 引言

随着信息化时代的迅速发展,对现代电子元器件集成度和运行速度的要求越来越高,相应功耗也越来越大,这必然会导致电路发热量的提高,从而使工作温度不断上升^[1-7]。一般来说,在半导体器件中,温度每升高18℃,失效的可能性就增加2~3倍^[5]。另外温度分布不均匀将会使电子元器件的噪声大大增加。为解决这些问题,开发低成本、低膨胀、高导热、易加工、可靠性高的电子封装材料已成为当务之急^[8-14]。

传统的金属电子封装材料由于具有一些不可避免的问题,如密度大、导热性差、价格昂贵、对人体有毒等缺点已经不能满足电子封装的发展要求。金属基复合材料(MMCs)兼备了金属易加工、高导热、高导电的性能以及增强体轻质、低膨胀的性能,同时它还具有良好的尺寸稳定性、高的耐磨性和耐腐蚀性及性能的可设计性^[15-20]。这一系列优点使其成为替代传统电子封装材料的最佳选择。

到目前为止,颗粒及纤维增强铝基复合材料已在电子封装材料领域得到了广泛应用,其材料制备及加工工艺已日臻成熟,铝基复合材料产品的使用开发及理论研究也逐渐深入。然而,与铝基复合材料相比,有关铜基复合材料的理论研究与开发利用尚不成熟,迫切需要进行更多的探索和研究。铜基复合材料

具有与铝基复合材料相似的性能,如优良的物理和力学性能以及适中的价格,可以作为导电、导热功能材料而用于航空航天、微电子等领域。而且由于 Cu 的热膨胀系数比 Al 低,但导热率比 Al 高,因此选用 Cu 代替 Al 制备的铜基复合材料将是极具竞争力的候选材料之一。目前,高强度导电铜基复合材料在美国、日本、德国等发达国家开发研究异常活跃,并在某些方面取得突破性进展,我国也把目光投向铜基复合材料并对其物理和力学性能进行了逐步的探索和研究。

因此,本书在以稳定和完善铜基复合材料热压烧结工艺的基础上,深入研究高体积分数 SiC_p/Cu 复合材料的微观组织结构及热物理性能,探讨其作为电子封装应用的可能性和可靠性,对于丰富颗粒增强铜基复合材料的应用基础理论具有重要意义。

1.2 电子封装及电子封装材料

1.2.1 电子封装及其作用

电子封装可以定义为:根据成熟的电路原理图,将各种电子元件、电子器件、机电元件、机电器件以及基板合理地设计、互连、安装、调试,使其成为适用的、可生产的电子产品的技术过程^[21]。它是一门与材料、电路、工艺、结构、元件及器件紧密结合的、多学科交叉的工程学科,涉及多个技术领域^[20,22-24]。对半导体电子元器件进行封装,可以起到密封保护、散发热量、机械支撑和信号传输等一系列作用^[20,25-29]。

微电子器件在存储、保管和使用过程中,特别是装有器件的电子设备在沿海、海上和亚热带使用时,会遇到高温、潮湿、酸雨和盐雾环境条件。如果封装壳体密封性能不好或吸潮效应,将使环境中的水汽侵入到管壳内部,使芯片表面的铝金属布线层被腐蚀或电性能恶化。密封保护可以抵御这些有害环境对电子

器件的影响,同时,还可以防止局部高压、射频信号和因发热而伤害邻近的电子器件^[30,31]。

电子器件工作时,自身会消耗一定的电能。其中相当一部分电能被转化成热能,热量聚积的结果使得电子器件温度升高。因此,器件失效的可能性也将显著地增加。据报道,大规模集成电路的允许工作温度范围为0~70℃,可靠使用温度范围为0~40℃。半导体器件发热面温度上升到100℃时,性能开始下降;温度由100℃开始每升高25℃时,发生故障的概率将增加5~6倍。由于电路高速运转而产生的热量甚至可以使电路局部温度达到400℃,如果不能及时散热,将影响电子设备的寿命和运行状况。另外,温度分布不均匀也会导致电子器件噪声大大增加。因此,为了保证器件能够正常工作,芯片上积聚的热量必须尽快的传输出去。在散失热量的过程中,封装担任了一个重要且不可缺少的角色^[32-37]。

在封装、运输以及使用过程中,半导体电子元器件必须经受住一定的压力、振动、冲击和摩擦等。封装材料对芯片的机械支撑为克服这种外力的损害提供了强有力的保证。

同时,封装也是芯片各个输出、输入端的向外过渡的连接手段,可以保证电子、电源和接地等信号正常地传输^[8,38-41]。

1.2.2 电子封装材料及其性能

作为一种理想的电子封装材料,必须满足以下几个基本要求:一是材料的导热性能要好,能够将半导体芯片在工作时所产生的热量及时地散发出去;二是材料的热膨胀系数(CTE)要与Si或GaAs等芯片相匹配,以避免芯片的热应力损坏;三是材料要有足够的强度和刚度,对芯片起到支撑和保护作用;四是材料的成本要尽可能低,以满足大规模商业化应用的要求^[1]。

在某些特殊的场合,还要求材料的密度尽可能小(主要是指航空航天设备和移动计算/通信设备),或者要求材料具有电磁

屏蔽和射频屏蔽的特性。另外,还应具有高的刚度、良好的机械加工性能和焊接性能等综合性能。

目前所用的电子封装材料的种类很多,常用材料包括:金属、塑料、陶瓷、金属基复合材料等。有些材料已经在电子封装领域取得了较为成熟的应用,常用电子封装材料及其基本性能如表 1-1 所示,从表中可以看出,就前面提到的电子封装材料所需满足的各种性能指标而言,多数材料很难同时满足上述要求。

表 1-1 常用封装材料的性能指标^[8]

材 料	热膨胀系数 (20℃) ($10^{-6}/\text{K}$)	导热系数 (W/m · K)	密度/(g/cm ³)
Si	4.1	150	2.3
GaAs	5.8	39	5.3
Al ₂ O ₃	6.5	20	3.9
BeO	6.7	250	2.9
AlN	4.5	250	3.3
Al	23	230	2.7
Cu	17	400	8.9
Mo	5.0	140	10.2
W	4.45	168	19.3
Kovar	5.9	17	8.3
Invar	1.6	10	8.1
W-10vol.%Cu*	6.5	209	17.0
Mo-10vol.%Cu	7.0	180	10.0
Cu/Invar/Cu	5.2	160	8.4
Cu/Mo/Cu	9.7	244	6.8

* vol. %在本书中表示前一种金属在整个物质中所占的体积百分数。

1. 金属封装材料

金属封装材料具有较高的机械强度、散热性能优良等特点，并且对电磁有一定屏蔽功能，在功率器件中得到广泛应用，传统的金属封装材料主要有：Cu、Al、Kovar 合金（一种 Fe-Co-Ni 合金）、Invar 合金（一种 Fe-Ni 合金）及 W 合金、Mo 合金等。大多数金属封装都属于实体封装，但实体封装对封装材料要求较高，必须致密、抗潮，与管芯材料黏附和热匹配良好，而且在高温、低气压下不应产生有害气体。

理想的金属封装材料要求具有高的热导率和低的热膨胀系数及密度。Cu、Al 及其合金都具有良好的热传导率、质量较轻、成本低、强度高等优点，易于形成绝缘抗侵蚀薄膜，因而使用广泛。由表 1-1 可知，作为芯片用材料的 Si 和 GaAs 以及用做基片的 Al_2O_3 、BeO 等陶瓷材料，其 CTE 处于 $(4 \sim 7) \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间。但具有高导热系数的 Al 和 Cu，其 CTE 值却也非常高（Al 的 CTE 为 $23.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，Cu 的 CTE 为 $17.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ），与 Si 或 GaAs 等不相匹配，会导致难以接受的大热应力，而这些热应力正是集成电路和基板产生脆性裂纹的一个普遍原因。同时，Al 金属基板是以其表面的阳极氧化膜作为其绝缘层，因为 Al 与其氧化膜的热膨胀系数相差很大，当金属基板受热时，氧化膜容易开裂，影响封装的可靠性^[42]。

Cu/Mo 合金和 Cu/W 合金具有较高的热导率及相匹配的 CTE，但 Mo 和 W 的价格较高，加工、焊接性能差而密度却是 Al 的好几倍，不适合对重量有要求的应用领域，限制了其应用。Kovar 合金和 Invar 合金的 CTE 低，与 Si 和 GaAs 相近，而且 Kovar 合金的加工性能也较好。如利用机械加工 Kovar 合金制作的热沉和支撑座为一体的外壳，膨胀系数小，制作方便，但散热性不好^[43]。由于这两种材料热导率差、密度高、刚度低，使其难以广泛应用。

2. 塑料封装材料

塑料封装具有价格低廉、质量较轻、绝缘性能好和抗冲击性强等优点。塑料封装所使用的材料主要是热固型塑料,包括酚醛类、聚酯类、环氧类和有机硅类,其中以环氧树脂应用最为广泛。但是,塑封装材料如环氧材料,气密性不好,大多对湿度敏感。在回流焊过程中,塑封料吸收的水受热易膨胀,会导致塑封器件爆裂^[44]。环氧树脂材料的热力学性能受水汽的影响很大。在高温情况下,潮气会降低材料的玻璃化转变温度、弹性模量和强度。水汽还会造成封装器件内部金属层的腐蚀破坏,改变塑封料的介电常数,严重影响封装的可靠性。此外,塑料封装晶体管多数含有铅,毒性较大,考虑到环保因素,射频(RF)晶体管通常采用成本比塑料高许多的陶瓷来充当电子封装材料。

3. 陶瓷封装材料

目前,已用于实际生产和开发应用的陶瓷基片材料主要包括 Al_2O_3 、BeO 和 AlN 等。陶瓷封装的优点在于耐湿性好,良好的线膨胀率及热导率。

大功率密度封装中芯片所产生的热量主要是通过基片材料传导到外壳而散发出去的。不同的基片材料其导热性能各异。对高导热的 BeO 基片和 AlN 基片等,可以满足自然冷却要求。但对于导热性较低的基片,如 Al_2O_3 基片,难以满足自然冷却的要求,必须附加电风扇、散热片或进行水冷等强制冷却办法,或在保证一定的机械强度条件下,尽量减少基片厚度,增加高导热填充材料以减少热通道上的热阻。 Al_2O_3 和 BeO 基片是广为使用的传统材料,但由于其综合性能、环保、成本等因素已难以满足功率微电子封装的要求。众所周知,BeO 晶须可以透过人体皮肤进入体内,毒害性很大;而综合性能优越的 AlN 基片将替代以上两种基片逐渐成为功率微电子封装的优良基片,它们的性能比较如表 1-1 所示^[8]。

从表 1-1 可以看出,单就重要的导热性而言,AlN 基片远高

于 Al_2O_3 , 似乎与 BeO 相当, 但 AlN 的热导率随温度变化缓慢, 而 BeO 却随温度的升高而急速下降。而对于作为功率微电子封装基片, 器件通常温度为 125°C 或更高, 在温度接近 100°C 时, 二者的热导率已很接近, 温度更高时, AlN 的热导率反而优于 BeO , 实验也得到证实^[45,46]: 在工作温度接近 100°C 时, AlN 基片与 BeO 基片传热效果相当。

再从结构上来看, AlN 陶瓷在简化结构设计、降低总体热阻、提高可靠性、增加布线密度、使基片与封装一体化及降低封装成本等方面的应用中都具有优势。 AlN 陶瓷的 CTE 又与 Si 接近, 这样各类 IC 芯片和大功率器件就可以直接附着在 AlN 基片上, 而不需加过渡片, 不仅简化了工艺, 也能有效地避免由热失配引起的失效, 从而提高了电子部件的可靠性。此外, AlN 的抗弯强度也明显优于 BeO , 所以 AlN 陶瓷封装可以更薄更轻, 也更坚固可靠。 AlN 陶瓷生产过程中无毒害, 具有良好的环保优势, 其生产成本较 BeO 低三分之一, 因此具有比 BeO 明显的价格竞争优势^[47]。

尽管 AlN 有优良的物理、机械性能, 但是它的相对价格目前仍然较高, 再加上它不易加工成复杂形状并存在不能电镀的问题, 限制了其使用范围, 难以满足新一代电子产品的要求。所以, 研制开发既拥有优良的物理、机械性能, 又具有容易加工、工艺简单、成本低廉、适应环保要求的电子封装材料已成为当务之急。

4. 电子封装用金属基复合材料

由于传统的电子封装材料不能满足现代封装技术对封装材料提出的要求, 材料的复合化已经成为必然趋势。在此背景下, 人们研究和开发了低膨胀、高导热金属基复合材料^[48-52]。与其他电子封装材料相比, 金属基电子封装复合材料具有以下优点:

(1) 通过改变增强相的种类、体积分数、排列方式, 或者改变基体的合金成分, 或者改变热处理工艺等可以实现材料的热