

AlN/Mo-Ni-Cu 的活性封接研究

张玲艳¹, 秦明礼¹, 曲选辉¹, 陆艳杰², 张小勇²

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 北京有色金属研究院, 北京 100088)

摘要: 采用 Ag₇₀-Cu₂₈-Ti₂ 活性焊料在真空条件下对 AlN 陶瓷和 Mo-Ni-Cu 合金进行活性封焊。分析焊区的显微组织形态、相组成, 测定焊区力学性能和气密性。结果表明: 在焊料层与合金的界面处 Cu 的含量相对较高, 而在 AlN 陶瓷与焊料层的界面处形成了厚度为 1~2 μm 的富 Ti 层; 经 XRD 分析发现, AlN 陶瓷与焊料层的界面上有 TiN 存在, 表明在 AlN 陶瓷与焊料层的界面处形成了化学键合。焊接后试样气密性达到 1.0×10⁻¹¹ Pa·m³/s, 抗弯强度 σ_b=78.55 MPa, 剪切强度 σ_r=189.58 MPa。

关键词: Ag-Cu-Ti 活性焊料; 活性封接; 微观分析; 封接强度

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2159-04

AlN 陶瓷具有高的热导率、高强度、低的介电常数、与硅相匹配的热膨胀系数、高电阻率、无毒、耐腐蚀等优异的性能, 使其逐步取代传统大功率晶体管基板材料中有毒的 BeO 以及电子封装材料中散热性差的 Al₂O₃, 成为目前最具有发展前途的一种陶瓷基板材料^[1,2]。Mo-Ni-Cu 合金由于具有良好的导电、导热性能和较稳定的热膨胀系数等优点, 在微电子等许多领域得到广泛的应用^[3,4]。为了充分利用两者的优点, 在很多情况下, 需要将 AlN 陶瓷与 Mo-Ni-Cu 合金连接在一起进行使用, 因此, 研究二者的封接技术对促进两种材料的应用和发展具有重要意义。

AlN 陶瓷与金属的连接方法主要有: 金属粉末烧结法、活性焊料法、部分液相扩散焊法等, 由于活性焊料法具有被焊金属与陶瓷不需要加压、在较低的温度下一次加热即可焊接成功、陶瓷不需要金属化、工艺简单等优点, 被广泛应用于陶瓷与金属的封接中^[2,3]。本研究采用 Ag₇₀-Cu₂₈-Ti₂ 活性焊料, 在真空条件下对 Mo-Ni-Cu 合金与 AlN 陶瓷进行封接。通过对焊料层的微观分析和形貌观察, 讨论 Mo-Ni-Cu 合金与 AlN 陶瓷的活性封接机制。

1 实验

实验材料采用掺杂 5%Y₂O₃ 作烧结助剂的自制 AlN 陶瓷, 陶瓷密度为 3.3 g/cm³。采用北京有色金属

研究院提供的厚度约为 0.1 mm 的 Ag₇₀-Cu₂₈-Ti₂ 活性焊料片。实验所用的 Mo-Ni-Cu 合金的化学组成为 Mo-5Ni-17Cu (质量分数, %)。

将 AlN 陶瓷和 Mo-Ni-Cu 合金分别加工成 3 mm×4 mm×18 mm 试样, 以做焊接后的弯曲强度测试。将 AlN 陶瓷和 Mo-Ni-Cu 合金分别加工成 4 mm×12 mm×12 mm 的陶瓷板和 5 mm×5 mm×10 mm 的剪切条, 以做焊接后试样的剪切强度测试。将 AlN 陶瓷加工成厚度 1.5 mm, 直径 25 mm 的陶瓷圆片, 将 Mo-Ni-Cu 合金加工成内径 10 mm, 外径 15 mm, 高 10 mm 的金属环, 将二者焊接后用于气密性测试。

焊接前, 先用砂纸研磨 AlN 陶瓷和 Mo-Ni-Cu 合金的待焊接表面, 使焊接面平整并具有一定的粗糙度, 然后放在丙酮溶液中超声波清洗 20 min, 除去表面的油渍等污垢, 最后在焊接真空度高于 1.0×10⁻³ Pa 的 CZL-160 程控真空炉中进行真空焊接。焊接温度为 1220 K, 升温速率为 10 °C/min。

焊接完成后, 在微机控制的精细陶瓷试验机上做力学性能检测, 弯曲强度和剪切强度的加载速率分别为 0.2 和 0.5 mm/min。采用扫描电镜 (SEM)、背散射电子像 (EBSD)、EDS 能谱和 XRD 分析的方法对焊料层的纵切面及剪切试样的断面进行组织、成分和物相分析。采用氦气检漏仪检测样品的气密性。

收到初稿日期: 2008-11-30; 收到修改稿日期: 2009-09-17

基金项目: 国家“973”项目 (2006CB605207)

作者简介: 张玲艳, 女, 1982 年生, 硕士生, 北京科技大学粉末冶金研究所, 北京 100083, 电话: 010-82377286, E-mail: zhangly20068@163.com, 通讯作者: 秦明礼, 副教授, E-mail: qinml@mater.ustb.edu.cn

2 结果及讨论

2.1 焊层显微结构分析

图 1 是焊接样品的纵切面扫描电镜照片。从中可见焊料层界面清晰，焊接良好，并有明显的共晶组织出现。焊料层明显分为 3 部分：靠近合金一侧的灰色 A 相，焊料层中的共晶组织 B，以及具有一定厚度但不明显的反应润湿层 C。其中靠近合金一侧的灰色 A 相比较多，经过能谱分析发现其主要是 Cu，含量达到 88.5%，超出了 B 处共晶组织中 Cu 的含量 (32.35%)，另外还有少量的 Ag 和 Ni。图 2 是 Cu 元素的线扫描照片。也可以发现此处 Cu 的含量要高于共晶组织 B 中 Cu 的含量，也高于靠近焊料层一侧合金中 Cu 的含量。从图 2 中还可以看出，在合金中，远离焊料层处的 Cu 含量也要高于焊料层附近合金中 Cu 的含量，这说明合金中的 Cu 有向焊料层扩散的趋势。

在高倍显微镜下可以看到在焊料与合金之间还有一过渡层 D (图 1)。由于合金的微观表面并不平整，且过渡层很薄，所以看到的过渡层 D 并不连续，有些还渗入到合金的颗粒与颗粒之间。在电子显微镜下，这一相的颜色较 A 相的颜色更深。能谱分析发现，在此处 Ni 的含量非常高，其中还有 Ti 和少量的 Cu。该处的放大照片如图 1 的左上角所示。

根据 Raymundo Arroyave^[5]的分析，在温度高于焊料的熔点，焊料熔化后，最初焊料向合金基体中的扩散很慢，大多是合金基体向液相焊料中扩散。由于在

Mo-Ni-Cu 合金中 Cu 的含量较高，其扩散也比 Mo 要容易，所以在焊料熔化后，合金中的 Cu 向焊料中扩散。但是经过一段时间后，焊料向基体的扩散加剧，所以在合金一侧会有 Cu 的富集。同时在 Cu 向合金基体扩散的同时，焊料中的 Ti 也有部分会向合金一侧扩散，由于 Ni 与 Ti 的结合力很强^[5]，所以，基体中的 Ni 能与焊料中的 Ti 结合形成 Ni-Ti 金属间化合物，降低 Ti 的活性^[6]。图 3 是 Ti 元素的线分布照片。从图 3 也可以看出，与焊料层中的 Ti 含量相比，在合金一侧含量有所升高，这也与图 1 中过渡层 D 的能谱分析结果相吻合。

图 4 为共晶组织 B 及反应润湿层 C 的放大照片。在共晶组织 B 中的白色部分为富 Ag 相，灰色相为富 Cu 相。图 5 是 B 处共晶组织的能谱分析。能谱分析也证明此处主要是 Ag 和 Cu。C 处是焊料与 AlN 陶瓷之间的反应润湿层，从图 4 可以看出，陶瓷与焊料之间的反应润湿层呈一定宽度且连续分布的层状，其厚度为 1~2 μm。从图 3 Ti 元素的线分布可以发现，在此处 Ti 的含量最高，而在焊料层中几乎没有 Ti 存在。可以认为，在焊接过程中，活性元素 Ti 主要富集在焊料与陶瓷之间的接触界面上。

在一般情况下，AlN 陶瓷与多种金属不能润湿，但是在焊料中加入活性元素如 Ti 后，由于 Ti 能与陶瓷中的某些元素反应生成具有金属键的化合物，降低陶瓷与活性焊料之间的界面能，从而减小焊料与陶瓷之间的润湿角，使得焊料对陶瓷的润湿性大大增加，

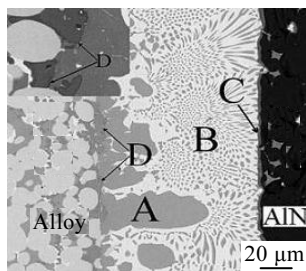


图 1 焊层的 EBSD 照片
Fig.1 EBSD morphology of welding interface

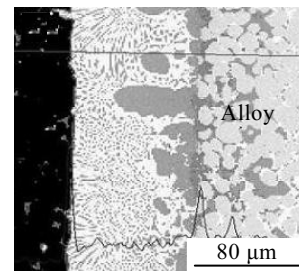


图 3 Ti 元素的线分布
Fig.3 Element line distribution of Ti

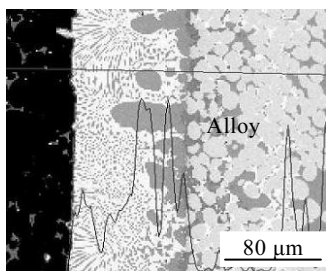


图 2 Cu 元素的线分布
Fig.2 Element line distribution of Cu

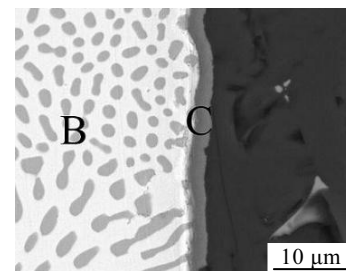


图 4 共晶组织 B 及润湿层 C
Fig.4 Eutectic organizations B and wetted layer C

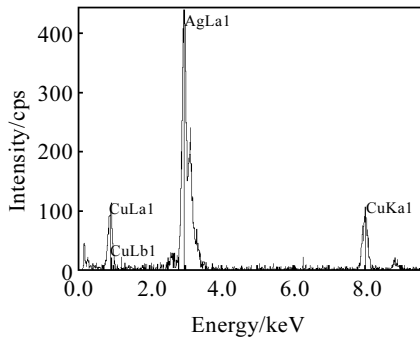


图 5 B 处共晶组织能谱分析

Fig.5 EDS analysis of eutectic organizations B

从而实现陶瓷与金属的牢固封接^[7,8]。

2.2 XRD 分析

图 6 是焊料层在靠近 AlN 陶瓷一侧的 XRD 图谱。从图中可以看到,除了有 Ag, Cu, AlN 相外,还有 TiN 相存在。这说明在加入活性元素 Ti 后,由于 Ti 与 N 的亲合力强, Ti 向 AlN 陶瓷的表面偏聚,使 AlN 陶瓷表面发生部分溶解, Ti 偏聚到陶瓷的表面后生成 TiN。由于反应生成的 TiN 具有金属性,易被润湿,因此使陶瓷与焊料之间的界面能降低,从而实现陶瓷与 Mo-Ni-Cu 合金的牢固封接。这也说明了图 3 中 Ti 元素在陶瓷一侧富集的原因。

活性焊料能够实现陶瓷与金属的封接,多是由于焊料中活性组元能够与陶瓷发生反应,使界面生成新相,实现陶瓷与金属的连接。本研究采用的是 Ag-Cu-Ti 活性焊料,焊料与陶瓷界面的化学反应主要是焊料中的活性组元 Ti 与 AlN 之间的相互作用。在 298~1200 K 的范围内, AlN 与 Ti 的主要化学反应式为:



但是根据热力学计算^[2],反应趋势(1) > (2) > (3),所以生成 TiN 的趋势要远远大于生成 Ti₂N 和 Ti₄N₃,这与

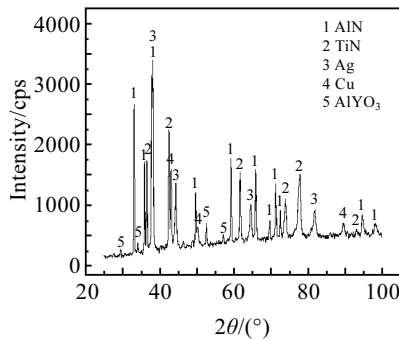


图 6 试样断面的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of cross section of sample

界面 XRD 的分析结果相一致。

2.3 接头强度及断口形貌

强度试验完成后发现,测试试样断面上全部粘瓷,强度的测试结果如表 1 所示。

图 7 是试样剪切断面的形貌。从图中可以看出,试样一部分断在陶瓷中,也有一部分在焊层中断裂。其中的白色部分 A 是从焊料层中断裂,黑色部分 B 是在 AlN 陶瓷中断裂。图 8 是断面中 A、B 两部分的放大形貌照片。经过能谱分析,发现白色 A 处的断面上有大量的 Ag 和 Cu,以及少量的 Ti 和 N,其中 Ag 和 Cu 的含量基本保持在 72:28,说明此处的焊层中基本保持共晶组织的成分。从白色部分 A 的放大照片(图 8a)也可以看出,由于此处主要含有韧性较强的 Ag,

表 1 试样的弯曲及剪切强度测试结果

Table 1 Bending and shear strength of sample

	Bonding area/ mm ²	Maximum load/kN	Strength/MPa
Bending	12	0.062 84	78.55
Shear	50	9.479	189.58

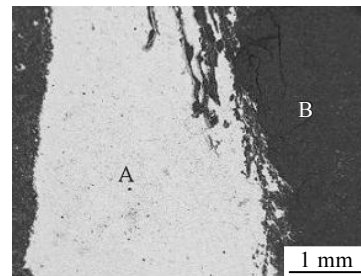


图 7 剪切试样断面的 SEM 照片

Fig.7 SEM image of the cross section of sheared sample

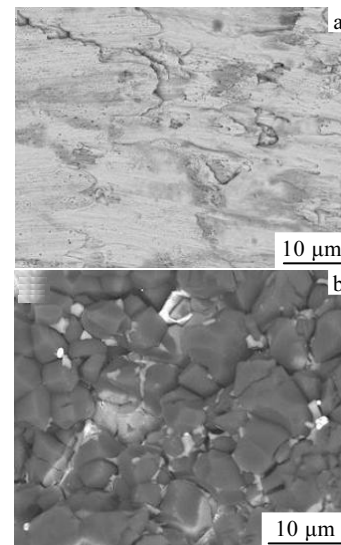


图 8 图 7 中断面 A、B 两部分的形貌

Fig.8 SEM images of the A (a) and B (b) of sections in Fig.7

所以断面没有像图 8b 中那样呈脆性断裂; 而从黑色部分 B 的放大照片(图 8b)可以明显看出, 断裂后的陶瓷颗粒晶界清晰, 是明显的沿晶脆性断裂。

2.4 气密性测试

采用氦气检漏仪检测样品的气密性为 $1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。

3 结 论

1) 在 1220 K, 真空度高于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的条件下, 采用 $\text{Ag}_{70}\text{-Cu}_{28}\text{-Ti}_2$ 活性焊料可以实现 AlN 陶瓷与 Mo-Ni-Cu 合金的活性封接。试样的焊接界面清晰, 焊接性能良好, 其中剪切强度 $\sigma_{\tau}=189.58 \text{ MPa}$, 弯曲强度 $\sigma_b=78.55 \text{ MPa}$, 气密性达到 $1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。

2) 焊料中加入活性元素 Ti 后, 降低了陶瓷表面的界面能, 在陶瓷表面上生成了一层连续的、厚度为 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 的富 Ti 反应润湿层, 生成新相 TiN , 说明陶瓷与焊料之间发生了化学键合, 从而实现 AlN 陶瓷与 Mo-Ni-Cu 合金的牢固封接。

3) 焊料层中靠近 Mo-Ni-Cu 合金的界面上 Cu 的含量比较高, 在合金中靠近焊料层的界面上有一 Ni 和 Ti 含量较高的过渡层, 基体与焊料之间原子的相互

扩散实现焊料层与合金之间的牢固封接。

参考文献 References

- [1] Sheng Zhu, Wladyslaw Wlosinski. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2001, 109: 277
- [2] Liu Xin(刘 鑫), Zhang Xiaoyong(张小勇), Lu Yanjie(陆艳杰) et al. *Vacuum Electronics(真空电子技术)*[J], 2007(4): 56
- [3] Lu Yanping(鲁燕萍), Gao Longqiao(高陇桥). *Vacuum Science and Technology(真空科学与技术)*[J], 2000, 20(3): 190
- [4] Li Zengfeng(李增峰), Tang Huiping(汤慧萍), Liu Haiyan(刘海彦) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2006, 11(3): 185
- [5] Raymundo Arroyave, Thomas W Eagar. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 4871
- [6] Kim T W, Chang H, Park S W. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*[J], 2002, 23(4): 843
- [7] Taranets N Y, Jones H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 379: 251
- [8] Zhang Chunguang, Qiao Guanjun, Jin Zhihao. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22: 2181

Study on Active Brazing of AlN Ceramics and Mo-Ni-Cu Alloy

Zhang Lingyan¹, Qin Mingli¹, Qu Xuanhui¹, Lu Yanjie², Zhang Xiaoyong²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: AlN ceramics and Mo-Ni-Cu alloy were brazed actively by $\text{Ag}_{70}\text{-Cu}_{28}\text{-Ti}_2$ active solder in vacuum. The microstructure and phase composition of the brazed zone were analyzed and its mechanical properties and gas leakage were tested. Results show that Cu content is relatively high in the interface between the solder layer and the alloy; while Ti-rich layer with $1\sim 2 \mu\text{m}$ thickness forms in the interface between the solder layer and AlN ceramics, where TiN is found by XRD, which indicates that there is chemical bonding in the AlN -solder interface. The gas leakage rate of the sample was $1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$, and the bending strength and shear strength were $\sigma_b=78.55 \text{ MPa}$, and $\sigma_{\tau}=189.58 \text{ MPa}$, respectively.

Key words: Ag-Cu-Ti active solder; active brazing; microstructure analysis; bonding strength

Biography: Zhang Lingyan, Candidate for Master, Institute of Powder Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: zhangly20068@163.com; Corresponding Author: Qin Mingli, Associate Professor, E-mail: qinml@mater.ustb.edu.cn