

纳米银浆低温烧结工艺及应用可靠性

夏维娟¹ 冯晓晶¹ 胡媛¹ 周澄¹ 龙旭²

(1 空间电子信息技术研究院, 西安 710100)

(2 西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072)

文 摘 为了探索纳米银浆在大功率器件组装中的应用可靠性, 亟待获得纳米银浆的烧结特性和热力学性能。本文对不同烧结温度、烧结时间、升温速率、烧结方式的纳米银浆样件烧结强度, 结合烧结形貌进行了系统研究, 并与航天电子产品中常规的互连材料 Au80Sn20 焊料、Sn90.5Ag3Cu0.5 焊料以及 H20E 导电胶的散热性进行了对比分析。研究结果表明: 采用可控升温速率空气氛围的烧结方式, 在 200 °C 下保温 90 min, 银浆样件的剪切强度最高可达 40 MPa。纳米银浆导热性能与 Au80Sn20 相当, 明显高于 H20E 和 SAC305。在经历严酷的热应力和机械应力试验后, 其剪切强度保持稳定, 因此纳米银浆作为高导热连接材料在宇航大功率器件组装中具有良好的应用前景。

关键词 纳米银浆, 烧结条件, 剪切条件, 导热性, 可靠性

中图分类号: TF124

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2021.06.012

Low Temperature Sintering Process and Application Reliability of Nano-Silver Paste

XIA Weijuan¹ FENG Xiaojing¹ HU Yuan¹ ZHOU Cheng¹ LONG Xu²

(1 Academy of Space Electronic Information Technology, Xi'an 710100)

(2 School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract In order to explore the application reliability of nano-silver pastes in high-power electronic devices, it is necessary to obtain the sintering characteristics and thermo-mechanical properties of sintered nano-silver. By varying sintering temperature, sintering time, heating rate and sintering method, the mechanical strength of sintered nano-silver is investigated with systematical observations of material morphology. Furthermore, the thermal conductivity of sintered nano-silver is compared with the conventional die-attach materials in aerospace electronic products such as Au80Sn20 solder, Sn96.5Ag3.0Cu0.5 solder, and H20E adhesive. The results indicate that the shear strength up to 40 MPa can be achieved from those nano-silver samples prepared at the temperature of 200 °C for 90 min in air atmosphere with a controllable heating rate. It is also found that the sintered nano-silver has a similar thermal conductivity with the Au80Sn20 solder, which is significantly greater than H20E adhesive and Sn96.5Ag3.0Cu0.5 solder. After harsh thermal and mechanical experiments, the shear strength of sintered nano-silver remains stable, which confirms that nano-silver pastes with high thermal conductivities can serve as bonding materials for potential aerospace applications in the assembly of high-power devices.

Key words Nano-silver paste, Sintering condition, Shearing condition, Thermal conductivity, Reliability

0 引言

随着电子产品向高功率、高密度和高集成度的发展, 功率器件的散热和多温度梯度微组装问题日益突出^[1-4]。而航天器中的关键部件, 如发射机、固

放、相控阵 TR 组件发射通道等微波有源产品中用到大量功率器件, 随着卫星载荷功能复杂度提升的要求, 三代半导体技术的发展, 传统的钎料和导电胶已经很难满足产品小型化多面集成的装联和散热要

收稿日期: 2021-01-28

第一作者简介: 夏维娟, 1985 年生, 高级工程师, 研究方向为微组装工艺。E-mail: xiawj1985@163.com

通信作者: 龙旭, 1983 年生, 副教授、博导, 研究方向为电子封装力学。E-mail: xulong@nwpu.edu.cn

求,连接材料的选择已成为瓶颈技术之一^[5]。

传统的软钎料是功率器件散热的主要连接材料^[6],但是在多温度梯度组装中,为避免钎料重熔,要求每级组装中使用的钎料熔点不同,这导致钎料在多温度梯度中应用受到很大限制,同时难以实现多芯片烧结工艺。导电胶黏剂具有固化温度低、粘接工艺简单的特点^[7],但是其导热性较差,无法满足大功率器件的散热要求,也存在使用过程中由于导电胶热疲劳效应引起粘接强度逐渐减弱的问题^[8]。而纳米银浆因其纳米尺寸效应,具有烧结温度低、热导率高、高温环境应用等优点^[9],作为互连材料在大功率器件组装应用中具有良好的应用前景。当前人们对纳米银浆的研究,大多数集中在材料制备、性能表征分析方面^[10-12],对于纳米银浆无压力烧结工艺及在航天大功率器件应用方面的研究相对较少^[13-15]。

本文主要进行了低温无压力纳米银浆烧结工艺的研究,对不同烧结温度、烧结时间、升温速率、烧结方式的纳米银浆样件烧结强度对比,结合烧结形貌,明确最优的烧结工艺参数。并与航天电子产品中常规的互连材料 Au80Sn20 焊料、Sn90.5Ag3Cu0.5 (SAC305)焊料以及 H20E 导电胶的散热性进行了对比。初步探索了纳米银浆在大功率芯片中的应用,获得了纳米银浆的烧结特性和热力学性能,以及评估了其宇航应用可靠性,为后续纳米银浆在航天功率产品中的应用奠定一定的基础。

1 实验

1.1 材料

经广泛调研,本文选用了日本京瓷公司的一款商业化纳米银浆产品,主要成分为纳米级银颗粒、微米级银颗粒与树脂材料混合物,纳米银为片状粉(Ag91wt%),其可采用低温无压力方式进行烧结,并结合剪切强度、空洞率以及烧结最高温度等材料本体性能指标,该款纳米银浆较能符合功率芯片组装的工况。

选用钨铜(WuCu15)镀金载体(尺寸为 20 mm × 20 mm × 1.5 mm)和可伐(4J42)镀金热沉(尺寸为 4 mm × 4 mm × 0.25 mm)进行纳米银浆烧结工艺研究;选用可伐、硅铝镀金壳体 and 镀金热沉进行纳米银浆烧结可靠性研究,选用镀金钨铜底座金属管壳、钨铜热沉、砷化镓芯片(尺寸为 3.5 mm × 4 mm × 0.08 mm)组装成功率模块进行不同连接材料散热性研究。

1.2 样品制备

为了进行烧结工艺研究,将同规格可伐热沉采用纳米银浆通过不同烧结工艺参数连接在钨铜载体上,样品制作如图 1(a)所示。为了验证纳米银浆在

宇航应用环境中的可靠性,将可伐热沉采用纳米银浆分别烧结在可伐和硅铝壳体中。为了进行连接材料散热性对比,首先采用 Au80Sn20 焊料将砷化镓芯片焊接在钨铜热沉上,热沉通过不同的连接材料(H20E、SAC305、Au80Sn20、纳米银浆)组装在管壳上,继而再进行金丝、金带互联,完成整个测试样件的制备。

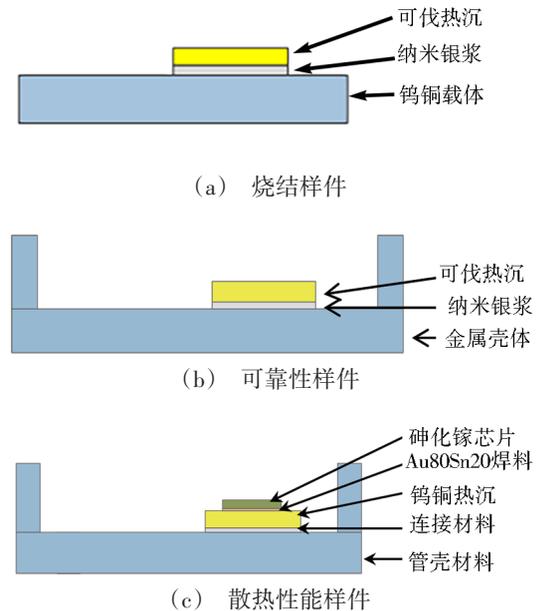


图1 3种样件结构示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of three types of samples

1.3 实验

为了进行纳米银浆烧结工艺的研究,采用烧结炉(空气氛围)在升温速率设置为 5 °C/min 烧结温度设置为 200 °C 保持 90 min 烧结时间的基础条件下,改变烧结参数,在不同烧结温度、烧结时间和升温速率条件下进行烧结样件制备;同时改变烧结方式,分别采用热台、鼓风烘箱、充氮烘箱和烧结炉进行样件制备,前三者升温速率不可控。采用 Dage4000PLUS 进行剪切强度测试;采用 FEI TM 扫描电镜观察形貌。

为了验证纳米银浆烧结界面的长期可靠性,进行了如表 2 环境试验,采用 Dage4000PLUS 进行试验前后剪切强度测试。

表1 烧结工艺研究的实验条件

Tab. 1 Conditions of the sintering process

实验序号	烧结条件变化项目
实验一	烧结温度: 100、150、200 °C
实验二	烧结时间: 10、50、90、120 min
实验三	升温速率: 1、5、10 °C/min
实验四	热台、鼓风烘箱、充氮烘箱(烧结温度 200 °C)、烧结炉充氮烘箱(烧结温度 250 °C)

表2 可靠性环境实验条件

Tab. 2 Conditions of the reliability experiment

实验项目	实验方法	实验条件
稳定烘培	GJB548B—2015 方法 1008 条件 C	温度 125 °C, 时间 168 h
温度循环	GJB548B—2015 方法 1010 条件 B	-55~125 °C, 温度转换 1 min, 保持时间 30 min, 循环 110 次
恒定加速度	GJB548B—2015 方法 2001 条件 A	加速度: $4.9 \times 10^4 \text{ m/s}^2$, Y1 方向, 1 min

2 结果与讨论

2.1 剪切强度

表3 不同烧结条件下纳米银浆的剪切力测试结果

Tab. 3 Shear strength of silver nanoparticles under different sintering conditions

烧结温度/°C	剪切强度/MPa	烧结时间/min	剪切强度/MPa	升温速率/°C·min ⁻¹	剪切强度/MPa	烧结方式	剪切强度/MPa
100	3.7	10	0.4	1	41.3	热台	13.7
150	27.7	50	26.6	5	43.3	烘箱	15.3
200	43.3	90	43.3	10	32.8	充氮烘箱(200 °C)	18.1
		120	37.2			烧结炉	43.3
						充氮烘箱(250 °C)	34.0

分析认为,纳米银浆材料中含有纳米银颗粒、微米银颗粒和防止银浆中纳米颗粒在室温下团聚而包覆在纳米颗粒表面的高分子有机层等。因纳米颗粒具有非常大的比表面积以及极小的表面曲率半径,致使其在 100 °C 就可以开始融化。而高分子有机层需要一定的热分解温度,其分解是纳米颗粒烧结发生的前提条件,到达有机层热分解温度后,纳米颗粒之间就会形成一定的烧结颈,随之烧结颈逐步消失纳米银浆聚合互联逐渐形成整体,并与互联材料之间进行原子间的相互扩散。因此,当烧结温度过低或烧结时间过短时,纳米银浆中有机层挥发和分解不完全,烧结接头内部仍会存在较多的有机包覆层残留物,导致烧结不充分,形成的接头剪切强度较低。而过高的升温速率易导致纳米银浆烧结过程中

表3为表1不同烧结温度、烧结时间、升温速率及烧结方式下纳米银浆样件平均剪切强度对比结果。可见烧结温度、烧结时间以及不同的烧结方式对剪切强度的影响较大。随着烧结温度增加,剪切强度呈上升趋势。随着烧结时间增加,剪切强度先上升而后略有下降。升温速率为 5 °C/min 时剪切强度最大,增大升温速率剪切强度则会明显下降。采用烧结炉(空气氛围)形成的样件烧结强度最大,而热台烧结方式强度最低。

有机成分不能及时挥发从而形成的孔隙增大,进而导致剪切强度降低。

不同的烧结方式下,热台从底面加热,且加热速率较快,烧结样件的银浆层上下面受热不均匀,致使有机成分不易挥发。而充氮烘箱升温不均匀,造成有机成分挥发不理想,易导致成局部烧结不完全。而烧结过程中的氧气氛围将有利于纳米银浆中有机成分氧化分解,在氮气氛围中需要更高的温度确保纳米银浆中的有机成分挥发。剪切形貌也进一步证实了烧结氛围对烧结结果的影响。

2.2 剪切形貌和SEM观察

图2为纳米银浆烧结样件45倍下的剪切形貌。可以看出,烧结炉中烧结温度 $\geq 150^\circ\text{C}/90 \text{ min}$ 烧结后,失效模式为银浆层内部断裂,断裂层表面比较光滑,

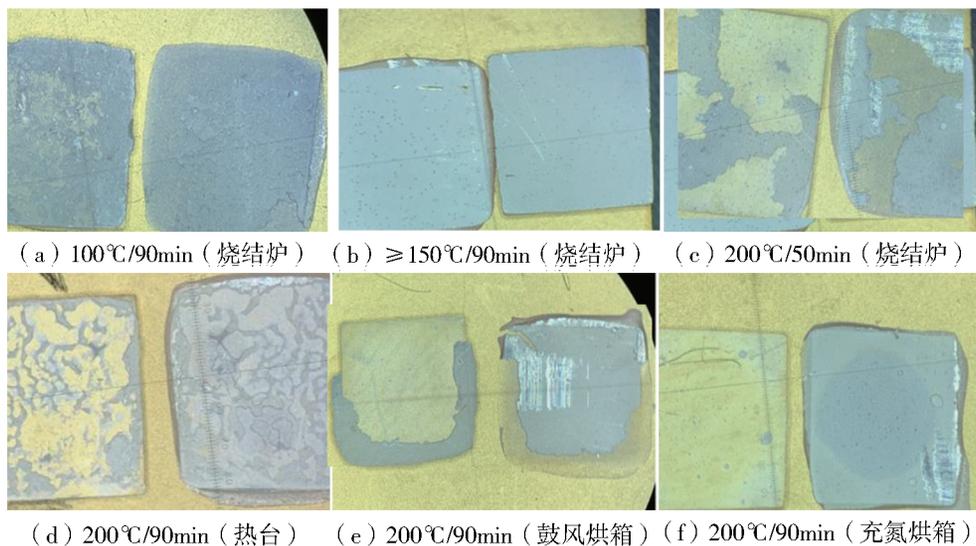
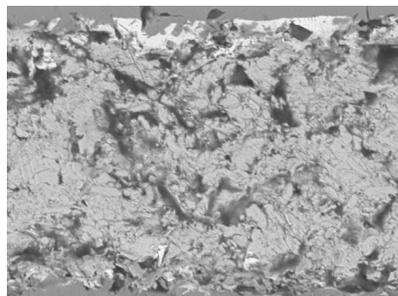


图2 不同烧结条件样件的剪切形貌

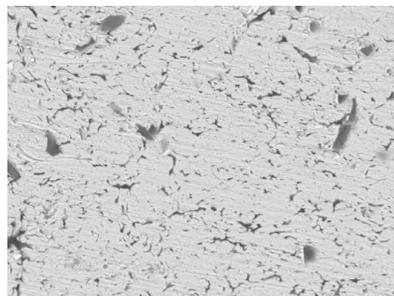
Fig. 2 Morphology of sheared samples under different sintering conditions

存在有机物挥发后残留的点状孔隙。说明纳米银浆与基板镀层发生了相互扩散, 结合良好。而其他烧结条件下的失效模式均是载体与纳米银浆结合面断裂, 表明银浆与载体镀层未达到有效扩散, 连接效果

较差。结合图3不同烧结温度下样件的SEM剪切形貌也可以看出, 100℃烧结形成的结构疏松、孔隙率高, 纳米银浆未形成有效连接结构, 而200℃烧结的结构较为致密、孔隙率较少。



(a) 烧结条件: 100℃/90min



(b) 烧结条件: 200℃/90min

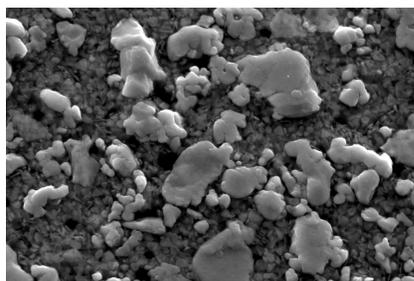
图3 不同温度烧结样件的剪切形貌

Fig. 3 Morphology of sheared samples at different sintering temperatures

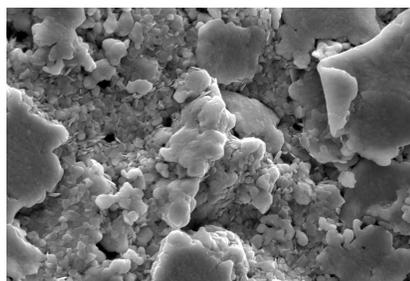
从图4可见, 未烧结纳米银浆呈现出纳米片状结构, 含聚集的微米级块状凝聚体。对比不同烧结样件, 100℃下纳米银浆多数呈片状结构, 孔隙较多, 与未烧结[图4(a)]形貌类似, 说明该温度下未形成有效烧结互连状。图4(c) 200℃烧结10 min形貌显示相对未烧结情况, 纳米银浆已形成一定的互连网络结构, 但与90 min烧结时间相比, 连接孔隙更多、组织致密化较低, 但已形成有效的三维网络互连结构。图4(c)(d) 清晰体现了200℃烧结时纳米银浆颗粒烧结长大的情况, 相邻颗粒之间逐渐形成紧密连接, 最后

形成一定的烧结形貌, 因有机包覆层的热分解会产生一定的烧结孔隙。同时不同烧结样件SEM能谱分析表明, 未烧结和烧结温度不够时, 纳米银浆内部含有较多的C、O元素, 有机残留物较多, 而烧结完全时有机物分解较为完全, 测试元素成分几乎均为Ag。

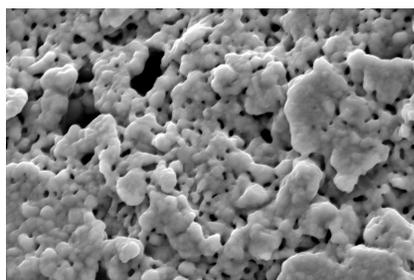
综上可知, 从烧结后的形貌可以看出, 纳米银浆烧结温度不够或烧结时间过短, 均不能形成有效的互连结构形貌, 纳米银浆烧结不完全且孔隙较多, 这些将导致烧结样件剪切强度明显降低, 与2.1节所得剪切力测试结果吻合。



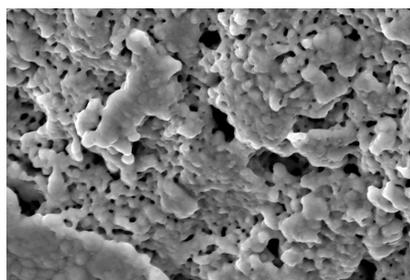
(a) 未烧结



(b) 烧结条件: 100℃/90min



(c) 烧结条件: 200℃/10min



(d) 烧结条件: 200℃/90min

图4 不同烧结条件下样件的SEM图

Fig. 4 SEM images of samples under different sintering conditions

2.3 结温测试

对纳米银浆、常规H20E导电胶、SAC305及Au80Sn20焊料四种贴装材料制备的散热测试样件进行结温测试。图5分别是不同加载功率下样件的芯

片结温温度结果与样件热阻计算结果。可以看出, 随着加载功率的增加, 功率芯片结温都呈升高的趋势。其中, H20E样件芯片结温最高, 其次为SAC305、Au80Sn20和纳米银浆。纳米银浆和

Au80Sn20 比 H20E 结温低 20 ℃左右, 纳米银浆和 Au80Sn20 两者结温相差 2 ℃至 3 ℃。热阻测试随着功率增加逐步趋于稳定, H20E 粘接的样件热阻最大, H20E 和 SAC305 的热阻明显高于 Au80Sn20 和纳

米银浆。纳米银浆热阻测试结果略低于 Au80Sn20, 热阻约为 2.7 ℃/W 左右。由此可见, 纳米银浆具有与 Au80Sn20 焊料相同的导热效果, 可满足大功率器件的散热要求, 具有良好的应用前景。

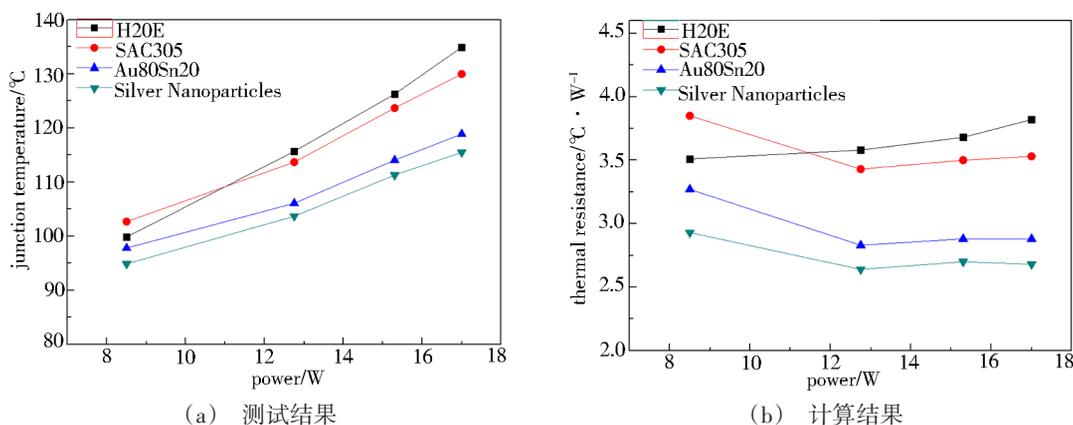


图5 不同加载功率下样件结温测试结果及热阻计算结果

Fig. 5 Results of junction temperature and thermal resistance of bonding materials under different powers

2.4 可靠性验证

表4为可伐壳体和硅铝壳体纳米银浆烧结样件可靠性试验前后剪切强度对比情况。可以看出, 纳米银浆样件烧结接头在经过 125 ℃下 168 小时稳定性烘焙后, 剪切强度均略有所上升, 分析可能为经过后续长时间的高温烘烤少量的有机残留成分更加有效地挥发分解, 致使强度增加。而样件经历宇航可靠性试验后, 剪切强度变化不明显, 原因在于纳米银浆材料熔融后通过与互连材料之间原子的相互扩散, 对于待连接的银、金镀层的界面, 由于具有相同或相近的化学性质和晶格参数, 可以在原子之间建立强化学键, 形成牢固连接, 且烧结后银含量达 99% 以上, 表面在烧结完成后, 在高温及较强的热应力作用下仍能保持较好烧结强度稳定性。

表4 可伐和硅铝壳体样件可靠性试验前后剪切强度对比

Tab. 4 Comparison of shear strengths before and after reliability tests of the samples sintered on shell

可靠性样件	初始 /MPa	稳定烘焙后 /MPa	温度循环后 /MPa	恒定加速度后 /MPa
可伐壳体	27.4	31.8	28.3	29.0
硅铝壳体	27.9	31.6	27.7	30.0

3 结论

(1) 烧结温度、烧结时间和烧结方式对纳米银浆烧结后的剪切强度影响都很大, 升温速率影响相对较小。其中, 当采用烧结炉保持空气氛围、烧结温度 200 ℃、烧结时间 90 min、可控升温速率为 5 ℃/min 时, 所获得的纳米银浆烧结件剪切强度较大。

(2) 当烧结温度和烧结时间不充分时, 纳米银浆均不能形成有效的互连结构, 孔隙较多, 尤其是烧结温度不够, 纳米银浆中有有机包覆层分解不完全, 银浆

不能有效熔融互连。烧结 SEM 结果表明, 互连结构仍存在一定因有机成分挥发等多种因素造成的孔隙。

(3) 散热性测试结果表明, 纳米银浆具有与 Au80Sn20 相当的导热能力, 其热阻明显低于 H20E 和 SAC305, 在功率器件组装中具有良好的应用前景。

(4) 在经历宇航温度 125 ℃烘烤 168 h、110 次温度循环 (-55~125 ℃, 温度转换 1 min) 及 $4.9 \times 10^4 \text{ m/s}^2$ 加速度后, 纳米银浆样件的剪切强度保持不变, 具有较高的稳定性, 未出现烧结性能退化的现象, 具有较好的宇航应用可靠性。

参考文献

- [1] MANKAM 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.
- [2] 曾理, 陈文媛, 谢诗文, 等. 集成电路封装高密度化与散热问题[J]. 电子与封装, 2006, 6(9): 15 - 21.
- ZENG L, CHEN W Y, XIE S W, et al. The development and heat dispersion problem in integrate circuit packaging [J]. Electronics and Packaging. 2006, 6(9): 15 - 21.
- [3] MAHAJAN R, CHIU C, CHRYSLER G. Cooling a microprocessor chip [J]. Proceedings of the IEEE, 2006, 94(8): 1476 - 1486.
- [4] MEYSENC L, JYLHAKALLIO M, BARBOSA P. Power electronics cooling effectiveness versus thermal inertia [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2005, 20(3): 687 - 693.
- [5] 杨邦朝, 陈文媛, 曾理, 等. 热界面材料的特性及其应用 [M]. 2006 年中国电子学会第十四届电子元件学术年会论文集. 2006: 111 - 121.
- YANG B C, CHEN W Y, ZENG L, et al. The characters of thermal interface materials and its application [M]. The Chinese

Institute of Electronics. 2006:111 - 121.

[6] DARWISH S M, HABDAN S A, TAMIMI A A. A knowledge-base for electronics soldering [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000(97):1 - 9.

[7] 吴海平, 吴希俊. 电子元件封装用导电胶的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(6):83 - 85.

WU H P, WU X J. Progress in electrically conductive adhesives for electronic packages [J]. Materials Review, 2004, 18(6):83 - 85.

[8] BELL N B, DIANTONIO C B, DIMOS D B, et al. Development of conductivity in low conversion temperature silver pastes via addition of nanoparticles [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(9):2423 - 2432

[9] RANE S, PURI V, AMALNERKAR D. A study on sintering and microstructure development of frit-less silver thick film conductors [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, 11:667 - 674.

[10] PARK K, SEO D, LEE J. Conductivity of silver paste from nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 313:351 - 354.

[11] ALARIFI H, HU A, YAVUZ M, et al. Silver nanoparticles paste for low-temperature bonding of copper [J].

Journal of Electronic Materials, 2011, 40(6):1394 - 1402.

[12] WAKUDA D, KIM K S, SUGANUMA K. Ag nanoparticle paste synthesis for room temperature bonding [J]. IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology, 2010, 32(2):437 - 442.

[13] 崔西会, 孙毅, 陆君. 纳米银浆在微系统集成技术方面的应用[J]. 中国电子科学研究院学报, 2015, 10(1):98 - 101.

CUI X H, SUN Y, LU J. Ag nanoparticle paste applied to microsystems integrated technology [J]. Journal of China Academy of Electronics and Information Technology, 2015, 10(1):98 - 101.

[14] 洪求龙, 付兴昌, 冀乃一, 等. 高热导率纳米银胶在大功率器件上的应用[J]. 微纳电子技术, 2018, 55(5):315 - 319.

Hong Q L, Fu X C, Yi N Y, et al. Application of the high thermal conductivity nano-silver adhesive in high power devices [J]. Micronanoelectronic Technology, 2018, 55(5):315 - 319.

[15] 徐达, 常青松, 杨彦峰. 高热导率纳米银胶的可靠性研究[J]. 电子元器件与材料, 2017, 36(2):82 - 84.

XU D, CHANG Q S, YANG Y F. Reliability of nano-silver adhesive with high thermal conductivity [J]. Electronic Components and Materials, 2017, 36(2):82 - 84.

《宇航材料工艺》征订启事

·中国科学引文数据库核心期刊 ·中国中文核心期刊 ·中国科技论文统计源期刊
·国际宇航文摘(IAA)、美国化学文摘(CA)、金属文摘(METADDEX)收录核心期刊

- 《宇航材料工艺》创刊于1971年,是国内外公开发行的国家级科技期刊
- 入《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群等
- 在第二届国家期刊奖评比活动中获百种重点期刊奖
- 在航空航天领域高质量科技期刊分级目录中排在T3区
- 由航天材料及工艺研究所主办
- 主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践
- 主要栏目有:专论、综述、计算材料学、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等
- 适合于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门,从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读。

·中国标准连续出版物号 CN 11—1824/V, 国际标准刊号 ISSN 1007—2330, 双月刊 102 页, 国际大 16 开本, 激光照排, 逢双月出版, 每期 20.00 元, 全年 120.00 元。

欢迎各界读者订阅!

本刊参加了天津半导体杂志社的联合征订, 可汇款至天津半导体杂志社, 邮编 300220, 注明“订阅《宇航材料工艺》, 代号 9769”。也可直接在编辑部、淘宝或微店订阅。

开户银行:工商银行东高地支行

账户名称:航天材料及工艺研究所

账号:0200006509008800374(务必将订单与银行回执发至编辑部邮箱)

邮汇地址:100076 北京市 9200 信箱 73 分箱 18 号《宇航材料工艺》编辑部

联系人:王琪, 电话:010-68383267; **传真:**010-68383237; **E-mail:**703@china.com