

3D打印与激光烧结介质+导体双层厚膜显微结构研究

吴向东^{1,2} 刘俊夫^{1,2} 王之巍³ 张景¹

1. 中国电子科技集团公司第四十三研究所 安徽 合肥 230088

2. 微系统安徽省重点实验室 安徽 合肥 230088

3. 合肥工业大学材料工程学院 安徽 合肥 230088

摘要: 为拓展3D打印工艺在厚膜混合集成电路领域的应用,提升厚膜烧结效率和工艺研发效率,本文采用3D直写+激光烧结法制备介质+导体浆料双层复合厚膜,并与用传统丝网印刷+高温炉烧结方法制备的相同浆料双层厚膜样品进行对比实验,对其显微结构进行评价。结果表明,两种工艺制备的介质+导体厚膜表面平整连续,厚度均匀,但3D直写+激光烧结形成的厚膜导体孔隙较多,介质浆料厚膜烧结程度较低。3D直写制备厚膜导体和介质浆料具有可行性,对介质浆料厚膜而言,除了激光烧结参数的优化外,可以通过高温炉二次烧结进行后处理,以图实现烧结致密化,提高其与基板间的结合强度。

关键词: 厚膜混合集成电路; 3D直写; 激光烧结; 显微结构

引言

混合集成电路 (Hybrid Integrated Circuit, HIC) 技术是指在单一的封装内通过厚薄膜技术、微组装技术,将半导体集成电路 (IC)、无源器件及其他器件集成一体,实现定制功能电路的集成技术。厚膜基板是HIC形成电气互联的重要载体,厚膜基板的布线密度和质量决定了产品的组装密度和可靠性。传统厚膜多层布线陶瓷基板历经印制、烘干和烧结等多道工序,制程复杂、环境和设备成本高。3D打印属于一种快速成型技术,具有研发成本低、节约原材料、制造周期短、便于制造多层复杂结构件和功能器件等显著优点^[1]。Ackstaller等^[2]选用六种不同的材料组合分别进行实验,打印了一种光学耦合器。这种器件可以印刷在陶瓷基板上,嵌入不同结构的HIC中。

值得注意的是,浆料厚膜的成形一般需通过长时间的烧结来实现。激光烧结具有烧结速度快,烧结点小等优势,可实现逐层的快速烧结。一般分为四个阶段:1)厚膜中的有机物挥发分解,促使颗粒紧密接触排列;2)颗粒局部熔化,液相薄膜促进原子扩散,烧结颈长大;3)塑性变形的颗粒分割、填充大的孔隙;4)微观缺陷消失,进一步促进烧结致密化^[3]。激光烧结是在样品表面瞬间凝聚高温而实现浆料膜层的迅速烧结^[4]。关于激光烧结厚膜浆料的结构与性能方面及不同材料烧结工艺优化方面的研究还比较欠缺。

本文以导体浆料和介质浆料作为原料,使用3D直写打印+激光烧结工艺分别在96%Al₂O₃陶瓷基板上制备介质+导体双层厚膜,开展厚膜显微组织结构研究,并与传

统的丝网印刷+高温炉烧结所制备的同种浆料厚膜进行对比,为促进3D打印技术在厚膜电路设计、制造上的应用,开展有益的探讨。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与样品制备

厚膜HIC要求浆料焊接性好,对导体浆料而言,Pt、Au都是化学性质稳定的金属,而且纯Ag浆料在搭接区会产生Ag离子的扩散现象^[5],较为常用的是Ag、Pt-Ag、Pd-Ag或Pd-Pt-Ag等贵金属浆料^[6]。本实验以某进口Pt-Ag导体浆料和以低熔玻璃 (Si和Al等元素的氧化物) 为主要组成的介质浆料为原料,采用3D直写法在某国产96%Al₂O₃陶瓷基板上均匀印制介质厚膜,后将其连同陶瓷基板在100℃下保温15min干燥后,使用纳秒激光器进行激光烧结。烧结完成后,在其上重复上述步骤制备一层导体厚膜,最终获得介质+导体双层厚膜样品。其直写参数与烧结参数如表1表2所示。其中由于介质浆料对于纳秒激光的吸收度和导体浆料相比较差,对于激光能量的吸收效率更差,故在实验中升高热台温度,使其能够更好地进行激光烧结。

表1 厚膜浆料直写打印参数

浆料类型	打印头内径 (mm)	打印头高度 (mm)	驱动气压 (MPa)	直写速度 (mm/s)	搭接间距 (mm)
导体浆料	0.17	0.02	0.3	5	0.07
介质浆料	0.2	0.03	0.4	7	0.08

表2 厚膜浆料激光烧结参数

浆料类型	激光功率 (W)	扫描速率 (mm/s)	扫描间距 (mm)	热台温度 (°C)
导体浆料	8.9	1	0.03	室温
介质浆料	15.3	1	0.02	300

1.2 实验方法

使用激光划片机从陶瓷基板侧切割,分割厚膜样品后,丙酮超声清洗,冷风吹干。采用ZEISS扫描电子显微镜(SEM)观察厚膜样品表面与截面形貌,开展厚膜显微组织结构及其对陶瓷基板界面结合状态的评价。使用SEM自带的Oxford INCA型X射线能谱分析仪(EDS)测试微区成分。由于介质浆料不导电,在SEM观测前需用离子镀膜仪进行镀金处理。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

如图1所示,相对于丝网印刷+高温炉烧结的样品(图1a)而言,3D直写+激光烧结的介质+导体样品的介质层在制样中即发生介质层与基板的脱落,界面结合差(图1b)。

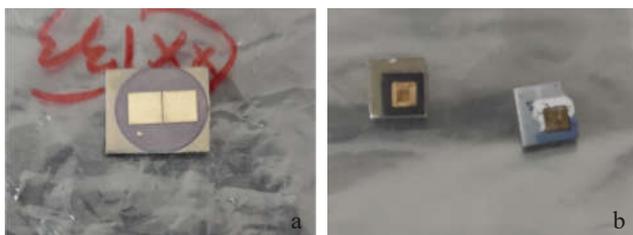


图1 (a) 丝网印刷+高温炉烧结和3D直写+激光烧结 (b) 介质+导体浆料复合厚膜样品

2.1.1 导体浆料厚膜

导体厚膜浆料由导电相、粘结相、有机载体组成^[7]。在烧结过程中,有机载体挥发,粘结相(也即玻璃相)逐渐熔融形成熔体,润湿导体颗粒并在重力的作用下逐渐下沉至陶瓷基板表面,在导体层与基板间形成玻璃相粘附层,形成强结合界面,提高导体厚膜与基板的附着力^[8]。同时借助导体颗粒间玻璃相熔体的毛细管力作用,产生粘性压紧效应,实现导体颗粒重排,形成紧密堆积,进而促进烧结致密化,形成连续导体层,降低厚膜方阻^[9,10]。

由图2可见,两种样品表面均平整连续,其中3D打印+激光烧结所得导体浆料厚膜样品表面的孔隙较多,尺寸较大,膜层的致密度较低(图2b);相比之下,丝网印刷+高温炉烧结的样品烧结明显,孔隙较少,尺寸较小,晶粒尺寸也较大,膜层的致密度较高(图2a)。

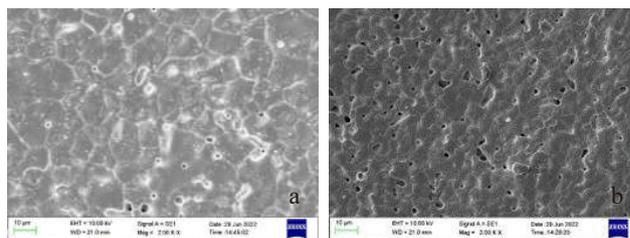


图2 丝网印刷+高温炉烧结(a)和3D直写+激光烧结(b)的导体厚膜SEM像

2.1.2 介质浆料厚膜

由图3可见,丝网印刷+高温炉烧结的介质厚膜表面致密、平整,表面稀疏地分布着浮于膜层表面的玻璃相颗粒,如图3a箭头所示。相比之下,3D直写+激光烧结所得介质厚膜烧结不完全,在一定程度上仍保留着粉体颗粒聚集的分布状态,膜层致密度及其与基板间的结合均较差。在厚膜表面有一些大颗粒的突起,导致表面粗糙度增大(图3b)。

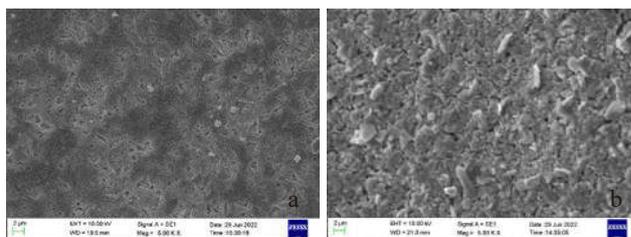


图3 丝网印刷+高温炉烧结(a)和3D直写+激光烧结(b)的介质厚膜表面SEM像

2.2 截面形貌

由图4a可见,丝网印刷+高温炉烧结的样品界面结合良好,但在导体/介质及介质/基板界面有少许的细小空洞和微裂纹,此外,介质层内部有一些大小不一的气孔,如图4a中箭头所示。如图4b所示,3D直写+激光烧结所得样品导体/介质界面也分布着细小的空洞和微裂纹,但总体上界面结合较好。但介质层与基板结合差,出现明显的界面开裂。

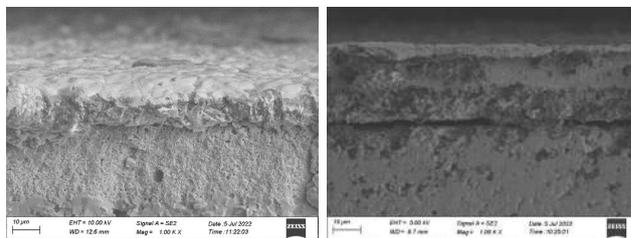


图4 丝网印刷+高温炉烧结(a)和3D直写+激光烧结(b)的介质+导体复合厚膜截面形貌

样品截面EDS测试表明,丝网印刷+高温炉烧结及3D直写+激光烧结样品的介质层均成分正常,由Si、Al、Ca等元素的氧化物组成。如表3、表4所示。

表3 两种样品截面介质层微区成分分析(wt%)

制备工艺	O	Si	Al	Ca	Zn
丝网印刷+高温炉烧结	59.66	11.76	21.46	7.12	/
3D直写+激光烧结	45.33	15.92	22.97	2.97	2.93

3 结论

1) 3D直写+激光烧结与丝网印刷+高温炉烧结介质+导体复合厚膜表面均平整连续,膜层厚度都较均匀。3D直写+激光烧结样品的导体层表面致密度较低,介质层烧结程度较差;相比之下,丝网印刷+高温炉烧结的样品烧结完全,致密度较高。

2) 3D直写+激光烧结形成的复合厚膜中的介质层与基板之间结合力相较丝网印刷+高温炉烧结样品差,界面开裂。

3) 激光烧结的机理是借由粉末部分熔化的液相烧结(LPS)^[11]。对于导体浆料厚膜而言,在烧结过程中有机载体挥发,其功能相与粘结相由于熔点不同而呈现半固态即固液相并存体系。若粉末层未完全熔化,可能就是激光功率不足,或扫描速度和扫描间距过大,激光能量穿透深度不足所导致的^[12]。3D直写+激光烧结制备的介质浆料厚膜明显欠烧,与基板界面结合差是此原因所致。

4) 激光烧结加工的预合金粉末可能出现致密化不足、组织和性能不均匀等加工问题。为了获得足够的力学性能,可以对材料进行后处理,如炉后烧结^[13]、热等静压(HIP)^[14]、或使用低熔点材料进行二次浸渗等。本研究拟采用高温炉二次烧结的方法改善介质浆料厚膜的烧结情况,以图实现完全致密化。

参考文献

[1]Rosen D, Kim S. Design and manufacturing implications of additive manufacturing[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(9): 6426-6438.

[2]Ackstaller T, Lorenz L, Nieweglowski K, et al. Combination of thick-film hybrid technology and polymer additive manufacturing for high-performance mechatronic integrated devices[J]. International Spring Seminar on Electronics Technology, 2019, 42, 1-6.

[3]徐荣琳. 纳米银浆料制备及激光快速烧结研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

[4]Xiang H, Zhou Z, Yang Y, et al. Fabrication of metallic patterns on ordinary polymer substrates by laser direct activation and electroless plating[J]. Surfaces and interfaces, 2022, 33: 102209.

[5]鹿宁, 陈向红, 王妮等. 导电电极对电阻浆料阻值的影响[J]. 电子元件与材料, 2022, 41(11): 1245-1250.

[6]张勇. 厚膜导电浆料技术[J]. 贵金属, 2001(04): 65-68.

[7]Akamatsu T, Shin W, Yamaguchi T, et al. Conductive glass sealants with Ag nanoparticles prepared by a heat reduction process[J]. Journal of non-crystalline solids, 2014, 394: 22-28.

[8]Wan C, Qin S, Qing L, et al. Formation of a highly conductive thick film by low-temperature sintering of silver paste containing a Bi2O3-B2O3-ZnO glass frit[J]. Journal of materials processing technology, 2019, 267: 61-67.

[9]雷晴. 低温银浆料合成及其烧结性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

[10]朱文丽, 刘俊夫, 董永平等. 陶瓷基片表面Au/电阻复合厚膜烧结起泡及其消除[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(12): 54-61.

[11]Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms[J]. International materials reviews, 2012, 57(3): 133-164.

[12]Chatterjee A N, Kumar S, Saha P. et al. An experimental design approach to selective laser sintering of low carbon steel[J]. Journal of materials processing technology, 2003, 136(1-3): 151-157.

[13]Agarwala M K, Bourell D L, Beaman J J, et al. Direct selective laser sintering of metals[J]. Rapid prototyping journal, 1995, 1(1): 26-36.

[14]Das S, Wohler M, Beaman J J. et al. Processing of titanium net shapes by SLS HIP[J]. Materials & design, 1999, 20(2-3):115-121.

Kumar S, Kruth J P. Effect of bronze infiltration into laser sintered metallic parts[J]. Materials & design, 2007, 28(2): 400-407.