

分类号: TG146.21

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220220124



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 SiC-Cu 钎焊接头的低温连接工艺及
组织与力学性能研究

论 文 作 者 周毅腾

校 内 导 师 赵禹

校 外 导 师 刘大进

专业学位类别 材料与化工

研究方向 (领域) 金属材料与增材制造

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号：TG146.21

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220220124

SiC-Cu 钎焊接头的低温连接工艺及组织与力学性能 研究

Research on soldering process of the SiC-Cu joint and its microstructure and mechanical properties

学生姓名：_____周毅腾_____

校内导师：_____赵禹_____

校外导师：_____刘大进_____

专 业：_____材料与化工_____

研究方向：_____金属材料与增材制造_____

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：周毅鹏，

日期：2025年5月15日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：周毅阳

指导教师签名：陈希

日期：2025 年 5 月 15 日

日期：2025 年 5 月 15 日

SiC-Cu 钎焊接头的低温连接工艺及组织与力学性能研究

摘 要

碳化硅（SiC）陶瓷以高强度、高硬度和优异的耐高温高压性能被广泛的应用于航空航天、工业等领域，同时也因其具有良好的热导率、低导通损耗和高开关频率等特性成为微电子、新能源汽车等行业的关键材料。

在实际 SiC 功率模块封装中，通常需要将 SiC 与金属基板或覆铜陶瓷基板进行钎焊连接，来达到散热、导电、机械支撑和热应力管理的多重作用。而在目前的研究中 SiC 陶瓷与金属的钎焊连接多以高温为主，其连接温度高，残余热应力大，难以适用大面积 SiC 陶瓷的连接。因此，实现 SiC 陶瓷与散热金属的低温钎焊连接变得尤为重要。基于此，本研究首先采用磁控溅射技术对 SiC 进行金属化处理，再用 Sn 基钎料实现 SiC 与 Cu 的低温钎焊。

首先对 SiC 表面金属化工艺进行探索，在其表面制备了 Cr-Cu 金属薄膜，然后采用三种 Sn 基高温钎料（纯 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-0.7Cu）将 SiC 与 Cu 在 260 °C 以上进行真空钎焊，研究了 SiC 表面焊接层 Cu 层的厚度和钎料成分对 SiC-Cu 钎焊接头微观组织及力学性能的影响。结果发现，SiC-Cu 钎焊接头的结合强度与 SiC 母材和钎料界面处冶金反应的程度直接相关，受 Sn 基钎料成分及 SiC 表面金属化 Cu 层厚度的影响，当采用 SnCu 钎料时，钎焊接头中靠近 SiC 界面处冶金

反应较为充分，反应产物主要为 Cu_6Sn_5 金属间化合物 (Intermetallic Compound, IMC)，但未形成连续的反应层，且随着 Cu 层厚度的增加生成的 IMC 也逐渐增多，接头结合强度不断提高。当 Cu 层厚度达到 2000 nm 时，界面冶金反应已足够充分，此时，SiC 与其表面金属化层 Cr 层之间的结合力成为整个接头的薄弱之处，SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度达到峰值 14 MPa 左右。

为了进一步降低焊接温度，提升接头强度，采用 Cu 颗粒掺杂 Sn 基低温 Sn58Bi 钎料在焊接温度 190 °C、保温 20 min 的条件下钎焊 SiC 与 Cu，分析并揭示了 Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头微观组织及力学性能的影响规律。结果表明，采用压片式 Sn58Bi 焊料钎焊时，焊缝主要由粗大的 Sn-Bi 共晶组织构成，接头剪切强度可达 10 MPa。当钎料中引入 Cu 颗粒时，一方面，Cu 颗粒可细化 Sn-Bi 共晶组织，使得共晶组织更加均匀分布。另一方面，Cu 颗粒优先与钎料中的 Sn 反应生成 Cu_6Sn_5 IMCs，避免 SiC 表面金属化 Cu 层被过度消耗，从而提升焊接接头强度。但 Cu 颗粒含量过多时，未分散开的 Cu_6Sn_5 IMCs 会破坏 Sn-Bi 共晶组织的均匀性，局部出现 Bi 富集区，恶化了接头力学性能。当 Cu 颗粒与 Sn58Bi 钎料含量比 (wt.%) 为 1:75 时，SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度达最大值 20 MPa。

关键词：SiC 陶瓷，磁控溅射，金属化，钎焊，冶金反应，剪切强度

RESEARCH ON SOLDERING PROCESS OF THE SiC-CU JOINT AND ITS MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) ceramics have gained extensive applications in aerospace, industrial engineering, and related fields due to their exceptional mechanical properties, including high strength, hardness, and resistance to extreme thermal and mechanical conditions. Furthermore, their superior thermal conductivity, minimal energy loss during operation, and high-frequency switching capabilities have positioned them as a cornerstone material in emerging industries such as microelectronics and next-generation electric vehicles.

In the actual SiC power module packaging, it is usually necessary to braze connection of SiC with metal plate or copper-clad ceramic substrate to achieve multiple roles of heat dissipation, electrical conductivity, mechanical support and thermal stress management. The brazing connection between SiC ceramics and metal in the current study is mostly high-temperature based, with high connection temperature and high residual thermal stress, which makes it difficult to apply to the connection of large-area SiC ceramics. Therefore, it becomes especially important to realize the low-temperature soldering connection between SiC ceramics and heat dissipating metals. Based on this, in this study, we firstly adopt magnetron sputtering technology to metallize SiC, and then use Sn-based

fillers to realize the low-temperature soldering of SiC and Cu.

The surface metallization process of SiC was first explored, where Cr-Cu metallic films were prepared on its surface. Subsequently, Sn-based high-temperature fillers (Sn, Sn-3.5Ag, and Sn-0.7Cu) were employed to join SiC with Cu via vacuum soldering above 260 °C. The effects of the Cu layer thickness on the SiC surface and the solder composition on the microstructure and mechanical properties of SiC-Cu joints were systematically investigated. It is proposed that the shear strength of SiC-Cu joint depends on the degree of metallurgical reaction close to the boundary between SiC and Sn-based fillers, which is influenced by the composition of Sn-based filler and the thickness of the metallized Cu layer. The intermetallic compound (IMC) near SiC in the SiC-Cu joint is mainly Cu_6Sn_5 . However, no continuous reaction layer is formed and its quantity increases with the increasing thickness of the Cu film, leading to the improvement of shear strength of the joint. As a result, the SiC-Cu joint soldered by SnCu filler has a peak shear strength of about 14 MPa when the thickness of Cu film on surface of SiC is about 2000 nm.

In order to further reduce the soldering temperature and enhance the joint strength, low-temperature Cu-Sn58Bi composite fillers were used to solder SiC and Cu at a temperature of 190 °C held for 20 min, and the effect of Cu particle content on the microstructure and mechanical properties of SiC-Cu soldered joints was analyzed and revealed. It is proposed that the SiC-Cu joint soldered with Sn58Bi filler, with a shear strength of ~10 MPa, primarily consists of a coarse Sn-Bi eutectic structure. The introduced Cu particles in the filler play an important role in refining the Sn-Bi eutectic structure. Moreover, the Cu particles preferentially react with Sn in the liquid filler to form Cu_6Sn_5 IMCs, avoiding excessive consumption of the metallized Cu layer on the SiC surface. Therefore, the shear strength of

SiC-Cu joint can be enhanced to ~20 MPa when the weight ratio of Cu particles to Sn58Bi filler is 1:75. However, excessive Cu particles could destroy the uniform Sn-Bi eutectic structure, resulting in aggregation of Cu_6Sn_5 IMCs and Bi-rich phases in the joint, which distinctly deteriorates the shear strength of SiC-Cu joint.

YiTeng Zhou (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Yu Zhao

KEY WORDS: SiC ceramics, Magnetron sputtering, Metallization, Soldering, Metallurgical reaction, Shear strength

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 课题背景及研究目的和意义.....	1
1.2 Sn 基无铅钎料的研究现状	2
1.2.1 Sn 基高温钎料	2
1.2.2 Sn 基低温钎料	4
1.3 陶瓷和金属的连接工艺.....	5
1.3.1 钎焊连接.....	5
1.3.2 扩散连接.....	8
1.3.3 其他连接方式.....	9
1.4 SiC 陶瓷与金属的低温钎焊研究.....	11
1.5 本文主要研究内容.....	14
第 2 章 试验材料、设备及方法.....	16
2.1 试验材料.....	16
2.1.1 母材.....	16
2.1.2 钎料.....	16
2.2 试验设备及工艺.....	17
2.2.1 陶瓷表面金属化试验设备及工艺流程.....	17
2.2.2 钎焊试验设备及工艺流程.....	18
2.3 组织分析及力学性能测试.....	19
2.3.1 微观组织表征及成分分析.....	19
2.3.2 差热分析.....	20
2.3.3 力学性能测试.....	20
第 3 章 锡基高温钎料钎焊 SiC 与 Cu 的接头组织与力学性能.....	22

3.1 引言.....	22
3.2 SiC 表面的金属化膜层.....	22
3.2.1 SiC 表面金属化膜层的结构设计.....	22
3.2.2 SiC 表面金属化膜层的形貌表征.....	23
3.3 SiC-Cu 钎焊接头的微观组织形貌.....	24
3.3.1 纯 Sn 钎料钎焊 SiC-Cu 接头组织形貌	24
3.3.2 Sn-3.5Ag 钎料钎焊 SiC-Cu 接头组织形貌	26
3.3.3 Sn-0.7Cu 钎焊 SiC-Cu 接头组织形貌	27
3.4 SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度与断裂机制.....	29
3.5 本章小结.....	33
第 4 章 锡基低温钎料钎焊 SiC 与 Cu 的接头组织与力学性能	35
4.1 引言.....	35
4.2 片状 Sn58Bi 钎料钎焊 SiC 与 Cu.....	35
4.3 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC 与 Cu 的接头组织与力学性能	39
4.3.1 Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头微观组织的影响	40
4.3.2 SiC-Cu 钎焊接头的形成机理.....	44
4.3.3 Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头力学性能的影响	47
4.4 本章小结.....	50
结论与展望.....	51
参考文献.....	53
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	60
致谢.....	61

第 1 章 绪论

1.1 课题背景及研究目的和意义

碳化硅（SiC）陶瓷因耐高压、耐辐射、热膨胀系数（CTE）小、热稳定性能好等优良的力学和物理性能被广泛的应用于国防、工业、航空航天等诸多先进领域^[1-4]。随着现代科技的快速发展，硅（Si）基功率器件的性能已逐渐逼近其理论极限^[5,6]。而 SiC 作为一种潜在的宽带隙（WBG）半导体电子封装材料，具有可以完全替代 Si 而满足电力电子器件更高性能需求的能力，例如，更宽的带隙、更高的击穿电场、更薄的漂移层厚度、更低的导通电阻、更高的热导率和更高的开关速度等^[7-9]。目前，新能源汽车的车用功率模块已从 Si 基 IGBT 为主的时代，开始逐步进入以 SiC MOSFET 为核心的发展阶段。在同等电能消耗水平下，搭载 SiC 功率器件的电动汽车较之采用传统 Si 基器件的车型展现出更优异的续航表现，这一优势使得 SiC 功率器件在电动汽车领域的应用需求持续增长。在 SiC 功率模块的实际封装过程中，往往需将 SiC 芯片与导热基板（如铜基板或覆铜（DBC、AMB）陶瓷基板）进行连接，从而显著增强模块的散热性能、载流容量及功率密度，这一特性使其尤为契合汽车级 SiC 模块的应用需求^[10,11]。

目前 SiC 陶瓷与金属的连接方法主要有钎焊、固相扩散连接、瞬时液相（TLP）扩散连接、自蔓延高温合成（SHS）连接等^[12-15]。其中，钎焊由于其简单性和对接头结构的适应性，是陶瓷与金属连接中最广泛使用的方法^[16]。但由于 SiC 陶瓷与散热金属基板的 CTE 相差较大，所引起的热失配是导致 SiC 封装失效的主要原因之一^[17,18]。另一方面，对于电子封装中许多热敏性应用来说，过高的连接温度会对某些功率器件造成不可磨灭的损伤。而目前研究中陶瓷与金属的钎焊连接多以高温为主，例如 AgCu 基^[19]、Cu 基^[20]、Au 基^[21]等。其连接温度高，残余热应力大，难以适用大面积 SiC 陶瓷的连接。因此，开发 SiC 陶瓷与散热金属之间的低温连接技术具有重要意义。

本课题基于高功率 SiC 器件的低温封装应用需求，致力于实现低温条件下

SiC 陶瓷与散热金属 Cu 板的可靠钎焊连接。首先通过磁控溅射技术在低温下对 SiC 表面进行金属化处理, 然后采用低温非活性 Sn 基钎料对预金属化处理后的 SiC 陶瓷与 Cu 进行真空钎焊。其研究成果一方面为电子封装中 SiC 功率散热组件的应用提供技术支持, 另一方面为陶瓷等难焊接、难润湿材料的低温连接工艺提供了创新性的解决方案。

1.2 Sn 基无铅钎料的研究现状

长期以来, Sn-Pb 合金钎料凭借其低熔点特性以及出色的导电性、润湿性和机械性能, 成为电子封装领域不可或缺的钎料。然而, 由于 Pb 作为一种重金属元素, 会对人类的健康和环境产生危害^[22]。随着人们环保理念的日益普及, Pb 元素的使用受到了很大限制, 因此一些 Sn 基无铅焊料取得了很大的发展, 其中以 Sn-Ag、Sn-Cu、SnAgCu 等 Sn 基高温无铅焊料和以 Sn-Bi、Sn-In 等 Sn 基低温无铅焊料为代表。

1.2.1 Sn 基高温钎料

(1) Sn-Cu 系钎料

Sn-Cu 无铅焊料具有较好的强度、抗氧化以及抗蠕变性能等优点, 同时还因其原材料成本和加工成本较低等特点, 已被广泛用于波峰焊工艺中。从 Sn-Cu 二元合金相图可知, 共晶转变温度为 227 °C, 基体组织主要为 β -Sn 和不均匀分布的 Cu_6Sn_5 -Sn 共晶组织组成。

尽管 Sn-Cu 钎料展现出良好的综合性能, 但其仍存在润湿性能不足、焊接温度较高等局限性。为此, 研究人员近年来通过微合金化改性及纳米颗粒复合强化等技术手段, 致力于提升该钎料的综合性能。例如, Nabihah 等人^[23]通过向 Sn-Cu 钎料中添加不同质量分数的 In 颗粒改善了钎料合金的润湿性, 细化了基体中 β -Sn 结构, 并在 Cu-Sn IMC 中掺杂 In, 形成了细小、圆整的 Cu-Sn-Ni-In 颗粒, Sn-Cu 焊点的剪切强度随 In 含量的增加而增加。以及高俊燕^[24]发现 1.0wt.%Zn 的添加细化了 Sn-0.7Cu 钎料的微观组织, 提高了钎料的共晶组织的体积分数, 使钎料中有少量 Cu-Zn 相析出。

(2) Sn-Ag 系钎料

Sn-Ag 钎料是电子封装领域最主要的钎料之一，在印刷电路板（PCB）的组装中，用于焊接各种电子元件，如芯片（IC）、电阻、电容等。由于电子产品对焊点的可靠性、电气性能和小型化的要求极高，Sn-Ag 钎料的优良性能能够很好地满足这些需求。Sn-Ag 钎料的内部组织主要由 β -Sn 和 Ag_3Sn 相组成，共晶成分为 Sn-3.5Ag，熔点为 221 °C 左右，在这个成分下，使得钎料在熔化和凝固过程中具有良好的一致性。

为了进一步提高 Sn-Ag 合金钎料的综合性能，众多研究学者通过向钎料中引入 Cu、Zn、Bi 等合金元素。例如 Pourmajidian 等人^[25]向 Sn-3.5Ag 钎料中添加 1.5wt.% 的 Zn 和 Sb 元素，发现 Sb 在 Sn 基体中起到固溶强化的作用，从而提高了 Sn-Ag 钎料的抗蠕变性能以及 Zn 的加入与 Ag 反应生成的 Ag-Zn IMC 细化了钎料的显微组织。Hu 等^[26]向 Sn-Ag 钎料中添加 Bi 元素，研究了 Bi 的含量对三元 Sn-xBi-Ag 钎料合金的微观结构演变。结果发现，Bi 含量的增加改变了凝固过程和过冷度并阐明了 Bi 析出相和 Ag_3Sn 在 Sn-Bi-Ag 钎料中的意义，为未来低温钎料的合金设计提供了有价值的见解。

(3) Sn-Zn 系钎料

Sn-Zn 系钎料因低熔点（198 °C）与传统 Sn-Pb 钎料（183 °C）相近，同时具备成本优势和丰富的原料来源，已成为最具潜力的无铅钎料替代方案之一^[27]。但是由于 Zn 原子较为活泼，很容易被氧化为 ZnO 和 ZnCl_2 ，且 Zn 溶于 Sn 并不形成 IMC 等原因，导致 Sn-Zn 系钎料存在润湿性差、抗氧化性差等问题。

因此，近年来研究人员通过焊料微合金化以及添加稀土元素来改善 Sn-Zn 钎料的综合性能。Zhang 等^[28]为了改善 Sn-Zn 钎料的性能，在 Sn-Zn 合金钎料中添加了 0-0.5wt.% 的稀土 Er。实验结果显示，SnZn-0.08Er 钎料的抗氧化性能优于 Sn-Zn 钎料，Sn-Zn 钎料的润湿性能得到了显著改善，钎料铺展面积较未添加时提升了 19.1%。而且通过力学性能测试发现，SnZn-xEr 钎料的拉伸和剪切性能都得到显著提高。此外，微量的 Er 可以细化 Sn-Zn 钎料的组织，尤其是富 Zn 相，但是过量的稀土 Er 会导致 Sn-Zn 钎料的组织变的粗大。Gancarz 等人^[29]通过向 Sn-Zn 钎料中添加不同含量的 Na 元素，研究了 Na 含量对 Sn-Zn 组织及性能的影响，

并在 Cu 基体上进行焊接试验。结果发现, Na 的加入改善了共晶 Sn-Zn 钎料的力学性能, 提高了电阻率, 降低了 CTE, 但熔点并没有改变。在 Cu-SnZn 界面处形成了 Cu-Zn 相, 而且由于 Na 的加入, 界面处产生的 IMC 层的厚度减小。

1.2.2 Sn 基低温钎料

(1) Sn-Bi 系钎料

Sn-Bi 系无铅钎料凭借其出色的抗蠕变特性、良好的力学性能和较低熔点 (138 °C) 在低温钎焊领域得到了广泛的应用。然而, 由于富 Bi 相的脆性, 导致 SnBi 合金钎料的塑性降低, 焊缝中形成脆性 IMCs, 这些问题对焊接接头的可靠性造成了不利的影响。

为了改善 Sn58Bi 钎料的性能, 向钎料合金中引入微量纳米材料作为增强相, 被证明是一种有效可行的方法。例如, Zhu 等人^[30]向 Sn58Bi 钎料中掺入不同质量分数 (0、0.1、0.2 和 0.3wt%) 的 Cr 粉, 研究了不同 Cr 颗粒含量对 Sn58Bi 钎料性能的影响。试验结果表明, 与纯 SnBi 钎料相比, SnBi-0.2Cr 钎料的显微组织明显细化, 添加 0.2wt% 的 Cr 粉可使钎料的延伸率提高 56%, 焊点的极限拉伸强度提高 10%。以及 Ma 等人^[31]将不同百分比的石墨烯纳米片 (GNSs) 成功地添加到 Sn58Bi 无铅钎料中, 研究了纳米晶对复合钎料的微观组织及性能的影响。结果表明, GNSs 细化了不同形貌的 Sn-Bi 共晶组织, 有效地提高了润湿性, 而且 GNSs 的加入提高了合金的蠕变性能和耐腐蚀性能。

(2) Sn-In 系钎料

Sn-In 系焊料具有熔点低、良好的润湿性以及较好的抗腐蚀性能等优点, 基体中 In 元素的加入可以显著改变钎料的性能, 能够与金属和非金属等低温材料实现良好的冶金结合。在 Sn-In 系焊料中, In52Sn48 是常见的合金成分, 其共晶转变温度为 120 °C, 该合金体系的共晶结构由中间成分的 β 相和 γ 相构成, 这一特征明显区别于其它 Sn 基焊料体系, 后者通常形成末端固溶体结构共晶组织^[32]。然而, 因 In 元素成本高昂, 使得该系焊料在商业领域的应用不多, 也未实现规模性工业生产, 这对 Sn-In 系低温焊料的产业化进程形成了阻碍。

1.3 陶瓷和金属的连接工艺

陶瓷材料在许多要求苛刻的应用中是不可替代的,但它们的制造是一个巨大的挑战。实际上,许多陶瓷是通过对原始粉末进行压制和烧结来制备的,这严重限制了几何形状的复杂性和器件尺寸^[33-35]。因此,实现陶瓷与金属材料的可靠连接在现代制造中至关重要,其中钎焊和扩散焊连接是陶瓷与金属或自身连接中最常用的方式。

1.3.1 钎焊连接

钎焊因其生产成本低,操作简单,制造产量大等优点被认为是连接陶瓷和金属材料最常用和有效的技术^[36, 37]。它是利用熔点低于母材的金属钎料作为填充介质,通过将工件和填充金属加热至介于两者熔点之间的温度,使熔融态填充金属充分润湿母材表面,渗透接头缝隙,并与母材发生界面扩散和冶金反应,最终实现可靠的连接^[38]。但陶瓷大多是一种共价键很强且很稳定的化合物,传统金属钎料很难在其表面润湿并发生冶金反应,而针对陶瓷难润湿问题,目前有两种解决方案。

一是活性钎焊法也称直接钎焊法。通过将 Ti、Cr、V、Al 等活性元素添加至焊料中,这些元素会在界面区域聚集并与陶瓷基体发生反应,形成连续的类金属化过渡层,从而显著改善钎料在陶瓷表面的润湿特性,最终实现陶瓷与金属材料之间的可靠连接^[39-41]。AgCuTi 系是目前研究最常用的活性钎料,例如 Wen 等^[42]采用不同 Ti 含量的 AgCuTi 钎料在 880 °C、30 min 的真空钎焊条件下,对无氧铜与氧化铝陶瓷进行连接。结果发现,不同的 Ti 含量会影响 AgCuTi 钎料/ Al_2O_3 反应层的产物,也是钎料钎焊性能和润湿性的主要因素。在 2~4.6wt% 范围内,随着 Ti 含量的增加,钎料对 Al_2O_3 陶瓷的润湿性得到改善,Cu- Al_2O_3 钎焊接头的剪切强度也逐渐升高。Song 等^[43]采用 AgCuTi 钎料在焊接温度 880 °C、保温 10 min 的条件下,将多孔 Si_3N_4 陶瓷与 TiAl 合金进行真空钎焊。在研究中发现,液态金属钎料会首先渗入陶瓷孔隙,然后在表面铺展,焊缝中 TiCu IMCs 的形成恶化了液体钎料的润湿性。而钎焊接头的剪切强度随着反应层宽度的增加而降低,

当钎料含量为 AgCu-2wt%Ti 时，接头的结合强度最高为 14.17 MPa。

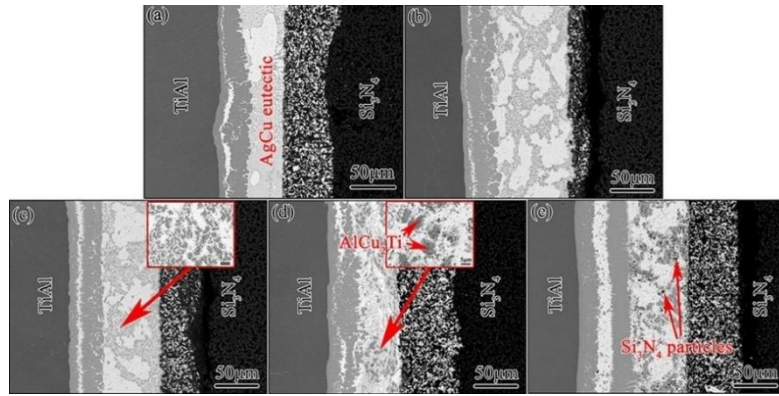


图 1-1 采用不同 Ti 含量的 AgCu-xTi 钎料钎焊 p-Si₃N₄/TiAl 接头的微观形貌^[43]

(a)AgCu; (b)AgCu-3.40at% Ti; (c)AgCu-7.28at% Ti; (d)AgCu-10.73at% Ti; (e)AgCu-14.8at% Ti

尽管含活性元素 Ti 的 AgCuTi 钎料对陶瓷材料展现出优异的润湿性能，但由于陶瓷与金属之间的 CTE 存在显著差异，在钎焊过程中连接界面区域会产生较大的热应力集中现象，这种残余热应力会严重影响接头质量，导致接头力学性能降低^[44,45]。因此，人们通过添加中间层、钎料复合化及表面图案化等方法，来缓解陶瓷-金属的钎焊接头应力^[46]。例如，Jia 等^[47]采用 AgCuTi-Cu foam 和 AgCuTi-Gr-Cu foam 复合钎料对 Al₂O₃ 陶瓷与 304 不锈钢进行钎焊连接。实验结果表明，Gr 极低的 CTE 和 Cu foam 良好的能量吸收性能均有利于降低接头冷却过程中的残余热应力。采用预填孔的 Gr-Cu foam 材料，在一定程度上解决了 Cu foam 的结构溶解以及孔隙中未填充焊料的问题，而随着 Gr-Cu foam 孔径的增大，接头的结合强度呈现出先增大后减小的趋势。

二是间接钎焊法，也称为两步法。首先对陶瓷进行表面金属化处理，随后采用常规钎料实现陶瓷与金属的钎焊连接^[48]。目前常用的陶瓷表面金属化方法包括 Mo-Mn 烧结法、物理气相沉积（PVD）技术以及化学气相沉积（CVD）技术等。间接钎焊法的关键是将钎料与陶瓷之间的直接润湿转化为钎料与金属镀层之间的润湿，从而显著改善了界面润湿性。例如 Liu 等^[49]首先采用化学镀镍的方法对 W-Cu 合金和高温共烧陶瓷（HTCC）进行金属化处理，在其表面制备了厚度为 4-5 μm 的 Ni-P 镀层，然后采用惰性钎料 AgCu 在不同的钎焊温度下实现了 W-Cu/HTCC 的连接，研究并分析了 W-Cu/HTCC 钎焊接头的组织以及性能。研究

表明，随着钎焊温度的升高，Ni 原子逐渐从 Ni-P 层向钎料层和基体扩散，如图 1-2 所示。在焊接温度为 900 °C 时，Ni-P 层溶解，并且 Cu 原子从 W-Cu 合金扩散到焊料层中，导致接头宽度急剧增长。而经过剪切试验发现，填充层中 Cu 含量的提高有效地缓解了接头中的残余应力，提高了接头的强度。

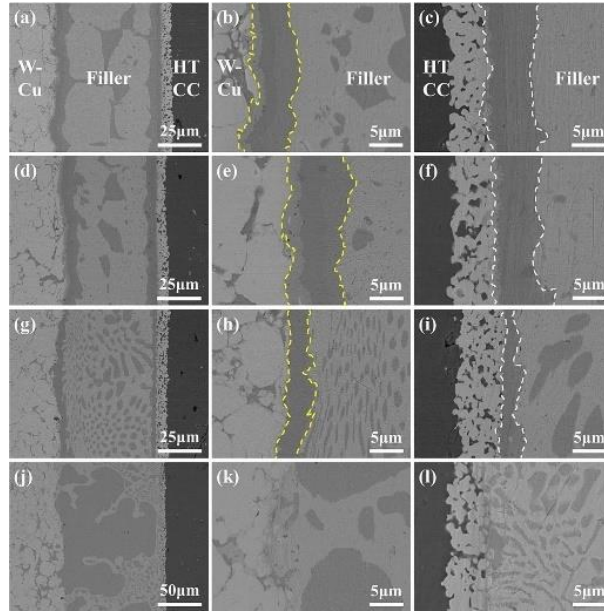


图 1-2 不同温度下钎焊 W-Cu/HTCC 接头的微观形貌^[49]

(a)-(c)800 °C; (d)-(f)840 °C; (g)-(i)880 °C; (j)-(l)900 °C

Jiang 等^[50]首先采用活性金属钎焊法金属化，将不同厚度（75、100、125、150、175 和 200 μm）的 Sn-3Ti 合金分别置于 ZrO₂ 陶瓷表面，在 1000 °C 下加热 30 min，进行金属化处理。结果发现，在金属化过程中，随着金属化层厚度的增加，Ti-O 和 Ti-Sn-O 层逐渐变得连续，Ti₂Sn₃ 和 Ti₆Sn₅ 相明显增多并聚集。随后使用 AuSn20 合金在中温 550 °C 下，实现了预金属化处理的 ZrO₂ 陶瓷和医用纯 Ti 的连接，研究了金属化层厚度对接头微观组织和力学性能的影响。研究表明，在钎焊过程中，随着金属化层厚度的增加，ZrO₂ 陶瓷表面的 Ti-O 和 Ti-Sn-O 层变化不大，钎缝中 AuSn₂ 相和 Ti₆Sn₅ 相减少，AuSn₄ 相明显增多，Ti 基体附近的 AuTi₅Sn₃ 层明显增厚。当金属化层厚度为 150 μm 时，ZrO₂/Ti 钎焊接头的最大剪切强度为 48.6 MPa。

磁控溅射作为一种物理气相沉积技术，广泛应用于金属薄膜的制备过程中，该方法通过磁控技术在陶瓷表面上沉积多层薄膜，以实现陶瓷基底的金属化。例如 Lin 等^[51]采用磁控溅射法金属化在 Al₂O₃ 和 Ti 表面分别制备了厚度为 2 μm 和

4 μm 的 Mo 涂层, 然后采用厚度为 50 μm 的 Au 箔作为钎料, 在焊接温度 1080 $^{\circ}\text{C}$ 和 1100 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 3 和 5 min 的条件下实现了 Al_2O_3 和 Ti 的连接, 系统研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 焊接接头的组织演变和力学性能。实验结果表明, (Ti,Mo) 固溶体的分布、反应层的厚度和 TiAl IMCs 的数量随钎焊温度和保温时间的变化而变化, 而金属化层 Mo 的厚度只会影响反应层的厚度。在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min, Mo 涂层厚度为 2 μm 时, Al_2O_3 -Ti 接头的剪切强度最高。

1.3.2 扩散连接

扩散连接技术最早由前苏联学者 Kazakov 在 20 世纪 50 年代提出, 作为一种典型的压焊工艺, 其基本原理是在特定的温度和压力条件下使待连接表面相互靠近直至接触, 通过界面发生微观塑性变形或瞬时液相生成来扩大接触面积, 随后经过长时间的原子互扩散和渗透过程, 最终实现冶金结合的连接方法^[52-54]。因此, 也将扩散连接分为了固相扩散连接和瞬时液相扩散连接 (TLPB) 两种。

Cai 等^[55]采用添加中间层的扩散连接技术将 TiB_2 基超高温陶瓷与难熔金属 Ta 在 900-1300 $^{\circ}\text{C}$ 的不同温度下进行连接, 分析了以钛箔为中间层的扩散连接接头的界面组织和接头强度, 重点研究了与接头强度密切相关的接头微观组织演变和界面结合机理。结果表明, 在 TTS 陶瓷基体附近形成了 (Ti,Ta) B+TiC+Ti₅Si₃ 反应层, 而在 Ta 基体附近形成了 β -(Ta,Ti) + β -(Ti,Ta) + α -Ti 反应层。 α -Ti 逐渐被 β -(Ta,Ti) 和 β -(Ti,Ta) 所取代, 陶瓷侧的反应层会随着温度的升高而变厚。当接头在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、20 MPa、60 min 条件下连接时, 接头的结合强度最大。

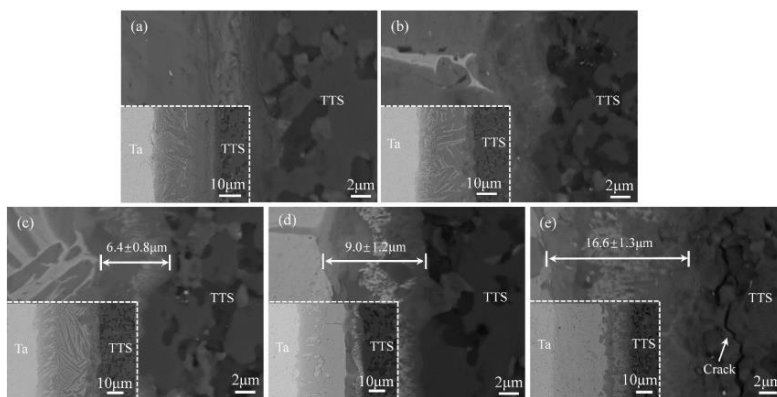


图 1-3 不同温度下扩散连接 TTS/Ti/Ta 接头的微观形貌^[55]

(a)900 $^{\circ}\text{C}$; (b)1000 $^{\circ}\text{C}$; (c)1100 $^{\circ}\text{C}$; (d)1200 $^{\circ}\text{C}$; (e)1300 $^{\circ}\text{C}$

Wang 等^[56]采用直接扩散技术在焊接温度 900 °C、950 °C 和 1000 °C，保温时间为 0.25 h 至 64 h 的条件下将 TiAl 金属与 Ti₃SiC₂ 陶瓷进行连接，研究了 TiAl/Ti₃SiC₂ 接头的微观组织及力学性能。研究表明，界面反应层厚度的增长遵循抛物线动力学规律，表明其生长受基体扩散控制。接头在 900 °C 保温 9 h 的条件下剪切强度最高为 53 MPa，界面组织为 $\gamma + \alpha_2/\gamma/\text{TiAl}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_4/\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ，接头总厚度为 6 μm 。

针对固相扩散连接对压力条件敏感且对基材表面质量要求严格的技术局限，瞬时液相扩散连接近些年得到了学者们的广泛关注，该工艺融合了固相扩散焊与钎焊的技术优势，不仅实现了连接温度的显著降低，同时提高了接头的高温服役性能^[57]。Yang 等^[58]采用 Ti 箔和不同密度的 Ni-foam 作为中间层，在温度 960 °C 和保温时间 1 h、3 h 和 5 h 的条件下，通过瞬时液相扩散连接法对 ZrC-SiC 陶瓷与奥氏体不锈钢（304ss）进行了连接，研究了保温时间和泡沫夹层的相对密度对接头反应层组织的和力学性能的影响。结果发现，Ti/Ni 泡沫接触反应在陶瓷界面形成了主要由 TiC、TiNi、Ti₃Ni₂Si、TiNi₃ 和 ZrNi₅ 组成的连续反应层。在 304SS 侧，Ni 泡沫扩散结合到 304SS 而不形成 IMC。在保温时间 3 h、泡沫 Ni 层相对密度为 0.3 时，接头的剪切强度最大。

Zhu 等^[59]采用 Cu₈₀Ti₁₅Ni₅（at.%）混合粉末在 970 °C 和保温时间 10-20 min 的条件下，对 SiC 陶瓷和 GH3536 进行了瞬时液相扩散连接，分析了填充材料的熔化特性，研究了保温时间对接头显微组织和接头力学性能的影响。结果表明，填充材料在 970 °C 时完全熔化，在液态钎料中，高熔点 IMC 可原位形成，从而消耗熔点高的元素 Ti。接头在较短时间内实现了等温凝固，接头由 Cu（s,s）基体和部分（Cu_xNi_{1-x}）₂Ti 三元化合物及硅化物组成。而 Cu（s,s）具有良好的塑性，原位生成的（Cu_xNi_{1-x}）₂Ti 有助于降低接头的 CTE。在 970 °C 保温 15 min 后，接头获得最大剪切强度 56.25 MPa。

1.3.3 其他连接方式

陶瓷与金属的连接除了常用的钎焊和扩散连接之外，也有一些其它的连接方式，如激光焊、自蔓延高温合成连接（SHS）、熔化焊等^[60]。

自蔓延高温合成连接技术是一种利用 SHS 反应热及其生成物实现陶瓷与金属连接的工艺方法。该技术以 SHS 反应释放的热量作为高温热源，并以反应产物作为连接介质，在待连接工件间形成可靠的冶金结合^[61]。例如李卓然等^[62]采用 SHS 技术成功实现了 TiB_2 金属陶瓷与 TiAl 合金的可靠连接，接头中形成了典型的多层结构，在 TiAl 合金侧生成了 TiAl_3 IMC 层，中间过渡区呈现 Ti-Al 系反应产物的环状分布形貌，同时在 TiB_2 金属陶瓷侧界面处检测到明显的贫 Cu 区域。

激光焊接技术是一种基于高能量密度激光束的新型精密焊接方法，其工作原理是通过光学系统将激光器输出的光束聚焦于待焊工件表面，将光能转化为热能使材料局部熔化形成焊接接头，该技术具有能量集中度高、工艺适应性强、加工效率显著等技术优势^[63]。例如 Yu 等^[64]通过添加 AgCuTi 填充层进行 ZrO_2 陶瓷与 204 不锈钢的激光焊接，并提出了一种带过渡段的陶瓷/钢混合接头设计方案，如图 1-4 为激光焊接工艺及焊接接头示意图。

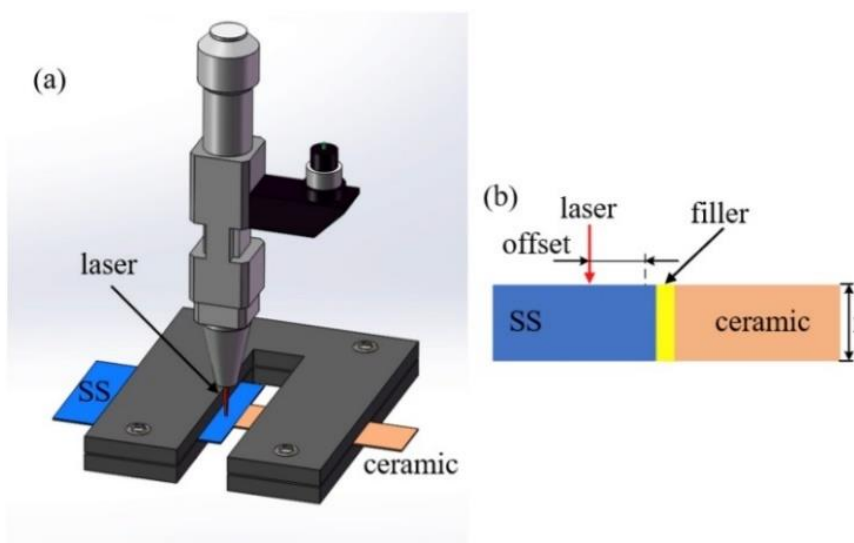


图 1-4 陶瓷与金属的激光钎焊工艺示意图^[64]

(a)激光偏移焊接工艺装置；(b)不锈钢与陶瓷的激光钎焊详细工艺

Yuan 等^[65]采用超短脉冲激光焊技术，利用其极高的高峰功率在很低激光功率下熔化陶瓷，首次成功地实现了氧化铝陶瓷与钛金属的超短脉冲激光直接焊接。研究中发现，在接头内，观察到了 Ti 和 Al 元素的组合，以及在 Al_2O_3 /焊缝界面处发现了新形成的 TiO_2 相。在最佳焊接工艺参数（焊接速度 0.8 mm/s，激光功率 19.52 W）下，接头的四点弯曲强度最大。

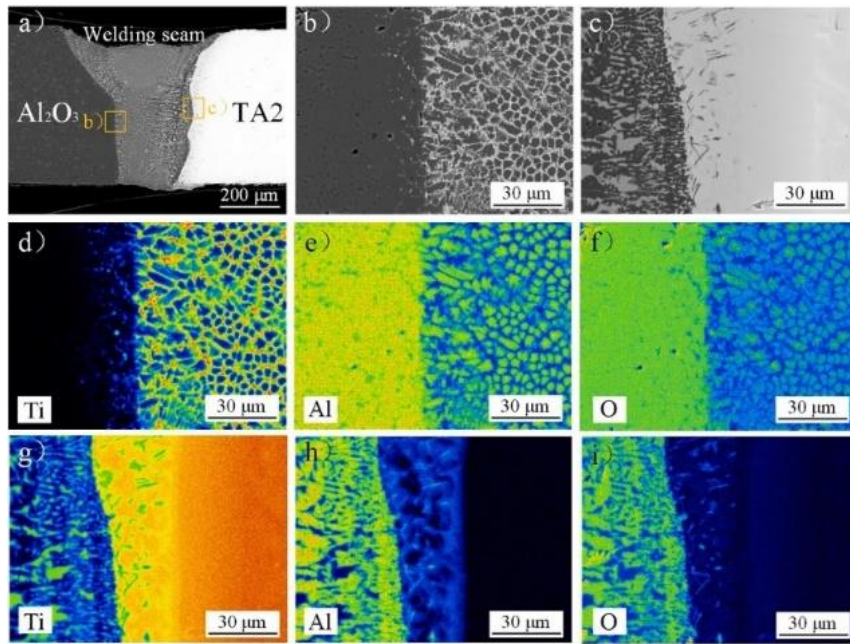


图 1-5 采用超短脉冲激光焊技术焊接 Al₂O₃-TA2 接头的 EPMA 图像^[65]

(a)焊接接头的横截面微观形貌；(b)、(c)图(a)的高倍放大图像；(d)-(i)图(b)、(c)中对应的元素分布

1.4 SiC 陶瓷与金属的低温钎焊研究

通过上一节的总结以及众多学者的研究成果，明确了采用掺杂活性元素的活性钎料可以实现对陶瓷的润湿并与金属材料直接钎焊。但是可以发现，对于陶瓷与金属的活性钎焊研究主要集中在高温（800℃以上）领域。那么如果采用低温钎料（熔点 400℃以下）如 Sn 基、Zn 基等，并通过掺杂活性元素的方式是否能够实现 SiC 陶瓷与金属的直接钎焊。

Kolenak 等^[66]研究了 Sn5Sb3Ti 活性软钎料对 SiC 陶瓷的润湿性及可焊性，研究中发现，焊料在 SiC 衬底上的润湿性会随着焊接温度的降低而降低。在 950℃ 真空条件下，获得最佳润湿角为 33°。

Chai 等^[67]采用熔点为 221~300℃ 的 Sn10Ag4Ti 钎料对 Al₂O₃ 以及 SiC 陶瓷的润湿性进行试验研究。结果表明，随着温度和加热时间的增加，Sn10Ag4Ti 在两种陶瓷上的接触角均减小，但是实现 SiC 陶瓷的润湿需要加热温度达到 700℃ 以上。

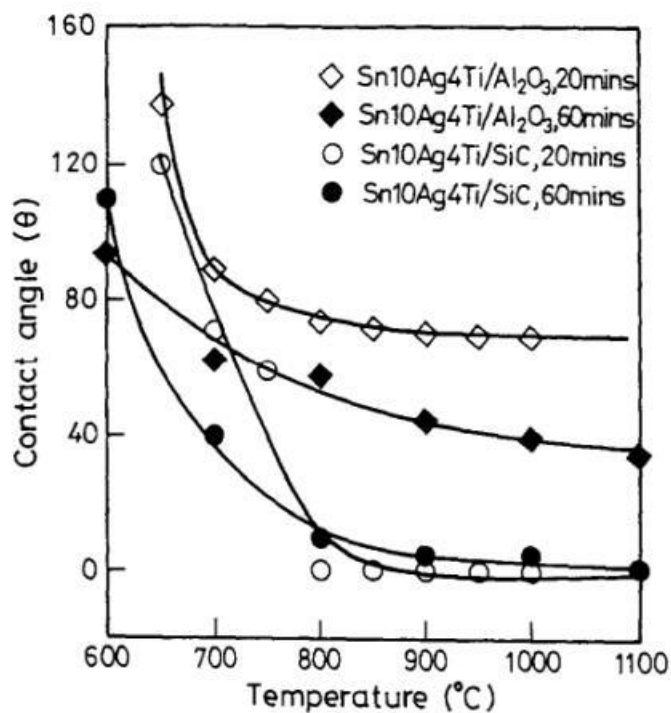


图 1-6 SnAgTi 对 SiC 和 Al_2O_3 陶瓷的润湿角随温度的变化曲线^[67]

Fu 等^[68]在 950 °C/10 min 条件下，采用 SnTi 钎料钎焊 SiC 陶瓷，并研究了 SnTi 对 SiC 的润湿性。结果发现，活性元素 Ti 显著提高了 Sn 在 SiC 上的润湿性。随着 Ti 和 SiC 在 750 °C 下发生反应，接触角开始从 150°降低。

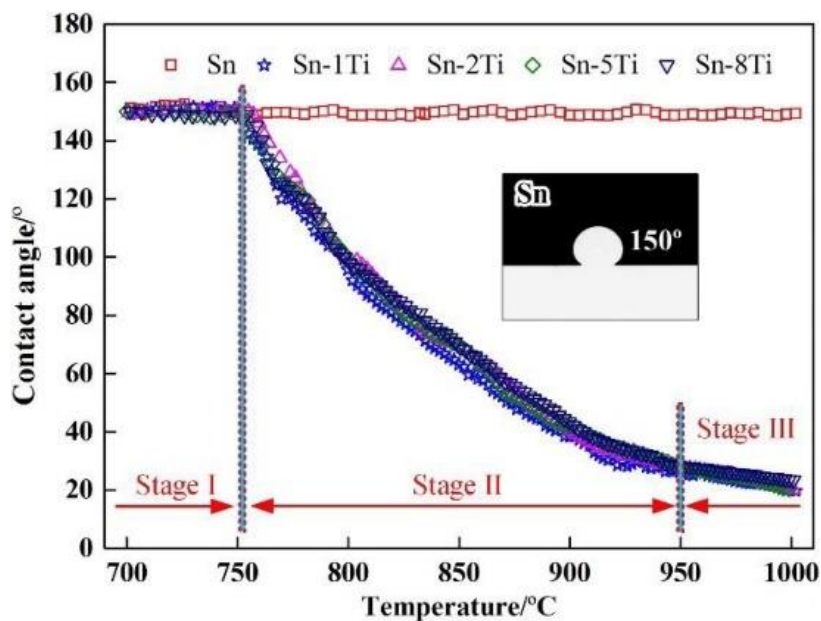


图 1-7 SnTi 钎料在 SiC 陶瓷上的润湿角随温度的变化曲线^[68]

Chang 等^[69]在 250 °C 的空气中，使用活性软钎料 Sn3.5Ag4Ti (Ce,Ga) 将

ITO 陶瓷与 Cu 直接键合,研究了 ITO 陶瓷在空气中的低温钎焊连接机理。结果发现,ITO 陶瓷与 Cu 的连接可以在 250 °C 的空气中使用这种活性焊料实现。焊接后,Cu 溶解到 Sn3.5Ag4Ti (Ce,Ga) 焊料中形成了扇贝状的 Cu₆Sn₅ IMCs。但经过剪切试验,ITO/Cu 接头的结合强度仅有 3.4 MPa。紧接着 Chang 等^[70, 71]又采用 Sn3.5Ag4Ti (Ce,Ga) 和 Sn56Bi4Ti (Ce,Ga) 钎料在 250 °C 和 180 °C 的条件下,直接钎焊 ZnS-SiO₂ 陶瓷靶材和 Cu 背板。经过几次试验研究的分析得知,陶瓷与金属的实现直接钎焊的关键是稀土元素 Ce 的加入促进了活性钎料在陶瓷上的润湿,并在较低的键合温度下引起了 Ti 与陶瓷基体的反应。但经过剪切试验测试,钎焊接头的强度只有 5.2 MPa 和 1.3 MPa。在 180 °C 的焊接温度下,直接钎焊获得的接头更低。

综上所述,采用如 SnTi、SnAgTi 等这类的活性软钎料钎焊 SiC 陶瓷与金属,也需要在高温条件下才能实现对 SiC 陶瓷的润湿并与金属进行连接。即使有学者曾采用低温活性钎料实现了陶瓷与金属的直接键合,但并没有获得可靠的接头强度。因此,要想在低温条件下实现 SiC 陶瓷与金属的稳固连接,就必须采用特殊的方式进行。超声辅助钎焊技术作为近年来的研究热点,其核心原理是在超声波振动能量作用下实现的钎焊连接,利用超声空化效应去除陶瓷表面氧化膜,从而促进钎料在其表面铺展,达到焊接的目的^[72]。

哈尔滨工业大学的吴炳智^[73]采用 ZnAl 和 SnZnAl 中低温活性钎料,在 420 °C 和 230 °C 的条件下,通过超声辅助钎焊实现了 SiC 陶瓷与金属 Cu 的连接。研究表明,超声空化产生的高压效应是超声加速界面化学反应的主控因素,而且空化引起的异质形核增强能够对接头结合层组织起到细化的作用。经过剪切试验测试,SiC-Cu 接头的结合强度随超声时间的作用,呈现先增大后减小的趋势,最高可达 30 MPa 以上。Zhao 等^[74]采用 Sn3.0Ag0.5Cu 非活性焊料,在 250 °C 下,通过超声辅助钎焊实现了 SiC 陶瓷与 6063 Al 合金之间的活性连接。结果表明,超声作用促进了 Al 在焊料中的强烈溶解,导致焊料被活化,并通过声空化效应触发 SiC 陶瓷与焊料之间的界面反应。随着超声作用时间的延长,SiC/钎料界面由部分结合向完全冶金结合发展。在超声时间为 40 s 时,SiC/6063Al 接头的剪切强度达到 35 MPa。

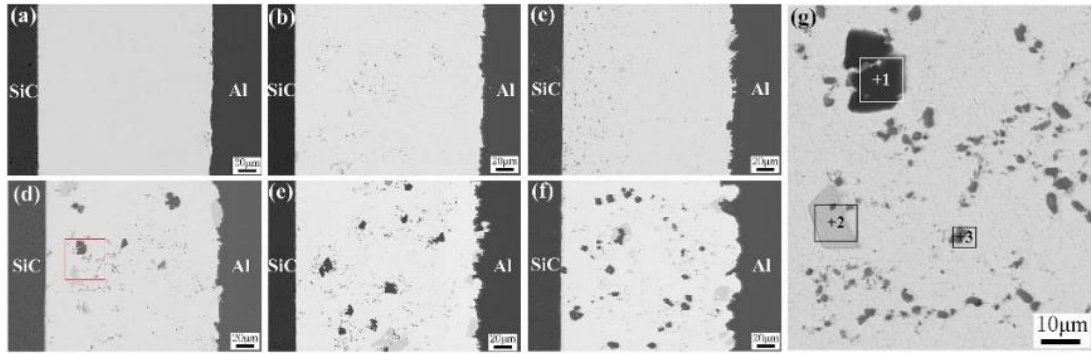


图 1-8 不同超声时间作用下获得的 SiC-6063Al 接头的微观形貌^[74]

(a)0.5 s; (b)1 s; (c)5 s; (d)10 s; (e)20 s; (f)40 s; (g)图(d)中红色区域的放大图

超声辅助低温钎焊 SiC 陶瓷与金属的工艺目前已较为成熟，其过程绿色无污染，可以获得较可靠的钎焊接头。但同时也存在一定的局限性，一方面，在钎焊过程中，超声波的高频振动必然会对功能陶瓷本身造成一定的损伤，这对电子元器件中的 SiC 封装是非常不利的。另一方面，超声作用范围有限，这对于 SiC 与导热金属的大面积低温钎焊，在一个待焊件上可能需要安排多个焊接点位才可实现可靠连接，这种方式并不适用于大规模的工业化生产^[75]。表面金属化法钎焊是一种重要且有效的 SiC 陶瓷与金属的低温连接工艺，但目前学者们大多通过对陶瓷进行表面金属化后仍采用高温钎料进行钎焊，对陶瓷金属化法低温钎焊的研究较少，需进一步研究与开发 SiC 陶瓷与金属的表面金属化法低温钎焊连接工艺。

1.5 本文主要研究内容

本课题工作主要针对 SiC 陶瓷与散热金属 Cu 低温钎焊的技术应用需求，开发合适的 SiC 与 Cu 的低温钎焊连接工艺，对接头结合机理进行研究。为实现 SiC 陶瓷低温条件下的润湿结合，本研究首先采用磁控溅射技术对 SiC 进行金属化处理，再用 Sn 基钎料实现 SiC 与 Cu 的低温钎焊。本文的主要研究内容如下：

(1) **SiC 陶瓷表面的金属化膜层工艺及其对 SiC-Cu 钎焊接头组织及力学性能的影响研究。**通过调控磁控溅射工艺参数，在 SiC 表面制备不同厚度的 Cr/Cu 金属薄膜。探索一种 SiC 表面可焊性薄膜的磁控溅射技术，解决 SiC 陶瓷在低温下表面难以润湿的问题，并研究焊接层 Cu 层的厚度对 SiC-Cu 钎焊接头组织及

力学性能的影响，获得最优的膜层结构。

(2) **Sn 基钎料成分对 SiC-Cu 钎焊接头组织及力学性能的影响研究。**采用 Sn 基高温钎料将预金属化处理后的 SiC 与 Cu 进行真空钎焊，通过调控钎料成分，研究并揭示其对钎焊接头焊缝组织结构形成规律与力学性能演变机理。

(3) **Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头组织及力学性能的影响研究。**为进一步降低焊接温度并提高接头强度，采用不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料真空钎焊预金属化处理后的 SiC 与 Cu，研究并分析了 Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头组织及力学性能的影响，以及对 Cu 颗粒增强 Sn58Bi 钎料其强化机理进行探讨。

第 2 章 试验材料、设备及方法

2.1 试验材料

2.1.1 母材

本研究选用的陶瓷母材为无压烧结型 SiC 陶瓷(由无锡百科电子材料有限公司提供), 规格为 $10\times 10\times 5\text{ mm}^3$, 其表面微观形貌和 XRD 图谱如图 2-1 所示。

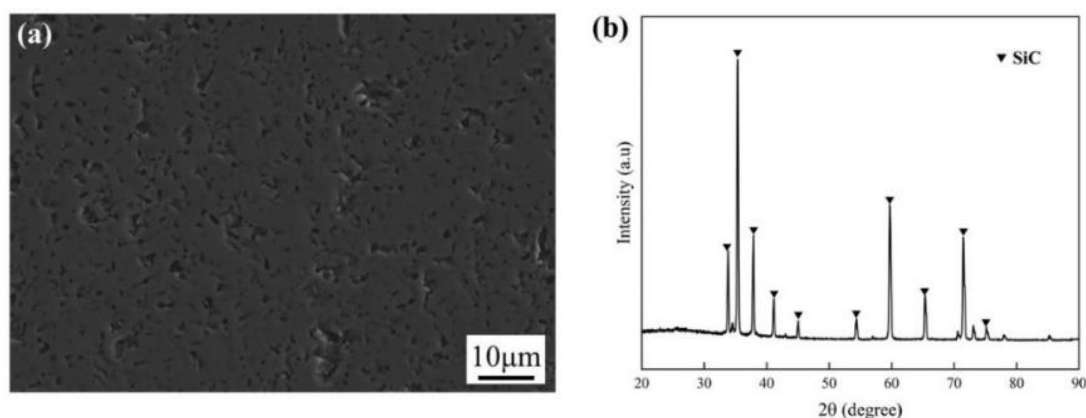


图 2-1 (a)SiC 陶瓷的表面微观形貌; (b)XRD 图谱

选用的金属母材为无氧铜基板, 原始尺寸为 $100\times 100\times 5\text{ mm}^3$, 两种试验母材的主要性能参数如表 2-1 所示。

表 2-1 陶瓷和金属母材的性能参数

母材	密度 (g/cm^3)	热膨胀系数 ($10^{-6}/\text{K}$)	弹性模量 (GPa)	泊松比
SiC	3.12	4.8	440	0.17
Cu	8.96	16.7	126	0.33

2.1.2 钎料

钎焊试验所用的纯 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-0.7Cu、钎料为厚度 0.1 mm 的焊片, Cu-Sn58Bi 复合钎料由锡含量为 42%、铋含量为 58% 的无铅 SnBi 焊粉(粒径约为 500 目)和纳米球形 Cu 粉(平均粒径 500 nm)混合并压制而成, 具体步骤如下: 首先采用天平称取 Sn58Bi 与 Cu 粉末, 其中 Cu 粉与 Sn58Bi 焊粉按质量比

1:100、1:75、1:50 进行配比。随后将两种粉末进行充分混合后置于天平中称取 2 g，然后将混合后的粉末放入模具中并由压片机在 5 N 的压力下静置 2 min，最后压制成厚度约 0.2 mm 的焊片，Cu-Sn58Bi 复合钎料的微观形貌如图 2-2 所示。

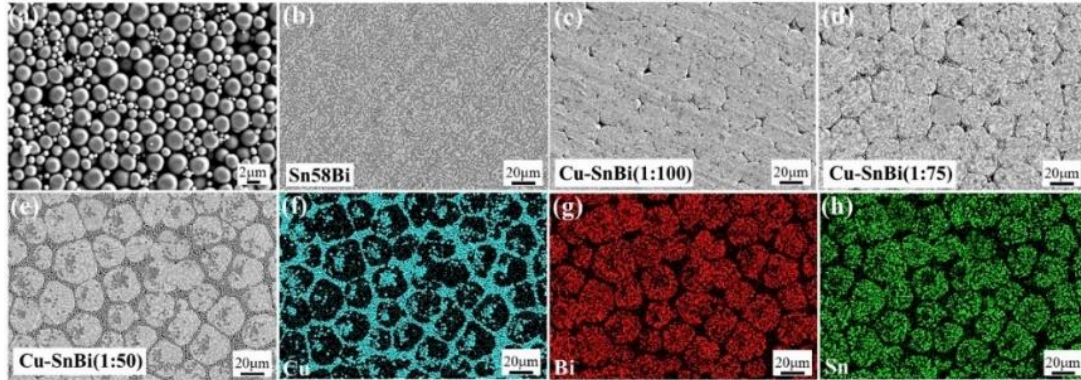


图 2-2 (a)Cu 粉末颗粒的微观形貌；(b)-(e)不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料的微观形貌；(f)-(h)图 2-2(e)中对应的元素分布

2.2 试验设备及工艺

2.2.1 陶瓷表面金属化试验设备及工艺流程

SiC 陶瓷表面金属化实验采用的设备为深圳鹏程半导体提供的多功能磁控溅射仪 (PC-002)，如图 2-3 所示。该设备采用计算机+PLC 两级控制系统，内设有射频和直流脉冲双靶头组成，设备的最大功率为 500 W，镀膜室的极限真空度为 6×10^{-5} Pa。

本研究金属化实验采用的 SiC 陶瓷尺寸为 $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ ，实验前需要对 SiC 陶瓷表面进行研磨和抛光处理。首先依次使用 400 #、800 #和 1000 #等不同粒径的金刚石砂片对陶瓷镀膜面进行研磨，然后使用 $2.5 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$ 的金相多晶金刚石抛光剂对研磨面进行抛光，最后将 SiC 陶瓷放置于无水乙醇中超声清洗 10 min 后进行镀膜实验，实验所用的磁控溅射靶材为高纯 Cr 靶 (99.995%) 和 Cu 靶 (99.995%)。溅射开始前，将基底加热 200°C ，待本底真空度低于 8.0×10^{-4} Pa 后，通入 50 mL/min 的高纯 (99.99%) 氩气作为工作气体，溅射过程中真空度约 0.5 Pa。为保证膜层的质量，需去除靶材表面的氧化物及杂质。首先关闭基片挡板，对靶材进行预溅射 5 min，然后在 SiC 表面溅射 Cr 层薄膜，溅射功率为 200 W，

溅射时间为 10 min，随后在 Cr 膜表面溅射 Cu，溅射功率为 200 W，溅射时间分别为 20 min、40 min、60 min，最后基底加热关闭，炉冷至室温后，取出样品进行真空密封保存后待用，Cr-Cu 薄膜的具体制备工艺参数如表 2-2 所示。



图 2-3 PC-002 型磁控溅射仪

表 2-2 SiC 表面金属化膜层的制备工艺参数

工艺参数	Cr 膜	Cu 膜
预溅射时间 (min)	5	5
溅射时间 (min)	10	20、40、60
溅射功率 (W)	200	200
真空度 (Pa)	8.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}
溅射时真空度 (Pa)	0.5	0.5
氩气流量 (mL/min)	50	50
基底温度 (°C)	200	200
电源类型	直流	射频

2.2.2 钎焊试验设备及工艺流程

SiC-Cu 钎焊实验采用的设备为上海钜晶有限公司提供的 SML-1550 型真空钎焊炉，如图 2-4(a)所示。该设备由炉体，真空系统及电气控制系统等组成，真空系统采用二级泵，极限真空度为 1.2×10^{-5} Pa（钎焊过程中真空度最高可达 4.5×10^{-4} Pa），工作温度最高为 1550 °C。

钎焊实验前，首先需要将无氧铜用电火花线切割机切割成与 SiC 陶瓷一致的

尺寸 ($10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$), 随后依次使用 400 #、800 # 的砂纸对 Cu 焊接面进行打磨以去除其表面的氧化层及杂质, 最后置于无水乙醇中超声清洗 10 min。钎焊实验时, 将预金属化处理后的 SiC、Sn 基钎料、Cu 以三明治形式装配后, 如图 2-4(b) 所示, 放置炉中进行真空钎焊。待炉内真空度低于 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时, 启动加热程序, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 加热至焊接温度 (采用纯 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-0.7Cu 钎料钎焊 SiC-Cu 时的焊接温度分别为 $272 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $261 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $267 \text{ }^\circ\text{C}$, 采用片状 Sn58Bi 钎料钎焊 SiC-Cu 时的焊接温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 采用 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 的焊接温度为 $190 \text{ }^\circ\text{C}$), 保温 10-20 min 后, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 降温到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 炉冷至室温。

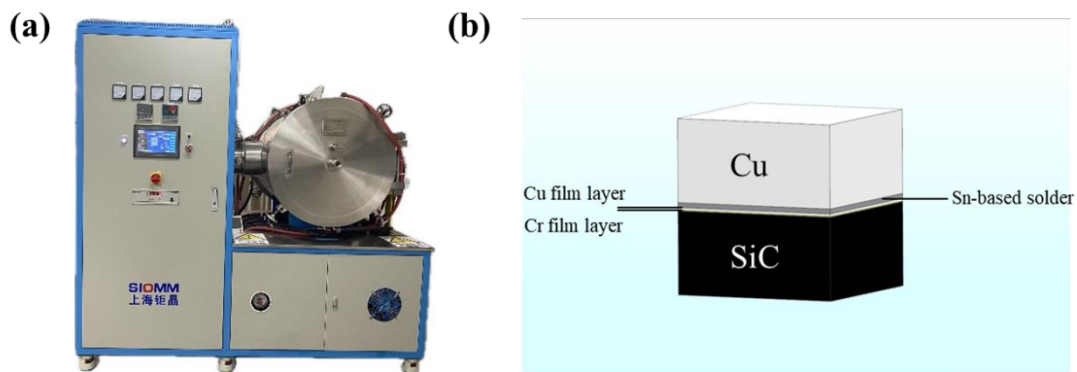


图 2-4 (a)SML-1550 型真空钎焊炉; (b)焊接装配图

2.3 组织分析及力学性能测试

2.3.1 微观组织表征及成分分析

采用 STX-202AQ 型金刚石线切割机, 如图 2-5(a)所示, 将焊接完成后的试样进行切割, 用于接头的微观组织表征。首先, 依次使用 400 #、800 #、1000 # 和 2000 # 等不同粒径的金刚石砂片对试样测试面进行打磨, 然后依次使用 $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 的金相多晶金刚石抛光剂对待测试面进行粗抛光, 随后使用振动抛光机 (苏州迈格仪器 UniPOL V0900 型, 如图 2-5(b)所示) 进行 5-6 小时的精抛光处理, 抛光完成后, 将试样置于无水乙醇中超声清洗 10 min。采用冷场发射扫描电子显微镜 (SEM 日立 SU8010 如图 2-5(c)所示) 对接头和断口的微观形貌进行表征, 结合能谱仪 (EDS) 的点和面扫描分析了焊缝中的相组成及分布, 并通过 EBSD (SU8010) 分析钎焊接头中各相的晶粒取向。使用微区 X 射线衍射

仪（XRD Bruker D8 Advance）对焊接试样接头的物相进行成分分析，以 $2^\circ/\text{min}$ 的速度扫描待测区域，扫描角度为 $20^\circ\text{--}90^\circ$ 。为了进一步确认钎焊接头微观组织结构及相组成，采用聚焦离子束（FIB Strata 400S（FEI））对焊缝特定区域进行切割，并通过透射电子显微镜（TEM FEI-TALOS-F200X）表征焊缝内部的微观结构以及对各物相的选区电子衍射花样（SAED）进行标定。

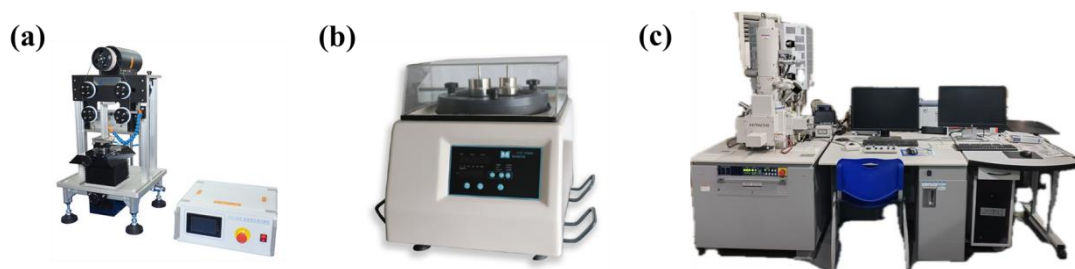


图 2-5 (a)STX-202AQ 型金刚石线切割机；(b)UniPOL V0900 型震动抛光机；(c)日立 SU8010 场发射扫描电镜

2.3.2 差热分析

采用上海和晟仪器有限公司所产的 HS-DSC-100B 高温差示扫描量热仪（如图 2-6 所示）对本文第四章自行配置的 Cu-Sn58Bi 复合钎料进行了 DSC 测试，对钎料的升温和降温区间进行了精确测量。差热分析以室温为起始温度，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热到 200°C ，保温 20 min 后，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至室温。



图 2-6 HS-DSC-100B 型高温差示扫描量热仪

2.3.3 力学性能测试

本文通过 SiC-Cu 钎焊试样的剪切强度测试来评定其力学性能，将焊接试样放入特定的剪切磨具中进行剪切试验，如图 2-7(a)所示。所用设备为岛津 AGS-

X10KN 型电子万能试验机，如图 2-7(b)所示，测试过程中压头以 0.5 N/s 的速度施加压力。每组试样下取 3 个样品，取其平均值。剪切强度按公式 2-1 进行计算：

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (2-1)$$

式中， τ ——剪切强度（MPa）；

F——焊接试样接头断裂时的最大载荷（N）；

S——测试样的有效焊接面积（mm²）。

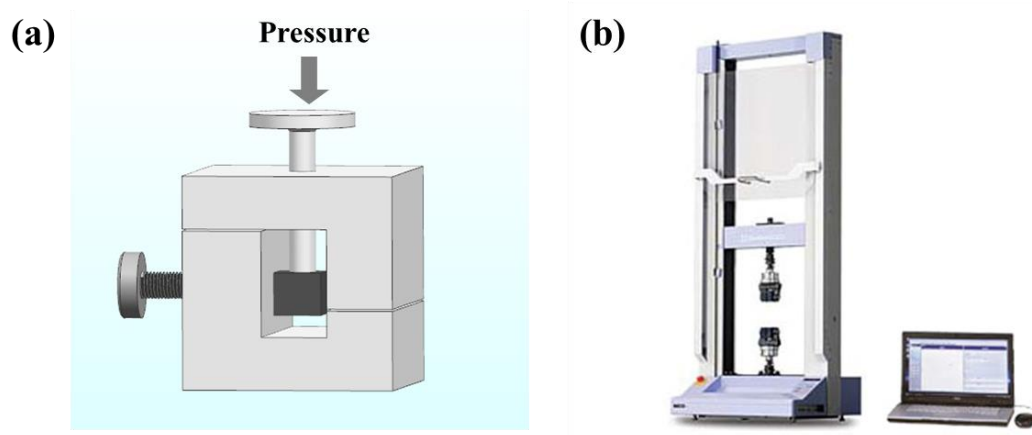


图 2-7 (a)钎焊接头剪切强度测试示意图；(b)岛津 AGS-X10KN 型电子万能试验机

第3章 锡基高温钎料钎焊 SiC 与 Cu 的接头组织与力学性能

3.1 引言

本章通过磁控溅射技术对 SiC 进行表面金属化处理,探究了 SiC 表面金属化膜层的制备工艺,然后采用三种 Sn 基高温钎料(纯 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-0.7Cu)分别在 271 °C、261 °C、267 °C 下对 SiC 和无氧铜进行真空钎焊,成功实现了 SiC-Cu 的钎焊连接。分析并揭示了 SiC 表面金属化层焊接层的厚度以及钎料成分对 SiC-Cu 钎焊接头组织和力学性能的影响规律。

3.2 SiC 表面的金属化膜层

3.2.1 SiC 表面金属化膜层的结构设计

SiC 表面金属化膜层的结构示意图如图 3-1 所示,金属化层为双层膜结构,分别为活化层 Cr 和焊接层 Cu。在磁控溅射过程中,靶材表面原子会以较高的能量飞向基体表面,当这些原子到达基体表面时,首先会发生物理吸附。这是由于靶材原子与基体表面原子之间存在范德华力,这种力使得靶材原子能够附着在基体表面。随着越来越多的靶材原子沉积在基体表面,它们会逐渐凝聚在一起,形成连续的薄膜。薄膜与基体间的界面结合强度受多重因素影响,包括范德华力、化学键合作用、扩散附着、机械互锁机制以及薄膜内应力等,其中扩散附着和化学键合作用起主导作用^[76]。因此我们需要选择 Cr、Ti、Ni 等活性较高、扩散性能好的金属来增强膜层的结合力,而从金属活性来说 $Cr>Ti>Ni$,所以本文选择 Cr 作为金属化膜层的活化层。焊接层作为钎焊过程中与钎料直接反应的膜层,承担着焊接的作用。因此需要选择 Au、Pt、Cu、Ag 等电阻率低、润湿性好、化学性能稳定且扩散系数小的金属材料,本文选择与焊接金属母材一致的 Cu 元素。

有研究表明,当活化层较厚或较薄时,都会影响薄膜与基体间的结合力^[77]。当薄膜厚度较薄时难以有效覆盖基体表面的微观缺陷,容易形成空隙及裂纹。当

膜层厚度较厚，薄膜内应力较大会出现分层现象。因此，应当合理控制活化层的厚度，而本课题选择活化层 Cr 的厚度为 200 nm，以及不同的焊接层厚度来研究焊接层厚度对 SiC-Cu 钎焊接头力学性能的影响。

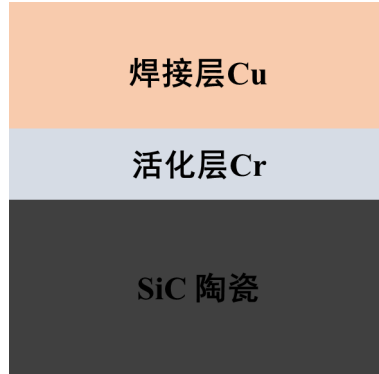


图 3-1 SiC 表面金属化膜层的结构示意图

3.2.2 SiC 表面金属化膜层的形貌表征

SiC 表面金属化膜层的截面 SEM 形貌如图 3-2 所示。从截面形貌可以看出，有两层界线分明的薄膜，由图 3-2(c1)、(c2)的膜层 EDS 分析可知，第一层为活化层 Cr，而且通过测量得知，磁控溅射 10 min 的 Cr 层厚度约为 200 nm，第二层为焊接层 Cu，测量得知溅射 20 min、40 min、60 min 的 Cu 层厚度分别约为 400 nm、1000 nm、2000 nm。并且能够看到 Cr 膜层与 SiC 基底、Cu 膜层与 Cr 过渡层均形成稳固结合，各膜层呈现出连续致密的微观结构特征，且未发现裂纹、气孔或杂质缺陷等不良现象。

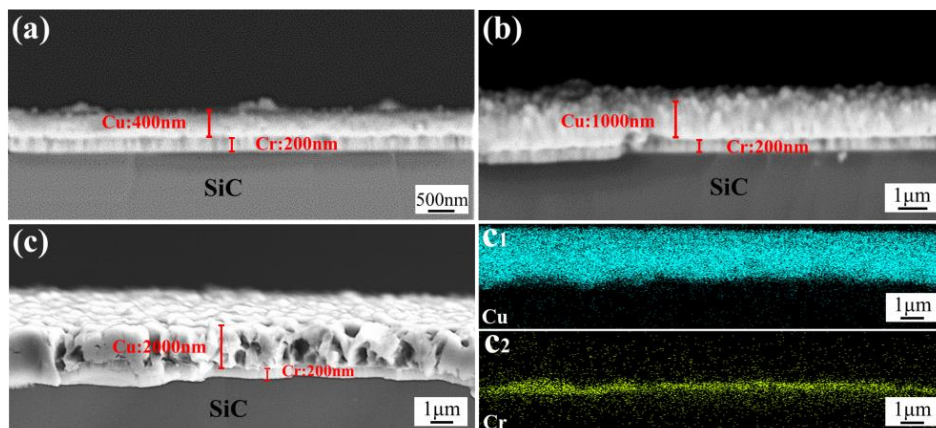


图 3-2 溅射不同时间的 SiC 表面金属化膜层的截面微观形貌

Cr, Cu 溅射时间分别为：(a)10 min, 20 min；(b)10 min, 40 min；(c)10 min, 60 min；

(c1)、(c2)为图 3-2(c)中对应的元素分布图

图 3-3(a)、(b)分别为金属化前的 SiC 陶瓷和镀 Cr/Cu 薄膜后的 SiC 陶瓷的表面宏观图像，图 3-3(c)、(d)为 SiC 表面金属化膜层的表面微观组织形貌。可以看到镀膜后的 SiC 表面呈现出亮金色的金属光泽，而且其组织缺陷较少、无明显的凹坑及显微裂纹，说明金属化膜层致密性良好。因此，使用磁控溅射技术可成功实现 SiC 表面高质量金属化膜层的制备。

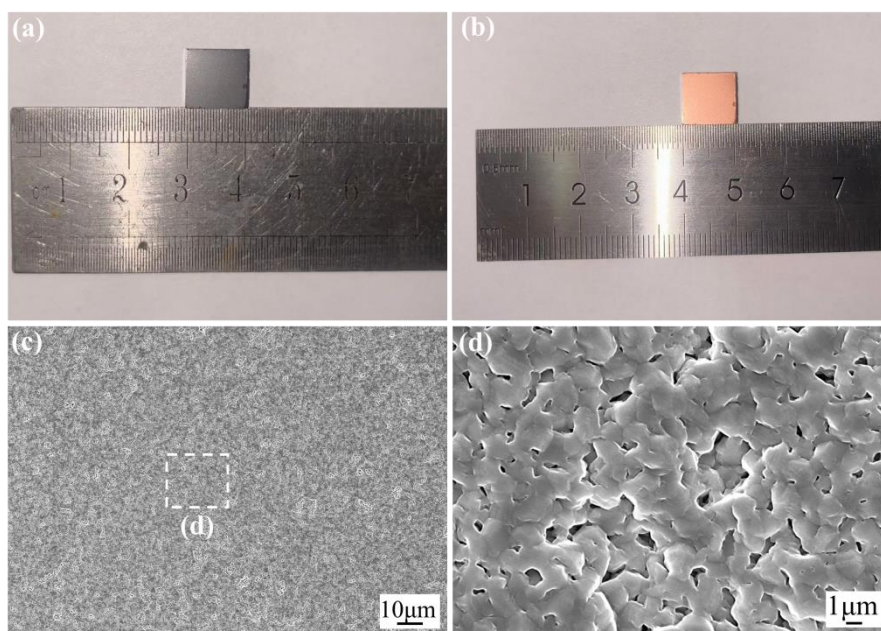


图 3-3 (a) SiC 表面金属化前的宏观图像；(b)SiC 表面金属化后的宏观图像；(c)SiC 表面金属化膜层的表面微观形貌；(d)图 3-3(c)中矩形区域的局部放大图

3.3 SiC-Cu 钎焊接头的微观组织形貌

3.3.1 纯 Sn 钎料钎焊 SiC-Cu 接头组织形貌

采用纯 Sn 钎料、不同 Cu 膜层厚度钎焊 SiC-Cu 接头的微观组织形貌如图 3-4 所示。从图 3-4 中可以看到，大量黑色颗粒分布于焊缝中心区域，结合表 3-1 的 EDS 结果分析可知，点 C 处的黑色颗粒由 47.42 at.% Si 和 51.84 at.% C 组成，来自于母材中 SiC 相。从截面形貌中，已无法分辨 SiC 表面的金属化膜层，说明金属化焊接层 Cu 层在焊接过程中与 Sn 钎料发生了冶金反应。Sn 钎料与母材 Cu 的界面处形成了两种衬度不同的扇贝状组织，结合图 3-4(a)中点 A、点 B 的 EDS 分析可知，A 点由 43.51 at.% Sn 和 49.11 at.% Cu 组成，B 点的相由 26.42 at.% Sn

和 66.27 at.% Cu 组成。因此，靠近 Cu 侧的金属间化合物由 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$ 两种相构成。

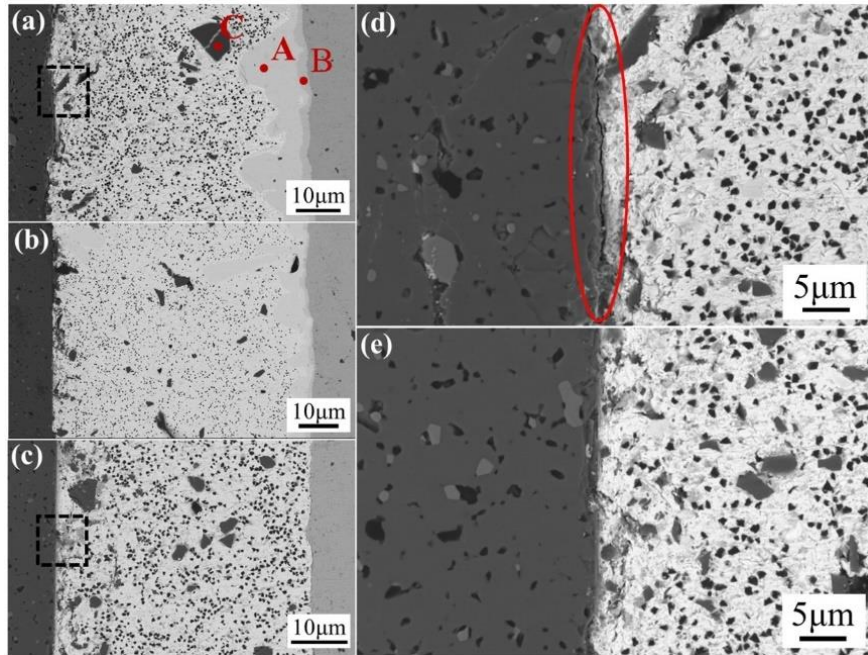


图 3-4 纯 Sn 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 SEM 形貌

Cu 膜厚度分别为：(a)400 nm；(b)1000 nm；(c)2000 nm；(d)为图 3-4a 中的局部区域放大；

(e)为图 3-4c 中的局部区域放大

图 3-5 为采用纯 Sn 钎料，不同 Cu 膜层厚度的 EDS 面扫描图像，其中(a-a5)为采用纯 Sn 钎料，Cu 膜为 400 nm 的接头 EDS 面分布图，(b-b5)为采用纯 Sn 钎料，Cu 膜为 1000 nm 的接头 EDS 面分布图，(c-c5)为采用纯 Sn 钎料，Cu 膜为 2000 nm 的接头 EDS 面分布图。从焊缝 EDS 面扫描图可以看出，在母材 SiC 与 Sn 钎料界面处也形成了少量的 Cu-Sn IMCs，说明两者间形成了一定的冶金结合，但冶金反应的程度受 Cu 膜层厚度的影响。对于磁控溅射 20 min 的 Cu 膜层，由于其膜层厚度有限，钎焊过程中冶金反应不充分，从图 3-4(d)可以看到钎焊接头处甚至出现了细微的裂痕，这必将严重削弱接头强度。随着 Cu 层镀膜时间的延长，Cu 膜层厚度增加，在钎焊过程中与 Sn 钎料的冶金反应逐渐充分，生成的 Cu-Sn IMCs 增多，可实现有效连接。从图 3-4(e)中可以看出，Cu 层镀膜 60 min 的焊缝界面处结合良好，无明显的缺陷。

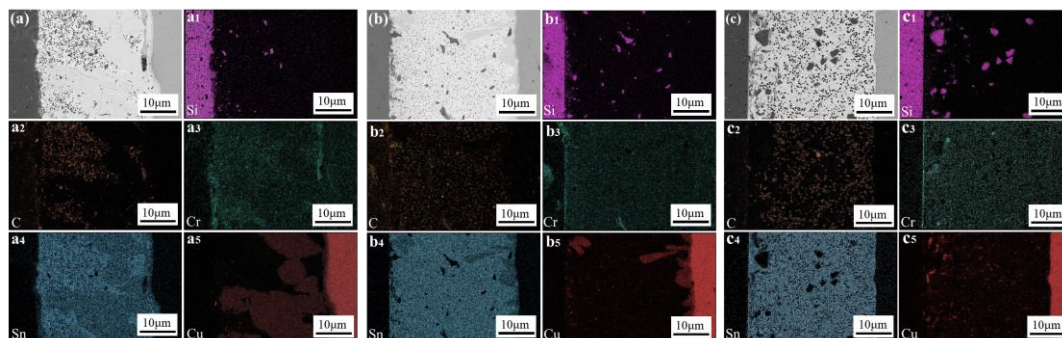


图 3-5 纯 Sn 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 EDS 面扫描图像

(a-a5)Cu 膜厚度为 400 nm; (b-b5)Cu 膜厚度为 1000 nm; (c-c5)Cu 膜厚度为 2000 nm

3.3.2 Sn-3.5Ag 钎料钎焊 SiC-Cu 接头组织形貌

采用 Sn-3.5Ag 钎料、不同 Cu 膜层厚度钎焊 SiC-Cu 接头的微观组织形貌如图 3-6 所示。从图 3-6 中可以看出，靠近母材 Cu 一侧的界面形貌相较于使用纯 Sn 钎料的接头没有太大的变化，通过表 3-1 中点 E 的 EDS 扫描结果分析得知，点 E 处的相由 44.13% at.% Sn 和 48.12% at.% Cu 组成，所以 SnAg 钎料与母材 Cu 界面处的 IMC 仍然以 Cu_6Sn_5 为主。上述结果表明，Sn 基钎料中含有的少量 Ag 元素对靠近母材 Cu 一侧的接头组织影响甚微，但对靠近母材 SiC 一侧的冶金组织具有一定的影响。

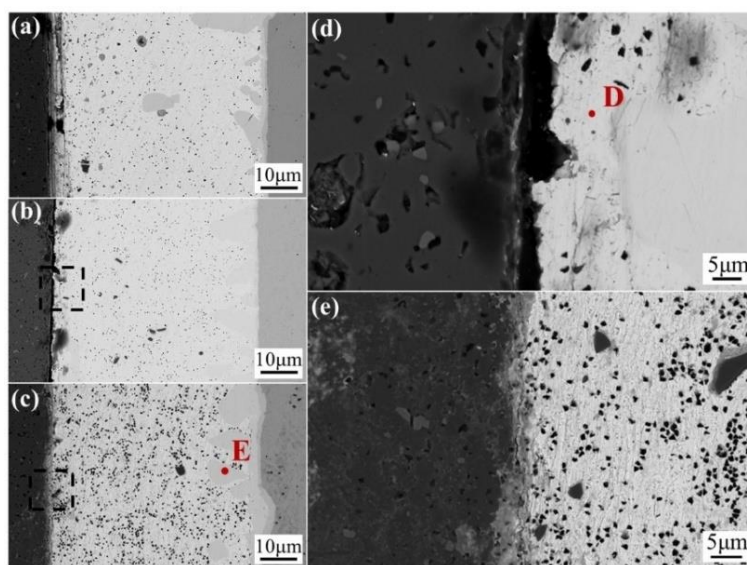


图 3-6 Sn-3.5Ag 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 SEM 形貌

Cu 膜厚度分别为：(a)400 nm; (b)1000 nm; (c)2000 nm; (d)为图 3-6b 中的局部区域放大；

(e)为图 3-6c 中的局部区域放大图

图 3-7(a-a5)、(b-b5)、(c-c5)分别为采用 Sn-3.5Ag 钎料, Cu 膜厚度为 400 nm、1000 nm、2000 nm 的 EDS 面扫描图。从图 3-7 的 EDS 面扫描结果可以看到, 即使 SiC 表面金属化 Cu 膜层的厚度达到了 2000 nm 的情况下, 母材 SiC 与 SnAg 钎料界面处仍没有明显的 IMC, 说明该处冶金反应不够充分。有研究表明^[78, 79], SnAg 钎料组织由 β -Sn 相和少量 Ag_3Sn 相组成, 而 Ag_3Sn 与 Cu_6Sn_5 互不相容。再加之 SiC 表面金属化层能够提供的 Cu 含量有限, 最终导致 SiC 母材与 SnAg 钎料界面处未能呈现出明显的 Sn-Cu IMCs。此外, 由于钎料中 Ag 含量较少, 生成的 Ag_3Sn 极其微量, 在图中难以观察到, 最终导致焊缝形貌与纯 Sn 钎料类似。

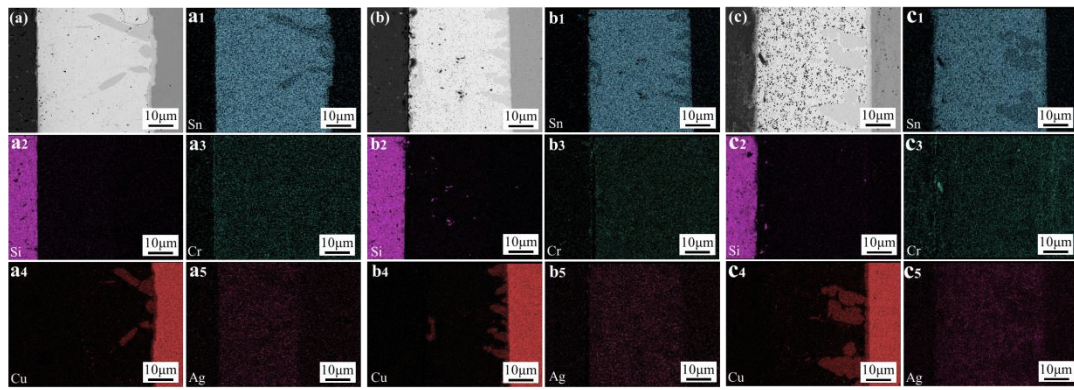


图 3-7 SnAg 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 EDS 面扫描图像

(a-a5)Cu 膜厚度为 400 nm; (b-b5)Cu 膜厚度为 1000 nm; (c-c5)Cu 膜厚度为 2000 nm

3.3.3 Sn-0.7Cu 钎料钎焊 SiC-Cu 接头组织形貌

Sn-0.7Cu 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微观组织形貌如图 3-8 所示, 从图 3-8(a)可以观测到焊缝无明显的空隙和裂纹, 实现了良好的连接。说明即使 SiC 表面 Cu 膜层厚度仅 400 nm 左右, 也能在钎焊过程中与 SnCu 钎料实现充分的冶金反应。分析认为, 对于 SnCu 共晶钎料而言, 其钎料组织以 β -Sn 为基体, 且分布着 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ 共晶组织^[80]。在钎焊过程中, 当 SiC 表面的 Cu 膜层遇到熔融钎料中富 Sn 的成分起伏区域, 将快速反应生成 Cu-Sn 金属间化合物, 在界面处实现可靠的冶金结合。结合图 3-8 中点 F、点 G 的 EDS 成分可知 (见表 3-1), SiC 母材与 SnCu 钎料界面处的反应物主要为 Cu_6Sn_5 。对比图 3-8(a)-(c)可知, 随着 SiC 表面 Cu 膜厚度的增加, 界面处的 Cu_6Sn_5 也随之增多, 这将有利于钎焊接头强度

的提高。

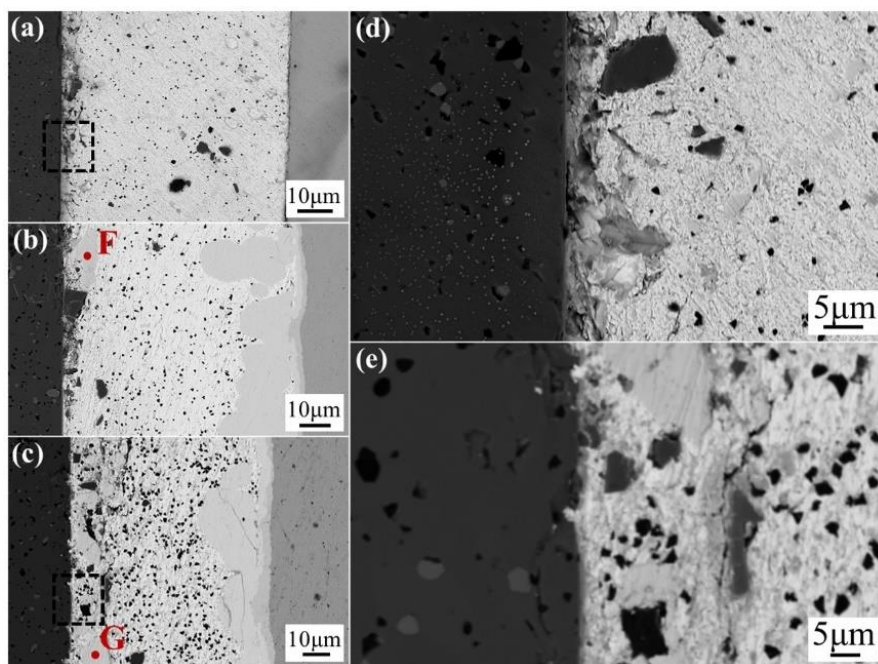


图 3-8 Sn-0.7Cu 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 SEM 形貌

Cu 膜厚度分别为(a)400 nm；(b)1000 nm；(c)2000 nm；(d)图 3-8a 中的局部区域放大；(e)为图 3-8c 中的局部区域放大

图 3-9(a-a5)、(b-b5)、(c-c5)分别为采用 Sn-0.7Cu 钎料, Cu 膜厚度为 400 nm、1000 nm、2000 nm 的 EDS 面扫描图。从图 3-9(c)的面扫描图可以看出, 焊缝中靠近母材 Cu 一侧的金属间化合物十分明显, 相对纯 Sn 和 SnAg 钎料的组织明显更厚。造成这种现象的原因, 也与钎料中的 Cu 成分有关。在钎焊工艺过程中, 熔融态钎料中的 Cu 元素与 Sn 元素通过界面扩散发生冶金反应, 在连接界面处形成金属间化合物或连续的金属间化合物层, 从而实现陶瓷与金属的可靠连接。其中, Cu_6Sn_5 IMCs 是钎焊冶金反应的主要产物。分析认为, 相比纯 Sn 和 SnAg 钎料来说, SnCu 钎料中添加的 Cu 元素使得界面处冶金反应所需 Cu 元素的来源不仅仅依靠焊接层 Cu 层和 Cu 母材提供, 同时钎料中的 Cu 元素也可以扩散至 SiC 陶瓷和 Cu 母材界面处, 对界面处参与冶金反应的 Cu 元素含量以及分布造成一定的影响, 从而影响界面处金属间化合物的生成速率以及数量, 这将对 SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度造成一定影响。

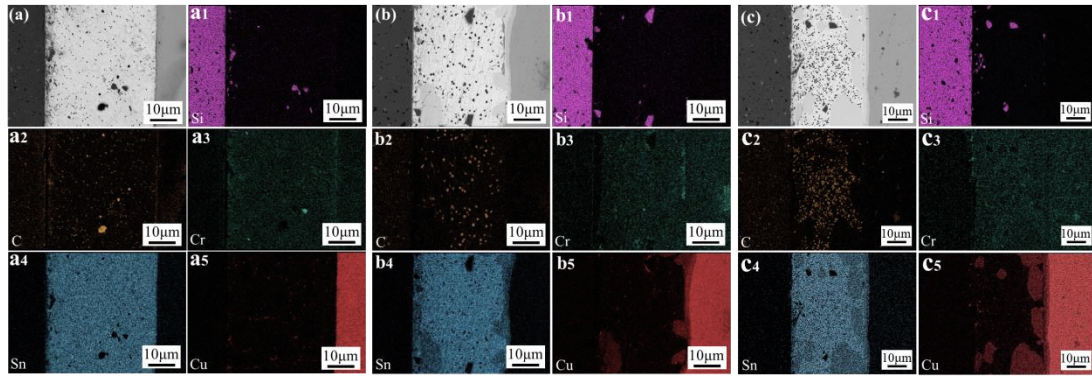


图 3-9 Sn-0.7Cu 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 EDS 面扫描图像

(a-a5)Cu 膜厚度为 400 nm; (b-b5)Cu 膜厚度为 1000 nm; (c-c5)Cu 膜厚度为 2000 nm

表 3-1 本节图中各点 EDS 结果（原子分数，at.%）

成分点	Sn	Cu	Si	C	Cr	Ag	可能相
A	43.51	49.11	0.60	6.30	0.49	0.00	Cu ₆ Sn ₅
B	26.42	66.26	0.53	6.22	0.57	0.00	Cu ₃ Sn
C	0.38	0.29	47.42	51.84	0.08	0.00	SiC
D	87.91	1.37	1.94	6.35	0.21	2.22	β-Sn
E	44.12	48.12	1.24	5.78	0.33	0.40	Cu ₆ Sn ₅
F	46.83	47.78	1.25	3.64	0.51	0.00	Cu ₆ Sn ₅
G	46.74	48.19	1.25	3.66	0.17	0.00	Cu ₆ Sn ₅

3.4 SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度与断裂机制

图 3-10 为不同条件下 SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度。可以看出，随着 SiC 表面 Cu 膜层厚度的增加，SiC-Cu 钎焊接头剪切强度都表现出增强的趋势。当 Cu 层厚度相同时，采用 SnCu 钎料的接头强度最高。在 Cu 层厚度为 2000 nm 时，SiC-Cu 接头剪切强度达到最大值 17.7 MPa。

当 Sn 基钎料中不含 Cu 时，且 SiC 表面 Cu 层厚度仅 400 nm 左右时，SiC-Cu 接头剪切强度为 0 MPa，未实现有效连接。分析认为，该条件下 SiC 表面的金属化层，在钎焊过程中难以提供足够的 Cu 元素与钎料发生充分的冶金反应，最终导致焊缝中靠近 SiC 一侧无法实现有效连接。这种问题可在 SiC 表面的焊接

层 Cu 膜层达到一定厚度后得到解决,如图 3-10 所示,当 Cu 层厚度达到 1000 nm 以上时 SiC-Cu 接头具有一定的强度。对比图 3-10 中 Sn 钎料和 SnAg 钎料的接头剪切强度可见,少量的 Ag 加入 Sn 钎料后可略微提升 SiC-Cu 钎焊接头强度。这主要由于 SnAg 钎料相对于纯 Sn 钎料添加了 Ag 元素后,在流动性、润湿性等方面具有一定的优势^[81]。

相对而言,从图 3-10 可以看出,当采用 SnCu 钎料时, SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度提升显著。这是因为熔融状态的 SnCu 钎料在成分起伏的作用下,有益于界面处 Cu-Sn 化合物的生成,可有效弥补 SiC 表面金属化层 Cu 含量的欠缺,实现可靠的冶金结合。同时, SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度随着 SiC 表面 Cu 膜层厚度的增加而逐渐提高,说明母材 SiC 与 SnCu 钎料界面间冶金反应的程度与 SiC 表面 Cu 膜层的厚度呈正相关。分析认为,在钎焊过程中, SnCu 钎料中的 Cu 成分起伏主要对界面处 Cu-Sn 化合物起到促进形核作用,而 Cu-Sn 化合物的生长则依附在母材表面的 Cu 层,并通过消耗 Cu 层来不断形成 Cu_3Sn 或 Cu_6Sn_5 等 IMCs。因此, SiC 表面的焊接层 Cu 层的厚度越大,界面处冶金反应产生的 IMCs 越充足,其结合强度越高。

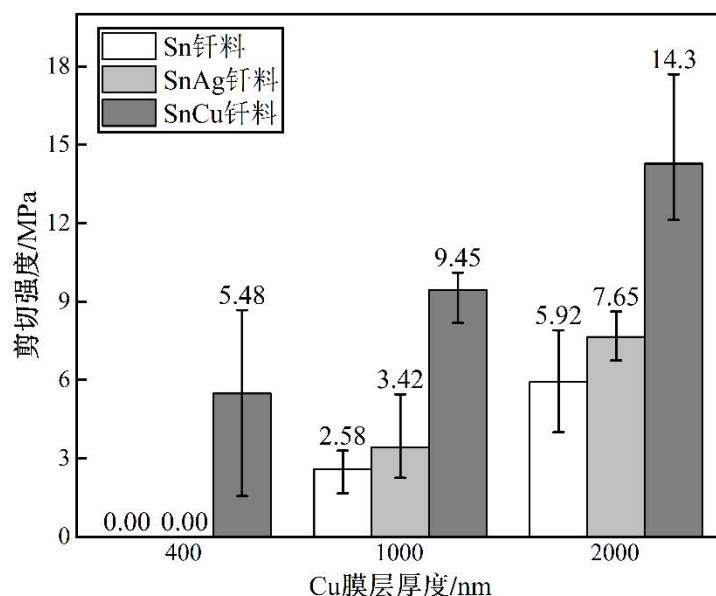


图 3-10 不同 Sn 基钎料、Cu 膜层厚度钎焊 SiC-Cu 接头的剪切强度

然而, SiC-Cu 钎焊接头的剪切强度并不是随 SiC 表面焊接层 Cu 层的厚度的增加而无上限的提升。当 Cu 膜厚度达到 2000 nm 时,界面处的冶金反应已足够充分,其结合强度高于 SiC 表面金属化膜层结合强度, SiC-Cu 钎焊接头的强度

则达到峰值 17 MPa 左右。此时，钎焊接头的薄弱点在 SiC 表面金属化膜层的结合力，进一步提高 Cu 膜层厚度对 SiC-Cu 接头强度提升无益，这从下面的 SiC-Cu 钎焊接头的断口形貌分析可见端倪。

图 3-11、3-12 分别为采用纯 Sn 钎料和 SnAg 钎料、不同 Cu 膜层厚度的 SiC-Cu 钎焊接头断口形貌，均位于母材 SiC 一侧。其中，图 3-11、3-12(a)-(c)分别为采用纯 Sn 钎料、SnAg 钎料，Cu 膜厚度为 400 nm、1000 nm、2000 nm 的钎焊接头断口金相图，图 3-11、3-12(a1)-(c1)分别为图(a)-(c)中矩形区域的放大微观形貌。结合 EDS 分析可知（表 3-2），以点 1 为代表的亮白色区域是 Sn 基钎料，以点 2 为代表的深灰色区域是 SiC 表面的 Cr 膜，以点 3 为代表的黑色区域为 SiC 基体。

观察发现，采用 Sn 钎料、SnAg 钎料时，即使 SiC 表面 Cu 膜层厚度达到 2000 nm 时，如图 3-11(c)和 3-12(c)所示，SiC-Cu 钎焊接头的剪切断口仍由 Sn 基钎料、Cr 膜层、SiC 三个区域混合构成，说明钎焊接头断裂位置处于 SiC 和 Sn 基钎料的界面处。此时，母材 SiC 一侧与钎料的界面冶金反应不充分是造成 SiC-Cu 钎焊接头强度不高的主要因素。这种情况在采用 SnCu 钎料，但 SiC 表面 Cu 膜层厚度不足（400 nm 和 1000 nm）时同样存在。

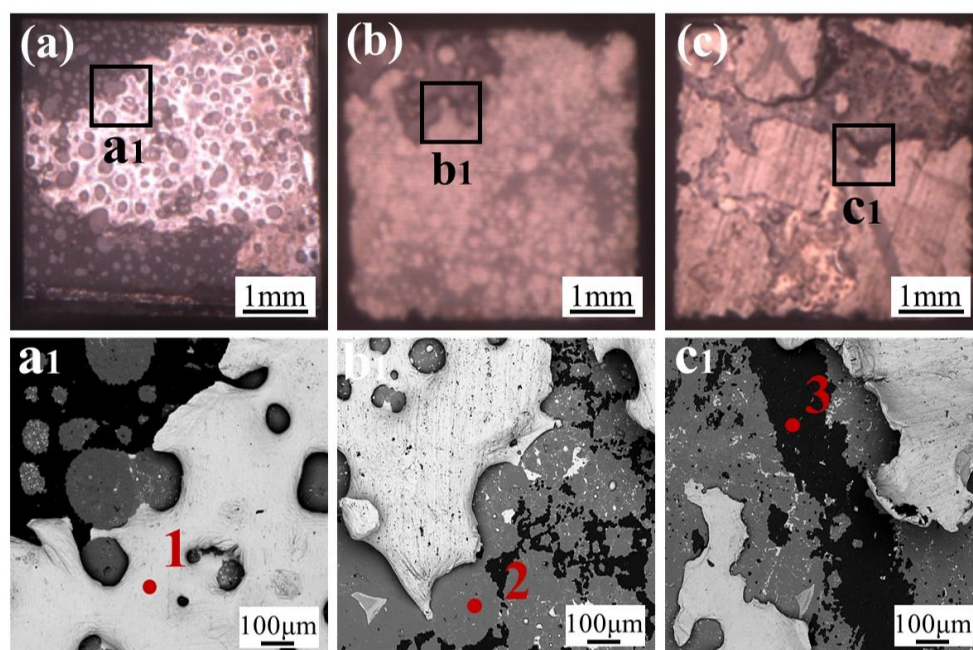


图 3-11 纯 Sn 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的断口形貌

(a)-(c)分别为采用纯 Sn 钎料，Cu 层厚度 400 nm、1000 nm、2000 nm 的钎焊接头断口金相

图；(a1)-(c1)分别为图 3-11(a)、(b)、(c)中局部区域放大微观形貌

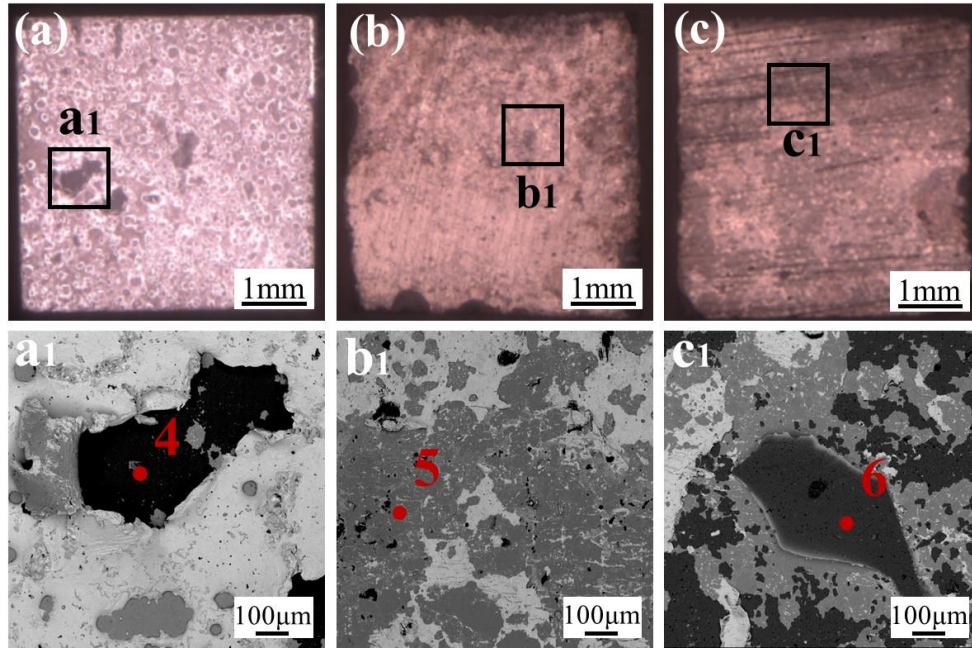


图 3-12 SnAg 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的断口形貌

(a)-(c)分别为采用 SnAg 钎料，Cu 层厚度 400 nm、1000 nm、2000 nm 的钎焊接头断口金相图；(a1)-(c1)分别为图 3-12(a)、(b)、(c)中局部区域放大微观形貌

如图 3-13 为采用 SnCu 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的断口形貌，其中 3-13(a)-(c)分别为采用 SnCu 钎料，Cu 膜层厚度 400 nm、1000 nm、2000 nm 的钎焊接头断口金相图，3-13(a1)、(b1)、(c1)分别为图 3-13(a)、(b)、(c)中局部区域放大微观形貌。可见，当采用 SnCu 钎料、Cu 膜层厚度为 400 nm 和 1000 nm 时，如图 3-13(a)、(b)所示，钎焊接头断口依旧由 Sn 基钎料、Cr 膜层、SiC 三个区域混合构成。但当 Cu 膜层厚度达到 2000 nm 时，SiC-Cu 钎焊接头剪切断口形貌出现了显著变化，见图 3-13(c)所示。可以看到，断口表面由极少量的钎料残留，几乎不存在金属 Cr 层，主要为母材 SiC 成分，说明该断口的断裂位置处于 SiC 母材与其表面首层金属化 Cr 层之间。

按照上文分析，该条件下的 SiC-Cu 接头在靠近 SiC 母材一侧的冶金反应充分，结合强度较高。此时，SiC 与其表面金属化薄膜之间的结合力成为整个接头的弱点。因此，再增加 Cu 膜层厚度已经无法进一步提高 SiC-Cu 接头强度。同时，过厚的 Cu 层造成 SiC 母材表面 Cu 含量过多，易与钎料冶金反应生成脆性相 Cu_3Sn ，进而对接头的可靠影响^[82]。

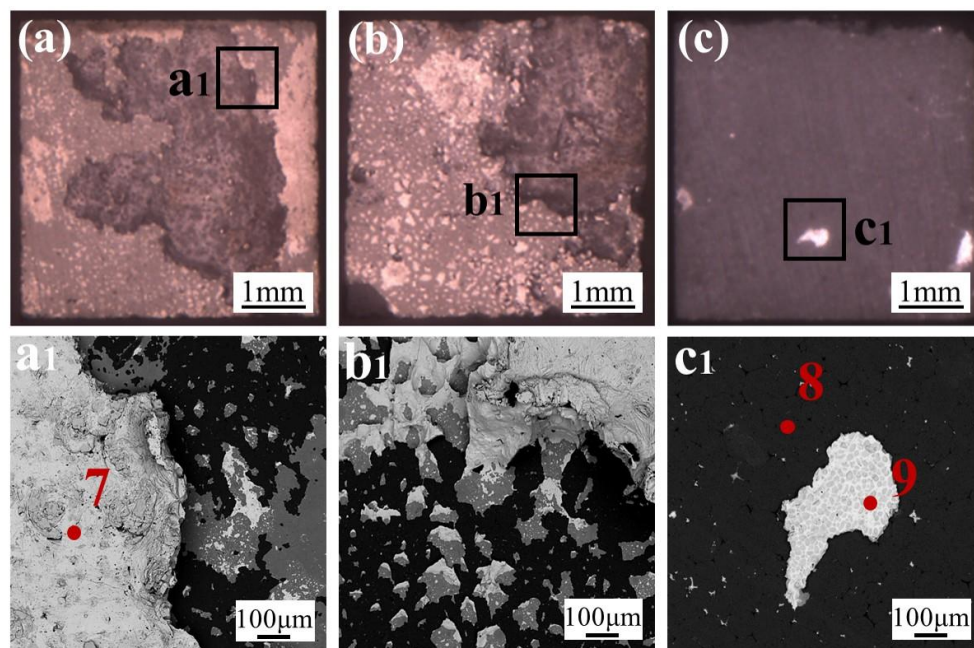


图 3-13 SnCu 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的断口形貌

(a)-(c)分别为采用 SnCu 钎料，Cu 层厚度 400 nm、1000 nm、2000 nm 的钎焊接头断口金相

图；(a1)-(c1)分别为图 3-13(a)、(b)、(c)中局部区域放大微观形貌

表 3-2 本节图中各点 EDS 结果（原子分数，at.%）

成分点	Sn	Cu	Si	C	Cr	Ag	可能相
1	86.02	1.98	1.49	10.49	0.00	0.00	Sn
2	2.12	0.63	10.73	1.67	84.84	0.00	Cr
3	0.32	0.03	46.12	52.68	0.85	0.00	SiC
4	0.27	0.22	46.72	52.37	0.27	0.13	SiC
5	0.00	0.84	10.39	2.43	86.33	0.00	Cr
6	0.34	0.09	42.07	57.17	0.26	0.05	SiC
7	93.68	1.07	0.40	3.76	1.09	0.00	Sn
8	0.00	0.32	40.01	58.92	0.65	0.00	SiC
9	92.44	1.05	2.78	3.71	0.00	0.00	Sn

3.5 本章小结

在本章工作中通过采用磁控溅射技术对 SiC 进行表面金属化处理，选用 Sn

基高温钎料（纯 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-0.7Cu）将 SiC 与 Cu 分别在 271 °C、261 °C、267 °C 下进行真空钎焊来获得 SiC-Cu 接头。研究并分析了 Sn 基钎料成分和 SiC 表面金属化层焊接 Cu 层的厚度对钎焊接头微观组织及力学性能的影响规律，总结如下：

（1）SiC-Cu 接头中，靠近母材 Cu 一侧冶金反应充分，界面处生成呈扇贝状的 Cu_6Sn_5 + Cu_3Sn IMCs，界面结合强度高。靠近母材 SiC 一侧的主要冶金反应产物为 Cu_6Sn_5 ，其反应程度受钎料成分及 SiC 表面 Cu 膜层厚度的影响，属于整个接头的薄弱点，其界面状态直接影响钎焊接头强度。

（2）当采用纯 Sn 和 SnAg 钎料时，母材 SiC 一侧与钎料间的冶金反应依靠其表面金属化层提供 Cu 元素，反应程度与 Cu 层厚度直接相关，但即使 Cu 层厚度达到 2000 nm 时，其反应仍不够充分，接头强度最高不足 8 MPa。

（3）当采用 SnCu 钎料时，钎料中的 Cu 成分在焊接冶金过程中提供成分起伏的形核条件，母材表面的 Cu 提供 IMC 生长所需元素，钎焊接头的强度随 SiC 表面 Cu 膜层厚度的增加而增加。但当 Cu 膜层厚度达到 2000 nm 时，界面冶金反应已足够充分，接头强度达到峰值 14 MPa 左右。

第4章 锡基低温钎料钎焊 SiC 与 Cu 的接头组织与力学性能

4.1 引言

上文研究采用 Sn 基高温钎料（熔点 200 °C 以上）实现了 SiC 与 Cu 的钎焊连接。然而，相对 Sn-Pb 钎料来说，260 °C 以上的焊接温度仍然较高，这对陶瓷与金属的大面积连接尤为不利。本章首先采用熔点为 138 °C 的片状 Sn58Bi 钎料钎焊 SiC-Cu，并调配出不同 Cu 含量的 Cu-Sn58Bi 复合焊料，研究并分析了 Cu 含量对 SiC-Cu 钎焊接头组织及力学性能的影响，揭示了 Cu 颗粒对钎焊接头的强化机理。

4.2 片状 Sn58Bi 钎料钎焊 SiC 与 Cu

Sn58Bi 共晶钎料因较低的熔点（138 °C）、较好的抗蠕变性越来越受到电子行业的广泛关注，但焊料中富 Bi 相的本征脆性对焊点的性能将会造成不利的影响，限制了其在电子封装领域的发展。图 4-1 为在焊接温度 180 °C、保温时间 10 min 的条件下，采用片状 SnBi 焊料钎焊 SiC-Cu 的焊后实物图，可以发现，SiC 陶瓷与 Cu 在钎焊实验完成后从钎料处直接发生脱落。



图 4-1 Sn58Bi 焊片钎焊 SiC-Cu 焊后脱落的实物图

近年来，研究人员通过添加微量元素对 SnBi 钎料进行改性来获得优异的综合性能。Gao 等人^[83]采用玻璃粉末增强 SnBi 焊料，并通过超声辅助钎焊成功实

现了石英玻璃和 2024Al 的低温连接，与纯 SnBi 钎料相比，采用复合焊料钎焊的接头强度提升了 5 MPa。Chen 等人^[84]研究了纳米 B₄C 颗粒增强 SnBi 焊料用于 Cu-Cu 同种金属的互连，结果表明，适量的纳米 B₄C 颗粒可以改善焊点的力学性能，并且细化焊料的基体组织。

综上，通过向 SnBi 钎料中添加微量元素或第二相颗粒等方式，有细化焊缝组织、减少接头脆性、提升焊接强度的作用。根据相关文献报道，Cu 对于缓解陶瓷-金属钎焊接头应力可起到良好的作用，如 Wang 等人^[85]采用 AgCu 钎料和 AgCu-Cu foam 复合钎料钎焊 ZrB₂-SiC 陶瓷与 Inconel 600 合金，研究了泡沫 Cu 对 SiC-Inconel 600 钎焊接头微观组织和力学性能的影响。结果发现，添加泡沫 Cu 钎焊接头中的 Cu (s,s) 基体的含量比不添加泡沫 Cu 的更多，而由于块状 Cu (s,s) 相的存在，接头中的残余应力降低，采用 AgCu-泡沫 Cu 复合钎料钎焊时，接头的剪切强度最高可达 77 MPa。Zhang 等人^[86]采用 AgCuTi 钎料和泡沫 Cu 中间层钎焊 SiC_f/SiC 和 GH536 高温合金，研究发现，泡沫 Cu 中间层可通过生成 Cu (s,s) 稀释焊缝，抑制 Ti 元素从钎料中扩散，从而减少 SiC_f/SiC 侧的脆性反应层，而泡沫铜在钎焊接头中并未完全消失，仍保留着基本的骨架结构。与未添加泡沫 Cu 的钎焊接头相比，添加泡沫 Cu 可使钎焊接头的整体剪切强度提高 224%，泡沫 Cu 中间层提供了一种缓解焊接应力提高接头力学性能的方法。同时也有相关文献表明，Cu 与 Sn 能实现良好的冶金反应^[87, 88]。

为了改善 SnBi 钎料的综合性能，本章工作首先通过向片状 SnBi 焊料表面镀 Cu 来钎焊 SiC-Cu。首先采用磁控溅射技术在 SnBi 焊片表面溅射 2 μm 左右的 Cu 膜层，然后将预金属化处理后的 SiC 与 Cu 进行真空钎焊，并且 Sn58Bi 焊片镀 Cu 面与 SiC 表面的金属化镀层面相对，具体工艺流程如图 4-2 所示。

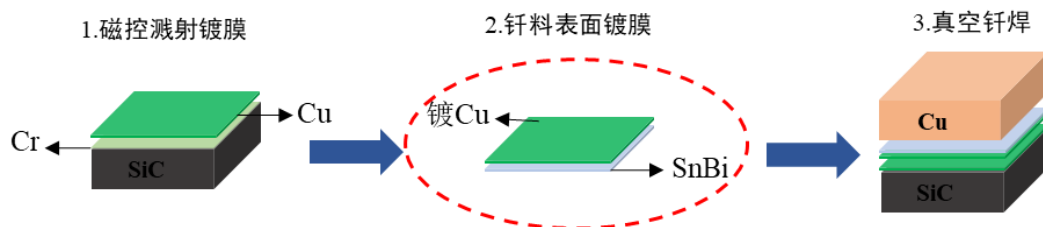


图 4-2 SnBi 焊片表面镀膜钎焊 SiC-Cu 的工艺流程示意图

图 4-3、4-4 分别为 Sn58Bi 钎料（镀 Cu）在焊接温度 190 °C、保温时间 10

min 的条件下, 钎焊 SiC-Cu 接头的微观组织形貌和 EDS 面扫描图像。从图 4-3b 的接头整体微观形貌中可以看到, 整个焊缝趋于平整, 焊缝由 Sn-Bi 共晶组织和 Cu-Sn 金属间化合物组成, Cu-Sn IMCs 呈聚集态分布。图 4-5 为 Sn-Bi 合金二元相图, 可以看到在焊接温度达到 190 °C 时, SnBi 钎料已经由固态全部转化为液态, 当温度降至 138 °C 时, 焊料中 Bi 元素的质量分数约为 58%, Sn 和 Bi 从液相中直接析出, 形成了具有网状结构的不规则 Sn-Bi 共晶组织。随着温度的降低, Bi 元素在富 Sn 相中的固溶度降低, Bi 原子从富 Sn 相中析出^[89]。因此, 从图中可以看到, 在富 Sn 相中分布着大量的 Bi 相, Bi 相多呈颗粒状, 比沉淀后的共晶组织细小。然而, Sn 几乎不溶于 Bi。因此, 在富 Bi 相中并没有发现 Sn 相的存在。由于 SnBi 钎料表面镀有厚度约为 2 μm 的 Cu 膜层, 在钎焊过程中 Cu 与 Sn 反应所需要的 Cu 元素含量增加, 生成了大量的 Cu_6Sn_5 IMC。且钎料镀 Cu 面位于陶瓷一侧, 从图 4-3 钎焊接头中可以看到, SiC 界面处聚集分布着大量 Cu_6Sn_5 IMCs 这将对接头造成不利的影响。因此, 采用 SnBi 钎料表面镀膜的方式虽实现了 SiC 与 Cu 的连接, 但从接头的微观组织形貌可以明显看到 SiC 界面处裂纹的覆盖率很高, 所以需严格控制 Cu 元素的含量。

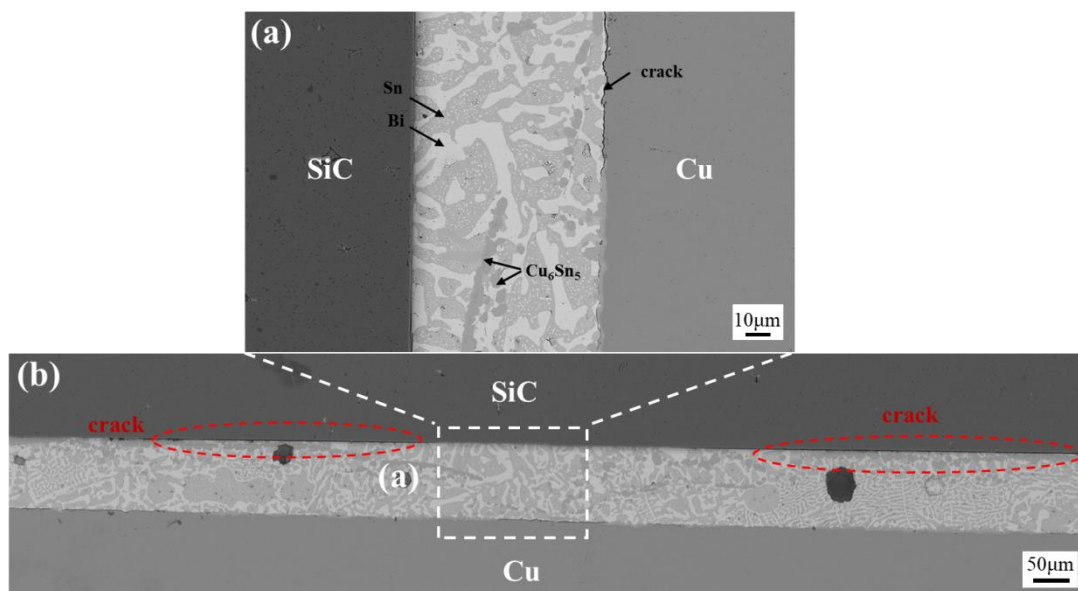


图 4-3 Sn58Bi (镀 Cu) 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 SEM 图像

(a)图 4-3b 中的局部区域放大; (b)SiC-Cu 钎焊接头的整体微观组织形貌

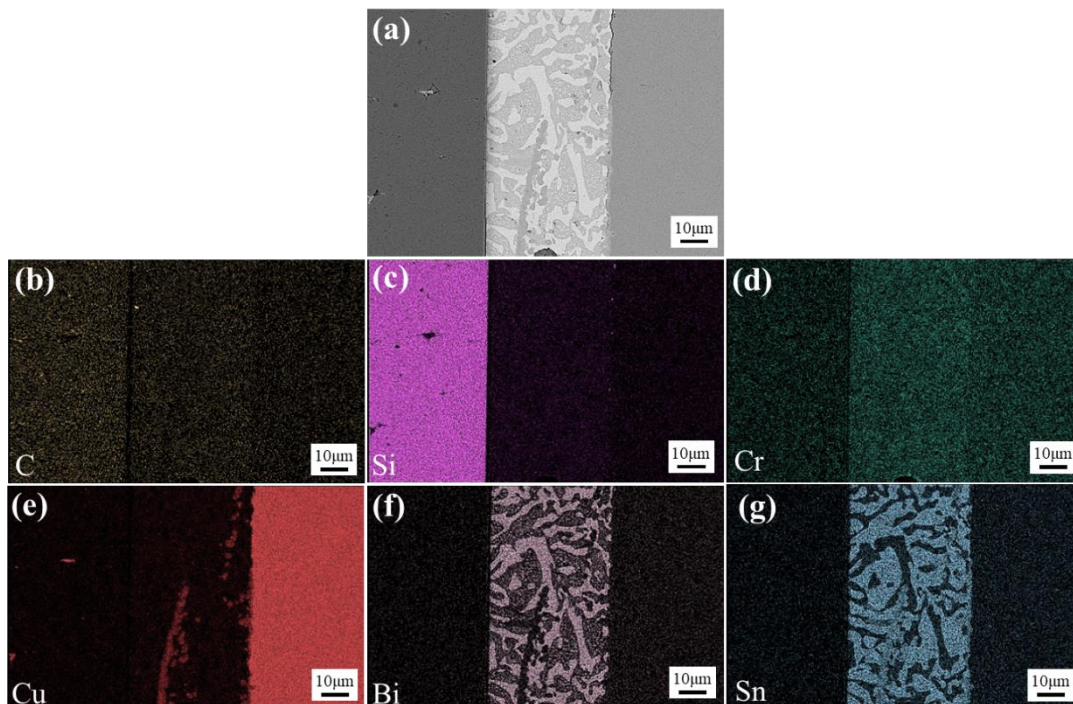


图 4-4 Sn58Bi（镀 Cu）钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 EDS 面扫描图

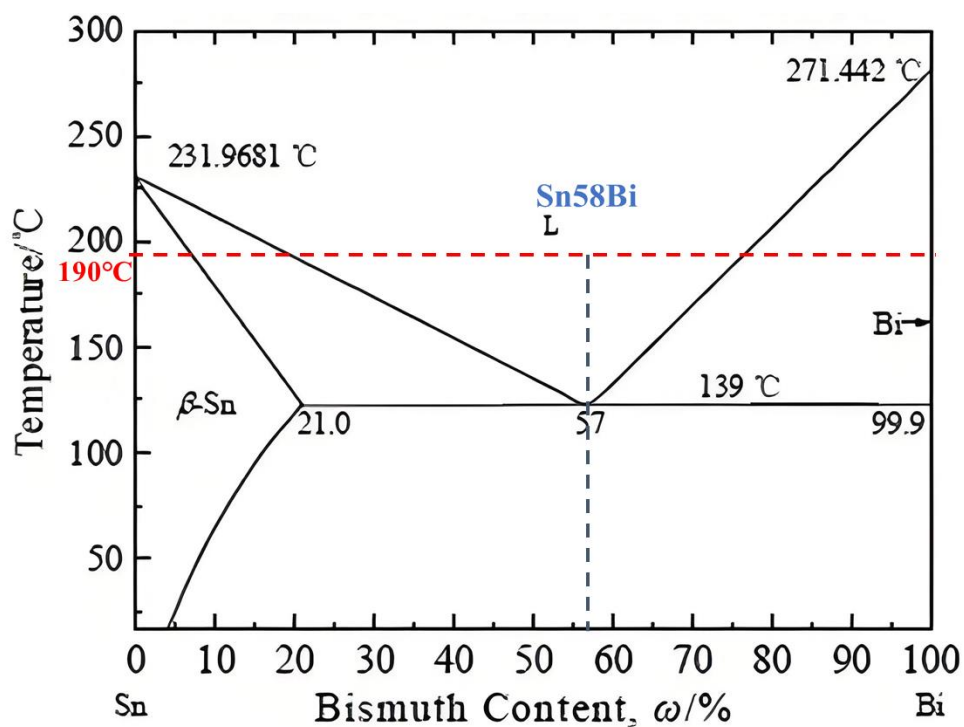


图 4-5 Sn-Bi 合金二元相图

经过对焊接完成后的 SiC-Cu 钎焊接头进行剪切强度测试，三组样品的接头强度结果分别为 6.3 MPa、4.8 MPa、9.3 MPa，平均剪切强度为 6.8 MPa。图 4-6 为 SnBi 焊片表面镀 Cu 钎焊 SiC-Cu 接头的断口形貌，位于 SiC 一侧。图 4-6(a)、

(b)分别为钎焊接头断口的金相图及二次电子图像，4-6(c)为图 4-6(b)中矩形区域的局部放大图，图 4-6(d-f)为 4-6(b)对应的 EDS 元素分布图。从图 4-6(a)的断口金相图可以看出，SiC 表面有钎料残留，钎焊接头从钎缝处断裂。从图 4-6(b)以及对应的 EDS 面扫图可以看到，钎料中含有大量的 Cu_6Sn_5 金属间化合物，并且呈聚集态分布。在上文中提到，采用片状 SnBi 焊料表面镀 Cu ($2\text{ }\mu\text{m}$) 钎焊 SiC-Cu，并且镀 Cu 面位于 SiC 一侧。由于 Cu 元素分布集中，在钎焊过程中与钎料中的 Sn 元素发生了冶金反应，生成的 Cu_6Sn_5 IMCs 集中在了 SiC 与钎料界面处。在进行力学性能测试过程中，在压力的作用下， Cu_6Sn_5 IMCs 附近造成应力集中，对钎焊接头强度造成了不利的影响。

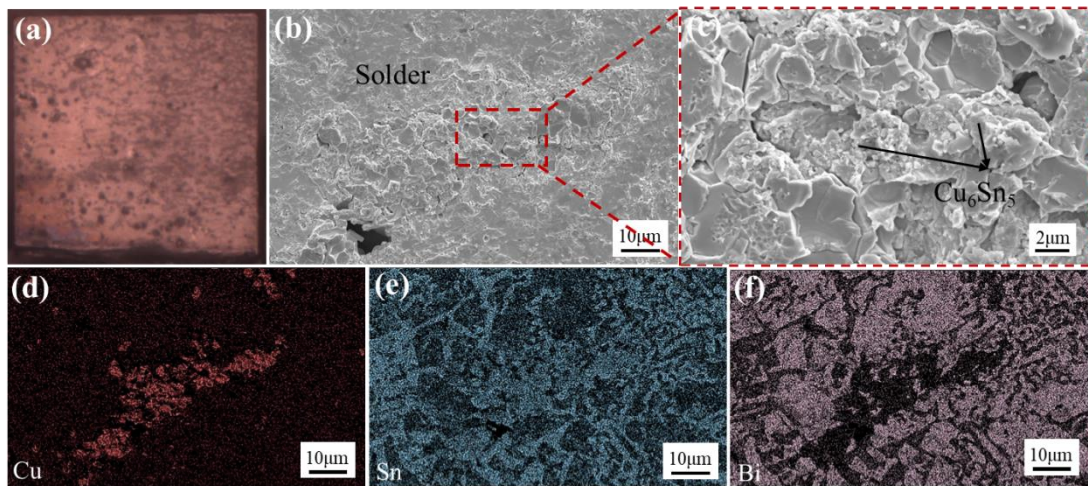


图 4-6 SiC-Cu 钎焊接头的断口形貌

(a)SiC-Cu 钎焊接头位于 SiC 一侧的断口金相图；(b)钎焊接头的微观组织形貌；(c)图 4-6b 中的局部区域放大图；(d)-(f)图 4-6b 中对应的 EDS 元素分布

4.3 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC 与 Cu 的接头组织与力学性能

在 4.2 节中通过采用 SnBi 焊片表面镀 Cu 的方式，成功实现了 SiC 与 Cu 的连接，但采用该方式进行钎焊，由于没有控制 Cu 的含量以及分布，生成的 Cu-Sn IMCs 过于集中，导致接头中出现明显的裂纹，所得到的接头性能并不理想。因此本节通过向 Sn58Bi 焊粉中添加不同含量的 Cu 纳米颗粒，使其均匀混合并压制成焊片，在焊接温度 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 20 min 的钎焊条件下，采用 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu。

4.3.1 Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头微观组织的影响

图 4-7 显示了不同 Cu 颗粒含量的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微观组织形貌,图 4-8 为不同 Cu 颗粒含量的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 EDS 面扫描图像。如图 4-7(a)为采用 SnBi 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微观组织形貌, (a1)、(a2)为图 4-7(a)中所示区域的局部放大图,其接头焊缝主要由白色和浅灰色长条状相组成。根据表 4-1 的 EDS 点扫分析可知,图 4-7(a2)中点 4、点 5 的化学成分分别为 Bi (93.7at.%)、Sn (94.38at.%),因此该接头形貌由典型的 Sn-Bi 共晶组织组成,其组织相对粗大且分布不均匀,这从图 4-8(a-a5)的 EDS 面扫图像也可以观测到。从焊缝截面形貌中已无法分辨 SiC 表面的金属化层,说明在焊接过程中已与 SnBi 钎料发生了冶金反应。虽无明显的界面反应层,但在 SiC 和钎料界面处可以看到大量深灰色的反应产物,根据对点 1 处 EDS 分析可知,该反应产物应为 Cu_6Sn_5 IMC。有研究表明^[90-92],在钎焊过程中 Cu 可与钎料中的 Sn 发生冶金反应,生成初生相 Cu_6Sn_5 。随着反应的持续进行, Cu_3Sn 相从 Cu 基体和 Cu_6Sn_5 之间析出,反应方程式如下:



因此图中靠近 Cu 基体侧分布着两种衬度不同的相,显然是 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$ IMCs (如点 2, 3 的 EDS 所示)。在 190 °C 的焊接温度下, SiC 表面的金属化 Cu 层与液态钎料中的 Sn 反应,生成一定量的 Cu_6Sn_5 IMCs,分布于靠近 SiC 一侧。在使用纯 Sn58Bi 钎料钎焊条件下,当焊接温度降低至钎料熔点 138 °C 附近时,在较慢的降温速度下 (5 °C/min), Sn 和 Bi 分别从液相中析出并发生转变生成粗大的 Sn-Bi 共晶组织。由于共晶组织中的富 Bi 相的脆性较大,加之 SiC、Sn-Bi 钎料、Cu 三者之间的 CTE 相差较大,接头内部受到较大的残余热应力,这将严重威胁钎焊接头的强度,因此从图 4-7(a2)中可以看到接头处产生了裂纹。

图 4-7(b)为 Cu-Sn58Bi (1:100) 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微观形貌, (b1)、(b2)为图 4-7(b)中所示区域的局部放大图。可以明显看到,钎焊接头组织完好、无明显的裂纹和空隙。此外,受 Cu 颗粒添加的影响, Sn-Bi 共晶组织被细化,且组织

分布较为均匀^[93, 94]。根据图 4-8(b-b5)的 EDS 面扫描分析可知, 所添加的 Cu 颗粒已与钎料中的 Sn 发生了较为充分的冶金反应, 全部生成了 Cu_6Sn_5 IMCs。图 4-7(c)为采用 Cu-Sn58Bi (1:75) 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微观形貌, (c1)、(c2)为图 4-7(c)中所示区域的局部放大图。很显然 Sn-Bi 共晶组织被进一步细化, 而且共晶组织中的富 Bi 相和 β -Sn 相被分散的更均匀。图 4-7(d)为采用 Cu-Sn58Bi (1:50) 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微观组织形貌, (d1)、(d2)为图 4-7(d)中所示区域的局部放大图。从图 4-7(d)以及图 4-8 (d-d5) 的 EDS 面扫描图像可见, 接头中的 Sn-Bi 共晶组织并没有因为 Cu 颗粒含量的增加而进一步得到细化, 反而有块状富 Bi 相的析出, 焊缝组织均匀性受到破坏。钎焊接头中生成了大量的 Cu_6Sn_5 IMCs, 并聚集分布在焊缝的中心区域。而采用 Cu-Sn58Bi ($\leq 1:50$) 钎料钎焊 SiC-Cu 时, 生成的 Cu_6Sn_5 IMCs 大多分布在靠近 SiC 侧, 如图 4-7(a)、(b)、(c)所示。

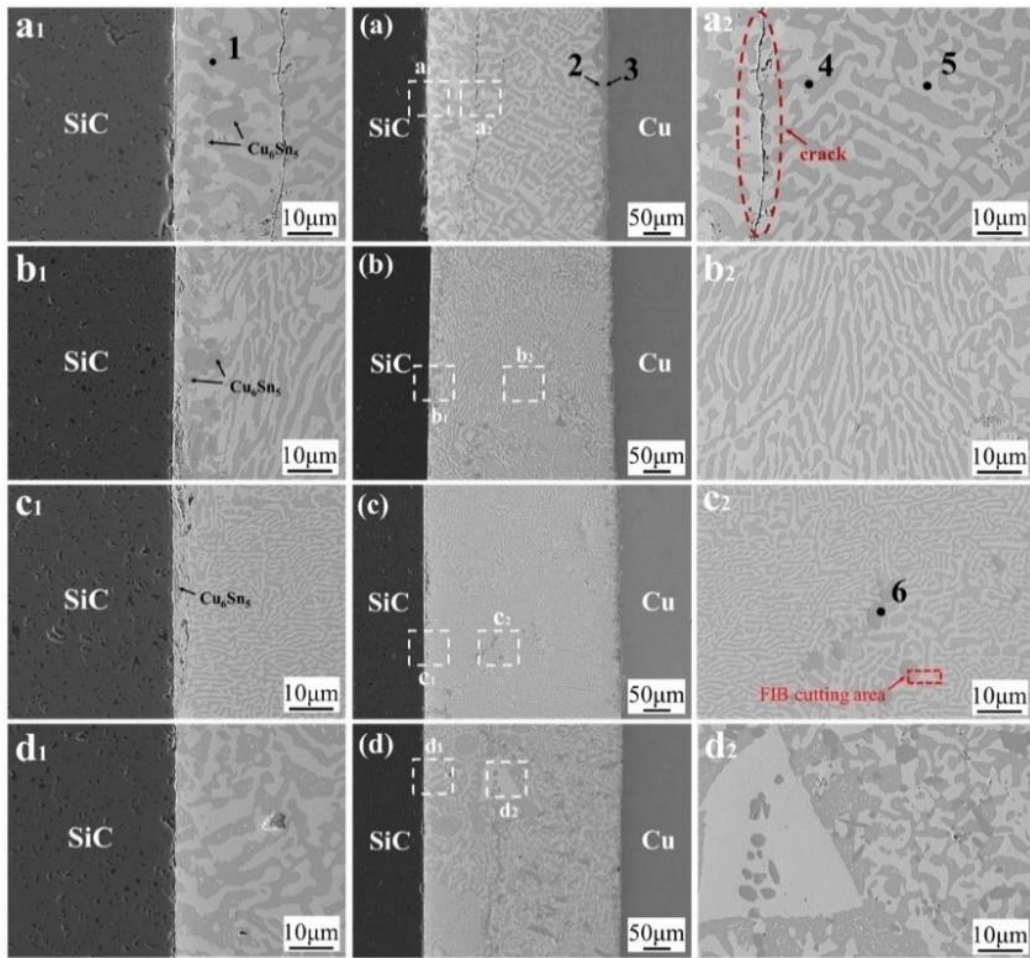


图 4-7 不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 SEM 图像

(a)纯 Sn58Bi; (b)Cu:Sn58Bi=1:100; (c)Cu:Sn58Bi=1:75; (d)Cu:Sn58Bi=1:50

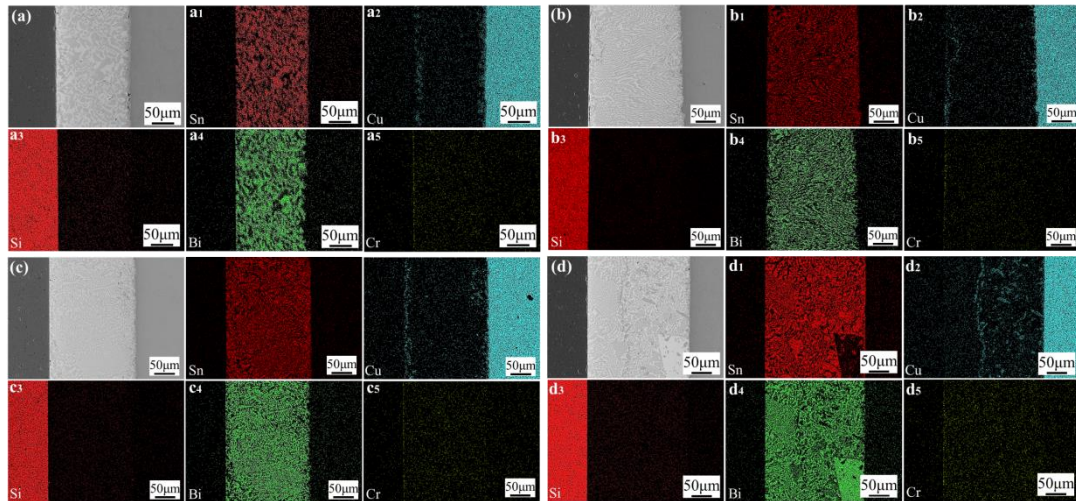


图 4-8 不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 EDS 面扫描图像

(a-a5)纯 Sn58Bi; (b-b5)Cu:Sn58Bi=1:100; (c-c5)Cu:Sn58Bi=1:75; (d-d5)Cu:Sn58Bi=1:50

表 4-1 图 4-7 中各点的 EDS 结果(原子分数, at.%)

成分点	Sn	Bi	Cu	Cr	可能相
1	41.98	0.09	57.76	0.18	Cu_6Sn_5
2	42.01	0.14	57.66	0.19	Cu_6Sn_5
3	22.65	0.18	77.11	0.06	Cu_3Sn
4	94.38	3.19	2.16	0.27	$\beta\text{-Sn}$
5	2.23	93.7	3.64	0.43	Bi
6	42.07	0.14	57.68	0.11	Cu_6Sn_5

图 4-9 为采用不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微区 XRD 图谱。可以看到, 在 40° - 45° 之间, 采用 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊的接头, 相对于 SnBi 钎料来讲, Cu_6Sn_5 的峰值偏高。这是因为复合钎料中添加的 Cu 颗粒在钎焊过程中与 Sn 发生了化学反应, 生成了 Cu_6Sn_5 IMCs, 而采用复合钎料钎焊所生成的 Cu-Sn IMC 与纯 SnBi 钎料相比较多。采用 Cu-Sn58Bi (1:50) 钎料在 25° - 30° 和 45° - 50° 附近出现 Bi 的峰, 这是因为随着 Cu 颗粒含量的提升, 生成的 Cu_6Sn_5 过多, 促使聚集态富 Bi 相的非均匀析出, 这与上述 SEM 和 EDS 分析结果相吻合。

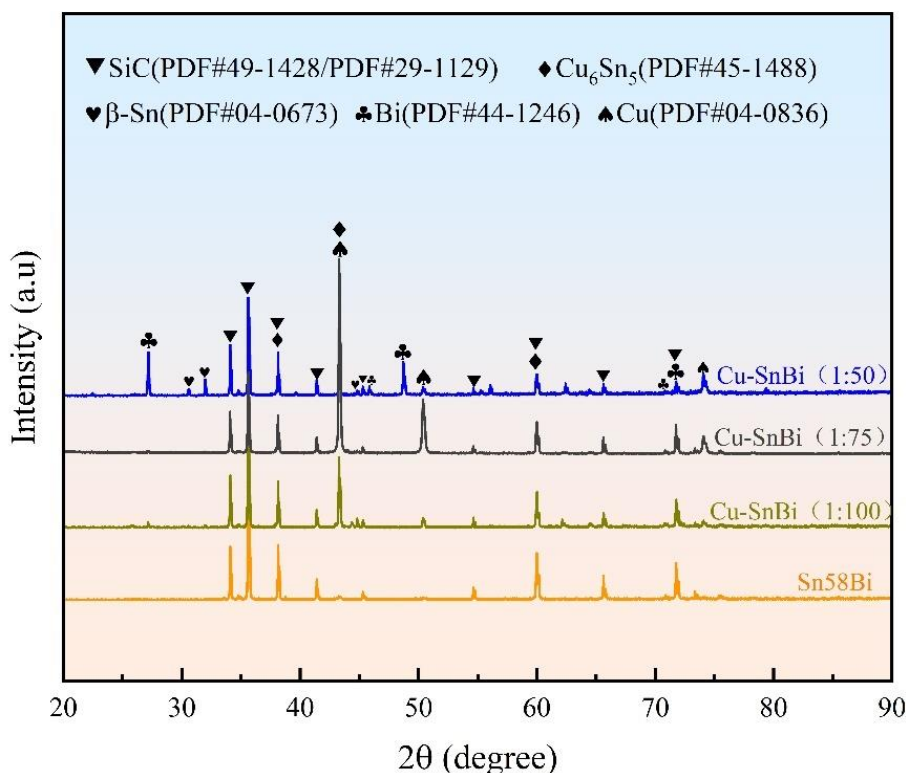


图 4-9 不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的微区 XRD 图谱

为了进一步确认钎焊接头微观组织结构及相组成，对图 4-7(c2)中的矩形区域进行聚焦离子束切割（FIB），并采用透射电子显微镜（TEM）进行分析。图 4-10(a)、(a1)-(a3)分别显示了该区域的 HAADF 图像以及相应的 EDS 元素分布图。图 4-10(b)为图 4-7(c2)中的矩形区域的明场电子显微镜图像，其所示的接头内部形貌可分为三个不同的区域：富 Sn 区、富 Bi 区和 Cu-Sn 反应区，而且富 Bi 相和富 Sn 相之间界线分明，说明 Sn 和 Bi 并不会相互扩散发生化学反应。图 4-10(c)、(e)为图 4-10(b)中矩形所示区域的局部放大图，分别显示了 Sn/Bi 和 Cu-Sn IMC/Sn 的界面情况。图 4-10(e1、e2)为图 4-10(e)中 Sn-Bi 界面的 SAED，结果显示分别为 Sn（cubic, Fd-3m, space group 227, $a=b=c=6.489\text{\AA}$ ）和 Bi（hexagonal, R-3m, space group 166, $a=b=4.547\text{\AA}$, $c=11.862\text{\AA}$ ），再一次验证了，在整个钎焊过程中，Sn 和 Bi 往往只会以共晶组织的形式存在。图 4-10(c1)、(c2)分别显示了 Cu-Sn IMC/Sn 界面和界面两侧的 SAEDs，SAED 分析表明，(c1)和(c3)为单斜晶系 η' -Cu₆Sn₅ 和四方晶系 β -Sn 的 $[40\bar{1}]$ 和 $[1\bar{1}3]$ 曲轴的衍射，而图 4-10(c2)则显示了多晶体的 SAED 图像，证明了该区域是 η' -Cu₆Sn₅ 和 β -Sn 的混合物。由此说明，在钎焊过程中，钎料中的 Sn 元素易与 Cu 颗粒发生冶金反应生成 Cu₆Sn₅ IMCs，

而 Cu 颗粒的存在细化了额外的 Sn，加速了 Bi 的扩散，有利于晶粒的细化。

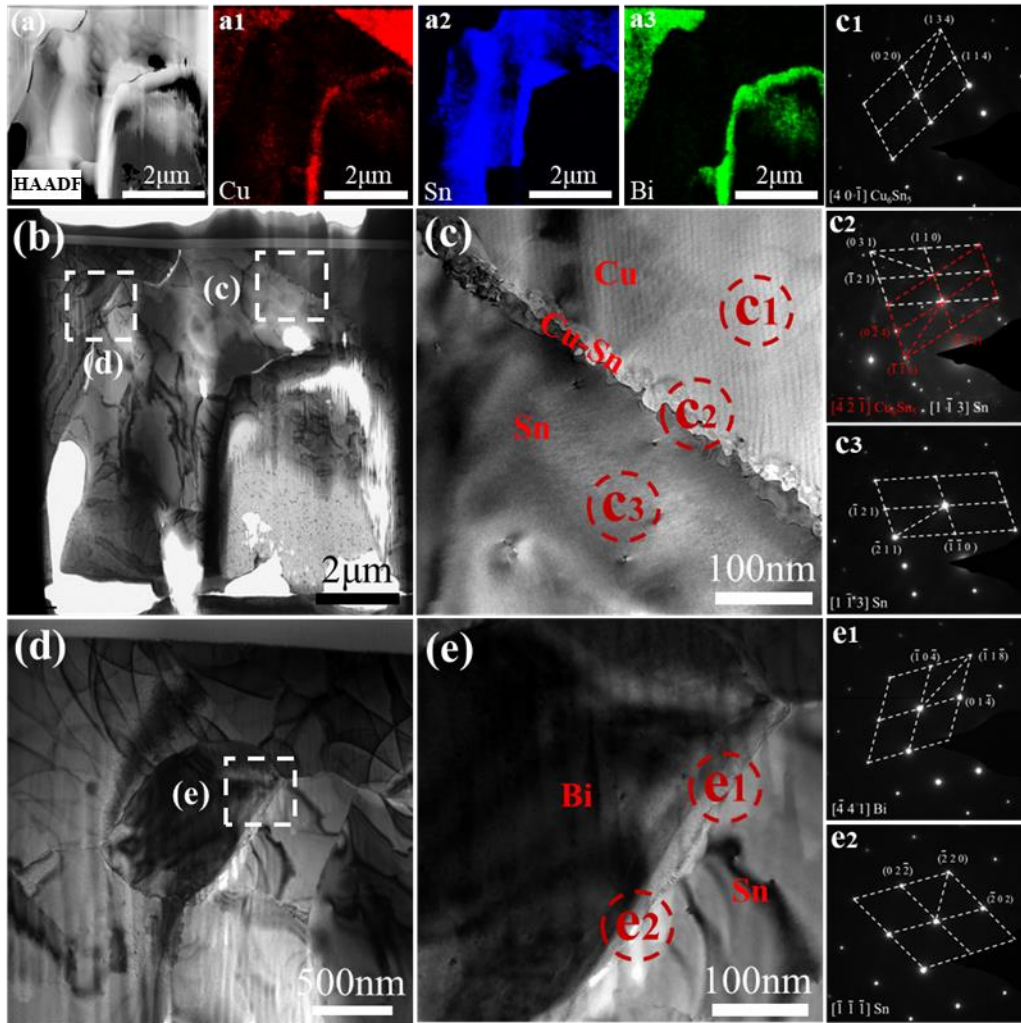


图 4-10 Cu-Sn58Bi (Cu:Sn58Bi=1:75) 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 TEM 图像

(a)图 4-7(c2)中矩形区域的 HAADF-STEM 图像；(a1)-(a3)对应的元素分布；(b)-(e)明场 TEM 图像；(c1)-(c3)图(c)中各点的 SAED 图案；(e1)、(e2)图(e)中各点的 SAED 图案

4.3.2 SiC-Cu 钎焊接头的形成机理

为了进一步验证 Cu 颗粒添加对 Sn-Bi 共晶转变的促进作用，对不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料进行了 DSC 测试。图 4-11 为 Cu-Sn58Bi 复合钎料冷却过程中的 DSC 曲线。与不含 Cu 颗粒的钎料相比，添加 Cu 颗粒的钎料的放热峰起始温度从 127.8 °C 升高到 130.5 °C。同时，温度范围从约 3.4 °C 延伸至 5.0 °C。分析认为，焊接冷却过程中，添加的 Cu 颗粒倾向于在焊接温度下与液态钎料中的 Sn 反应生成 Cu_6Sn_5 IMCs，该反应消耗了液态 Sn58Bi 钎料中的大量 Sn 原子，这

导致钎料成分偏离 Sn-Bi 共晶点，同时也造成钎料中 Bi 的富集。随着温度的进一步降低，富 Bi 相会在共晶转变温度到来之前先共晶析出，从而扩大了钎料结晶温度区间。

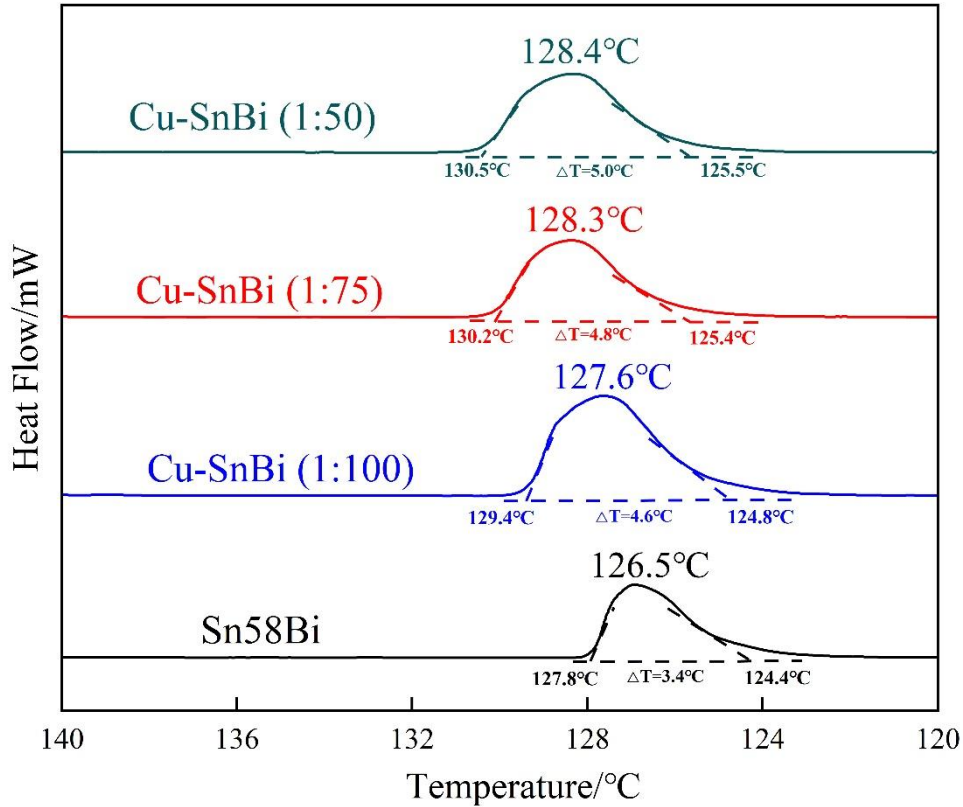


图 4-11 不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料的冷却 DSC 曲线

图 4-12 是采用 Cu-Sn58Bi (1:75) 钎料钎焊 SiC-Cu 接头的焊缝组织 EBSD 图像。其中，图 4-12(a)、(b)为聚集态 Cu_6Sn_5 IMCs 及其周围 Sn-Bi 共晶组织的相图及反极图，图 4-12(c)、(d)为组织中不含 Cu_6Sn_5 IMCs 部分区域的 Sn-Bi 共晶组织的相图及反极图。对比研究发现，焊缝的 Sn-Bi 共晶组织中 Bi 相的晶体取向较为一致，而 Sn 相的晶体取向在晶界及相界面处会发生明显的变化。当 Sn-Bi 共晶组织周围没有 Cu_6Sn_5 析出相时，Sn 的晶体取向突变主要发生在 Sn-Bi 共晶组织晶界处；当 Sn-Bi 共晶组织中存在 Cu_6Sn_5 析出相时，在 Cu_6Sn_5 析出相周围的 Sn 会发生晶体取向的突变。分析认为，界面处在焊接冷却过程形成的几何必须位错，在 Sn、Bi 两种相区域获得不同的释放效应，即更趋向于在较软的 Sn 区获得释放，从而产生 Sn 晶体取向的变化。

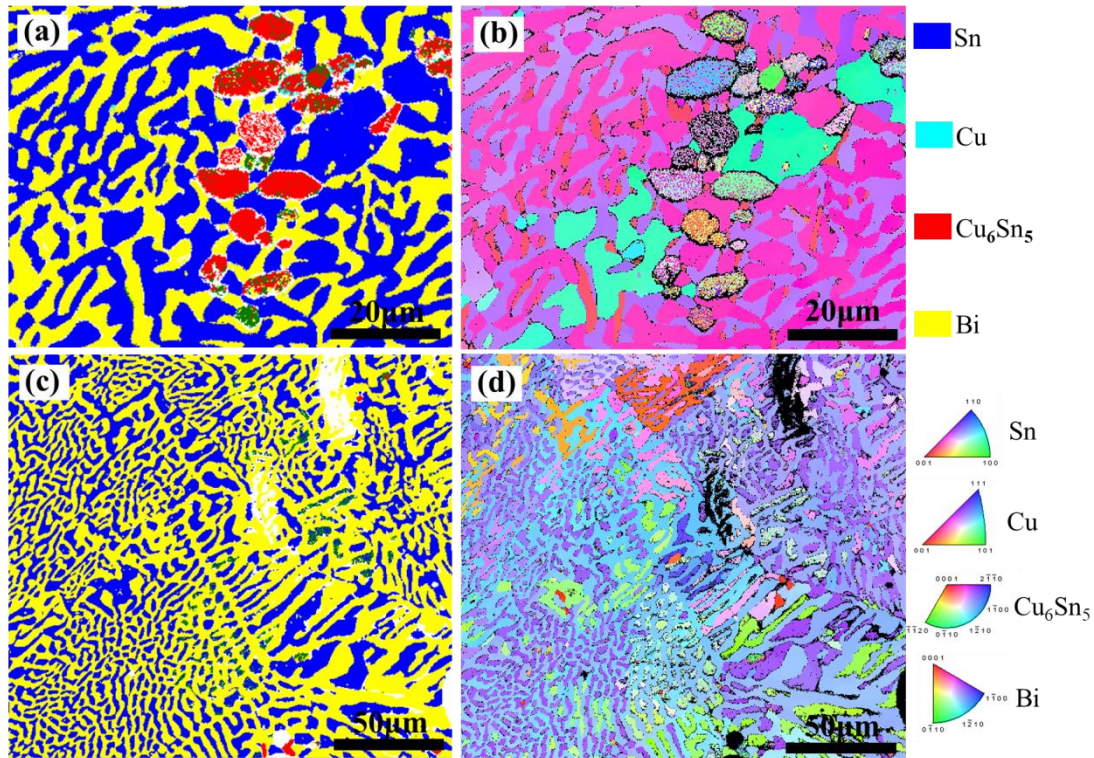


图 4-12 Cu-Sn58Bi (Cu:Sn58Bi=1:75) 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的 EBSD 图像

(a)、(c)相分布图；(b)、(d)反极图

图 4-13 为焊接过程中 SiC-Cu 钎焊接头的微观结构演变机理。对于纯 Sn58Bi 钎料，在钎焊过程中，液态钎料中的 Sn 原子主要与 SiC 表面上的金属化 Cu 层反应。在这种情况下， Cu_6Sn_5 IMCs 的反应产物主要分布在接头的 SiC 一侧，如图 4-13(a)所示。对于 Cu-Sn58Bi 钎料，焊接温度下形成的 Cu-Sn IMCs 吸收了液态钎料中的 Sn。随着温度的降低，原子扩散减缓，会在 Cu-Sn IMCs 周围形成液相富 Bi 区。这些区域可为富 Bi 相的先共晶析出提供形核条件，进而为 Sn-Bi 共晶转变提供成分起伏，促进共晶反应的进行，进而细化了接头的微观组织结构^[95]。此外，少量均匀分布 Cu_6Sn_5 IMCs 也可起到强化接头的作用。因此，适量的 Cu 颗粒添加可有效提高 SiC-Cu 钎焊接头强度。然而，当钎料中添加的 Cu 颗粒过量时，在焊接过程中，部分未均匀分散的 Cu 颗粒与 Sn 形成的 Cu_6Sn_5 IMCs 聚集，进而导致周围先共晶析出的富 Bi 相聚集成大块状，如图 4-7(d2)和图 4-13(c2)所示，这一现象与 Hu 等人^[96]的研究结论类似。显然，考虑到 Bi 的脆性，这种块状的富 Bi 区必然会导致接头强度的降低。

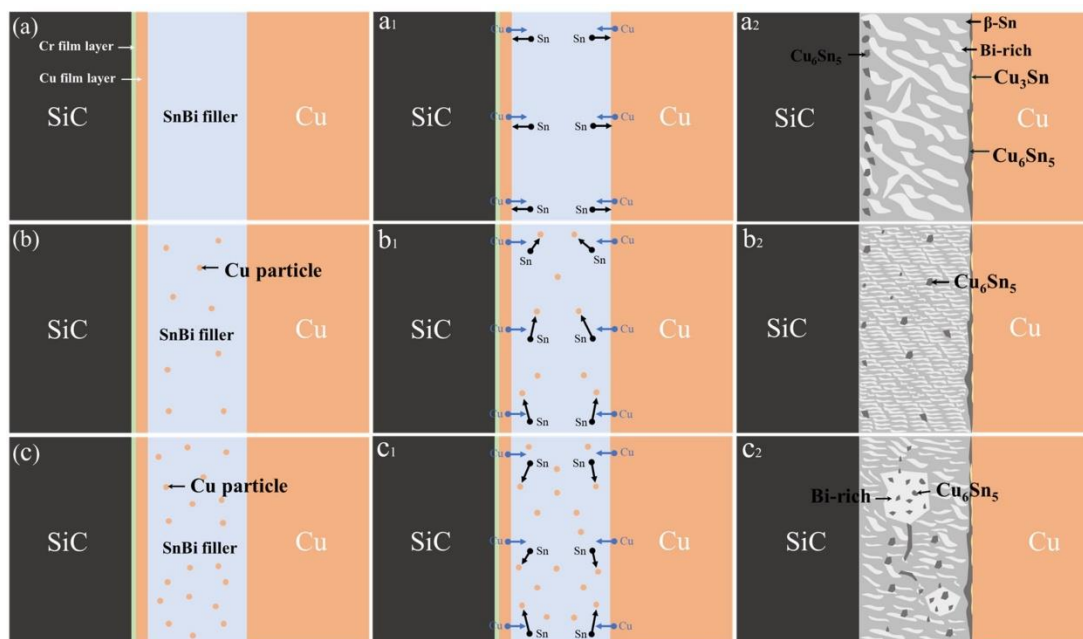


图 4-13 不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的组织形成机理

(a-a2)纯 Sn58Bi; (b-b2)Cu:Sn58Bi=1:75; (c-c2)Cu:Sn58Bi=1:50;

4.3.3 Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头力学性能的影响

图 4-14 显示了不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的剪切强度，可以看到，Cu 颗粒的添加对接头的剪切强度有着显著的影响。随着 Cu 颗粒含量的提升，接头强度呈现出先增大后减小的趋势。在采用 Cu-Sn58Bi (1:75) 钎料时，钎焊接头强度达到最大值 20 MPa。

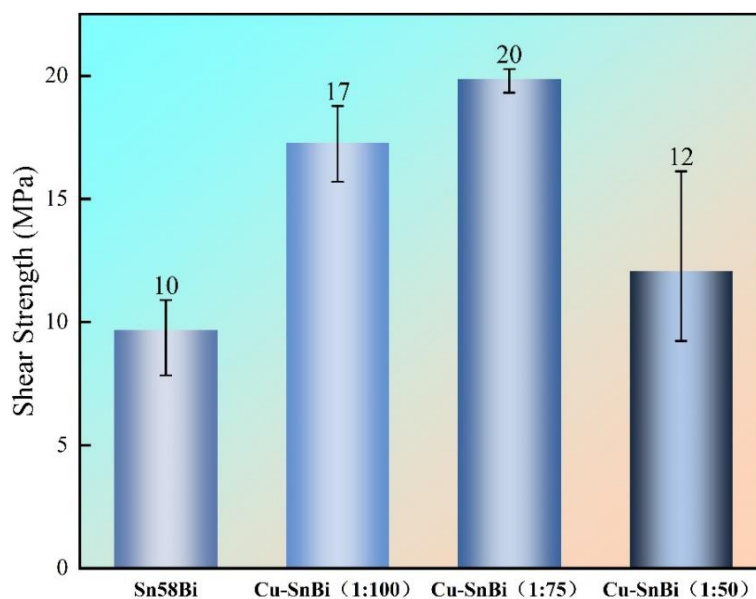


图 4-14 不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的剪切强度

图 4-15 显示了不同 Cu 含量的 SiC/Cu-Sn58Bi/Cu 钎焊接头断口形貌，各断口均取自 SiC 一侧。断口主要由 Cr 膜和残留钎料区组成，对比观察图 4-15(a)、(b)、(c)、(d)的断口整体形貌可以发现，断口中钎料残留区域所占比例随钎料中 Cu 颗粒添加量的增加而增加，即焊接接头断裂位置逐渐由 SiC 表面金属化层转移至焊缝区域。由此推断，Cu 颗粒的添加能够起到保护 SiC 表面金属化层的作用，进而从一定程度上提高 SiC-Cu 接头强度。这可以从图 4-7(a1)-(d1)的焊缝组织中得到证实。很显然，当 Cu 颗粒添加量较少 ($\text{Cu:Sn58Bi} \leq 1:100$) 时，焊缝组织中靠近 SiC 界面处存在明显的 Cu-Sn IMCs。而当 Cu 颗粒添加量较多时 ($\text{Cu:Sn58Bi} \geq 1:75$)，这些区域的 Cu-Sn IMCs 消失。由此说明，添加的 Cu 颗粒可优先于金属化 Cu 层与钎料中的 Sn 反应生成 IMCs，从而有效避免 SiC 表面 Cu 层与液态钎料中过度反应。

图 4-15(a)、(a1)、(a2)为未添加 Cu 颗粒的 SiC/Sn58Bi/Cu 钎焊接头的断口形貌及其区域放大图。可以看到，断口右下侧区域有钎料残留，根据 EDS 分析（见表 4-2），该区域主要由富 Bi 区和 SnBi 基钎料区构成，分别呈现脆性冰糖状和韧性撕裂状，说明粗大的 Sn-Bi 共晶组织存在较大的脆性。当 SnBi 钎料中引入适量的 Cu 颗粒后，如图 4-15(b)和(c)所示，断口中残存的钎料区域呈现出显著的韧性撕裂状，说明受 Cu 颗粒细化后的 Sn-Bi 共晶组织脆性显著降低。

根据相关报道，Cu 颗粒与 Sn 生成的 Cu_6Sn_5 IMCs 具有与 Sn 钎料相似的 CTE^[97, 98]，可与焊缝基体中的 Sn-Bi 共晶组织融合良好。因此，Cu 颗粒的加入导致 Sn-Bi-Cu 共晶相中非常精细的相分布。在这种情况下，如图 4-7(c)和图 4-13(b2)所示，富 Bi 相、富 Sn 相和 Cu_6Sn_5 相交替形成精细的共晶组织。因此，由于相邻相之间的接触面积增加，它们之间界面的滑动得到了改善。这种复杂的相互作用在颈缩过程中尤其可能发生，直接增强了接头的延展性和强度^[99]。

然而，当 Cu 颗粒添加过量时，断口中焊料残留区中出现了较多的棒条状物质并呈现出一定的聚集态，如图 4-15(d-d2)所示。根据 EDS 分析，这些棒条状物质为 Cu_6Sn_5 IMCs，周围基体为富 Bi 区。参照图 4-7(d2)和图 4-13(c2)，该焊缝组织中 Cu_6Sn_5 IMCs 较多且易聚集，并在周围分布着大块状富 Bi 区，这与断口形貌对应。焊缝组织中聚集的 Cu_6Sn_5 IMCs 为脆性相，这些 IMCs 与周围块状富 Bi

区结合在一起，在剪切过程中形成严重的应力集中，成为整个接头的弱化区域。因此，Sn58Bi 钎料中引入过量的 Cu 颗粒不利于焊接接头强度的进一步提升。

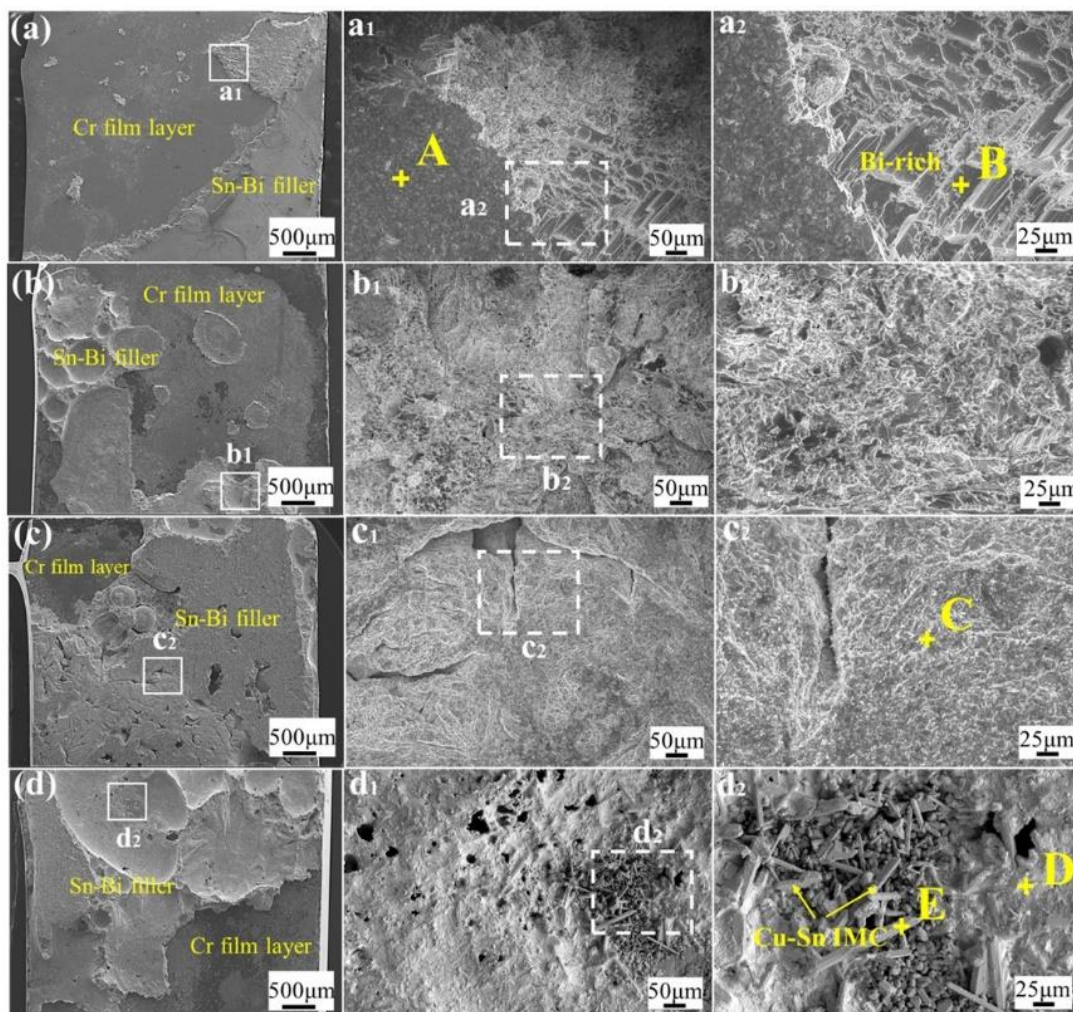


图 4-15 不同比例的 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu 接头的断口形貌

(a-a2)纯 Sn58Bi; (b-b2)Cu:Sn58Bi=1:100; (c-c2)Cu:Sn58Bi=1:75; (d-d2)Cu:Sn58Bi=1:50

表 4-2 图 4-15 中各点 EDS 结果 (原子分数, at.%)

成分点	Sn	Cu	Cr	Bi	可能相
A	1.24	0.68	97.03	1.05	Cr
B	2.39	1.24	0.37	95.99	Bi-rich
C	75.45	2.5	0.58	21.27	Sn-Bi eutectic
D	4.11	12.44	0.00	83.45	Bi-rich
E	42.08	57.33	0.1	0.48	Cu ₆ Sn ₅

4.4 本章小结

本章首先采用共晶 SnBi 焊片在 180 °C 下钎焊 SiC-Cu，焊后发现 SiC 与 Cu 直接从钎料处脱落。然后通过采用 SnBi 焊片表面镀 Cu 的方式成功实现了 SiC-Cu 的连接，但接头性能并不理想。最后向 Sn58Bi 焊粉中添加不同含量的 Cu 纳米颗粒，采用 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu，获得了较好的接头性能，研究并分析了 Cu 颗粒含量对钎焊接头微观组织及力学性能的影响，主要结论如下：

(1) Cu 颗粒的加入可有效细化焊缝中的粗大 Sn-Bi 共晶组织，降低接头脆性，提升焊接强度。当 Cu 颗粒与 Sn58Bi 焊料的重量比为 1:75 时，所得 SiC-Cu 钎焊接头剪切强度达到最高值 20 MPa。

(2) Sn58Bi 钎料中的 Cu 颗粒在焊接过程中与钎料中的 Sn 发生冶金反应生成 Cu_6Sn_5 IMCs，可避免 SiC 表面 Cu 层与钎料中的 Sn 过度反应，保持 SiC 表面金属化层的完整，从而提升焊接接头强度。

(3) 当 Sn58Bi 钎料中添加过量的 Cu 颗粒时 ($\text{Cu}:\text{Sn58Bi} \geq 1:50$)，反应生成的 Cu_6Sn_5 IMCs 在焊缝组织中分布不均匀，局部伴有大块状富 Bi 区域出现，外力作用下引起应力集中，导致接头强度降低。

结论与展望

本文首先采用磁控溅射技术对 SiC 进行表面金属化处理,解决了 SiC 陶瓷难以被传统金属钎料润湿的问题。然后采用 Sn 基高温钎料钎焊 SiC 与 Cu, 分析并揭示了 SiC 表面金属化层厚度以及钎料成分对 SiC-Cu 钎焊接头组织和力学性能的影响规律。为了进一步降低焊接温度,提高接头强度,采用低温 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC 与 Cu, 研究了 Cu 颗粒含量对 SiC-Cu 钎焊接头组织及力学性能的影响, 得出以下结论:

(1) 通过磁控溅射可实现 SiC 表面 Cr-Cu 双层薄膜的制备,所制备的 Cu 与 Cr 膜层之间界线分明,且与基体紧密结合在一起,薄膜表面组织缺陷较少,可用于 SiC 与 Cu 的钎焊连接。采用纯 Sn、Sn-3.5Ag、Sn-0.7Cu 钎料可在 260 °C 以上实现 SiC 与 Cu 的钎焊连接。Cu 层作为反应层,其厚度对钎焊过程中 SiC 一侧的冶金反应造成影响,进而影响钎焊接头强度。

(2) 钎焊接头中靠近母材 Cu 侧的冶金反应充分,形成扇贝状的 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$ 金属间化合物,界面结合良好。而靠近母材 SiC 一侧的冶金反应产物以 Cu_6Sn_5 为主,其反应程度与钎料成分有关。当采用纯 Sn 和 SnAg 钎料时,冶金反应所需 Cu 主要来自金属化层,反应程度与 Cu 层厚呈正相关,但即使 Cu 层厚度达到 2000 nm 时,其反应仍不够充分,接头强度最高不足 8 MPa。当采用 SnCu 钎料时,除了金属化 Cu 层可提供冶金反应所需的 Cu 以外,钎料中的 Cu 也可提供成分起伏的形核条件,冶金反应较为充分,接头强度最高可达 14 MPa 左右。

(3) 采用 Cu-Sn58Bi 复合钎料钎焊 SiC-Cu, 接头强度得到了提高,且焊接温度降低了 60 °C 左右。由于 Cu 颗粒的加入,在钎焊过程中,促进了共晶反应的进行,细化了焊缝中粗大的 Sn-Bi 共晶组织,使得共晶组织变得更加均匀。但当 Sn58Bi 钎料中添加的 Cu 颗粒过量时 ($\text{Cu}:\text{Sn58Bi} \geq 1:50$), 反应生成的 Cu_6Sn_5 IMCs 增多并在焊缝组织中不均匀分布,局部伴有大块状富 Bi 区域出现,外力作用下引起应力集中,导致接头强度降低。因此,随着 Cu 颗粒含量的提升,接头

强度呈现出先增大后减小的趋势。当 Cu 颗粒与 Sn58Bi 焊料的重量比为 1:75 时，所得 SiC-Cu 钎焊接头剪切强度达到最高值 20 MPa。

本研究通过磁控溅射技术对 SiC 进行表面金属化处理，采用 Sn 基钎料成功实现了 SiC 陶瓷与 Cu 的低温钎焊连接。在未来的研究工作中，应对以下几个方面进一步研究：

（1）金属化层优化：探索多元/梯度金属化层（如 Cr/Ni/Cu），深入研究其对界面反应与润湿性的协同调控机制，以进一步提升界面结合强度。

（2）工艺精细化调控：系统研究钎焊参数（温度、时间、速率）与金属化层/钎料成分的匹配性，建立“工艺-组织-性能”量化模型，指导工程应用。

（3）服役性能评估：开展接头工作环境下的氧化、热循环及电热耦合性能测试，评估其在电力电子器件等极端环境下的长期可靠性。

参考文献

- [1] Gao H Y, Liu P. High-temperature encapsulation materials for power modules: technology and future development trends[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2022, 12(11):1867-1881.
- [2] Hou F Z, Sun Z X, Su M Y, etc. Review of die-attach materials for SiC high temperature packaging[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2024:1-16.
- [3] Liu G W, Zhang X Z, Yang J, etc. Recent advances in joining of SiC-based materials (monolithic SiC and SiC_f/SiC composites): Joining processes, joint strength, and interfacial behavior[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2019, 8(1):19-38.
- [4] Xun Q, Xun B Y, Li Z X, etc. Application of SiC power electronic devices in secondary power source for aircraft[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70:1336-1342.
- [5] Murayama N, Hirao K, Sando M, etc. High-temperature electro-ceramics and their application to SiC power modules[J]. Ceramics International, 2018, 44(4):3523-3530.
- [6] Roccaforte F, Fiorenza P, Greco G, etc. Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices[J]. Microelectronic Engineering, 2018, 187-188:66-77.
- [7] Lee H, Smet V, Tummala R. A Review of SiC power module packaging technologies: challenges, Advances, and Emerging Issues[J]. IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics, 2020, 8(1):239-255.
- [8] Millan J, Godignon P, Perpina X, etc. A survey of wide bandgap power semiconductor devices[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2014, 29(5):2155-2163.
- [9] She X, Huang A Q, Lucia O, etc. Review of silicon carbide power devices and their applications[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2017, 64(10):8193-8205.
- [10] Gao Y, Takata S, Chen C T, etc. Reliability analysis of sintered Cu joints for SiC power devices under thermal shock condition[J]. Microelectronics Reliability, 2019, 100-101:113456.
- [11] Li J F, Johnson C M, Buttay C, etc. Bonding strength of multiple SiC die attachment prepared by sintering of Ag nanoparticles[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 215:299-308.
- [12] Jin C L, Bang Y X, Li L X, etc. Partial transient liquid phase diffusion bonding of ZrC-SiC and 304 stainless steel by Ti/Ni interlayer: Microstructure and properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(9):3708-3719.
- [13] Song X G, Sun J, Wang Z H, etc. Brazing of SiC ceramic to Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy by graphene nanoplates reinforced AgCuTi composite fillers[J].

- Ceramics International, 2023, 49(11):19216-19226.
- [14] Zhong Z H, Hinoki T, Jung H C, etc. Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded SiC/steel joint using W/Ni interlayer[J]. Materials & Design, 2010, 31(3):1070-1076.
- [15] 冯吉才, 宋晓国, 曹健, 等. Si₃N₄ 陶瓷连接技术研究进展[J]. 焊接, 2011, (11):1-6+70.
- [16] Song Y Y, Liu D, Li X Y, etc. Microstructure and mechanical properties of Cf/SiC composite/GH99 joints brazed with BNi₂-Ti composite filler[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 58:905-913.
- [17] Ren H, Zou G S, Jia Q, etc. Thermal stress reduction strategy for high-temperature power electronics with Ag sintering[J]. Microelectronics Reliability, 2021, 127:114379.
- [18] Zhang P, Xue S B, Wang J H. New challenges of miniaturization of electronic devices: Electromigration and thermomigration in lead-free solder joints[J]. Materials & Design, 2020, 192:108726.
- [19] Zhang L X, Zhang B, Sun Z, etc. Brazing of ZrB₂-SiC-C and GH99 with AgCuTi/SiC interpenetrating network structural composite as an interlayer[J]. Ceramics International, 2020, 46(8, Part A):10224-10232.
- [20] Ma Q, Chen Y W, Chen S J, etc. Microstructural and mechanical characterizations of SiC-304SS joints brazed with Cu-10TiH₂ filler[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28:3076-3083.
- [21] Zhang X Y, Lin J C, Wang W, etc. Directly construct a gradient brazed joint of SiC_f-SiC and Ni-based superalloy using a high-temperature AuCuV filler[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 836:142722.
- [22] 张墅野, 初远帆, 李振锋, 等. “后摩尔时代” 芯片互连方法简析[J]. 材料导报, 2023, 37(15): 125-134.
- [23] Nabihah A, Nurulakmal M S. Effect of In Addition on Microstructure, Wettability and Strength of SnCu Solder [J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 17:803-809.
- [24] 高艳俊. Sn-Cu 基无铅焊料及其钎焊接头的剪切性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [25] Pourmajidian M, Mahmudi R, Geranmayeh A R, etc. Effect of Zn and Sb Additions on the Impression Creep Behavior of Lead-Free Sn-3.5Ag Solder Alloy[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 45(1):764-770.
- [26] Hu X J, Sun W, Liao J L, etc. Microstructure evolution and deformation behavior of Sn-xBi-1Ag Solder alloys: Influences of Bi content[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 910:146895.
- [27] 徐恺恺, 张亮, 孙磊, 等. Sn-Zn 钎料的研究进展[J]. 机械工程材料, 2020, 44(06):1-5+32.
- [28] Zhang L, Cui J H, Han J G, etc. Microstructures and properties of SnZn-xEr lead-free solders[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(8):790-793.
- [29] Gancarz T, Bobrowski P, Pstruś J, etc. Thermal and mechanical properties of lead-free SnZn-xNa casting alloys, and interfacial chemistry on Cu substrates during

- the soldering process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 679:442-453.
- [30] Zhu W B, Zhang W W, Zhou W, etc. Improved microstructure and mechanical properties for SnBi solder alloy by addition of Cr powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789:805-813.
- [31] Ma Y, Li X Z, Zhou W, etc. Reinforcement of graphene nanosheets on the microstructure and properties of Sn58Bi lead-free solder[J]. *Materials & Design*, 2017, 113:264-272.
- [32] 溥存继, 李才巨, 彭巨擘, 等. Sn 基无铅焊料的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(09):3302-3315.
- [33] Penilla E H, Devia-Cruz L F, Wieg A T, etc. Ultrafast laser welding of ceramics[J]. *Science*, 2019, 365(6455):803-808.
- [34] Lin J C, Zhou J F, Yu D, etc. A new method for preparing high-strength and thermally-resistant ceramic/metal brazed joint at low temperature[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20:1659-1664.
- [35] Wang Z Q, Li C, Si X Q, etc. Interfacial microstructure and mechanical properties of SiC joints achieved by reactive air brazing using Ag-V₂O₅ filler[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(8):2617-2625.
- [36] 史康桥, 李敏, 朱冬冬, 等. 陶瓷与金属钎焊连接的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2021, 50(13):7-12.
- [37] Li W Z, Ding Z J, Xue H T, etc. Interfacial bonding mechanisms in ultrasonic-assisted soldered Si/Cu joint using Sn-3.5Ag-4Al solder[J]. *Materials Characterization*, 2023, 199:112833.
- [38] 赵经香, 李希超, 戴作强, 等. 陶瓷/金属焊接技术研究现状及发展[J]. *材料科学与工程学报*, 2023, 41(06):1011-1021.
- [39] Lin Q L, Yang F, Yang H Y, etc. Wetting of graphite by molten Cu-xSn-yCr ternary alloys at 1373 K[J]. *Carbon*, 2020, 159:561-569.
- [40] 陈祖斌. SiC 陶瓷表面活化及钎焊工艺与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [41] Fu W, Song X G, Zhao Y X, etc. Effect of Ti content on the wetting behavior of Sn_{0.3}Ag_{0.7}Cu/AlN system[J]. *Materials & Design*, 2017, 115:1-7.
- [42] Wen Y, Zhang S T, Huang W Q, etc. Effect of Ti content on microstructure and properties of Cu/AgCuTi/Al₂O₃ brazed joints[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 40:109507.
- [43] Song X G, Zhao Y X, Hu S P, etc. Wetting of AgCu-Ti filler on porous Si₃N₄ ceramic and brazing of the ceramic to TiAl alloy[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5):4622-4629.
- [44] 董文伟, 牛济泰, 高增. 陶瓷与金属钎焊残余应力研究综述[J]. *热加工工艺*, 2025, (03): 14-18+29[2025-02-25].
- [45] Halbig M C, Coddington B P, Asthana R, etc. Characterization of silicon carbide joints fabricated using SiC particulate-reinforced Ag-Cu-Ti alloys[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4):4151-4162.
- [46] 冯吉才. 异种材料连接研究进展综述[J]. *航空学报*, 2022, 43(02):6-42+457.

- [47] Jia Y, Li T, Chen X G, etc. Graphite-reinforced AgCuTi/Cu foam composite filler to braze Al_2O_3 ceramic and 304 stainless steel[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(13):21296-21307.
- [48] 吕金玲. Ag-Cu-Ti 基复合钎料连接 AlN/Cu 的工艺与机理研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2020.
- [49] Liu D G, Zou J X, Liu H, etc. Microstructure, mechanical properties and hermeticity of W-Cu/HTCC brazed joints with surface metallization[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2024, 118:106473.
- [50] Jiang N, Bian H, Li J C, etc. Low temperature brazing between pre-metallized ZrO_2 ceramics and medical pure titanium using AuSn20 filler metal[J]. *Vacuum*, 2022, 206:111537.
- [51] Lin P P, Lin T S, He P, etc. Microstructure evolution and mechanical properties of a vacuum-brazed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ joint with Mo-coating on Al_2O_3 and Ti surfaces[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9):11195-11203.
- [52] 饶程杰, 万维财, 王鹏, 等. 陶瓷/金属扩散焊研究现状[J]. *材料热处理学报*, 2023, 44(04):13-23.
- [53] 韩丽, 高伟超, 康永. 陶瓷/金属扩散焊连接技术的研究现状及应用[J]. *陶瓷*, 2017, (04):14-19.
- [54] 李晓, 蒋春东, 吴杨同, 等. 多孔钽材料与钽箔无压扩散焊连接的工艺研究[J]. *山西冶金*, 2024, 47(04):41-43.
- [55] Cai X Q, Wang D P, Qi F G, etc. Joining of titanium diboride-based ultra-high-temperature ceramics to refractory metal tantalum using diffusion bonding technology[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(2):344-353.
- [56] Wang Q, Li M H, Chen G Q, etc. Effects of texture orientation in Ti_3SiC_2 on growth kinetics of interfacial compound layers in diffusion bonded $\text{TiAl}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ joints[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1):244-251.
- [57] 郑博瀚, 邓娟利, 李娜, 等. 陶瓷基复合材料焊接技术研究现状[J]. *陶瓷学报*, 2017, 38(06):799-805.
- [58] Wei Q Y, Jin C L, Run A, etc. High shear strength and ductile $\text{ZrC-SiC/austenitic}$ stainless-steel joints bonded with Ti/Ni foam interlayer[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3):3036-3042.
- [59] Zhu W Q, Yu W Y, Wu B L, etc. Microstructure evolution and mechanical properties of Cu-Ni-Ti transient liquid phase bonding for SiC-GH3536 joints[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 39:108575.
- [60] 牛文彬. SiC 陶瓷/过渡金属 (Ta 、 Cr 、 Nb 、 Zr) 界面的固相反应研究[D]. 广东: 广东工业大学, 2020.
- [61] 李静. 自蔓延高温合成碳化锆粉体[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [62] 李卓然, 冯吉才, 曹健, 等. TiB_2 金属陶瓷与 TiAl 的自蔓延高温合成连接[J]. *焊接学报*, 2003, (06):7-10+1.
- [63] 郑凇, 张铭洋, 熊凌达, 等. SiCp/Al 复合材料焊接综述[J]. *精密成形工程*, 2024, 16(03):32-43.
- [64] Yu D S, Zhang Y, Zhou J P, etc. Effect of process parameters on interface

- microstructure and performance in laser welding of steel-ZrO₂ ceramic[J]. Ceramics International, 2023, 49(23):39532-39558.
- [65] Yuan H, Li C, Si X Q, etc. Ultrashort pulse laser welding of alumina ceramic and titanium[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(5):3393-3399.
- [66] Kolenak R, Kostolny I, Drapala J, etc. Study of wettability and solderability of SiC Ceramics with Ni by use of Sn-Sb-Ti solder by heating with electron beam in vacuum[J] 2022, 15(15):10.3390/ma15155301
- [67] Chai Y H, Weng W P, Chuang T H. Relationship between wettability and interfacial reaction for Sn10Ag4Ti on Al₂O₃ and SiC substrates[J]. Ceramics International, 1998, 24(4):273-279.
- [68] Cheng L X, Ma K B, Yue X J, etc. Role of Ti in direct active bonding of SiC substrate using Sn-Ag-Ti alloy filler[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(6):3331-3347.
- [69] Chang S Y, Tsao L C, Chiang M J, etc. Active soldering of indium tin oxide (ITO) with Cu in air using an Sn3.5Ag4Ti(Ce,Ga) filler[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2003, 12(4):383-389.
- [70] Chang S Y, Chuang T H, Tsao L C, etc. Active soldering of ZnS-SiO₂ sputtering targets to copper backing plates using an Sn3.5Ag4Ti(Ce,Ga) filler metal[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202(1):22-26.
- [71] Chang S Y. Active soldering of ZnS-SiO₂ sputtering targets to copper backing plates using an Sn56Bi4Ti(Ce,Ga) filler[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2006, 21(8):761-765.
- [72] 万超, 王玲, 曹诺. 铝合金无钎剂钎焊技术[J]. 电子工艺技术, 2021, 42(01): 34-37.
- [73] 吴炳智. SiC 陶瓷超声辅助活性软钎焊界面结合机理及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [74] Zhao D, Zhao C C, Xiu Z Y, etc. Ultrasonic-assisted soldering of SiC ceramic and aluminum alloy with a commercial inactive Sn3.0Ag0.5Cu solder[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 889:145833.
- [75] 程钊. Al 合金表面电弧喷涂改性及其低温钎焊行为研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.
- [76] 秦典成, 李保忠, 肖永龙, 等. 陶瓷基板表面金属化研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2017, 31(S2):277-281.
- [77] Tseng C H, Wang W H, Chang H C, etc. Effects of sputtering pressure and Al buffer layer thickness on properties of AZO films grown by rf magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2010, 85(2):263-267.
- [78] Guo B F, Kunwar A, Zhao N, etc. Effect of Ag₃Sn nanoparticles and temperature on Cu₆Sn₅ IMC growth in Sn-xAg/Cu solder joints[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 99:239-248.
- [79] 全盛凯, 张亮, 熊明月, 等. Sn-Ag 系无铅钎料研究进展[J]. 电焊机, 2019, 49(09):6-18.
- [80] 赵猛, 张亮, 熊明月. Sn-Cu 系无铅钎料的研究进展及发展趋势[J]. 材料导

- 报, 2019, 33(15):2467-2478.
- [81] 卢晓, 张亮, 王曦, 等. 电子封装用 Sn-Ag-Cu 低银无铅钎料研究进展及发展趋势[J]. 包装工程, 2022, 43(23):118-136.
- [82] Lin K, Ling H Q, Hu A M, etc. Growth behavior and formation mechanism of porous Cu₃Sn in Cu/Sn solder system[J]. Materials Characterization, 2021, 178: 111271.
- [83] Gao X L, Chen C. High-strength joining of silica glass and 2024 aluminum alloy by ultrasonic-assisted soldering with Sn-Bi low temperature solder[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 101:1482-1496.
- [84] Chen C, Zhang L, Wang X, etc. Mechanical properties and microstructure evolution of Cu/Sn58Bi/Cu solder joint reinforced by B₄C nanoparticles[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23:1225-1238.
- [85] Wang G, Cai Y J, Wang W, etc. Brazing ZrB₂-SiC ceramics to Inconel 600 alloy without and with Cu foam[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 41:29-35.
- [86] Zhang Y, Guo X M, Guo W, etc. Effect of Cu foam on the microstructure and strength of the SiC_f/SiC-GH536 brazed joint[J]. Ceramics International, 2022, 48(9):12945-12953.
- [87] Pan H, Huang J Y, Ji H J, etc. Enhancing the solid/liquid interfacial metallurgical reaction of Sn+Cu composite solder by ultrasonic-assisted chip attachment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784:603-610.
- [88] Yin Q Y, Gao F, Gu Z Y, etc. Interface dynamics in one-dimensional nanoscale Cu/Sn couples[J]. Acta Materialia, 2017, 125: 136-144.
- [89] 刘晨, 罗晓斌, 彭巨擘, 等. Sn-Bi 二元合金应变速率敏感性的研究[J]. 电子元件与材料, 2022, 41(07):763-769.
- [90] Peng X W, Wang Y, Wang W L, etc. Kinetics of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn intermetallic compounds growth and isothermal solidification during Cu-Sn transient liquid phase sintering process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 949:169631.
- [91] Wang J T, Lv Z W, Zhang L B, etc. Nucleation and growth of Cu₆Sn₅ during the aging process of Cu/Sn interface in electronic packaging-by in-situ TEM[J]. Acta Materialia, 2024, 264:119581.
- [92] Yang A C, Lu Y P, Duan Y H, etc. Tuning the growth of intermetallic compounds at Sn-0.7Cu solder/Cu substrate interface by adding small amounts of indium[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 182:246-259.
- [93] Chen C, Zhang L, Wang X, etc. Microstructure and properties of Sn58Bi/Ni solder joint modified by Mg particles[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24:514-526.
- [94] Li S Q, Li Q H, Cao H J, etc. Significant enhancement of comprehensive properties of SnBi solder through the addition of Cu@Ag core-shell particles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 881:145392.
- [95] Guo W Q, Liu P, Wu P. Effect of Cu on the diffusion behavior of Bi in Sn matrix during electromigration[J]. Materials Characterization, 2023, 204:113185.

- [96] Hu T H, Li S, Li Z, etc. Coupled effect of Ag and In addition on the microstructure and mechanical properties of Sn–Bi lead-free solder alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26:5902-5909.
- [97] Tian R Y, Hang C J, Tian Y H, etc. Interfacial intermetallic compound growth in Sn-3Ag-0.5Cu/Cu solder joints induced by stress gradient at cryogenic temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 800:180-190.
- [98] Dele-Afolabi T T, Ansari M N M, Azmah Hanim M A, etc. Recent advances in Sn-based lead-free solder interconnects for microelectronics packaging: Materials and technologies[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25:4231-4263.
- [99] Silva B L, Xavier M G C, Garcia A, etc. Cu and Ag additions affecting the solidification microstructure and tensile properties of Sn-Bi lead-free solder alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 705:325-334.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

- [1] 周毅腾, 吴愉乐, 杨云龙, 等. SiC-Cu 钎焊接头的低温连接工艺及组织性能[J]. 焊接学报, 2024, 45(12):45-54.

致谢

文末搁笔，思绪繁杂，三年光阴，白驹过隙。硕士生涯即将结束，回首往昔，往事历历在目。从 2020 年专升本，到 2022 年考研，在安工程已有五个年头，感慨求学生涯一路走来颇为不易。这期间幸得各位师长、亲友和同学的帮助，在硕士论文成稿之际，以拙文致青春，致所有照亮我求知之路的星辰。

首先，我衷心感谢我的导师赵禹副教授，三年期间，亦师亦友。我十分有幸能够成为赵老师的学生，从选题、开题到硕士论文的多次修改，每一阶段遇到各种科研难题时，都离不开赵老师细心、耐心的指导和帮助。赵老师深厚渊博的学术造诣、严谨求实的治学风格、平易近人的人格魅力让我终生受益，感谢他在整个研究生期间给予我科研中无私的帮助和生活上热心的关怀。

感谢课题组所有的同门以及室友，在实验设计、仪器操作、数据分析以及论文撰写过程中给予的建议和帮助，他们在科研中的合作和生活上的陪伴，使我的研究生生涯充满了许多激情和欢乐。

我要深深感谢我的父母和家人，在我求学生涯中一直在背后默默为我付出，一直鼓励和陪伴我成长，他们一直是我坚强的后盾。

最后，感谢所有经历，感谢所有帮助，感谢普通的自己，一路以来走的很慢但从未放弃，行路难终有尽，追光者永向前。