

特约专栏

WCu/MoCu 电子封装材料的研究现状与发展趋势

王新刚, 张润梅, 陈典典, 曾德军, 许西庆, 袁战伟

(长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710061)

摘 要: 电子设备集成度和运行速度的不断提高以及大功率芯片的使用, 对电子封装材料的性能提出了更高的要求。WCu/MoCu 合金作为第二代电子封装材料, 尽管已经实现产业化, 但其未来发展正面临极大的挑战, 既有可能持续应用于封装领域, 也有可能在与其它材料的竞争中被淘汰。在现有技术的基础上, 使 WCu/MoCu 复合材料充分融合各组元的优点, 以获得具有高热导率、低热膨胀系数以及良好力学性能的电子封装材料, 已成为迫在眉睫的工作。综述了电子封装材料的性能指标, 以及 WCu/MoCu 合金的热学性能与制备工艺, 并针对高热导率这一关键性能对其发展趋势进行了展望。

关键词: WCu/MoCu 合金; 电子封装; 热导率; 热膨胀系数; 发展趋势

中图分类号: O647.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)12-1010-07

The Current State and Development Trend of WCu/MoCu Electronic Packaging Materials

WANG Xingang, ZHANG Runmei, CHEN Diandian, ZENG Dejun, XU Xiqing, YUAN Zhanwei
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Due to the increase of integration and running speed in electronic equipments, along with the employment of high power chips, electronic packaging materials with better properties are claimed. As the second-generation electronic packaging materials, WCu/MoCu alloys are confronted with great challenges in the future development, even though their industrialization has been realized. On the one hand, they are possible to continue their application in electronic packaging. On the other hand, they may be eliminated in the competition against other materials. Therefore, it is imperative to fully take advantage of each component in WCu/MoCu alloys based on the current technology, and to obtain electronic packaging materials with high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion and superior mechanical properties. In this paper, the performance index of electronic packaging materials are introduced, and the thermal properties and preparation techniques of WCu/MoCu alloys are reviewed. Moreover, prospects on the development trend of WCu/MoCu alloys are presented, aiming at the key property of high thermal conductivity.

Key words: WCu/MoCu alloys; electronic packaging; thermal conductivity; coefficient of thermal expansion; development trend

1 前 言

电子设备集成度和运行速度的不断提高, 以及大功率芯片的使用, 导致集成电路功耗越来越大, 芯片的热量急剧上升。器件过高的升温会造成芯片处理速度的快速下降, 甚至损坏失效。在集成电路中, 封装起着芯片保护、芯片支撑、芯片散热、芯片绝缘以及芯片与外

电路连接的作用。为此, 更加高效、快速的散热需求对电子封装材料的导热性能提出了更高的要求。优良综合性能的电子封装材料应具备以下指标:

(1) 高热导率。高热导率是电子封装材料最重要的性能指标。目前的芯片材料在持续工作中, 不可避免地会产生大量的热量。只有高热导率的封装材料才能够将集成电路工作过程中产生的热量及时地传导到外界, 从而避免芯片效率降低或过热损坏。

(2) 合适的热膨胀系数。在前期生产(焊接)和后期使用过程中, 芯片或多或少会受热膨胀。若封装材料与芯片(如 Si、GaAs、GaN 等)的热膨胀系数相差较大, 则会在芯片内部产生热应力, 严重时会导致芯片损坏, 因此, 封装材料需要具有与芯片相近的热膨胀系数。

收稿日期: 2018-06-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0406100)

第一作者: 王新刚, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xawxg@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.12.08

(3)较好的气密性与电磁屏蔽性能。这可以使封装材料能够抵御外部高温、高湿、腐蚀、辐射等有害环境对内部芯片的影响。

(4)较高的强度和刚度。其作用是支撑和保护内部芯片。

(5)较好的加工成型和焊接性能。这种性能有利于商业化批量生产。

(6)低密度。对于航空航天、轻便电子器件领域，低密度的封装材料具有更高的竞争力。

目前，国内外已经在电子封装材料的生产和研究上达到了比较高的水平^[1-3]。第一代电子封装材料主要以 Kovar 合金 (Ni-Fe) 为代表，其热导率可达 11 ~ 17 W/(m·K)，热膨胀系数为 $4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ (25 ~ 150 ℃)，密度为 8.1 g/cm³。第二代封装材料主要以 WCu/MoCu 合金为代表，材料的导热性能显著增加，热导率可达 160 ~ 200 W/(m·K)，但是其热膨胀系数增大到 $6.5 \times 10^{-6} \sim 8.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ (25 ~ 150 ℃)，密度增加更多，为 10 ~ 17 g/cm³。这两代封装材料的制备与应用技术已非常成熟，并已经实现了工业化生产。SiC_p/Al 复合材料作为第三代封装材料的主要代表，其热导率和热膨胀系数与第二代相当，但密度显著降低至 2.8 ~ 3 g/cm³。国内进行该类材料研究的科研院所非常多，研发的材料性能已经达到国外先进水平。热导率更高的第四代封装材料的代表为金刚石/Cu 复合材料，目前国内外均处在研发的初级阶段。从以上发展过程可以看出，WCu/MoCu 合金未来的发展面临极大的挑战，既有可能持续应用于封装领域，也有可能在与其它材料的竞争中被淘汰。为此，在现有技术的基础上，开展进一步研究提高 WCu/MoCu 合金的性能，保持其作为封装材料价值优势的工作已迫在眉睫。

2 WCu/MoCu 电子封装材料的性能

WCu、MoCu 合金主要应用于大规模集成电路和大功率微波器件中作为绝缘金属基片、热控板、散热元件(热沉材料)和引线框架使用。对于电子封装材料，其质量和性能必须满足极高的要求，不仅要求其具有高纯度和气密性(高致密度)、低的气体含量、均匀的显微组织，而且更要求其具有高的导热性能以及与芯片相匹配的热膨胀系数。

2.1 各组分的基本性质

W 和 Mo 的熔点分别为 3410 和 2620 ℃，均属于高熔点金属，常作为硬质相增强体使用。如表 1 所示，虽然 W 和 Mo 密度较高，但是热膨胀系数比较接近 Si、GaAs 和 GaN，且热导率较高。Cu 的熔点为 1083.4 ℃，热导率达到 400 W/(m·K)，具有优异的导热性能，非常适

表 1 各种材料的基本性质 ^[2, 4]			
Table 1 Basic properties of different materials ^[2, 4]			
Materials	Coefficient of thermal expansion/($\times 10^{-6}/\text{K}$)	Thermal conductivity /($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	Density /(g/cm^3)
Si	4.1	150	2.3
GaAs	5.8	39	5.3
GaN	5.59	130	6.1
Cu	17	400	8.9
W	4.45	168	19.3
Mo	5.0	140	10.2

合作为导热材料。因此，不同质量比的 Cu 与 W(Mo)复合可以取长补短，发挥两者的优势，得到综合性能优良

的电子封装材料。

由于 Cu 与 W，Mo 互不固溶，也不形成中间相化合物，为此它们形成的复合材料为一种典型的假合金。由于 Cu 的熔点仅为 1083.4 ℃，所以在制备时常以液相形式存在。另外，如图 1 所示，在 1100 ℃ 以上的液相 Cu 与高熔点硬质相 W、Mo 的润湿角均小于 30°，由此说明，液相 Cu 与 W、Mo 在高温下具有较好的润湿性^[5]，这便为该类复合材料的制备提供了更多的技术手段，也为提高材料的性能打下了良好基础。

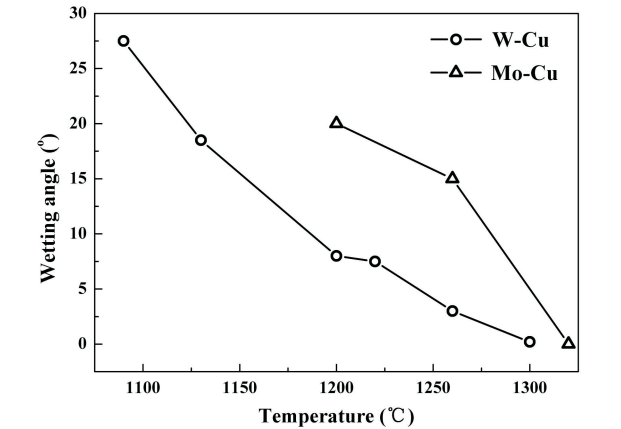


图 1 Cu 液在 W 板和 Mo 板上的平衡润湿角^[5]

Fig. 1 Wetting angle of liquid Cu on W and Mo^[5]

2.2 WCu/MoCu 合金的性能

2.2.1 热导率

热导率是电子封装材料最重要的性能参数。对于不同材料，其传热机制各不相同。对绝缘体来说，传热机制主要是声子导热；对纯金属来说，电子导热是主要的传热机制；在合金中除了电子导热以外，晶格导热也起一定的作用。由于 Cu，W 和 Mo 均属于金属元素，其构成的复合材料也主要表现出金属特性。根据固体热传导的机制，纯金属主要通过自由电子进行导热，即电子导热。在 WCu/MoCu 假合金中，Cu 与 W(Mo)在原子级别

上相互独立，两相存在明显的晶体界面。由此可知，该类假合金的热导机制应为 Cu，W(Mo)纯金属导热和界面导热。另外，受工艺条件的限制，假合金常残留一部分气孔(气孔率<5%)。由于气体是热的不良载体，当其在材料内弥散分布时，热导率将随气孔率的增加而降低。整体合金的导热性质应该由纯 Cu、W(Mo)和两相界面三者的协同效应以及气孔率决定。

2.2.2 热膨胀系数

WCu/MoCu 的热膨胀系数与其基体相、增强相的固有性能，尤其是与增强相的含量有着直接的关系。因此，通过控制合金的相组成以及含量，可以很容易地调整 WCu/MoCu 合金的热膨胀系数，使其与芯片材料的热膨胀系数相匹配。W、Mo 的热膨胀系数与 Si 和 GaAs 非常接近(表 1)，是理想的封装材料性能。因此，在 WCu/MoCu 合金中通常需要保持较高的 W、Mo 含量。在热膨胀系数匹配的前提下，提高热导率是 WCu/MoCu 合金性能发展的必然趋势。

表 2 为不同 Cu 含量的 WCu/MoCu 合金的热导率和线膨胀系数。表中 WCu5 表示质量分数为 5% 的 Cu 和 95% 的 W 形成的假合金，其他 WCu/MoCu 合金表示的含义相同。由于 Cu 的热导率明显高于 W、Mo 的，因此通常合金中的 Cu 含量越高，热导率也就越高。但是，过高的 Cu 含量必然导致 W、Mo 含量的减少，使得合金的热膨胀系数增大，这对电子封装材料也是不利的。用于电子封装材料的 WCu 合金，一般选用 WCu10 和 WCu15 两种组成，其线膨胀率与芯片材料相匹配，且具有高的热导率。该类型的 WCu 材料密度大于 98% 的理论密度，才能保证高的导热性能。MoCu 合金的热导率低于 WCu，但由于 MoCu 材料的密度较低，且容易压力加工成薄板，在对轻质要求较高的航空航天、便携式仪器设备的封装材料上具有优势。

表 2 WCu/MoCu 合金的热导率和热膨胀系数^[6-9]
Table 2 Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion of WCu/MoCu alloys^[6-9]

Materials	Thermal conductivity /(W/(m·K))	Coefficient of thermal expansion/(×10 ⁻⁶ /K)
WCu5	130~195	5.1
WCu10	147~210	5.8
WCu15	167~223	6.2
WCu20	180~236	7.0
WCu25	210~245	7.6
MoCu10	110~150	5.4~6.0
MoCu15	150~170	6.5~7.1
MoCu20	160~190	7.2~8.0
MoCu25	170~200	8.0~8.4

3 WCu/MoCu 合金的制备工艺

由于 W(Mo)的熔点很高，目前主要采用粉末冶金的方法制备该类合金材料。常用的工艺技术有熔渗法、活化液相烧结法、外力辅助烧结、压力加工等。

3.1 熔渗法

熔渗法是指在高温下将金属熔体依靠毛细管力作用向多孔预制体内渗透^[10]，该制备工艺通常分为两步：第一步是将 W 粉、Mo 粉压制成坯块，或采用注射成型技术制备出形状复杂的坯块或者细长的钨坯，在高温下烧结制备成具有一定密度和强度的多孔骨架预制体；第二步是将熔点较低的金属 Cu 熔化并润湿在多孔基体上，在毛细管作用力或者外界压力作用下，使金属熔体较为均匀地填充至 W、Mo 多孔骨架的孔隙中形成致密度较高的 WCu/MoCu 合金，并有效提高复合材料的韧性^[11]。在高温烧结制备 W、Mo 多孔骨架的过程中，容易造成堵塞骨架孔隙，形成闭合孔隙而无法填充 Cu 熔体，使材料的密度和热导率降低。对于低 Cu 含量(<15%)的合金，通过严格控制原料粉末、烧结制度、渗 Cu 工艺可以得到致密度高于 97% 的产品。对于高 Cu 含量(>15%)的合金，可以将 W、Mo 粉直接压制或预混 Cu 粉后进行压制再熔渗 Cu，从而省去预制体高温烧结的流程。对于电子封装中最常用的 WCu15 合金，可以采用在 W 粉中添加诱导 Cu 粉高压成形或其它方法压制成坯块后直接渗 Cu，获得致密度大于 97.5% 的 WCu 合金，该合金表现出较好的组织均匀性和良好的物理性能^[12]。熔渗法是传统制备 WCu/MoCu 复合材料中最广泛应用的方法，但采用该工艺也有很大的弊端，例如熔渗后产品会附带多余的金属 Cu，需要进行机加工以去除，因而使工艺变得繁琐并提高了成本，降低了成品率，这也导致形状非常复杂的产品很难采用熔渗法制备。

3.2 活化液相烧结法

活化液相烧结法是指在高温液相烧结的基础上，加入微量的 Co、Fe、Ni、Pd、Zn 等活化元素来提高烧结活性，从而提高 WCu/MoCu 复合材料的烧结致密度^[13, 14]。高温液相烧结法是通过在 Cu 熔点(1083.4℃)以上的温度烧结使其致密化，该方法烧结温度高、消耗时间长、所得产品烧结密度较低(相对密度仅为 90%~95%)，热性能、机械性能较差，很难满足电子封装材料的使用要求。为此，在制备 WCu/MoCu 合金时，通常加入微量的 Co、Fe、Ni、Pd 等活化元素来提高烧结活性，微量元素的加入可改善 W(Mo)与 Cu 之间的浸润性，使两者之间发生一定的互溶并形成具有高扩散性界面的中间相，有利于固相烧结阶段的扩散致密化；并且，液相的存在有

利于在液相烧结阶段 W、Mo 颗粒从液相中溶解析出、圆化和堆积,因而可以有效提高烧结体的致密度,改善合金的性能。其中 Fe、Co 作为活化元素的致密化效果最好,这是由于 Co、Fe 与 Cu 发生有限固溶,在烧结过程中会形成第二相并在晶界析出,形成金属间化合物,促使 W、Mo 的致密化^[15]。相比于高温液相烧结法,活化液相烧结法可显著降低烧结温度,缩短烧结时间,大大提高烧结致密度,改善组织结构,使 WCu/MoCu 合金表现出较高的硬度、断裂强度等性能。该方法的优势在于操作简单、生产成本低;但是,活化元素的加入会降低 Cu 合金的电导和热导性能,这对要求高导热性能的电子封装材料是不利的。

3.3 外力辅助烧结

在粉末烧结阶段,目前有许多通过外力辅助烧结的手段,在提高材料致密度的同时保持细小的晶粒,如热压烧结、爆炸烧结、电场辅助烧结、SPS 放电等离子烧结等。Qiu 等^[16]在 1100 °C、50 MPa 的条件下,在真空热压炉中制备得到相对密度为 99.2% 的 WCu20 合金。该工艺在低温下通过外加压力实现了粉末的致密化,避免了晶粒长大,得到了晶粒尺寸小于 500 nm 的超细晶粒 WCu20 合金。Zhou 等^[17]通过 12 GPa 爆炸压力使得 WCu 粉末烧结致密化,最终得到了相对密度大于 98%、热导率为 145 W/(m·K) 的 WCu 合金。该工艺通过爆炸瞬间的高压略去了粉末的加热烧结过程,较好地实现了粉末的致密化,得到了具有细小晶粒的 WCu 合金,但粉末之间的烧结强度较小,使得 WCu 合金的抗拉强度较低。Guo 等^[18]使用溶胶凝胶及氢气还原工艺制备出尺寸小于 150 nm 的 WCu30 粉末,在 Cu 熔点以下,通过等离子活化烧结(PAS)技术,施加 90 MPa 的烧结压力,获得了相对密度为 97.3% 的 WCu30 合金。合金中 W 与 Cu 分布均匀, W 相尺寸保持在 350 ~ 140 nm,具有高的热导率(235.48 W/(m·K))和较低的热膨胀系数(9.27×10^{-6} /K)。

3.4 压力加工

WCu 及 MoCu 合金作为电子封装材料要求密度大于其理论密度的 98%,以满足高的气密性要求,并且厚度一般要求小于 1 mm。对于传统的溶渗法或液相烧结法制备的 WCu 及 MoCu 合金无法实现完全致密化和超薄化,合金中仍然存在一些残余孔隙,从而造成漏气及导热性能的降低,只有通过后续处理才能达到厚度和致密度的要求。常用的后续处理工艺包括复压复烧、热等静压、锻造、冷/热轧、热挤压等。由于 W 及 Mo 在 Cu 中几乎不溶解, W 或 Mo 与 Cu 之间不能形成发生扩散的冶金结合的界面,界面结合强度低,而且 W、Mo 与 Cu 的熔点

相差巨大,对于合金的锻造、轧制温度不能超过 Cu 的熔点,在此温度下 W、Mo 塑性差、变形抗力非常高,尤其对于 W、Mo 含量大于 80% 的 WCu 及 MoCu 合金主要依靠少量 Cu 的塑性变形,因此压力加工相当困难,同时 Cu 与 W、Mo 的热膨胀系数相差近 3 倍,两者变形不一致,导致了合金轧制薄板时存在着微缺陷、微裂纹较多、边部开裂和成品率低等问题^[19, 20],如图 2 所示,从而制约了超薄 WCu/MoCu 材料的生产和应用。



图 2 WCu20 合金板轧制时产生的边部开裂^[19, 20]

Fig. 2 Edge cracking defect of rolled WCu20 alloy plate^[19, 20]

肖阳等^[21]通过粉末轧制及液相烧结的方法制备出厚度为 1 mm 的 WCu10 薄板坯,在板坯的上下表面电沉积一层 20 μm 的 Cu 层,从而制成 Cu/WCu/Cu 三层结构板坯,在 830 °C 扩散退火后冷轧至 0.1 mm。由于三明治结构表面覆 Cu 层能够完成对基体表层 W 颗粒的包覆和孔隙的填充,进而实现表面改性,大大减少冷轧时表面裂纹的产生,抗拉强度和导电性能也优于传统试样。Wang 等^[22]通过扩散连接工艺制备出厚度比为 1:1~2:1 的三层结构的 Cu/MoCu30/Cu 板坯(CPC),在 800 °C 进行热轧,单道次热轧的变形量不超过 25%,当总变形量达到 55% 后,对于 CPC 板进行冷轧,热/冷轧时道次之间进行退火。复合板热轧时边部没有出现明显的开裂,在相同的变形量冷轧时边部出现轻微的开裂现象。MoCu 与 Cu 之间的界面没有微孔洞、微裂纹及其它可见的缺陷,因为在高的压力下,包覆的 Cu 能被挤入到界面处芯部材料的裂纹、孔隙中,填充了裂纹及孔隙。当总的变形量达到 95% 后, CPC 板出现严重的边裂,甚至是芯部 MoCu 合金的开裂。CPC 板具有低密度(9.2 g/cm^3)、低的热膨胀系数(8.5×10^{-6} /K)、高的热导率($278 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$)以及高的连接强度(265 MPa),是传统轧制工艺制备的 CPC 板连接强度的 3 倍。Li 和 Xie 课题组^[23, 24]采用机械球磨工艺制备出混合均匀的 WCu 粉末,再通过液相烧结、真空热压烧结和包套热挤压工艺,获得了相对密度

大于 99.8%、显微组织细小、性能优异的 WCu (WCu40、WCu10) 棒材, 其电导率达到 32.5 MS/m, 硬度为 144 HB。将挤压后的棒材进行热轧, 可以制成 1.0 mm 以下的板材, 或将挤压后 WCu 棒材经过多次大变形量热拉拔及多次小变形量冷拉拔可获得多种尺寸的 WCu 丝材, 其中 WCu10 丝材最细可达到 $\Phi 0.172$ mm, 抗拉强度高于 480 MPa。

随着材料制备技术的发展, 将来有望出现更多更新的技术实现 WCu 与 MoCu 合金的致密化。

4 WCu/MoCu 合金的发展方向

针对电子封装材料的应用和性能需求, 高热导率仍然是 WCu/MoCu 发展最重要的方向, 也是其与第三、第四代封装材料的竞争中保持性能优势的最大出路。依据 WCu/MoCu 合金的制备工艺, 新的研发方向主要也是围绕显微组织的纳米化、改善界面状况、引入高导热相、结构功能梯度化等方面进行。

4.1 显微组织的纳米化

合金的性能很大程度上取决于原材料的性质, 随着纳米技术的发展, WCu/MoCu 纳米复合粉末得到关注, 由于纳米粉末具有很高的烧结活性, 从而在粉末成形后可直接烧结获得高致密度的 WCu/MoCu 复合材料。纳米化的 WCu/MoCu 合金表现出传统合金无法比拟的优点, 例如高致密度 (接近于完全致密)、高热导率、高电导率。WCu/MoCu 纳米复合粉体的制备工艺通常有机械合金化法、溶胶-凝胶法、热化学工艺合成法。

机械合金化是将 W, Mo 粉与 Cu 粉按照合金的成分配比进行混合及高能球磨, 球磨过程中采用真空或气体保护以防止粉末氧化^[25]。金属复合粉末在高能球磨过程中经过反复挤压、变形、断裂、冷焊, 颗粒内部和表面产生大量的缺陷, 并形成大量纳米晶界, 使 WCu/MoCu 复合粉末具有很高的烧结活性, 在较低温度下即可烧结获得致密合金。但是由于高能球磨容易引入较多的杂质, 降低了 WCu/MoCu 合金的纯度, 从而降低了合金的热导率。而且高能球磨工艺的生产效率较低, 难以进行大规模工业化生产。

溶胶-凝胶法则是将易于水解的金属化合物在某种溶剂中与水或其他物质发生水解与缩聚反应而逐渐凝胶化, 再经过干燥、煅烧、还原等后处理得到所需的材料。可在较低温度下制备纯度高、粒径小且分布均匀、化学活性高的单一或混合粉末^[26]。

热化学工艺合成法是以金属化合物为原料, 制备混合溶液, 然后通过物理手段进行喷雾干燥, 得到金属盐混合粉末的前驱体, 将前驱体煅烧、还原从而制备出纳

米复合粉末^[27]。该方法制备的 WCu/MoCu 复合粉末具有高的纯度以及细小均匀、形状规则的颗粒, 同时工艺流程简单, 可适用于大批量生产。

4.2 改善 W/Mo 与 Cu 的界面

由于粉末烧结的工艺性质, 在 WCu/MoCu 合金中存在大量的晶界。热量的传递过程必然要经过这些界面。为此, 合金的界面状况极大地影响着材料的热导率。因此, 高的致密度、连续的 Cu 网络以及良好的 W (Mo) 与 Cu 界面接触是 WCu/MoCu 合金实现高导热性能的关键。

通过包覆粉体改善界面结合是提高材料热导率的一条途径。Chen 等^[28]利用热化学镀的方法在 W 颗粒表面沉积 Cu 涂层, 熔渗烧结后得到 WCu30 合金。与直接混合的工艺方法相比, 化学镀 Cu 后的 W 颗粒形成了良好的骨架, 合金的微观组织更加均匀、晶粒更加细小, 致密度可达 99.1%, 主要性能也优于直接混合制备的合金材料, 其中热导率高出 10% 左右。该方法主要是因为预先在 W 颗粒表面沉积 Cu 涂层使得 W, Cu 两相的接触面积比颗粒直接混合时大, 一定程度上避免了 W 颗粒因混合不均而产生的团聚缺陷。Zhang 等^[29]采用化学镀的方法在 W 颗粒表面制备了 Cu 涂层, 然后通过 950 °C/100 MPa 热压烧结获得致密度为 98.4% 的 WCu20 合金, 其热导率可达 239 W/(m·K), 且具有较低的热膨胀系数 ($7.4 \times 10^{-6}/K$)。该粉体容易实现低温烧结主要是由于烧结过程中只涉及 Cu 与 Cu 之间的连接, 而传统粉体还需要涉及到 W 与 Cu 颗粒之间的连接, 因此高纯 Cu 形成的连续网络结构以及均匀分布的 W 颗粒是 WCu 合金具有高热导率的主要原因。

改变界面处的成分也是提高界面导热性能的一个重要途径。Sun 等^[30]在 MoCu25 合金中加入 1.5% 的 Ag, 得到了热导率为 185 W/(m·K) 的材料。Ag 的加入提高了 Cu 熔液的表面张力, 使得其与 Mo 在高温下润湿角更小, 润湿效果更好, 延长了 Cu 在 Mo 框架中的分布, 得到更加均匀的微观组织。另外, Fe, Ni, Co 等元素的加入对界面也会起到类似的效果, 但是这些元素会降低合金的热导率, 不利于电子封装材料的应用。

4.3 高导热材料的引入

在金属基体中引入均匀弥散的纳米级增强体粒子, 所得金属基复合材料 (MMCs) 往往可以呈现出更为理想的力学性能^[31]以及导电、导热、耐磨、耐蚀、耐高温、抗氧化等性能。目前, MMCs 的研究重点主要集中在纳米结构材料和纳米涂层。碳纳米管具有优异的力学、电学、热学等性能, 是制备 MMCs 最为理想的增强体之一, 特别是随着碳纳米管宏量制备的实现及其价格的降低, 碳纳米管增强 MMCs 日渐成为研究的焦点^[32, 33]。

在 WCu/MoCu 复合材料中, 由于 W, Mo 本征热导率和 Cu 含量的限制(<30%), 材料的热导率往往只停留在 300 W/(m·K) 以下。为了使此类合金具有更高的热导率, 近几年高热导率的碳纳米管(1800 W/(m·K))、石墨烯(5000 W/(m·K))等材料逐渐引起了研究人员的兴趣。Shi 等^[34]在 WCu15 中添加了 4% 的多壁碳纳米管得到了热导率为 377 W/(m·K) 的合金, 而当碳纳米管含量提高到 10% 时, 热导率为 641 W/(m·K), 这主要是由于多壁碳纳米管的本征热导率高达 1812 W/(m·K)。但是, 研究发现, 即使在碳纳米管表面已经沉积一层 Cu 涂层的前提下, 当其与 WCu 合金复合烧结时仍然产生了新相 WC, 该新相的存在不仅极大地削弱了材料整体的强度, 同时也降低了 WCu 复合材料的热导率。

Dong 等^[35]将石墨烯加入到 WCu30 中, 通过机械合金化以及无压浸渗工艺制备了石墨烯/WCu30 复合材料。结果表明, 石墨烯可以很好地细化 W 颗粒, 并且改善 W 与 Cu 之间的润湿性, 因此 WCu30 合金的相对密度与硬度随着石墨烯含量的增加而增加, 而电导率先是逐渐增加, 当石墨烯含量增加到 0.5% 时, 电导率达到最大值 26.7 MS/m; 当石墨烯含量超过 0.5% 时, WCu30 合金的电导率迅速下降; 当石墨烯含量增加到 1%, WCu30 合金的相对密度达到 98.4%, 硬度增加到 208 HB, 而电导率达到最小值 22.2 MS/m, 这是由于在 WCu 合金中 W 与 C 反应, 生成了低热导率的碳化物(W_2C 、WC)相, 这些碳化物相增加了电子散射的界面, 降低了 WCu 复合材料的导电与导热性能。因此, 避免新相的生成, 更程度地发挥碳纳米管、石墨烯的高热导率、高强度等作用, 是下一步研究中急需解决的问题。

4.4 结构功能梯度材料

梯度材料是指选用两种(或多种)性能不同的材料, 通过连续改变这两种(或多种)材料的组成、结构和密度, 使其界面消失导致材料性能缓慢变化的一种新型非均质复合材料。从梯度结构方面来说, WCu/MoCu 复合材料可以一端为具有高硬度、低热膨胀系数的金属 W (Mo)或是低 Cu 合金, Cu 含量在长度或厚度方向逐渐增加, W 含量逐渐减少, 达到具有高导热性能的金属 Cu 或含高 Cu 合金的另一端, 中间过渡层可使材料的内部热应力得到缓和, 这种具有梯度结构的 WCu/MoCu 复合材料表现出优良的性能以及广阔的应用前景。近年来, 各国学者们对 WCu/MoCu 结构功能梯度材料进行研究并取得实质性的进展, 在大功率器件中发挥了重要作用^[36]。目前, WCu/MoCu 梯度材料的制备工艺主要有熔渗法、粉末冶金法和等离子体喷涂法。

Jedamzik 等^[37]采用分层装入小粒度的 W 粉进行冷

压、烧结, 后经过电化学腐蚀形成沿腐蚀方向具有梯度孔隙率的多孔骨架, 然后进行熔渗 Cu, 获得成分连续变化的梯度材料。Zhou 等^[38]通过控制微波烧结中的热梯度, 实现了 W 多孔骨架中孔隙的梯度分布, 随后将金属 Cu 熔融并填充得到了 WCu 梯度材料, 该材料的硬度、电导率表现出了梯度分布。Tang 等^[39]先把 W, Cu 粉按设计好的配比混合均匀, 逐层铺装压制成坯体, 随后在 1050 °C/40 MPa 条件下进行放电等离子体烧结, 得到相对密度为 96.5% 的三层结构的 WCu 梯度材料, 其热导率为 140 W/(m·K)。Meng 等^[40]通过机械合金化控制 W, Cu 粉的配比, 然后利用等离子体喷涂法在 Cu 基体上附着了三层结构的 WCu 梯度涂层, 涂层接近完全致密, 厚度为 92 μm, 经测试表明, 该涂层与基体之间结合良好。

WCu/MoCu 梯度材料一经出现便迅速成为学术界的研究热点, 但距离实际大规模的工业应用还有很大差距。尽管有些方法可以制备出连续的 WCu 梯度材料, 但还不能满足对其高性能的要求, 所以急需开发更为先进的制备技术。

5 结 语

以集成电路为代表的微电子工业的迅猛发展为电子封装行业创造了机遇, 同时也对电子封装材料的性能提出了更高的要求。虽然 WCu/MoCu 已经实现工业化生产, 但其作为电子封装材料的优势正面临着严峻的挑战, 如何在保证低热膨胀系数和优良机械性能的前提下, 进一步提高 WCu/MoCu 合金的热导率, 是其能否持续应用于电子封装领域的关键。目前, WCu/MoCu 电子封装材料的发展呈现出四大趋势: ① 通过粉体纳米化, 实现 WCu/MoCu 合金的低温烧结和性能改善; ② 将 Cu 包覆在 W (Mo) 颗粒的表面, 从而改善复合材料的界面结合; ③ 引入碳纳米管、石墨烯等高导热相, 提高材料的热导率; ④ 设计和制备 WCu/MoCu 梯度复合材料, 以充分融合各组分的优点。

参考文献 References

- [1] Li Zhiqiang(李志强), Tan Zhanqiu(谭占秋), Fan Genlian(范根莲), et al. *Materials China* (中国材料进展)[J], 2013, 32(7): 431-439.
- [2] Zeng Jing(曾 婧), Peng Chaoqun(彭超群), Wang Richu(王日初), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2015, 25(12): 3255-3270.
- [3] Dong L L, Ahangarkani M, Chen W G, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2018 (75): 30-42.
- [4] Zhang Shuping(张蜀平), Zheng Hongyu(郑宏宇). *Electronics and Packaging* (电子与封装)[J], 2004, 15(4): 3-9.

- [5] Xia Yang(夏 扬), Song Yueqing(宋月清), Cui Shun(崔 舜), *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(2): 240–244.
- [6] Liu Zhengchun(刘正春), Wang Zhifa(王志法). *Ordinance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2001, 24(2): 49–53.
- [7] Lv Daming(吕大铭). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2000, 10(6): 30–33.
- [8] Liu Xiaofang(刘晓芳). *Vacuum Electronics*(真空电子技术)[J], 2001(5): 50–51.
- [9] Jia Chengchang(贾成厂), Guan Xiuhu(关秀虎), Xie Zizhang(谢子章). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2000, 18(3): 163–166.
- [10] Zhou Wuping(周武平), Lv Daming(吕大铭). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2005, 10(1): 21–25.
- [11] Ahangarkani M, Zangeneh-madar K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2018(75): 1–9.
- [12] Wang Xingang(王新刚), Zhang Huailong(张怀龙), Li Wenjing(李文静), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2015, 44(1): 140–145.
- [13] WangTiejun(王铁军), Zhou Wuping(周武平), Xiong Ning(熊宁), *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2005, 23(2): 145–151.
- [14] Hamidi A G, Arabi H, Rastegari S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2011(29): 538–541.
- [15] Zhou X L, Dong Y H, Hua X Z, *et al. Materials and Design* [J], 2010(31): 1603–1606.
- [16] Qiu W T, Pang Y, Xiao Z, *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2016(61): 91–97.
- [17] Zhou Q, Chen P W. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016(657): 215–223.
- [18] Guo Y J, Guo H T, Gao B X, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017(724): 155–162.
- [19] Kang H K. *Scripta Materialia* [J], 2004(51): 473–477.
- [20] Jiang G S, Diao L Y, Kuang K. *IEEE Transactions on Components, Packaging and manufacture Technology* [J], 2011, 1(10): 1670–1674.
- [21] Xiao Yang(肖 阳), Li Yunbo(李运波), Zhu Yubin(朱玉斌), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1298–1301.
- [22] Wang X Y, Wang D Z, Yang Y H, *et al. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* [J], 2014, 4(1): 4–7.
- [23] Li D R, Liu Z Y, Yu Y, *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* [J], 2008(26): 286–289.
- [24] Xie X L, Lin Q, Liu D, *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2013(578): 187–190.
- [25] Sun A K, Wang D Z, Wu Z Z, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2010(505): 588–591.
- [26] Wang X R, Wei S Z, Xu L J, *et al. Advanced Powder Technology* [J], 2018(29): 1323–1330.
- [27] Kim D G, Lee B H, Oh S T, *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2005(395): 333–337.
- [28] Chen W G, Shi Y G, Dong L L, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017(728): 196–205.
- [29] Zhang L M, Chen W S, Luo G Q, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014(588): 49–52.
- [30] Sun A K, Wu Z Z, Dong X J, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016(657): 8–11.
- [31] Zhang Z, Chen D L. *Scripta Materialia*[J], 2006(54): 1321–1326.
- [32] Yang Yi(杨 益), Yang Shengliang(杨盛良). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21: 182–184.
- [33] Bakshi S R, Lahiri D, Agarwal A. *International Materials Reviews* [J], 2010, 55(1): 41–64.
- [34] Shi X L, Yang H, Shao G Q, *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2007(457): 18–23.
- [35] Dong L L, Chen W G, Zheng C H, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017(695): 1637–1646.
- [36] Liu Binbin(刘彬彬), Xie Jianxin(谢建新). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2010, 15(5): 413–420.
- [37] Jedamzik R, Neubrand A, Rodel J. *Journal of Materials Science*[J], . 2000, 35(2): 477–486.
- [38] Zhou C S, Li L Y, Wang J, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, (743): 383–387.
- [39] Tang X Q, Zhang H B, Du D M, *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2014(42): 193–199.
- [40] Meng Y F, Zhang J P, Duan C Y, *et al. Advanced Powder Technology* [J], 2015, 26(2): 392–400.

(编辑 吴 锐)