

硅芯片封接用 PbO 、 ZnO 、 B_2O_3 三元系易熔玻璃特性与封接工艺的关系

孙以材¹ 孟凡斌² 潘国峰¹ 刘盘阁³ 姬荣琴³

(1 河北工业大学微电子所, 天津 300130)

(2 河北工业大学金属所, 天津 300130)

(3 河北工业大学高分子材料所, 天津 300130)

摘要: 对淬火态及重熔再凝固态两种粉末进行 DSC、红外吸收光谱及 X 射线衍射谱分析, 实验表明, 淬火态的软化点低, 在 500~510°C 下完全熔化, 有利于芯片的低温封接。重熔再凝固态的熔点高(630°C)、热稳定性好, 有利于器件的使用。进一步研究表明, 淬火态为无序态, 再凝固态为结晶态, 其中存在 $\text{Pb}_2\text{ZnB}_2\text{O}_6$ 的晶体相。无论是在无序态中还是在结晶态中, $[\text{BO}_3]^{3-}$ 离子团都不会破裂, 均出现其分子振动的特征简正模。

关键词: 低温玻璃; 芯片封接; 特性分析; DSC 谱; 红外吸收谱; X 射线衍射谱

EEACC: 2550E; 2520C; 7230

中图分类号: TN 305. 94

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)05-0555-05

1 引言

PbO 、 ZnO 、 B_2O_3 三元系易熔玻璃^[1]已用在压力传感器硅芯片的封接上, 具有封接强度高(7 MPa)、密封性好、耐油等特点^[2,3]。相对于目前流行的静电封接^[4]来说, 不需要抛光芯片背面, 可以同时在一炉内封接上百个芯片, 成本低, 生产率高, 有利于规模生产。据文献[5]报道, 在国内压力传感器的生产中尚未采用芯片的低温玻璃封接工艺。这是因为压力传感器芯片在封接前已完成氧化、扩散、蒸铝及刻蚀引线等工艺, 因此, 除了上述密封要求外, 还必须满足以下要求:

(1) 芯片上的引线孔蒸铝后还要进行 500°C 合金化^[6]。恰当的合金化可降低接触电阻, 减少硅沉淀, 防止 Kirkendall 效应、尖刺缺陷以及电迁移现象, 否则会引起漏电、铝硅接触失效, 这对传感器来说是致命的^[7]。另外从硅铝相图来看, 577°C 是低共熔点, 因此, 一旦超过 577°C 就会在引线孔上出现液相, 冷却后接触破坏, 电路开路。可见芯片的封接温度不应超过 530°C, 一般应在 520°C 以下封接。这就要求封接玻璃的熔点低于 520°C, 并且在封接温度

下有较好的流动性, 防止气孔和空洞形成。

(2) 压力传感器的使用温度范围是其重要的指标^[7]。对于用 P-N 结隔离形成的力敏电阻最高温限为 120°C^[7]。对于用多晶硅在蓝宝石衬底上形成的力敏电阻最高温限可达 300°C^[8]。芯片若用低温玻璃封接, 封接材料本身的耐温极限必须超过 120°C 或 300°C。

(3) 易熔玻璃作为焊料使硅片与衬底(101# 密封玻璃^[9])相封接, 因此, 其热膨胀系数应介于两者之间($(2.6 \sim 9) \times 10^{-6}/\text{K}$)^[7]。本文试图用仪器揭示 PbO 、 ZnO 、 B_2O_3 三元系易熔玻璃的特性以说明其特性与工艺的关系。

2 热学特性

我们已选定 $\omega_{\text{PbO}} : \omega_{\text{ZnO}} : \omega_{\text{B}_2\text{O}_3} = 58 : 18 : 24$ 三元系的成分配方。其软化点为 450°C, 热膨胀系数 $\sim 7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[2,3], 这可从图 1、2 中看出。这是一种结晶性玻璃。封接时我们利用其淬火态(将此配方的化学纯原料在 900°C 熔化搅拌充分, 快速倒入冷水中)降低了软化点和熔化温度, 改善了流动性。当芯片封接后, 它又转变为晶态, 提高了稳定性, 有利于提高

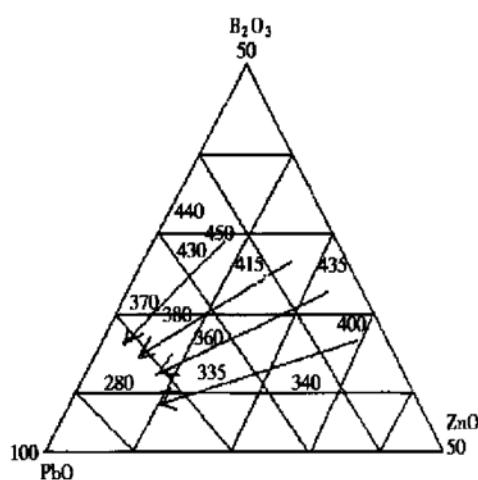
图1 PbO-ZnO-B₂O₃三元系的软化点 单位: °C

Fig. 1 Softening point for PbO-ZnO-B₂O₃ ternary system unit: °C

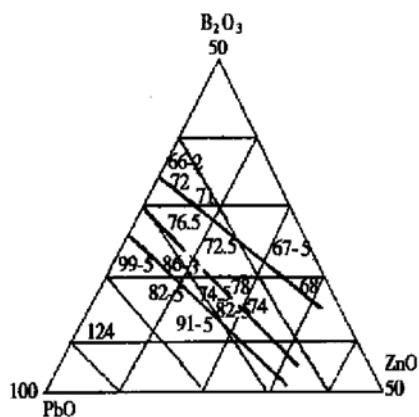


图2 PbO-ZnO-B₂O₃三元系的热膨胀系数
单位: 10⁻⁷/K

Fig. 2 Expansion coefficient for PbO-ZnO-B₂O₃ ternary system unit: 10⁻⁷/K

传感器的耐热温限。

我们将淬火态玻璃进行差示扫描热(DSC)分析, 得到图3所示曲线。曲线向下的峰为吸热峰。从图3可以看出, 在200~420°C之间有一分裂的放热峰。

随粉粒的加热, 在500~510°C之间出现一个强吸热峰。这与粉料的熔化有关。倒置峰的起点表示开始熔化(软化), 其顶点表示熔化基本结束。可以确定软化点为445°C, 500~510°C熔化基本结束。这时玻璃焊料呈现良好的流动性、浸润性。

因为芯片与底座间封接层是经加热熔化后再凝固的此玻璃焊料, 其热学行为肯定与原始粉料的行

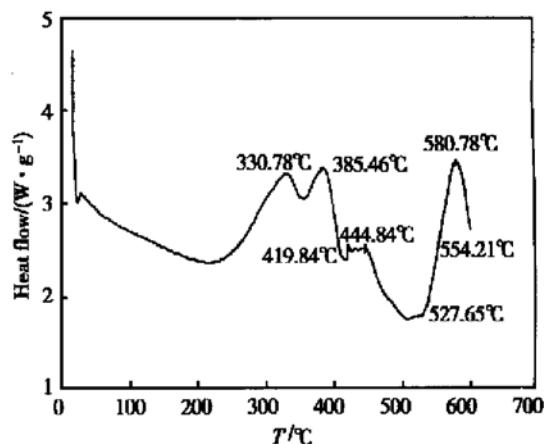


图3 自900°C淬火态玻璃焊料的DSC曲线

Fig. 3 DSC curve for the quenched glass solder after molten from 900°C

为不一样, 而且直接关系到压力传感器的使用温限。为此有必要对它再进行DSC分析, 观察它在第二次加热时的行为, 得到图4所示的曲线。可以看到在328°C处出现小的吸热峰。在631°C和643°C出现两个强吸热峰。峰的起点表明, 在530°C开始熔化, 643°C熔毕。

Sample: DSC886-2 DSC File: SJK.002
Size: 0.8000mg Operator: JI
Method: 10°C/MIN Run Data: 8-Dec-98 12:17
Comment: 10°C/MIN

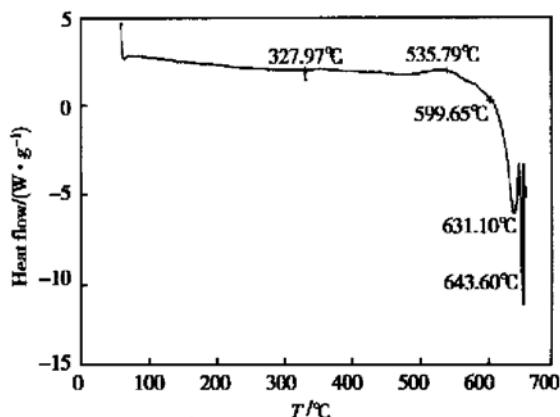


图4 焊料玻璃粉再结晶后DSC曲线

Fig. 4 DSC curve for the glass solder after crystallization

3 红外光谱特性

我们对淬火态和熔化后再凝固的玻璃焊料进行红外吸收光谱分析, 得到图5所示的红外吸收谱。上曲线是淬火态的, 下曲线是再凝固态的。为了

作对比鉴定, 表 1 中除列出二者的[B₂O₃]³⁻ 离子团

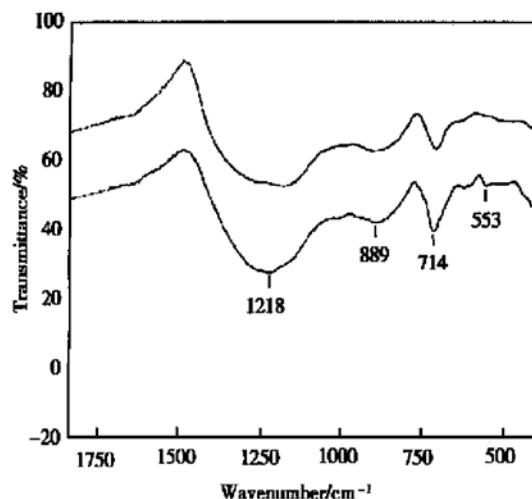


图 5 淬火态(上)和再凝固态(下)玻璃焊料粉的红外吸收光谱
Fig. 5 Infrared absorption spectra for the quenched (top) and the recondensed glass solder powder (bottom)

的简正模峰的频率 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 外, 还列出了 (MgFe²⁺)₂Fe³⁺[B₂O₃]O₂ 晶体中[B₂O₃]³⁻ 离子团相应振动模吸收峰频率^[10,11], 因为后者相应[B₂O₃]³⁻ 离子团的简正振动态的频率 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 已被指派, 示于表 1 的最下一行。可以看出二种硼酸盐的三种物态的吸收峰是一一对应的, 出现在相同的频率范围。

4 X 射线衍射揭示的结晶学特性

红外光谱分析虽然可以说明结晶学特性^[10,11], 但还不够直接令人信服。为此还将淬火态和再凝固态粉末进行了 X 射线分析。图 6 和图 7 分别示出二者的 X 射线图谱。图 6 中无衍射峰出现, 这是典型的无序玻璃态谱图。而图 7 中出现的衍射峰与资料库中的 Pb₂ZnB₂O₆ 晶体的标准峰都一一对应, 而且 2θ 从 23° 至 47° 间的 19 个标准峰都出现在再凝固态中。这充分证明再凝固态中存在主晶体相 2PbO · ZnO · B₂O₃(Pb₂ZnB₂O₆)。

表 1 二种硼酸盐的三种物态的红外吸收峰波数

Table 1 Wavenumber of the infrared absorption peaks for three material states of two borates

物质	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	ν_3/cm^{-1}	ν_4/cm^{-1}	晶体振动模	文献
(MgFe ²⁺) ₂ Fe ³⁺ [B ₂ O ₃]O ₂	940	710	1300	625	440	[11]
			1265		415 520	
(MgFe ²⁺) ₂ Fe ³⁺ [B ₂ O ₃]O ₂		708	1280	620	390	[10]
			1239		331	
淬火态玻璃粉	< 889	< 714	< 1218	< 620	无	
再凝固态玻璃粉	889	714	1218	620	553	
已指派的 B ₂ O ₃ ³⁻ 离子团振动模	A'对称拉伸 收缩振动	A''面外弯曲振动	A' + A''非对称拉伸 收缩振动	A' + A''面内 弯曲振动		[10] [11]

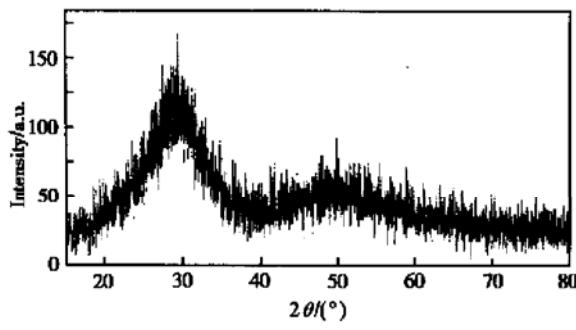


图 6 淬火玻璃焊料粉的 X 射线谱

Fig. 6 X-ray spectrum for the quenched glass solder powder

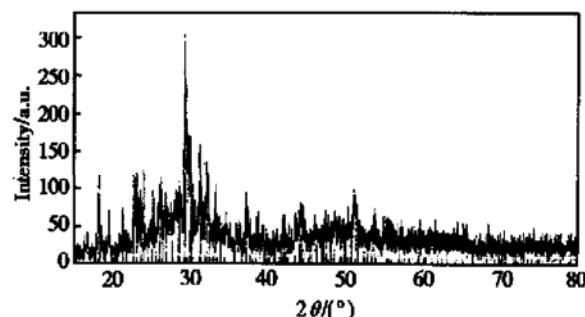


图 7 再凝固态玻璃焊料粉的 X 射线谱

Fig. 7 X-ray spectrum for the recondensed glass solder powder

5 讨论和结论

(1) 淬火态的 DSC 曲线在 200~420℃之间出现放热峰, 这是由于骤冷而保持原始液相的无序状态(熵高)的原因。当加热到 200℃以上时, 原子或分子的活动性增加, 由无序态转变为有序态(熵低), 固凝态物质的熵降低使内能减小而放热。如上所述, 500~510℃粉料熔化完毕。由此选定芯片的封接温度为 510℃, 重熔再凝固态的 DSC 曲线在 320℃出现小的吸热峰。这说明结晶玻璃中有极微量的某一晶相熔化。因为极少量的液相出现, 也会影响封接强度, 因此, 将 328℃定为该玻璃焊料的耐热极限。这满足一般压力传感器的使用温度范围(-30~120℃)要求。

两 DSC 曲线比较可以看出, 重熔再凝固态熔化开始温度(530℃)和终止温度(631~643℃)高而淬火态的软化开始点(445℃)和熔化终止温度(500~510℃)低。

(2) $[BO_3]^{3-}$ 离子团的全部振动模 $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ 既出现在淬火态也出现在再凝固态。这说明 $[BO_3]^{3-}$ 离子团相当稳定, 决不会破碎。但淬火态中的振动模, 相对于晶体中的相应振动模, 其频率较低。晶体红外光谱理论指出, 由于受晶体力场的影响。在晶体中 $[BO_3]^{3-}$ 离子团的相应振动模频率向高频方向移动^[10, 11], 这一点在图 5 中可清楚地看到。

(3) 再凝固态与淬火态的区别还在于, 前者除了 $[BO_3]^{3-}$ 离子团的简正振动模外, 还有晶体特有的晶格振动模, 其频率在 600cm^{-1} 以下。

(4) X 射线衍射分析肯定了红外吸收光谱分析的结论, 即淬火态玻璃焊料为无序态, 再凝固态为结晶态。无序态的软化点、熔点低, 有利于低温封接。结晶态的熔点高, 有利于传感器的使用。DSC 分析揭示了所选成分的热学行为。红外分析和 X 射线分析结果则解释了这一热学行为。

参考文献

- [1] Pablishkin N M, Zhurafleph A K. Easily melting glass. Chen shusen, Trans. Beijing: Chinese Building Industry Press, 1985 [巴帕路斯金, 茹拉夫列夫著. 陈树森译. 易熔玻璃. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985]
- [2] Shen Jinkai, Sun Yicai, Chang Zhihong, et al. Low temperature glass mounting technique for pressure sensor chips. Chinese Journal of Transducer Technology, 1999, 18(1): 10[沈今楷, 孙以才, 常志红, 等. 压力传感器芯片的低温玻璃封接技术. 传感器技术, 1999, 18(1): 10]
- [3] Sun Yicai, Shen Jinkai, Ji Rongqin, et al. Development of a low temperature glass solder for bonding pressure sensor chip onto the glass substrate. Chinese Journal of Electron Devices, 2000, 23(1): 36[孙以才, 沈今楷, 姬荣琴, 等. 压力传感器芯片键合用低温玻璃焊料的研制. 电子器件, 2000, 23(1): 36]
- [4] Luo Ming, Zhao Xin'an, Zhang Xi, et al. Procedure and mechanism of electrostatic sealing. Chinese Journal of Semiconductors, 1992, 13(8): 507[罗明, 赵新安, 张熙, 等. 静电封接过程与机理研究. 半导体学报, 1992, 13(8): 507]
- [5] National Natural Science Foundation of China. Investigation report for the strategical development for the discipline of semiconductor science and technology. Beijing: Science Press, 1995: 113[国家自然科学基金会著. 半导体科学与技术——学科发展战略研究报告. 北京: 科学出版社, 1995: 113]
- [6] Zhuang Tongzeng, Zhang Ankang, Huang Lanfang. Fabrication technogy for integrated circuits — principle and practice. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1987: 423[庄同曾, 张安康, 黄兰芳. 集成电路制造技术——原理与实践. 北京: 电子工业出版社, 1987: 423]
- [7] Sun Yicai, Liu yuling, Meng Qinghao. Design, fabrication and application for pressure sensors. Beijing: Publishing House of Metallurgical Industry, 2000[孙以才, 刘玉岭, 孟庆浩. 压力传感器的设计, 制造与应用. 北京: 冶金工业出版社, 2000]
- [8] Obermeier E, et al. Sensors and Actuators A, 1992, 30: 149
- [9] ASTM F76-69 Type 101 sealing glass
- [10] Wen Lu. Infrared spectrum for mineral. Chongqing: Chongqing University Press, 1988: 69[闻铬主编. 矿物红外光谱学. 重庆: 重庆大学出版社, 1988: 69]
- [11] Moeuke H. Mineralspektren 11, A kad Verlag, Berlin, 1966

Relationship Between Properties of PbO, ZnO, B₂O₃ Ternary System Low Temperature Glass Used for Bonding Silicon Chips and Bonding Technology

Sun Yicai¹, Meng Fanbin², Pan Guofeng¹, Liu Pange³ and Ji Rongqin³

(1 Institute of Microelectronics, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2 Institute of Metal, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(3 Institute of Macromolecular Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: In order to illuminate the relationship between the behavior characteristics and the bonding technology, DSC, infrared absorption spectrum and X-ray diffraction are carried out for two powder of the quenched and recondensed. It can be confirmed through experiments that the softening point (450°C) for the quenched is lower and it is melted thoroughly at 500 ~ 510°C for chip-bonding, but for the recondensed the melting point is higher (630°C). The later is of thermal stability without softening point to benefit the usage of devices. Furthermore, the quenched is a disorder state, the recondensed is a crystalline state, where exists the Pb₂ZnB₂O₆ crystal phase. [BO₃]³⁻ clusters never break up, showing the characteristic normal modes for molecular vibration either in quenched or in recondensed states.

Key words: low-temperature glass; chip bonding; property analysis; DSC spectrum; infrared absorption spectrum; X-ray diffraction spectrum

EEACC: 2550E; 2520C; 7230

Article ID: 0253-4177(2002)05-0555-05

投 稿 须 知

《半导体学报》是中国电子学会和中国科学院半导体研究所共同主办的国家一级刊物(月刊),被 EI 等收录。2001 年组建了《半导体学报》海外顾问委员会。《半导体学报》的影响因子和被引频次每年都有较大幅度的提高。中文论文的发表周期平均为 10 个月,英文快报的发表周期大约为 6 个月。欢迎广大科研人员和学生踊跃投稿。

1 栏目

《半导体学报》设有研究论文、研究快报、研究简报和技术进展四个主要栏目。研究快报(Letters)栏发表学术水平高并有创新的短文,一般 6 个月发表,只接收英文稿。研究论文(Papers)栏和研究简报(Brief Reports)栏分别发表半导体物理学和半导体科学技术方面的科研成果和阶段性成果。技术进展(Technical Progress)栏主要报道具有国际先进水平的最新技术成果,需附单位证明。研究论文的篇幅限定为 6 页,图限定为 8 幅;研究快报、研究简报的篇幅限定为 4 页,图限定为 6 幅;技术进展的篇幅限定为 3 页,图限定为 4 幅。超过部分每页加收 50% 的版面费,每图加收 15 元。

2 来稿要求

稿件应观点明确,数据可靠,言简意赅,重点突出。中文稿件一式两份,英文稿件一式三份。间行打印,字迹清晰。

2.1 题目、作者、单位和摘要

题目应简洁、准确,不宜太长,中文题目不宜超过 20 个字,外文题目不宜超过 10 个实词。文章的作者在投稿时应明确,以后不宜更改。作者单位需写出全称和邮政编码。摘要应语义确切,表述简明,宜用第三人称写明论文的目的、方法、结果和结论。

2.2 中英文关键词、PACC、EEACC 或 CCACC

应给出反映文章特征内容,通用性比较强的中英文对应关键词 3~8 个;PACC、EEACC 或 CCACC 专业代码 1~3 个。

2.3 基金及批准号

若文章得到基金资助,应给出基金的中、英文全称及批准号。

2.4 缩略词、符号及计量单位

摘要和正文中的缩略词在第一次出现时都必须写出全称。外文字母、符号必须分清大、小写,正、斜体,上、下角,容易混淆的字母、符号等在第一次出现时,请用铅笔注明。计量单位请用国家法定计量单位,全文文种要始终一致。

2.5 图、表、照片

图和照片按出现先后顺序编号,图的整个宽度以 70mm 或 140mm 规格为宜,图框宜细,刻度向里,曲线略粗,墨色要黑,线条要匀,图中文字应与正文完全一致。照片要求黑白反差大,层次清晰,不接受彩色图和照片。表格应简洁、明确,宜用三线表。

2.6 参考文献

参考文献按在正文中出现的顺序编号,用方括号括住置引文处右上角,并与文末参考文献序码对应一致。请勿引用尚未公开发表的资料。中文参考文献需附相应的英译。参考文献格式著录项目应齐全。

期刊的格式为:作者 . 题目 . 刊名,年份,卷(期):页码

例:Zhang Heqiu, Mao Lingfeng, Xu Mingzhen, et al. Effect of neutral traps on tunneling current and SILC in ultra-thin oxide layer. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(4): 367

书籍的格式为:作者 . 书名 . 出版地:出版社,年份:页码

例:Schroder D K. Semiconductor material and device characterization. New York:John Wiley & Sons, 1990

中文参考文献需附相应的英译。

例:Ning Yongqiang, Gao Xin, Wang Lijun, et al. Spontaneous emission and optical gain in InGaAs quantum dots InGaAs. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(4): 373[宁永强,高欣,王立军,等.量子点的自发发射及光增益.半导体学报,2002,23(4):373]

3 评审

来稿将送有关专家审阅。中文稿需 3 个月、英文稿需 2 个月左右才能收到修改意见和初步录用意见。作者在收到修改意见后,28 天内须将修改稿和软盘(可用 Email 稿代替)寄回编辑部。刊登与否由编委会最后审定。不拟刊登之稿,当尽快函告作者。

4 稿件请挂号邮寄:100083 北京 912 信箱《半导体学报》编辑部。

编辑部电话:(010) 82304277

传真:(010) 82305052

E-mail:cjs@red.semi.ac.cn

网址:<http://www.cjs.ac.cn>