

文章编号:1003-7837(2005)01-0046-03

表面技术在半导体致冷器件中的应用

蒋玉思, 高远

(广州有色金属研究院化工冶金室, 广东 广州 510651)

摘要:综述了热喷涂、电镀、化学镀、阳极氧化和内电解镀等表面技术在半导体致冷器件中的研究及应用,分析了各种表面技术的优缺点,并指出了在半导体致冷组件中应用表面技术的发展趋势。

关键词:半导体致冷器件;表面技术;阳极氧化;电镀;化学镀

中图分类号: TN377 **文献标识码:** A

通过表面处理技术可以在材料的表面制备多种涂层,并赋予材料某种功能特性。因此,为了改善材料热电性能的稳定性,电镀、化学镀、热喷涂和阳极氧化等表面技术,在半导体致冷器件的制造过程中得到了广泛应用。随着对环保要求的提高,又出现了一些新的表面技术如内电解镀等。

1 表面技术的研究及应用

1.1 制备屏蔽层

为防止铜等有害元素的扩散,以及改善焊料对元件的湿润性,在温差电元件与导流片(冲压铜片)之间须插入一层或二层扩散阻挡层(屏蔽层)。目前,常用的办法是分别在导流片表面和元件表面镀镍。施镀方法主要有等离子喷涂、真空蒸镀、电镀和化学镀等^[1]。一般采用火焰热喷涂镍与电镀镍或化学镀镍的组合,制备单质的导流层,以达到阻挡有害元素的目的^[2]。

1.1.1 热喷涂镍

晶片表面热喷涂的镍层厚度一般为25~35 μm ,所用的热源是氧-乙炔火焰,火焰的气氛一般为中性,喷涂材料为软态高纯度的镍丝材。

晶片镍喷涂层的典型特征为:晶片具有金属光泽,洁净均匀,表面的镍微粒细小致密,涂层与晶片

的结合强度大于12 MPa。但热喷涂镍的不足之处有:由于火焰冲刷晶片,导致过多的热量传递给晶片,引起涂层的氧化;送丝速度微调困难,其速度受压缩空气的影响,难以保持恒定;噪声污染;镍损失大;喷涂效率低。

1.1.2 电镀镍

电镀镍是在热喷涂镍层的表面进行的。可供选择的电镀类型有暗镍和半光亮镍。电镀镍作为中间镀层,应使镍晶粒细及镀层的内应力低,以保证元件不出现毛刺、卷边和镀层脱落等现象。通常,镍镀层的厚度为2.5~3.0 μm ,与基体晶片的附着强度大于12 MPa。

已在生产上应用的电镀镍,有硫酸盐型和氨基磺酸盐型两种。硫酸盐型电镀工艺,生产成本较低,操作方便,但镀层的内应力大。而氨基磺酸盐型电镀工艺,开缸成本较高,对杂质敏感,但镍镀层的内应力小、韧性较好且电镀速度快。应用最多的是氨基磺酸盐型电镀工艺。

1.1.3 化学镀镍

化学镀镍是在热喷涂镍层的表面完成的。以次磷酸钠为还原剂的化学镀镍制备的化学镀层,具有化学稳定性高、结构致密、厚度均匀和结合力强等优点^[3]。镍镀层厚度一般为2~3 μm ,所得镀层的磷含量为3%~14%。当镀层中磷含量增加时,镀层的光

亮度增加,导电性降低。镍的沉积速度为 $10 \sim 25 \mu\text{m/h}$ 。作为阻挡层,化学镀层对有害元素的屏蔽性能,要比电镀层优异。但从施镀过程来看,电镀过程易控,镀液维护方便,所以在生产中应用较多的是电镀镍法。

1.1.4 直接镀镍

目前,制备屏蔽层的生产工艺流程为:喷砂→喷镍→喷砂→预镀镍(或化学镀镍)→镀镍。由于生产流程较长,使元件的性能有所下降,生产成本增加。为避免喷砂及喷镍对晶片高温高压的冲击和降低生产成本,2003年陈良杰等^[4]开展了半导体制冷晶体直接镀镍的研究。典型的工艺流程为:脱脂→化学粗化→活化→高温真空除氢→活化→预镀镍(或化学镀镍)→镀镍→浸锡。预镀镍溶液的配方及工艺条件为 HCl (37%) $200 \sim 250 \text{ mL/L}$, NiCl_2 $200 \sim 250 \text{ g/L}$, H_3BO_3 $40 \sim 45 \text{ g/L}$, D_k $4 \sim 5 \text{ A/dm}^2$, 常温, 时间 5 min 。镀镍溶液的配方及工艺条件为 NiCl_2 $80 \sim 120 \text{ g/L}$, $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ $40 \sim 45 \text{ g/L}$, pH $3.5 \sim 4.5$, 温度 $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$, 时间 25 min , D_k $4 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 。试验结果表明,采用直接镀镍或化学镀镍工艺,可以将致冷组件的最高温差提高 $1.5 \sim 2.0^\circ\text{C}$ 。直接镀镍层与晶片的结合力大于喷镍层与晶片的结合力。 $D2 \text{ mm}$ 晶片点拉力大于 40 N 。半导体制冷晶体直接镀镍的工艺切实可行,但由于 p 型晶片脆性大,使镀镍晶片的切割成品率低于喷镍晶片的切割成品率,所以镀镍层与晶片间的结合力尚待提高。

1.2 制备可焊层

最早制备元件可焊层的方法是手工热浸,直到现在一些厂家还在采用。而电镀是目前制备元件可焊层的主要方法。最近出现了一种新颖的表面技术——内电解镀,该技术无污染,生产效率高,具有较为广阔的应用前景^[6,7]。

1.2.1 热浸

热浸焊料一般为铋锡合金或者锡铅合金。浸锡温度较高,一般为 $290 \pm 2^\circ\text{C}$ 。因为是手工完成,所以制备的可焊层的外观质量差、公差大,加热器对晶片的热冲击大,生产效率较低。随着可焊层制备技术的提高,热浸的应用将逐渐减少。

1.2.2 电镀

与手工浸锡相比,用电镀法制备的可焊层的外观质量好、公差小,致冷组件的焊接强度高、一致性好,劳动强度低、生产效率高。对常温致冷组件,已经广泛采用在晶片上直接电沉积焊料锡镀层的方法。锡镀层的厚度一般为 $7 \sim 10 \mu\text{m}$,与镍镀层间的结合

强度大于 12 MPa 。

酸性光亮镀锡和哑光镀锡工艺均可应用于晶片镀锡。两者相比,光亮镀层的接触电阻小,钎焊性能较好。酸性镀锡电解液的主要成分为硫酸亚锡和硫酸。安美特的光亮剂、南京大学的酸性镀锡光亮剂和复旦大学的酸性镀锡添加剂,均能满足温差电元件的要求。

生产表明,锡镀液易浑浊,这样就降低了亚锡离子的有效浓度,增加了槽液的处理成本。所以酸性光亮镀锡工艺的稳定性,尚需进一步提高。

如果晶片上的镍镀层处理不当,热浸时会出现晶片挂不上焊料(锡铅合金)或者焊料太厚而起皮等现象。为此,2002年王丽等人^[5]开展在晶片上电沉积 Sn-Pb 钎焊性合金层的研究。制备的 p 型晶片铅锡合金镀层中 Sn 的质量分数为 70.03% , Pb 的质量分数为 29.97% , 厚度 $10 \mu\text{m}$; n 型晶片铅锡合金镀层中 Sn 的质量分数为 68.96% , Pb 的质量分数为 31.04% , 厚度 $6 \mu\text{m}$ 。测试结果表明,表面镀 Sn-Pb 合金层后制作的高温致冷组件,老化后的电阻值基本不变,只是最大温差值有所上升。无疑,这种直接电沉积可焊层技术,将推进大功率半导体致冷高温组件的广泛应用,推动半导体空调和半导体冰箱等中型致冷设备的商业化进程。

1.2.3 内电解镀

2003年,韩刚等人^[6,7]采用内电解镀锡的方法在晶片表面制备出可焊锡层。该技术的基本原理为:利用无污染活泼金属的较负的电位,提供氧化还原的内在动力,形成金属镀层。在亚锡的近中性的条件下,依靠化合力度组织有序的反应,保证镀层的平整性和附着力。典型的工艺为:(1)阴阳极面积比 $1:1 \sim 1:3$;(2)阴阳极距离小于 5 cm ;(3)阴阳极通过极杠连接;(4)镀液温度 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 。内电解镀是一种新颖的表面精饰清洁技术,其主要优点为:镀液中没有污染物质,生产环境清洁;能耗低,效率高;投入低,产出高。从环境保护和镀层的性能来看,内电解镀是一种极富吸引力的新工艺。

1.3 制备金属基板

1997年,李中江^[8]发明了一种用于半导体致冷组件的带薄氧化膜绝缘层的一体化金属基板。其制作方法,首先利用脉冲电解氧化(阳极氧化)或高频溅射在金属板上形成厚 $2 \sim 5 \text{ nm}$ 的高强度氧化层,再用耐高温胶在氧化层上贴上一层高导热的金属箔,最后用光刻腐蚀在氧化层上形成金属导流条阵列,或者将导电膏按特定的阵列印刷到氧化层上,再

高温还原,在氧化层上形成金属导流条.该金属基板的薄氧化膜,纵向热阻小,这样半导体致冷组件工作时不会产生寄生温差.冷、热基板的强度大,可以避免陶瓷片基板破碎引起的器件失效,实现大致冷组件微小面积的高可靠性.该金属基板适用于半导体冰箱、半导体空调和其他中小型致冷设备中的高温致冷组件.目前虽未得到实际应用,但随着中型致冷设备的普及,金属基板将会有广阔的应用前景.

2 结 语

表面技术在半导体致冷器件中已经得到了广泛应用,并且发挥着越来越重要的作用.尽管目前直接镀镍技术尚不成熟,导致p型晶片的切割损耗大,但由于缩短了工艺流程,改善了器件的热电性能,所以有望在制备元件屏蔽层中得到发展.由于热浸技术制备的可焊层性能差,生产效率低,因此将被电镀、内电解镀技术所取代,并且实现半自动化生产.铝质基板的寄生温差小,机械强度高,有望在高温半导体

致冷器件中得以广泛应用.这样,半导体致冷器件的整体质量水平和生产规模将上一台阶,半导体致冷技术将具有更为广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] 张建中. 国外温差电致冷技术发展概况[J]. 电源技术, 1992 (3): 41-47.
- [2] 王宏, 吴桂莲, 王家琦. 新型半导体致冷组件的研制及应用[J]. 信息技术, 2001 (9): 38-39.
- [3] 陈敬田. 简明电镀工手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 181.
- [4] 陈良杰. 半导体制冷晶体直接镀镍的研究[J]. 电镀与环保, 2003 23(4): 15-16.
- [5] 王丽, 余秀法, 刘新红. 温差电材料片表面处理工艺研究[J]. 电源技术, 2002 26(6): 440-442.
- [6] 韩刚, 杨振华. 清洁精饰工艺探索[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 68-69.
- [7] 韩刚, 杨桂华. 内电解电镀工艺探索[J]. 腐蚀与防护, 2003 24(10): 457-459.
- [8] 李中江. 半导体温差电致冷组件及其制造方法[P]. 中国专利: 1035144C, 1997-06-11.

Application of surface technology in semiconductor refrigerating units

JIANG Yu-si, GAO Yuan

(Department of Chemical Engineering and Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: A study and its application on five kinds of surface technologies in semiconductor refrigerating units such as thermal spraying, electroplating, electroless plating, anodizing and internal electrolysis are described in the paper. Their advantages and disadvantages are analyzed in the paper too. The development trends of surface technology applied in semiconductor refrigerating units are pointed out.

Key words: semiconductor refrigerating units; surface technology; anodizing; electroplating; electroless plating