

Wiesława Olesińska¹

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919, Warszawa

WPLÝW TLENU I TYTANU NA MIKROSTRUKTURĘ WARSTW METALICZNYCH Mo, Mn WYTWARZANYCH NA CERAMICE AlN

Przedstawiono wyniki prac nad wytwarzaniem warstw metalicznych molibdenowo-manganowych spiekanych w atmosferze suchego wodoru (p. rosy 203 K). Badano standardowe warstwy metaliczne MoMn, do których wprowadzono tlen w ilości 0÷40% atomowych oraz tytan w ilości 0÷8% atomowych. Spiekanie warstw wykonano w temperaturach 1573÷1673 K. Przedstawiono badania mikrostruktury warstw metalicznych spiekanych na ceramikach AlN, Si₃N₄ oraz Al₂O₃. Opisano mechanizm spiekania warstw metalicznych Mo, Mn porównawczo na ceramice korundowej i ceramice z AlN.

PROPERTIES OF METALLIC LAYERS SINTERED ON NITRIDE CERAMICS DEPENDING ON THE OXYGEN AND TITANIUM CONTENT IN THE REACTIVE LAYER

Production of metallic layers on non-oxide ceramic materials using the powder metallization method is difficult because of the poor wettability of these materials by both molten metals and by glasses. An additional difficulty is that, at temperatures above 11423 K, ceramic materials, both alumina nitride and silicon nitride ceramics are sensitive to humidity, since in an atmosphere of water-containing hydrogen ammonia is synthesized and nitrides decompose. The present study was, therefore, devoted to the deposition of metallic layers on nitride ceramic substrates, sintered in an atmosphere of dry hydrogen. The effects of the oxygen and titanium contents in the reactive layer deposited on nitride ceramics (AlN, Si₃N₄) on the wettability and sintering capability of the metallic layers were examined. The deposited metallic layers were standard Mo and Mn layers with the oxygen content ranging from 0 to 40 at. % and the titanium content from 0 to 8 at. %. The layers were sintered at a temperature between 1573 and 1653 K in a hydrogen atmosphere (dew point 203 K).

The microstructure of the metallic layers was examined using a scanning electron microscope (figs 1-3) and an electron probe (fig. 4). A considerable migration of Al and Si to the interface layer was observed. The microstructure of the metallic layers sintered on nitride ceramics appeared to be very similar to the microstructure of metallic layers deposited on alumina oxide ceramics (figs 5-6). In the transition layers between the Al₂O₃ or AlN ceramic material and the metallic layer, a continuous glass layer is formed on the ceramic surface, which wets very well both the substrate and the metallic powders. The metallic layer is compact and the braze does not penetrate between the grains.

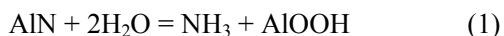
WPROWADZENIE

Wytworzenie trwałych połączeń ceramika-metal utrudnione jest przez fakt, że większość metali ma znacznie wyższe współczynniki rozszerzalności termicznej od ceramiki, a w stanie ciekłym nie zwilża ceramiki. Do uzyskania wysokiej wytrzymałości mechanicznej złączy korzystne jest wytworzenie na ceramice azotkowej, podobnie jak na ceramice korundowej, metalicznej warstwy przejściowej kompensującej naprężenia termiczne wynikające z różnic właściwości cieplnych spajanych materiałów. W szerokim zakresie temperatur współczynniki rozszerzalności najdokładniej dopasowane z ceramiką AlN mają wolfram i molibden; dają to możliwość wykorzystania tych materiałów do wytwarzania na ceramice warstw metalicznych o wyższej niż ceramika plastyczności, przeznaczonych do spajania z innymi materiałami. W publikowanych pracach powtarza się zgodna opinia, że możliwość spajania materiałów różnoimiennych zależy głównie od chemicznego oddziaływania komponentów na powierzchni granicznej i od

zwilżania powierzchni ceramiki przez metal. W literaturze opisane są różne metody łączenia ceramik nietlenkowych, a zwłaszcza azotkowej, głównie AlN, z metalami do zastosowań w technikach hybrydowych [1]. Stosowane są te same techniki [2-4] jak do łączenia ceramik tlenkowych, przy czym parametry procesów dostosowane są do właściwości materiałów.

Procesy metalizowania i spajania ceramiki z azotku glinu prowadzone są w próżni bądź w atmosferach gazów ochronnych (azotu, wodoru, argonu) o niskiej zawartości tlenu (punkt rosy poniżej 203 K, ok. 1,5 ppm O₂). Standardowe warstwy metaliczne Mo, Mn lub W, Mn na ceramice korundowej wykonuje się w atmosferze wodoru nawilżonego. Wprowadzony tlen zabezpiecza wytworzenie w procesie spiekania faz niezbędnych do uzyskania właściwej spójności warstwy metalicznej z podłożem. Materiały azotkowe w temperaturze powyżej 1423 K w obecności pary wodnej ulegają destrukcji zgodnie z reakcją [3]

¹ dr inż.



W związku z powyższym założono, że tlen niezbędny do przemian fazowych będzie wprowadzany bezpośrednio do warstwy metalicznej w określonych ilościach atomowych, a proces spiekania warstw MoMn będzie realizowany w wodorze o zawartości tlenu 1,5 ppm.

PRÓBY TECHNOLOGICZNE

Do badań przygotowano: mieszaniny szkłotwórcze i pasty metaliczne. Wykonano mieszanki składników szkłotwórczych o różnej zawartości tlenu i tytanu: a) 18,5% at. O i 0% Ti; b) 31% at. O i 3,8% at. Ti; c) 40% at. O i 2% at. Ti. Mieszaniny tlenkowe z dodatkiem Ti nakładano na powierzchnię płytek wykonanych z AlN, Si₃N₄, Al₂O₃ i z leukoszaferu, stapiano w temperaturach 1350, 1380 i 1400°C (1623, 1653, 1673 K) w atmosferze mieszaniny azotu z wodorem (3 części wodoru, 1 część azotu) o p. rosy 203 K.

zawierającego 18% tlenu i niezawierające tytanu charakteryzują się dużą ilością wydzieleni płytkowych i nieznaczną ilością szkła (rys. 1a). Kratery świadczące o wydzieleniu gazu z powierzchni ceramiki są widoczne również dla warstw niezawierających tytanu. Przedstawione obrazy mikrostruktury powierzchni po stopieniu składników szkłotwórczych wykazały, że ilość fazy ciekłej zależy przede wszystkim od zawartości tlenu wprowadzonego ze składnikami mieszanin szkłotwórczych. Największe udziały szkła obserwuje się w warstwach zawierających od 30 do 40% atomowych tlenu.

Warstwy metaliczne wykonano w dwojaki sposób:

- z metalicznych składników z dodatkiem aktywnego tytanu i manganu (skład „d”),
- z dodatkiem składników szkłotwórczych.

We wszystkich badanych składach warstw metalicznych zawartość molibdenu wynosiła 80% wagowych. Pozostałe 20% stanowiły dodatki. Wygląd warstw metalicznych wykonanych na różnych podłożach przedstawiono na rysunkach 2 i 3.

Rys. 1. Warstwy ze składników szkłotwórczych spiekane na ceramice z AlN: a) skład „a” (18,5% tlenu; 0% tytanu), b) skład „b” (31% tlenu; 3,8% tytanu)

Fig. 1. Glasses layer after sintering on AlN: a) composition „a” (18.5% oxygen; 0% titanium); b) composition „b” (31% oxygen; 3,8% titanium)

Warstwy po stopieniu poddano obserwacjom mikroskopowym. Wygląd warstw przedstawiono na rysunku 1. W zestawach zawierających 30÷40% atomowych tlenu i ok. 4% atomowych tytanu widoczna jest znaczna ilość fazy szklistej, bardzo drobne wydzielenia fazowe o budowie nieregularnej oraz nieliczne duże wydzielenia płytkowe (rys. 1b). Szkło równomiernie pokrywa powierzchnię ceramiki z azotku glinu. Warstwy z zestawu

Rys. 2. Warstwa metaliczna „d” (zawartość tlenu 0% atomowych, 10% tytanu) po stopieniu na płytce z AlN (a) i Si₃N₄ (b)

Fig. 2. Metallic layer „d” (content: 0 at. % oxygen, 10 at. % titanium) after melting on AlN (a) and Si₃N₄ (b)

Warstwy niezawierające składników tlenkowych nie wykazują przyczepności do żadnego badanego podłoża ceramicznego, widoczne są obszary występowania metalicznych faz ciekłych, różniących się między sobą, niezwilżających zarówno podłoża z AlN, jak i Si₃N₄ (rys. 2).

Wprowadzenie do warstw metalicznych składników zawierających tlen zmienia wygląd powierzchni war-

stwy po spieczeniu (rys. 3). Warstwy metaliczne są jednorodne, na płytkach z Si_3N_4 obserwuje się na ziarnach metalicznych nadmiar szkła (rys. 3b).

Rys. 3. Warstwa metaliczna wg składu „b” spiekana na: a) ceramice z AlN, b) na ceramice Si_3N_4

Fig. 3. Metallic layer „b” (content: 18 at. % oxygen, 0 at.% titanium) after sintering on AlN (a) and Si_3N_4 (b)

Przyczepność warstw metalicznych do podłoża jest dobra, warstwy są zwarte i podatne do nakładania niklu metodą chemiczną.

BADANIA MIKROSTRUKTURALNE

Badania warstw metalicznych wykonano porównawczo dla leukosafiru i ceramiki AlN za pomocą sondy elektronowej. Wykonano mapy rozkładów powierzchniowych w przekroju prostopadłym do warstw metalicznych (rys. 4). Powierzchnia graniczna leukosafiru jest zwarta, nie obserwuje się przemieszczania glinu do warstwy metalicznej. Tytan występuje w skupiskach w warstwie metalicznej w znacznej odległości od granicy korundu. W odróżnieniu od leukosafiru dla AlN obserwuje się znaczną rozpuszczalność AlN na granicy warstw. Glin przemieszcza się do warstwy metalicznej na znaczne odległości. Tytan występuje na powierzchni ceramiki, rozmieszczenie jest jednorodne i równomierne.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przedmiotem badań były warstwy metaliczne molibdenowo-manganowe, wykonane techniką metalizacji proszkowej na ceramikach azotkowych, głównie na ceramice z AlN. Próby technologiczne wykonano rów-

nież dla ceramiki z azotku krzemu i porównawczo dla leukosafiru. Z uwagi na niską odporność ceramik azotkowych na działanie pary wodnej w wysokich temperaturach warstwy metaliczne spiekano w atmosferze suchego wodoru (p. rosy 203 K), a tlen niezbędny do spalenia warstw metalicznych z podłożem wprowadzano do składników warstwy metalicznej. Zawartość tlenu w warstwach metalicznych zmieniano w zakresie od 18 do 40% atomowych. Do past metalicznych wprowadzano także tytan w ilości od 0 do 10% atomowych. Warstwy metaliczne spiekano w temp. 15573, 1523, 1563 i 1673 K. Uzyskano warstwy metaliczne o zadowalającej przyczepności do podłoża, pozwalającej na lutowanie złączy lutami miękkimi i twardymi o dobrej wytrzymałości mechanicznej. Przebieg spiekania warstw metalicznych molibdenowo-manganowych na ceramice korundowej i ceramice z azotku glinu jest dość podobny. Przyczepność warstw uzyskuje się w wyniku procesów reakcyjnych na powierzchni ceramiki oraz przez wytworzoną w procesie spiekania fazę szklistą. Porównanie przekrojów poprzecznych warstw Mo, Mn spiekanych na ceramice korundowej i z AlN przedstawiono na rysunku 5.

Rys. 4. Mapy rozkładów powierzchniowych składników warstwy metalicznej „c” spiekanej na płytce z leukosafiru

Fig. 4. Surface distribution of Ti and Al within metallic layer „c” after sintering on sapphire

Warstwy metaliczne o składzie Mo, Mn, FeSi na ceramice korundowej spiekano w atmosferze wodoru wilgotnego o p. rosy 293 K. Na ceramice z AlN warstwy metaliczne spiekano w atmosferze suchego wodoru

o p. rosy 203 K, tlen wprowadzano ze składnikami warstw metalicznych w ilości 30% atomowych (rys. 5b). Na powierzchniach ceramiek widoczna jest faza szklista, przestrzenie międzyziarnowe w warstwach metalu wypełnione są również tą fazą. Warstwa metaliczna jest zwarta, nie obserwuje się wpływania lutu między ziarna proszków metalicznych. Badania wykonano na mikroskopie skaningowym.

Rys. 5. Porównanie mikrostruktury molibdenowych warstw metalicznych wytworzonych na Al_2O_3 (a) i AlN (b)

Fig. 5. Microstructure of the metallic layer (MoMn) on Al_2O_3 (a) and AlN (b)

Rys. 6. Porównanie mikrostruktury warstw reakcyjnych (bez molibdenu) spiekanych na leukoszafrze (a) i na ceramice z AlN (b), SEM. 5000x (1 cm = 2 μ m)

Fig. 6. Microstructure of the reaction layer (without Mo) sintering on Al_2O_3 (a) and AlN (b), SEM. 5000x (1 cm = 2 μ m)

Wykonane badania mieszanin reakcyjnych: Mn, Fe-Si spiekanych na leukoszafrze i mieszaniny (b) spieka-

nej na ceramice z AlN (w warunkach spiekania warstw metalicznych) wykazują podobny sposób powstawania spójności ich z podłożem ceramicznym. Porównanie mikrostruktury tych warstw przedstawiono na rysunku 6.

Na powierzchni leukoszafrę występuje ciągła warstwa spinelu manganowo-glinowego, a nad nią warstwa szkła krzemianowo-molibdenowego. Narastanie reagentów na powierzchni AlN jest również dobrze widoczne. Jednak granica między warstwami jest nieciągła, porowata, a w warstwie szklawa obserwuje się dodatkowo pęcherze (prawy górny róg rys. 6b). Pory w warstwie przejściowej i pęcherze w warstwie szkła mogą powstawać w wyniku uwalniania azotu.

Brak dobrej spójności warstwy przejściowej z ceramiką z azotku glinu jest przyczyną niższej wytrzymałości mechanicznej na zginanie. Jednak pomimo tych nieciągłości wytrzymałość mechaniczna na zginanie (powyżej 81 MPa) jest wystarczająca dla większości połączeń. Identyfikacyjne badania fazowe na powierzchniach granicznych ceramika-metal i ceramika-składniki szkłotwórcze są w trakcie realizacji.

Hipoteza wprowadzenia tlenu tylko do strefy reakcyjnej, aby osłonić AlN przed działaniem pary wodnej została potwierdzona uzyskanymi wynikami. Zawartość tlenu w ilości 30 do 40% atomowych w warstwie metalicznej zabezpiecza wytworzenie faz niezbędnych do uzyskania spójności warstwy metalicznej z podłożem.

LITERATURA

- [1] Blum J.B., Kazuo Anzai, Aluminium nitride substrates for hybrid microelectronic applications, *Hybrid Circuit Technol.* 1989, August, 7-14.
- [2] Patent USA 4,409,079.
- [3] Yasuhiro Kurorawa, William D. Scott, Characterization of the AlN -W Interface in a Cofired Multilayer AlN Substrate, *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, 72, 612-16.
- [4] Paulasto M., Interfacial reactions in Ti/Si_3N_4 and TiN/Si diffusion couples, *J. Appl. Phys.* 1995, 77(9), 1, May 1995.

Recenzent
Roman Pampuch