

Выбор составов металлизационных паст и разработка технологии металлизации керамики из нитрида алюминия

Юрий Непочатов, Иван Красный, Валерий Грибанов,
Светлана Кумачёва, Анастасия Денисова (г. Новосибирск)

Металлизированная алюмонитридная керамика во всём мире широко используется в качестве теплоотводов для активных элементов силовых полупроводниковых приборов (СПП). В данной статье рассмотрена возможность металлизации отечественной алюмонитридной керамики металлизационными пастами, предназначенными для металлизации алюмооксидной керамики. В работе сравниваются прочность сцепления с AlN-керамикой металлизационных покрытий (МП), полученных из металлизационных паст собственного изготовления и зарубежного. Также приведены режимы вжигания этих металлизационных паст.

ВВЕДЕНИЕ

Темпы развития силовых полупроводниковых приборов (СПП) растут с каждым годом, что обусловлено постоянной работой специалистов над новыми конструкционными радиоматериалами и технологиями их создания. Сегодняшний тренд развития электроники направлен на миниатюризацию полупроводниковых устройств и приборов, однако это возможно при решении ряда определённых задач, таких, как эффективный отвод тепла от активных радиоэлементов, разработка новых алгоритмов работы микросхем, поиск альтернативных технологий, позволяющих снизить выделение тепла при работе приборов.

В производстве электронно-компонентной базы силовой электроники в качестве изоляционных и конструкционных материалов очень широко используются различные виды керамик преимущественно на основе оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO), карбидов (B_4C , TiC, SiC), нитридов (Si_3N_4 , BN, AlN). Наиболее востребованным керамическим материалом в производстве высоко-мощных полупроводниковых приборов, которые работают при мощности более 2 кВт/мм^2 , является оксид бериллия (BeO), поскольку керамика на основе этого материала обладает очень высокой теплопроводностью порядка $250 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, что позволяет эффективно отводить тепло от активных элементов приборов, к тому же другие электрофизические параметры этой керамики являются очень удобными для

полупроводниковой промышленности. Бериллиевая керамика является оксидной и получить на её поверхности металлизационное покрытие (МП) с высокой адгезией гораздо проще, чем на поверхностях безоксидных типов керамик. Однако эта керамика является токсичной и её промышленное производство в России не предусматривается, поэтому для силовой полупроводниковой промышленности очень актуальным становится вопрос поиска материалов, альтернативных бериллиевой керамике.

По физическим параметрам наиболее близкой к бериллиевой керамике является алюмонитридная керамика (AlN). Она также обладает достаточно высокой теплопроводностью порядка $170...200 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ и стабильностью электрического сопротивления с повышением температуры $10^{14}...10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Однако эта керамика является нитридной, что создаёт проблемы в получении на её поверхности металлизационного покрытия с высокой адгезией и стойкостью к термоциклированию, используя традиционные физико-химические процессы, характерные для оксидных керамик. Поэтому работы по разработке технологий, позволяющих получать металлизационные покрытия с высокой адгезией и термостойкостью на алюмонитридной керамике, на сегодняшний день являются особенно востребованными.

Металлизационное покрытие наносят на керамику для создания на определённой части подложки-держате-

ля токопроводящего слоя, к которому присоединяют полупроводниковый кристалл и выводы. Основным методом получения металлического покрытия на керамических изделиях является нанесение через сеткографический трафарет пасты с последующим её вжиганием, что позволяет формировать топологический рисунок и обеспечивать соединение керамики с металлической арматурой при помощи пайки. Металлизационный слой создаёт смачиваемую припоем поверхность и позволяет получить методом пайки прочное, вакуумно-плотное, герметичное соединение керамических деталей друг с другом или с металлом. Плохая смачиваемость керамики объясняется совершенно различной структурой поверхностей керамики и металлов. Прочный металлизационный слой на керамике служит цементирующей промежуточной составляющей между керамикой и металлической арматурой. Прочность сцепления МП с керамикой возрастает при близости показателей ТКЛР и усадки металлизационной пасты при вжигании. При вжигании металлизационных композиций в керамике происходят два взаимоисключающих процесса:

- спекание металлических зёрен между собой;
- окисление активных компонентов металлизационной пасты и взаимодействие вновь образующихся центров оксидов с оксидами керамики с появлением переходного слоя.

Поэтому в пасту наряду с чистыми металлами вводят активные добавки и стеклообразующие составляющие, которые взаимодействуют с компонентами керамики и не нарушают процесс спекания металлических зёрен друг с другом. Толщина металлизационного слоя после нанесения на подложку-держатель может составлять $20...60 \text{ мкм}$. После вжигания она уменьшается на $40...50\%$.

Металлизационные покрытия на деталях из алюмонитридной керамики

для высокомоощных полупроводниковых приборов должны быть достаточно плотными, термостойкими, высокотепло- и электропроводящими, поскольку МП выполняет функции проводника электрического тока и, в то же время, теплоотвода. Если МП будет недостаточно плотным или электро- и теплопроводящим, то при прохождении через него тока произойдет повышение электрического сопротивления, что приведет к нарушению целостности этого МП и выходу из строя всего прибора. Из-за специфики применения высокомоощных полупроводниковых приборов, металлизационные покрытия в них подвергаются значительным термическим циклам с большой амплитудой ($-60...+150^{\circ}\text{C}$), поэтому для бесперебойной работы приборов необходима высокая надежность соединения металла с керамикой. В зависимости от назначения и специфики полупроводниковых приборов требования к прочности соединения МП с керамикой (адгезия) может варьироваться от 1,5 до 2,5 кгс/мм², а в особо мощных и ответственных приборах – от 4 до 6 кгс/мм².

Целью работы является выбор составов металлизационных паст для трафаретной печати и исследование технологических путей получения металлизационных покрытий диэлектриков из нитрида алюминия.

Все ныне существующие технологии металлизации AlN-керамики позволяют создавать металлизационные покрытия, которые можно разделить на низкотемпературные ($T_{\text{раб}} \leq 800^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературные ($T_{\text{раб}} \geq 800^{\circ}\text{C}$).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МП НА AlN-КЕРАМИКЕ

Низкотемпературные МП в основном состоят из таких металлов, как медь, серебро, алюминий и их сплавов. По способам формирования МП на керамике, технологии металлизации можно разделить следующим образом:

- напыление (реактивное, вакуумное, плазменное, газодинамическое и др.) – нанесение металлов на поверхность керамики происходит в виде дисперсных частиц;
- толстоплёночная технология – нанесение металла в виде металлизационных паст, состоящих из порошков металлов с органической связкой (биндером), с последующим вжиганием;
- фольгирование – припайка фольги металла через активные припой.

В большинстве случаев при формировании МП на алюмонитридной керамике производители металлизированных керамических изделий комбинируют перечисленные технологии, что позволяет использовать преимущества каждой из них и получать покрытия высокого качества.

Наиболее часто используемой технологией низкотемпературной металлизации AlN-керамики является технология паст и припоев активных металлов:

1. На подложку из нитрида алюминия с шероховатостью $Ra = 0,6...1,0$ наносят пасту на основе Ag ($98\text{Ag} + 1\text{Cu} + 1\text{Sn}$) толщиной 15–20 мкм, проводят сушку (150°C , 10 мин, на воздухе), вжигают при температуре 800°C в течение 10 мин, после чего гальваническим способом наносят медь толщиной 200...250 мкм.
2. На керамическую подложку напыляют тонкий слой Ti/V (1–2 мкм), после чего наносят пасту на основе серебра и вжигают. Далее проводят гальваническое наращивание меди.
3. На алюмонитридную подложку наносят пасту, состоящую из $85\text{Cu} + 10\text{Ag} + 5\text{Ti}$ или $85\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} + 5\text{Ti}$, после чего сушат и вжигают при температуре $+1250^{\circ}\text{C}$.
4. На алюмонитридную полированную подложку напыляют магнетронным распылением слой Ti (0,3 мкм) и вжигают при температуре $+1000^{\circ}\text{C}$, а после наращивают гальваническую медь.

Для пайки медной фольги с AlN возможно использовать припой на основе $59\text{Ag}-27,25\text{Cu}-12,5\text{In}-1,25\text{Ti}$ при контактном давлении $2,9\text{ Па} \times 10^4$ и пайке в азоте при температуре $+850^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МП НА AlN-КЕРАМИКЕ

Наиболее востребованными МП на AlN-керамике являются покрытия, которые не ухудшают своих адгезионных свойств при нагреве до $+800...1000^{\circ}\text{C}$, поскольку наиболее популярными припоями для пайки конструктивных элементов вакуумноплотных систем являются припой на основе серебра и меди (например: PCr72 или Cr99,99). Полное отсутствие стеклофазы в алюмонитридной керамике не позволяет использовать для её металлизации стандартные, хорошо отработанные процессы металлизации оксидных керамик пастами на основе тугоплавких металлов (Mo, W).

Металлизационные пасты на основе Mo и W для AlN-керамики часто смешивают с Ti и вжигают при температуре $+1850-1880^{\circ}\text{C}$ в атмосфере азота, после чего покрывают никелем (3...5 мкм) и золотом (1...1,5 мкм). Однако такая высокая температура вжигания данной смеси связана с большими затратами и может использоваться только в тех случаях, когда это действительно экономически оправданно. Как показывает практика, электрическое сопротивление и адгезия металлизации к керамике зависят от многих факторов, включая средний размер частиц порошков металла, температуру и состав среды вжигания.

Теория образования надёжного соединения металл-керамика предполагает образование на границе переходного слоя в результате физико-химических превращений (в случае с нитридной керамикой) следующих соединений: CrN, CuN_2 , Mo_2N , AgN_3 , TiN, YN, VN. Однако для того чтобы в приповерхностном слое керамики образовались в достаточном количестве подобные соединения, необходимы высокие температуры и длительные выдержки.

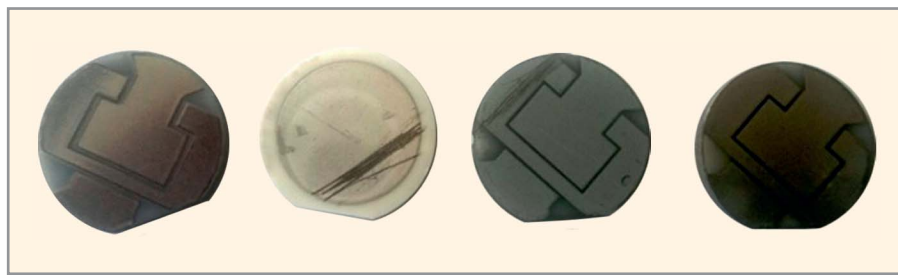
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

В России промышленным производством изделий из алюмонитридной керамики занимается предприятие АО «НЭВЗ-Керамикс» [1, 2]. Выпускаемые им алюмонитридные изделия, в зависимости от способа изготовления (прессование, центробежное литьё, литьё на движущуюся основу [3, 4], что определяется сложностью формы изделия), обладают теплопроводностью 160...185 Вт/(м·К) и имеют высокие изоляционные и прочностные характеристики на уровне мировых брендов (см. табл. 1) [5].

На изделиях в виде дисков ($\varnothing 17,7 \times 2$ мм), изготовленных из отечественной алюмонитридной керамики методом осесимметричного прессования [3], и подложек ($20 \times 20 \times 1$ мм), изготовленных на линии КЕКО Equipment методом литья на движущуюся основу [4, 6], было опробовано формирование металлизационных покрытий методом трафаретной печати составами металлизационных паст для алюмооксидной керамики (Al_2O_3 ; ВК-96, ВК-100).

Составы паст:

- A. Mo-Mn-Si + Ta_2O_5 + ZrO_2 + TiH_2 + биндер («НЭВЗ-Керамикс»);



AlN-диски после оценки методом царапания

В. Mo–Mn–Si + биндер («НЭВЗ-Керамикс»);

С. CeronicsInc: 3.1 #80/15/5; 3.2 #80/10/10; 3.3 #90/10; 3.4 #CE-11 (производство США).

Органическое связующее (биндер) отечественных металлизационных паст состояло из таких компонентов, как: этилцеллюлоза-100, α-терпинеол, дибутилфталат и олеиновая кислота. Биндер добавлялся в смесь порошков до получения оптимальной вязкости для трафаретного нанесения на алю-

монитридную керамику (AlN). Наиболее оптимальная вязкость пасты получилась при добавлении 26% биндера на 100 г смеси и составила 710 спуз. При такой вязкости топологический рисунок, нанесённый через сеткографический трафарет с плотностью сетки 325 меш, имеет достаточно чёткие границы. При этом сохраняется толщина металлизационного покрытия, задаваемая сеткой трафарета (20–25 мкм), и минимизируется вероятность появления таких дефектов печати, как, напри-

мер, налипание, затекание и неоднородность плотности металлизационного слоя.

Одним из важных моментов в формировании металлизационного покрытия на керамике является подготовка поверхности. Керамические детали после спекания подвергались механической шлифовке для выравнивания и создания шероховатости поверхности Ra = 0,15 мкм. После шлифовки поверхности дисков и подложек тщательно промывались в кипящем трихлорэтилене, после чего подвергались ультразвуковой обработке в деионизированной воде при +60°C и сушились в ацетоне.

Наиболее распространённым и доступным оборудованием для вжигания металлизационных паст являются азотно-водородные проходные толкательные печи электрического типа. Такие печи состоят из 3–5 муфтовых муфелей длиной 90–100 см с намотанной на них молибденовой проволокой, которая выполняет функцию электронагревателя. Муфели расположены последовательно, формируют непрерывный канал с 3–5 температурными зонами. Эксперимент проводился при трёх температурных режимах:

- T = 1340°C / 15 мин толкание, среда H₂, точка росы +25°C (влажный водород);
- T = 1340°C/15 мин толкание, среда H₂, точка росы –40°C (сухой водород);
- T = 1400°C/15 мин толкание, среда H₂, точка росы +25°C (влажный водород).

Время нахождения деталей в зоне с максимальной температурой составило примерно 30 мин. Качество сцепления полученных МП сначала оценивалось методом царапания (см. рисунок). Результаты анализа прочности полученных МП-покрытий представлены в таблицах 2 и 3.

Из таблиц 2 и 3 видно, что паста собственного изготовления состава В показывает хорошую прочность при всех трёх режимах вжигания. Из зарубежных составов С аналогичным является состав С.2. Также хорошую прочность МП, но исключительно во влажной среде, показали пасты состава С.1 и С.4, однако у состава С.1 прочность появляется только при температуре вжигания +1400°C.

У деталей, на которых МП показало хорошую стойкость к царапанию, измерялась адгезия методом прямого отрыва припаянного вывода. Подго-

Таблица 1. Характеристики алюминитридной керамики мировых производителей

Наименование характеристик	MARUWA (Япония)	LEATEC (Тайвань)	ClecGroup (Китай)	CeramTec (Германия)	АО НЭВЗ-Керамикс (Россия)
Содержание AlN, %	98	98	98	98	98
Кажущаяся плотность, г/м ³	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Предел прочности на изгиб (20°C), МПа	250	450	320	360	420
Теплопроводность (20°C), Вт/(м · К)	200	170	160	180	180
Коэффициент теплового расширения (25–1000°C)	4,0	5,0	4,7	4,7	4,5
Диэлектрическая проницаемость (1 МГц, 25°C)	9,0	8,7	9,0	9,0	9,0
Диэлектрические потери (1 МГц, 25°C)	0,0003	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003
Объёмное удельное сопротивление (20°C), Ом · см	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹³	10 ¹³	10 ¹⁴

Таблица 2. Оценка качества вожжённых паст методом царапания

Режим вжигания	Состав А (НЭВЗ-Керамикс)	Состав В (НЭВЗ-Керамикс)	Состав С (CeronicsInc, США)			
			С.1 80/15/15	С.2 80/10/10	С.3 90/10	С.4 CE-11
T = 1340°C / 15 мин толкание, среда H ₂ , точка росы +25°C (влажный водород)	АП ¹ пузырение	АХ ¹	АП ¹ нет прочности	АХ ¹	АП ¹ шелушение	АХ ¹
T = 1340°C/15 мин толкание, среда H ₂ , точка росы –40°C (сухой водород)	АП ¹ нет прочности	АХ ¹	АП ¹ нет прочности	АХ ¹	АП ¹ отслоение	АП ¹ нет прочности
T = 1400°C/15 мин толкание, среда H ₂ , точка росы +25°C (влажный водород)	АП ¹ шелушение	АХ ¹	АХ ¹	АХ ¹	АП ¹ отслоение	АХ ¹

¹ АП – адгезия плохая, МП легко сцарапывается и не пригодно для дальнейшего использования.

² АХ – адгезия хорошая, МП прочное, не сцарапывается.

Таблица 3. Результаты измерения адгезии МП

Состав	Величина адгезии, кгс/мм ²	Режимы вжигания
Состав В	2,0	T = 1340°C / 15 мин толкание, среда H ₂ , точка росы +25°C (влажный водород)
Состав С.2	2,5	
Состав С.4	2,1	
Состав В	2,5	T = 1340°C/15 мин толкание, среда H ₂ , точка росы –40°C (сухой водород)
Состав С.2	2,5	
Состав В	2,4	
Состав С.1	1,5	T = 1400°C/15 мин толкание, среда H ₂ , точка росы +25°C (влажный водород)
Состав С.2	2,2	
Состав С.4	2,5	

товка к измерению адгезии проводилась в два этапа:

- 1) сначала на металлизированную поверхность гальваническим методом наносился слой никеля толщиной 3...4 мкм, после чего никель припекался в сухом водороде при температуре +850°C в течение 30 мин;
- 2) затем изделия помещались в специальную оправку, в которой к никелированной поверхности прижимался никелевый вывод, площадь припаяемого торца которого составляла 1 мм². Между выводом и никелированной поверхностью помещалась прокладка припоя ПСр72 толщиной 200 мкм. Пайка проводилась при температуре +870°C в вакууме 7×10^{-5} торр.

Измерения адгезии припаянного никелевого вывода к МП проводили с помощью разрывной машины Instron 3366L4610 в режиме статического нагружения со скоростью 0,5 кгс/мин. Результаты измерения адгезии представлены в таблице 3.

При измерении адгезии максимальная нагрузка, которую выдерживал никелевый вывод, составила 2,5 кгс/мм². Из таблицы 2 видно, что из зарубежных составов максимальную адгезию показывают составы С.4 (при температуре вжигания 1400°C в сухом водороде) и С.2 (как в сухом, так и во влажном водороде, но при более низкой температуре вжигания 1340°C). Важно отме-


тить, что во влажной среде поверхность алюмонитридной керамики окисляется и на её поверхности формируется слой из оксидов: Al₂O₃, Al₅Y₃O₁₂ и AlYO₃ [5]. Это приводит к снижению теплопроводности керамики, что является негативным фактором. Поэтому предпочтительно использовать режимы вжигания, в которых время нахождения образцов во влажной среде минимально.

Вывод

Исходя из результатов измерения адгезии МП к AlN-керамике, можно сказать, что некоторые составы металлизационных паст, применяемых для металлизации алюмооксидной керамики (Al₂O₃), можно использовать для металлизации алюмонитридной керамики. Наиболее оптимальными составами являются составы В и С.2, вжигание которых осуществлялось при T = +1340°C в сухом водороде. Для более глубокого исследования прочностных характеристик МП на AlN-керамике, полученных на основе составов В и С.2, необходимо проведение дополнительных экспериментальных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Непочатов Ю.К., Земницкая А.А., Муль П.А.* Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники. Современная электроника. 2010. №9.

2. *Непочатов Ю.К., Плетнёв П.М., Денисова А.А.* Патент 2560456 Россия. МПК51 С 04 В 35/581. С 04 В 35/64. Способ обжига керамических деталей. №2013121253/03. Заявлено 07.05.2013. Опубл. 20.08.2015. Изобретения. 2015. №23.
3. *Непочатов Ю., Красный И., Абраамян А., Бандин А., Денисова А.* Разработка теплопроводящих керамических дисков для СВЧ-транзисторов и силовых полупроводниковых модулей. Современная электроника. 2016. №3.
4. *Земницкая А.А., Пестрецова Н.Е., Ларин К.В., Борискин С.А., Дитца А.А.* Сборник статей IX международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» 2012. Технология получения керамических подложек из нитрида алюминия методом литья.
5. *Никитушкин И.В., Анненков Ю.М.* Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Теплопроводная нанокерамика из нитрида алюминия и сопутствующие материалы, полученные методами высокоинтенсивных технологий. Российская молодёжная научная конференция «Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодёжи». Секция 1. Энергоэффективные технологии в электромеханике.
6. *Непочатов Ю.К., Денисова А.А., Плетнёв П.М., Красный И.Б.* Вестник СГУПСа №10. 2015. Особенности обжига алюмонитридной керамики. 

Новости мира News of the World Новости мира

Московская промышленность пошла в рост

По итогам восьми месяцев обрабатывающие промышленные производства столицы впервые в 2016 г. продемонстрировали рост на 0,1% по сравнению с аналогичным периодом прошлого года. Об этом сообщает Аналитический центр города Москвы.

Как отмечают эксперты, точками роста по итогам января–августа стали такие отрасли, как производство машин и оборудования (+20%), а также лёгкая промышленность, включая производство кожи и обуви (+15%), текстильное и швейное производство (+7,5%). Наиболее динамичное увеличение объёмов (193% по сравнению с аналогичным периодом прошлого года) отмечено в производстве электронной аппаратуры.

Как подчёркивают в ГБУ «Аналитический центр», положительная динамика промышленного производства в Москве под-

тверждается и другими экономическими показателями, в том числе ростом прибыли обрабатывающих производств и энергопотребления в лидирующих отраслях. Так, по данным Мосэнергосбыта, зафиксировано увеличение энергопотребления на 23% в производстве электроники, на 8% – в химической и на 4% – в лёгкой промышленности. Кроме того, на 9% выросло потребление электроэнергии в столичных технопарках. В свою очередь рост прибыли отмечен в большинстве отраслей столичной экономики, кроме пищевой, металлургической и деревообрабатывающей промышленности, а также нефтеперерабатывающей.

Начавшийся промышленный рост аналитики связывают, в частности, с программой стимулирования развития индустриального потенциала Москвы, запущенной столичным правительством в конце 2015 г. и начавшей давать результаты.

Комментируя данные статистики, заместитель мэра Москвы по вопросам экономической политики и имущественно-земельных отношений Наталья Сергунина подчеркнула, что в Москве действует механизм стимулирования эффективно работающих предприятий, которые становятся драйвером развития экономики города.

В рамках мер поддержки предприятиям, которые эффективно используют территорию, активно инвестируют, выплачивают сотрудникам высокую заработную плату, город предоставляет значительные налоговые льготы и льготы по аренде земли. Общее снижение налоговой нагрузки для реального сектора столичной экономики в рамках программы поддержки составляет до 25%, в результате чего промышленные компании получают возможность для высвобождения дополнительных ресурсов на развитие производства.

www.depr.mos.ru