

Алюмонитридная керамика в СВЧ транзисторах

Сидоров В. А.

Рассмотрены технологические особенности изготовления конструктивных элементов, используемых в корпусах полупроводниковых приборов, изготовленных из алюмонитридной керамики. Обоснован выбор системы металлизации методом вакуумного осаждения металлов, на основании которого приведены наиболее оптимальные системы, первым слоем которых предпочтителен титан. Приведены упрощённые технологические схемы процессов металлизации активной пайкой металлической фольги к поверхности керамики и металлизации пастой на основе тугоплавких металлов. Даны технологические режимы металлизации, позволяющие получить положительные результаты. Обоснована возможность использования алюмонитридной керамики в мощных СВЧ транзисторах.

В производстве мощных полупроводниковых приборов для изоляции полупроводникового кристалла от металлического фланца обычно применяют керамику на основе оксида бериллия, которая имеет высокие диэлектрические свойства, большую теплопроводность и коэффициент термического расширения (КТР), близкий к КТР кристалла и к материалу теплоотводящего фланца. В результате многолетней работы созданы две технологические схемы по формированию рисунков металлизации: металлизации керамики пастой на основе тугоплавких металлов через сеткотрафарет и металлизации керамики напылением металлов в вакууме с последующим фотолитографическим травлением. Процессы хорошо отработаны, позволяют выпускать широкую номенклатуру изделий, к которым можно припаивать детали серебром или высокотемпературным припоем на его основе ПСр-72. Довольно высокой теплопроводностью и удовлетворительными диэлектрическими свойствами обладает также экологически чистая керамика на основе нитрида алюминия. В последнее время наблюдается всё больший интерес к её использованию.

Нитрид алюминия – тугоплавкое соединение с температурой плавления 2100-2500°C, типичный диэлектрик с большой шириной запрещённой зоны и высоким электрическим сопротивлением (порядка 10^{20} Ом·см). Устойчивость нитрида алюминия к реагентам зависит от его чистоты: технический легко разлагается кипящей водой, растворами минеральных кислот и щелочей, в то время как нитрид алюминия высокой чистоты устойчив в этих реагентах и разлагается незначительно.

В таблице 1 приведены некоторые свойства алмаза, полиалмаза, BeO керамики, AlN керамики и кремния.

Теплопроводность AlN керамики почти не уменьшается с повышением температуры (рис. 1) в отличие от BeO керамики.

Данные таблицы 1 и рис. 1 указывают на возможность использования AlN керамики в мощных полупроводниковых приборах в качестве кристаллодержателей. Значение теплопроводности и диэлектрической проницаемости, тангенс угла потерь и другие параметры, важные при применении керамики в производстве мощных СВЧ транзисторов, определяются составом и режимом изготовления. Близость значений

КТР AlN керамики и КТР кремния позволяет проводить монтаж кремниевых кристаллов больших размеров на эвтектику золото-кремний без опасения механического разрушения кристалла при температурных воздействиях.

Таблица 1

Некоторые свойства алмаза, полиалмаза, BeO керамики, AlN керамики, кремния

Свойства материалов	BeO керамика	Полиалмаз	AlN керамика	Кремний	Алмаз
ϵ	6,6	5,7	7,5-8,0		
$\text{tg}\delta$	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$		
λ при 300 К, (Вт/м К)	215	1990-2200	140-180		
Коэффициент термического расширения, ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) при температуре ($^{\circ}\text{C}$)	5,5 (25-100)	1,0 (27)	2,65 (20-100)	1,41 (-73)	0,64 (-220-30)
	8,0 (25-300)		3,80 (20-300)	2,56 (27)	2,25 (30-280)
	9,6 (25-600)		4,19 (20-400)	3,2 (127)	3,78 (280-830)
	10,8 (25-800)		4,47 (20-500)	3,86 (327)	

* В различных источниках данные могут иметь некоторые отличия

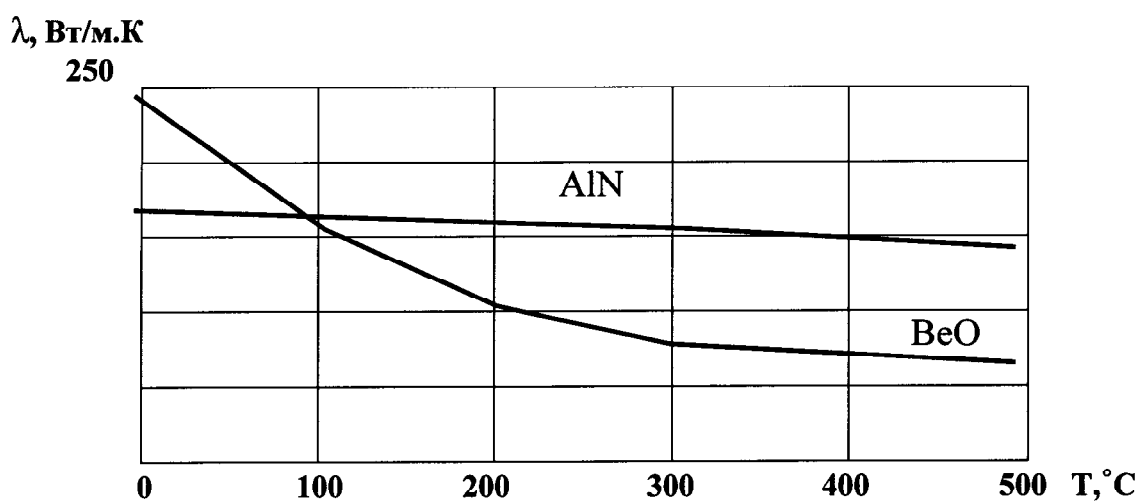


Рис. 1.

Зависимость теплопроводности (λ) AlN и BeO керамик от температуры

По керамике из нитрида алюминия имеется ряд отечественных и зарубежных публикаций.

В работах [1, 2] рассмотрены вопросы получения AlN керамики и приведены основные характеристики. При применении AlN керамики могут оказаться полезными следующие сведения: с азотом порошкообразный алюминий соединяется при температуре выше 800°C , причём реакция сопровождается значительным выделением тепла (76 ккал/моль AlN). При пропускании над нитридом алюминия перегретого водяного

пара выделяется аммиак, а окись алюминия регенерируется.

Полное отсутствие стеклофазы не позволяет использовать для металлизации AlN керамики обычные хорошо отработанные процессы металлизации алюмооксидной керамики пастой на основе тугоплавких металлов. В [3] предложены несколько составов паст на основе нитрида титана (TiN) и молибдена (Mo). Металлизированные образцы проходили вжигание при температуре 1873-2073°C в атмосфере азота под давлением (давление не указано), затем металлизацию покрывали никелем (3-5 мкм) и золотом (1-1,5 мкм). Для измерения прочности адгезии к металлизации припаивали выводы припоем олово(63%)-свинец. Рассмотрен механизм адгезии.

Большой интерес представляет использование титана для “активной” пайки металлокерамических изделий. Металлокерамические изделия могут быть изготовлены путём пайки металлов с керамикой предварительно металлизированной, либо методом “активной” одноступенчатой (непосредственной) пайки. Пасты на основе состава 80Mo-20Mn не обеспечивают устойчивых результатов. Введение в них 10% гидрида титана (TiH₂) способствует существенной стабилизации свойств паяных соединений и повышению их прочности до 20·10⁷ Па [4]. Отмечено, что при соотношении Mn:TiH₂=1 исключается образование шпинели MnOAl₂O₃ и связанных с ней дефектов.

В некоторых активных пастах вместо марганца вводят окись хрома. Хорошие результаты даёт паста системы Mo-Ti H₂Cr₂O₃, которую вжигают в форстеритовую керамику при температуре 1250-1300°C.

Различают следующие способы активной пайки:

1. активный металл (титан, цирконий) вводят в место соединения деталей в виде гидрида титана или порошка чистого титана;
2. при пайке используют припой с титаном (либо введением в состав припоя 8-18% Ti, либо в биметаллическом припое титан введён в виде сердечника);
3. титан используют в качестве материала детали, спаиваемой с керамикой.

Первые два способа применяют для пайки керамических деталей с пассивными металлами (сталь, ковар и т. п.).

Показаны преимущества активной пайки и установлено, что она основана на большой реакционной способности титана при взаимодействии с окислами, входящими в состав керамики. Дана концепция физико-химического механизма воздействия титана с учётом образующихся соединений AlTi₃, Ti₅Si₃ и др.

Отмечено, что связующим элементом спая является кислород, поскольку в условиях реакции происходит неполное восстановление окислов керамики, причём освобождающийся кислород переходит к титану, обеспечивая прочную связь.

Для активной пайки керамики с керамикой или керамики с металлом могут быть использованы различные припои, содержащие титан, например, припой с содержанием 75-90% никеля и 25-10% титана [5]. Данный припой обеспечивает надёжный вакуумноплотный спай. Это объясняется тем, что при температуре пайки 1250-1350 °C образуется соединение TiNi₃, а не хрупкие фазы, как, например, TiNi₂ и др. Пайку проводят в вакуумной печи. Лучшие результаты были получены при пайке алюмооксидной керамики с титаном или никелем.

В таблице 2 приведены некоторые составы припоев, содержащих титан, рекомендуемых для пайки деталей электровакуумных приборов.

*Составы припоев, содержащих титан, рекомендуемых для пайки
деталей электровакуумных приборов*

Система сплава	Состав, масс %	Температура плавления, °С
Ti - Ni - Cu	64,4 25,6 10	1150
Ti - Pd	53 47	1083
Ti - Cu - Co	52 28 15 5	1000
Ti - Ni	72 28	955
Ti - Cu	50 50	955
Cr - Ti	72 28	870
Al - Cu - Cr - Ti	93,1 6,5 0,2 0,2	548

При получении металлизационных плёнок молибдена на высокоглиноземистой керамике (22ХС, М7, А995) большая прочность сцепления может быть получена добавкой к молибдену титана и марганца, которые, по-видимому, действуют как активаторы.

В [6] приведены оптимальные режимы пайки титана марки ВТ1 с алюмооксидной керамикой. В [7] дана технология получения надёжных вакуумноплотных спаев титана с керамикой на основе окиси бериллия. Значения коэффициентов термического расширения керамики из окиси бериллия и титана близки. Оптимальная технология пайки (температура - 840-860°С, время - 6 минут, среда - вакуум) включает использование припоя ПсР72. Керамику предварительно не металлизуют.

В [8] описан способ изготовления коаксиальных металлокерамических корпусов полупроводниковых диодов, где пайку ведут припоем ПсР72 с помощью титановых колец.

Важными характеристиками керамики AlN являются высокая устойчивость к воздействию агрессивных сред и устойчивый контакт с вольфрамом и молибденом при температуре 1880°С, что обеспечивает надёжную металлизацию деталей тугоплавкими металлами, необходимую в производстве СВЧ полупроводниковых приборов.

ФГУП «НПП «Пульсар» проводит работы по использованию керамики на основе нитрида алюминия в полупроводниковых приборах с 1980 года. Решён ряд специфических вопросов, связанных с её металлизацией. Проведены исследования по металлизации осаждением металлов в вакууме, по металлизации фольгой с помощью активной пайки и по металлизации пастами на основе тугоплавких металлов. Результаты подтверждают возможность металлизации AlN керамики с достаточно высокой адгезией к подложке и позволяющей пайку деталей высокотемпературными припоями как в вакууме, так и в среде водорода.

В электронной технике для металлизации поликора, рубина, сапфира, кварца и иных диэлектрических материалов широко используют вакуумное осаждение металлов на диэлектрическую подложку. Для металлизации кварца при изготовлении резонаторов используют также процесс химического никелирования с последующей термообработкой.

При металлизации вакуумным осаждением металлов на диэлектрик можно идентифицировать два типа связи, которую образует металл с подложкой: первый тип присущ случаю, когда напыляемое покрытие как бы образует своеобразную “корневую” систему в подложке, а второй тип имеет место в случае химического взаимодействия напыляемого металла с материалом подложки с образованием промежуточных фазовых слоёв [9].

Первый тип связи позволяет в отдельных случаях получать достаточно хорошую адгезию металла к диэлектрику, однако можно ожидать ухудшения адгезии вследствие температурных изменений, приводящих к “расшатыванию корней”. Возможно существенное возрастание скорости травления переходного слоя металл-диэлектрик, поскольку “корни” металла представляют собой инородные включения в диэлектрик. При этом тонкий переходной слой, находящийся непосредственной под металлической плёнкой, оказывается сильно деформированным и, как правило, скорость травления его более высокая, чем скорость травления основного металла.

Второй тип связи характеризуется наличием промежуточных фазовых слоёв, которые сглаживают напряжения, вызванные, например, различием коэффициентов температурного расширения материалов диэлектрика и напылённого металла. Поэтому металлизационная система, химически взаимодействующая с материалом подложки, представляется более предпочтительной.

Чтобы химическая реакция между напыляемым металлом и материалом диэлектрика вообще имела место, необходимо, чтобы она была возможной с точки зрения термодинамики [10]. Как правило, взаимодействие в твёрдой фазе протекает при постоянных температуре и давлении. С учётом этого без больших погрешностей можно принять, что изменение энтропии (ΔS) при этом близко к нулю [10]. Если $\Delta S \approx 0$, то изменение энергии Гиббса ΔG приблизительно равно изменению теплосодержания ΔH .

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ и при $\Delta S \approx 0$ $\Delta G \approx \Delta H$, но $G \approx A_{\max}$, где A_{\max} - максимальная полезная работа реакции и, следовательно, если $\Delta G < 0$ (в нашем случае $\Delta H > 0$), то реакция термодинамически возможна.

Иными словами, реакция между напыляемым металлом и материалом диэлектрика термодинамически возможна в том случае, если величина ΔH образования окисла материала диэлектрика (в большинстве случаев окислом кремния и окислом алюминия) менее отрицательна, чем величина ΔH образования окисла напыляемого металла. Только в этом случае напыляемый металл будет отнимать кислород от окисла материала диэлектрика и могут образовываться промежуточные фазовые слои. Возможно образование и диффузионных слоёв, но и оно, как правило, сопровождается химическим взаимодействием, например, образованием интерметаллидов.

Представим значения ΔH (ккал/моль) для образования некоторых окисных соединений: Al_2O_3 - 399,09 (корунд); BeO - 146,0; SiO_2 - 205,0; NiO - 58,4; Cr_2O_3 - 256; MoO_3 - 180; TiO_2 - 224,4; V_2O_5 - 376,0; Nb_2O_5 - 454,0; Ta_2O_5 - 488,8. То есть термодинамически возможно взаимодействие между подложкой из окиси кремния и хромом, титаном, алюминием, ванадием и т. п. Отбирать кислород у окиси алюминия из перечисленных металлов могут ниобий, тантал и т. п.

Если напыляемый металл частично окисляется, когда идёт процесс, что практически

всегда имеет место, то причиной удовлетворительной адгезии может быть взаимодействие окислов напыляемого металла и окислов материала подложки с образованием сложных соединений. Так, например, известно соединение MoO_3 с Al_2O_3 с образованием молибдата алюминия, взаимодействие Al_2O_3 с SiO_2 , с Ti_2O_3 , с Cr_2O_3 и т. д. Следует, однако, учитывать, что термодинамическая возможность взаимодействия является необходимым, но недостаточным условием протекания реакции с ощутимой скоростью, поскольку свою роль играют непосредственно и кинетические особенности того или иного реакционного процесса. Во многих случаях кинетика таких процессов не изучена. Но известно, что рубин и сапфир представляют собой корунд со следами примесей хрома (рубин), титана и железа (сапфир). Следовательно, какое-то взаимодействие окислов хрома и алюминия возможно.

При рассмотрении вопроса о выборе последующих слоёв целесообразно исходить из предположения, что каждый слой металла образует с предыдущим некоторую область взаимной растворимости. Если это имеет место, то при любых температурных взаимодействиях практически исключается быстрая диффузия металла первого слоя в подложке, что может уменьшить величину адгезии.

Поскольку осаждение в вакууме достаточно толстых слоёв металла является довольно трудоёмким и непроизводительным процессом и не всегда возможным, при выборе последующих слоёв следует использовать гальванопокрытия. Для этого пригодны медь, никель, золото, платина и другие металлы, не образующие, как, например, хром, титан или тантал, прочных окисных плёнок, препятствующих электрохимическим процессам.

Если первый осаждённый в вакууме металл может хорошо поглощать водород, например титан, то второе покрытие не должно обладать этим свойством. Таким металлом, например, является молибден.

Всё вышеизложенное имеет отношение и к сложным керамическим составам, где возможен выход на поверхность различных элементов, входящих в состав керамики. В этом случае, по всей вероятности, следует выбирать для вакуумного осаждения металлы, которые могут взаимодействовать со всеми компонентами керамики.

Можно сделать достаточно правильный выбор и выстраивать необходимые системы осаждаемых в вакууме металлов на диэлектрические подложки и прогнозировать явления, которые при этом могут иметь место.

При работе с керамикой из нитрида алюминия приведём значения ΔH (ккал/моль) для образования некоторых соединений с азотом: AlN - 57,7; CrN - 20,8; CuN_2 - 60,0; Mo_2N - 8,3; AgN_3 - 66,8; TiN - 73,0; VN - 41.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

1. при вакуумном осаждении ниобия, тантала и т. п. металлов можно получить достаточно хорошую адгезию металлизации на кварце, рубине, сапфире, алюмооксидной керамике;

2. хорошая адгезия металлизации на керамике из нитрида алюминия может быть получена при вакуумном осаждении титана в качестве первого слоя.

При металлизации осаждением металла в вакууме необходимо, чтобы металлизация позволяла не только пайку кристаллодержателей в корпусе полупроводникового прибора

высокотемпературным припоем, но и последующее гальваническое покрытие золотом поверхности, на которой монтируют полупроводниковые кристаллы на припой золото-кремний. Для этого можно использовать применяемую в полупроводниковых приборах систему металлизации с титановым подслоем, например титан-платина. В этой системе титан обеспечивает хорошую адгезию к керамике из нитрида алюминия, а платина хорошо покрывается гальваническим золотом. Возможна металлизация, состоящая из иных систем, не содержащих драгоценные металлы, таких как титан-медь, титан-молибден, титан-никель и др. Например, удовлетворительные результаты были получены в процессе с осаждением в вакууме слоёв титана (2-3 мкм), молибдена (3-10 мкм) и никеля (1-3 мкм) [11].

Возможно получение металлизированных элементов из алюмонитридной керамики методом “активной” пайки, например, пайки медной фольги с керамикой. Для этого на поверхности пластины из керамики осаждали в вакууме слой титана, достаточный по толщине для проведения активной пайки. Ниже приведена последовательность операций технологического процесса: шлифовка и полировка поверхностей керамической подложки, вакуумное осаждение слоя титана на две поверхности пластины, размещение между медной фольгой и пластиной припоя ПСр72, пайка в вакуумной печи при температуре 820-850°C, резка пластины алмазным диском на кристаллодержатели.

Кристаллодержатели можно монтировать с помощью высокотемпературного припоя в корпусе транзистора с последующим покрытием корпуса гальваническим золотом.

Вакуумное осаждение титана на пластину из алюмонитридной керамики проводилось магнетронным распылением. Основные операции:

1. шлифовка и полировка пластин из алюмонитридной керамики;
2. отмывка пластин;
3. загрузка пластин в установку вакуумного напыления;
4. установка в испаритель диска из титана;
5. проведение процесса по операционной карте.

Проведены процессы с осаждением слоя титана толщиной 0,1 мкм, 0,2 мкм, 0,3 мкм и 0,4 мкм с последующей припайкой медной фольги. Пригодность металлизации для использования в корпусах полупроводниковых приборов определялась посредством припайки к металлизации штырьков из никеля диаметром 1 мм припоем ПСр72 при температуре 820°C в вакуумной печи. За критерий принято усилие отрыва штырька от образца, равное 4 кг. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Результаты таблицы показывают, что металлизация керамики на основе нитрида алюминия с использованием активной пайки и разработанный технологический процесс пригодны для изготовления кристаллодержателей для корпусов мощных полупроводниковых приборов.

В данном случае минимальная толщина слоя титана, обеспечивающая достаточную адгезию систем металлизации на кристаллодержателях, составляет 0,3 мкм. Далее кристаллодержатели можно монтировать с помощью высокотемпературного припоя в корпусе транзистора с последующим покрытием корпуса гальваническим золотом.

Во ФГУП “НПП “Пульсар” в 2004 году в корпусах с AlN керамикой были изготовлены импульсные транзисторы S-диапазона типа А880В с выходной мощностью 18-20 Вт. Керамика металлизировалась медной фольгой с помощью активной пайки.

Параметры образцов, изготовленных металлизацией с припайкой медной фольги

№ образца	Толщина слоя титана, мкм	Усилие отрыва, кг
1	0,1	нет адгезии медной фольги с керамикой
2	0,2	2,6
3	0,2	3,1
4	0,3	4,6
5	0,3	5,1
6	0,4	4,9

Энергетические параметры не уступали параметрам серийных транзисторов с оксидом бериллия.

В 1981 году в корпусе с алюмонитридной керамикой были собраны мощные короткоимпульсные СВЧ транзисторы. В 1997 году были изготовлены мощные МДП транзисторы типа 2П941Б с рабочей частотой 1,0 МГц. Керамика в обоих случаях была металлизирована пастой на основе молибдена. Для обеспечения достаточной адгезии металлизации к AlN керамике было проведено предварительное формирование тонкого слоя оксида алюминия на её поверхности [12].

Ниже приведена последовательность основных операций процесса металлизации AlN керамики пастой: шлифовка пластин до требуемой толщины, окисление пластин в среде увлажнённой смеси водорода с азотом при температуре 1200°C в течение 13 часов, нанесение пасты на одну из поверхностей пластины методом сеткографии, предварительная термообработка нанесённого слоя металлизации в среде сухой смеси водорода с азотом при температуре 1200°C в течение 13 часов, нанесение пасты на вторую поверхность пластины, окончательная термообработка металлизации в среде сухой смеси водорода с азотом при температуре 1380°C в течение 13 часов, осаждение слоя никеля толщиной 3 микронметра в растворе химического никелирования, резка металлизированных пластин алмазным диском на кристаллодержатели.

Наилучшие результаты получены при металлизации пастой, содержащей 80 весовых процентов молибдена и 20 весовых процентов стекла. Прочность адгезии металлизации при пайке высокотемпературными припоями на основе серебра (ПСr72) достигала 4 кГ/мм².

Выводы

1. Удовлетворительная адгезия металлизации на керамике из нитрида алюминия может быть получена при вакуумном осаждении титана в качестве первого слоя. Наряду с традиционной системой титан-платина, используемой при изготовлении полупроводниковых структур, положительные результаты возможны с металлизацией, состоящей из систем, не содержащих драгоценные металлы, таких как титан-медь, титан-молибден, титан-никель и др.

2. Получение металлизированных конструктивных элементов из алюмонитридной керамики возможно с использованием “активной” пайки, при которой с помощью титана припоем на основе серебра припаивают металлическую фольгу, например медную. Для этого на поверхности керамики либо на металлической фольге необходимо формировать слой титана, достаточный по толщине для проведения процесса активной пайки.

3. При металлизации керамики пастой на основе тугоплавких металлов целесообразно предварительное формирование на поверхности керамики тонкого слоя оксида алюминия. Положительные результаты можно получить при введении в состав пасты повышенного содержания стекла.

4. Достаточно высокая теплопроводность и электрофизические свойства позволяют использовать алюмонитридную керамику в мощных СВЧ транзисторах в качестве кристаллодержателей-теплоотводов. При разработке корпусов транзисторов да и самих транзисторов следует обращать серьёзное внимание на большое различие коэффициентов теплового расширения керамики и металлических деталей корпуса транзистора.

Литература

1. Готра Э. Ю. и др. Теплопроводные подложки для интегральных схем. - *Зарубежная электронная техника*, № 12, 1990.
2. Aluminum Nitride Improves. - *MMIC, Assembly Efficiently Microwave and RF*, 1990, Vol. 29, №7.
3. Hironori Asai and other. Titanium nitride-Molybdenum Metallize Method for Aluminum Nitride. - *IEEE*, vol. 13/ No/2, June 1990.
4. Вульф Б. К., Борщевский С. М. Титан в электронной технике. - М.: Энергия, 1975.
5. Bristow R. H. Активная пайка припоем из сплава никеля с титаном. - Патент США, кл. 29-195, №3395993, 1968.
6. Кручинин В. П., Скальская В. П. Влияние технологических факторов на надёжность металлокерамических соединений, полученных методом активной пайки. - *Труды конференции по электронной технике*, 1966, вып. 1, с. 137-143.
7. Бурмакин В. А., Метёлкин Н. И., Чередица Л. Ф., Шмелёв А. Е. Спаи бериллиевой керамики с титаном для мощной газоразрядной трубки. - *Электронная техника. Сер. 1*, 1971, вып. 6.
8. Бабичев Э. Л., Шмелёв А. Е. Пайка с применением титана металлокерамических корпусов полупроводниковых диодов. - *Электронная техника. Сер. 1*, 1972, вып. 10.
9. Батыгин В. П., Метёлкин Н. И. Вакуумноплотная керамика и её спаи с металлами. - М.: Энергия, 1973.
10. Ю. Д. Третьяков. Твёрдофазные реакции. - М.: Химия, 1978, с. 359.
11. Сидоров В. А., Павлова Л. П. Держатель полупроводникового прибора. - Авторское свидетельство №1119542, 1984.
12. Сидоров В. А., Павлова Л. П. Теплоотвод. - Авторское свидетельство №1195863, 1985.