

УДК 621.382-213

ТЕХНОЛОГИЯ ТОЛСТОПЛЁНОЧНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМОНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ПАСТАМИ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Е.М. Савченко^{1,2}, С.В. Катаев¹, В.А. Сидоров¹, А.Г. Чупрунов¹

¹АО «НПП «Пульсар», 105187, г. Москва, Окружной проезд, д. 27.

²РТУ МИРЭА, 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78.

Представлен процесс изготовления теплоотводящих оснований из алюмонитридной керамики, металлизированных пастой на основе тугоплавких металлов для корпусов мощных транзисторов, силовых модулей, пассивных элементов, собираемых пайкой высокотемпературными припоями. Корпуса с алюмонитридной керамикой могут быть альтернативой корпусам мощных полупроводниковых приборов с керамикой из оксида бериллия.

Ключевые слова: алюмонитридная керамика, паста на основе тугоплавких металлов, высокая адгезия металлизации к керамике

Сведения об авторах: Савченко Евгений Матвеевич, к.т.н. доцент, savchenko@pulsarnpp.ru; Катаев Сергей Владимирович, s_kataev@pulsarnpp.ru; Сидоров Владимир Алексеевич, к.т.н., vlsidorov@pulsarnpp.ru; Чупрунов Алексей Геннадиевич, chuprunov_ag@pulsarnpp.ru

.....

THICK-FILM METALLIZATION TECHNOLOGY FOR THE ALN-CERAMICS USING COMPOUNDS BASED ON REFRACTORY METALS

E.M. Savchenko^{1,2}, S.V. Kataev¹, V.A. Sidorov¹, A.G. Chuprunov¹

¹JSC «S&PE «Pulsar», 105187, Moscow, Okružhnoy proezd, 27

²MIREA - Russian Technological University, 119454, Moscow, Vernadskogo avenue, 78.

In this paper the manufacturing process for AlN-ceramic heat-sink plates, using metallization compound based on refractory metals is presented. Main applications are power transistor cases, power modules, passive elements created with high-temperature soldering. AlN-ceramic cases could serve as an alternative to the BeO-ceramics cases of power semiconductor devices.

Keywords: AlN-ceramics, metallization compound based on refractory metals, high adhesion of metallization to ceramics

Authors: Savchenko Evgeniy Matveevich, Candidate of Engineering, Associate Professor, savchenko@pulsarnpp.ru; Kataev Sergey Vladimirovich, s_kataev@pulsarnpp.ru; Sidorov Vladimir Alekseevich, Candidate of Engineering, vlsidorov@pulsarnpp.ru; Chuprunov Aleksey Gennadievich, chuprunov_ag@pulsarnpp.ru

Введение

Эффективность и тактико-технические характеристики современных систем связи, радиолокационных систем, приёмопередающих устройств СВЧ и КВЧ диапазонов и других средств радиоэлектронного вооружения находятся в прямой зависимости от исполь-

зуемых в них мощных транзисторов, параметры и надёжность которых в большой мере зависят от диэлектрических свойств и теплопроводности материала конструктивных элементов, на которых размещают полупроводниковые структуры. Одним из основных элементов конструкции корпуса является теплоотвод, обеспечивающий от-

вод тепла от полупроводниковых кристаллов. Одним из перспективных материалов для изготовления теплоотводящих элементов в полупроводниковых приборах является сравнительно недавно появившаяся на российском рынке экологически чистая алюминитридная керамика с теплопроводностью 170-230 Вт/м·К, которая также может успешно применяться для создания мощных СВЧ пассивных устройств [1] и модулей.

Использование керамических материалов в корпусах полупроводниковых приборов требует решения ряда вопросов, связанных с их металлизацией [2, 3]. Металлизация должна обеспечивать вакуумную плотность соединения металл-керамика, возможность пайки металлизированных изделий высокотемпературными припоями как в вакууме, так и в среде водорода, высокую адгезию металла к керамике.

Процесс металлизации пастами на основе тугоплавких металлов широко применяется в электронике при изготовлении металлизированных деталей из алюмооксидной керамики (Al_2O_3), а также керамики из оксида бериллия (BeO) для корпусов полупроводниковых приборов. Основой пасты для металлизации алюмооксидной керамики являются молибден (Mo) – 79,8 %, керамика ВК-94-1 – 20 % и пентаборид молибдена (Mo_2B_5) – 0,2 %. В состав пасты для металлизации керамики из оксида бериллия входят как основа молибден ~ 80 % и по 10 % титаносодержащее соединение и окись лантана. В состав пасты для металлизации алюмооксидной керамики добавляется связка-пластификатор (терпинол), которая улучшает диспергирование ингредиентов и позволяет наносить пасту на керамику через сеткотрафарет. Металлизацию вжигают в среде увлажнённого водорода при температуре 1380 ± 10 °С для обожжённой керамики и при температуре 1530 ± 10 °С для сырой керамики.

Технологический процесс металлизации алюминитридной керамики

При разработке процесса металлизации алюминитридной керамики за основу был взят процесс металлизации алюмооксидной керамики. При металлизации подложки из алюминитридной керамики пастой на основе тугоплавких металлов, обычно используемой при металлизации алюмооксидной керамики, практически отсутствует

адгезия металлизации к подложке при вжигании в среде увлажнённого водорода при температуре 1530 ± 10 °С. Кроме того, имеет место сильная коррозия алюминитридной керамики. Отсутствие адгезии можно объяснить, во-первых, полным отсутствием стеклофазы в составе алюминитридной керамики, во-вторых, отсутствием химического взаимодействия компонентов пасты с нитридом алюминия. Коррозия алюминитридной керамики объясняется тем, что при вжигании в увлажнённой среде на керамику воздействует перегретый пар, в результате чего образуются рыхлый слой гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ и аммиак NH_3 .

Металлизация алюминитридной керамики пастами на основе тугоплавких металлов потребовала создания комплекса неразрывно связанных технологических процессов, а именно:

- разработки режимов формирования на поверхности керамики оптимального алюмооксидного слоя, способного вступать в химическое взаимодействие с компонентами пасты при вжигании;
- создания окисленного слоя, который должен быть достаточным по толщине для образования переходных слоёв металлизация-керамика, и в то же время часть его должна оставаться в виде исходного оксида алюминия, обеспечивающего достаточную адгезию покрытия к керамике;
- разработки состава металлизационной пасты, обеспечивающего высокую адгезию металлизации к подложке;
- определения оптимального режима высокотемпературного вжигания пасты, при котором отсутствует коррозия алюминитридной керамики в процессе вжигания металлизационной пасты и обеспечивается вакуумная плотность покрытия и достаточная его адгезия к алюминитридной керамике.

Изготовление теплоотводящих оснований из AlN керамики, металлизированных пастой на основе тугоплавких металлов, проводили по технологической модели, представленной на рис. 1.

Окисление поверхности пластин из алюминитридной керамики проводили на воздухе при температурах 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150 и 1200 °С при выдержках в течение 30, 40, 60, 80, 90 и 120 минут. Исследовались образцы керамики с различными классами обработки поверхности. Достаточный

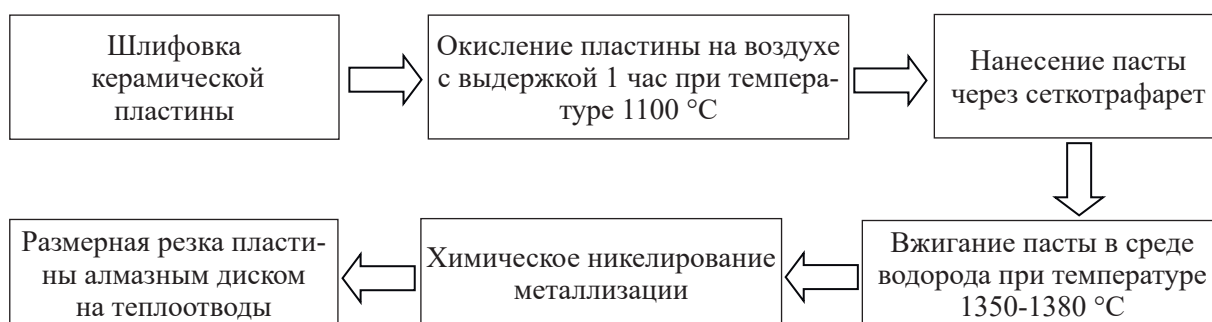


Рис. 1

Технологическая модель процесса металлизации подложек из алюмонитридной керамики

слой оксида алюминия на алюмонитридной керамике был получен при температурах 1050-1150 °С с выдержкой от 40 до 80 минут. При этом на поверхности подложки формируется слой оксида алюминия толщиной порядка 1,3-1,5 мкм. Определение наличия и толщины слоя оксида алюминия, сформированного на поверхности подложек из AlN керамики, проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XMD-300 и лазерного микроскопа OLYMPUS OL 54000 при увеличении 4230.

Проверку проводили на двух образцах:

- образец размером 28x16x1 мм (большой) с алюмооксидным слоем, сформированным на полированной поверхности;
- образец размером 10x19x0.5 мм (маленький) с алюмооксидным слоем, сформированным на шлифованной поверхности.

Наличие фазы оксида алюминия подтверждается фотографией шлифа на лазер-

ном микроскопе (рис. 2) и дифрактограммой (рис. 3).

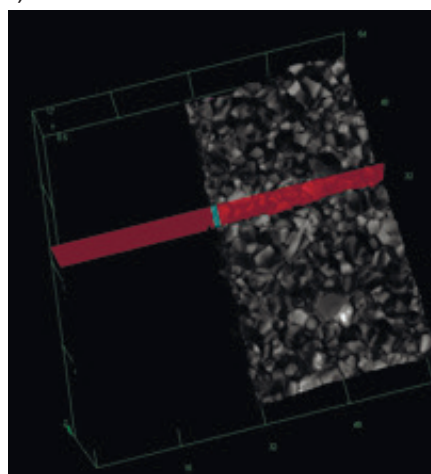


Рис. 2

Фотография шлифа AlN керамики со слоем Al₂O₃ толщиной 1.3 мкм

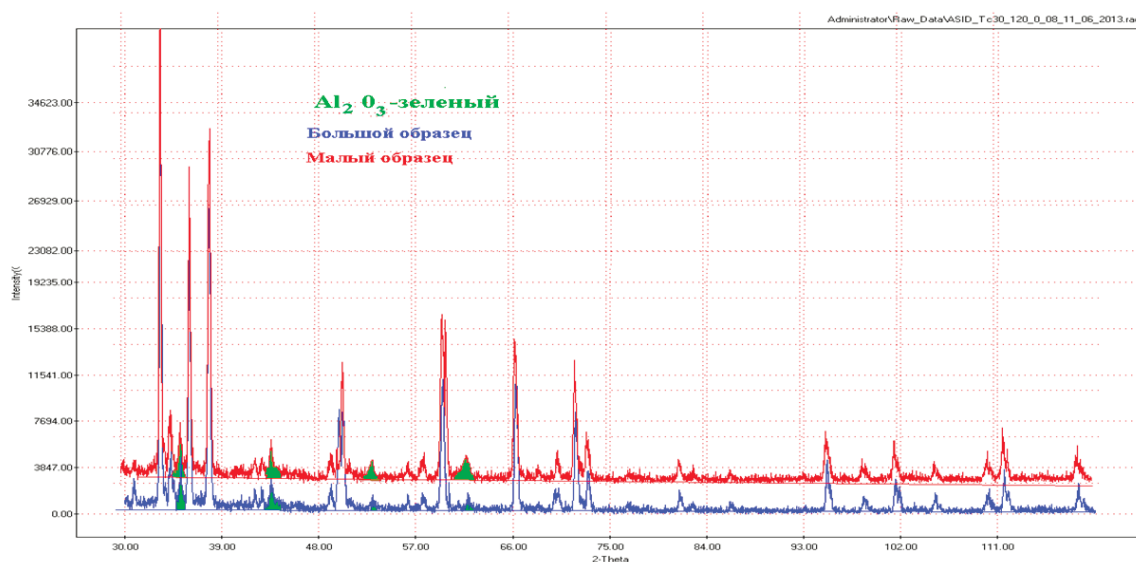


Рис. 3

Дифрактограмма поверхностей AlN керамики со слоем Al₂O₃

На полированной поверхности (большой образец – синий цвет) фаза оксидного слоя составила 1,3-1,5 мкм.

На шлифованной поверхности (малый образец – красный цвет) фаза оксидного слоя несколько больше за счёт более грубой

обработки поверхности.

В табл. 1 представлены результаты воздействия среды увлажнённого водорода на алюмонитридную керамику при различных температурах при выдержке в течение 120 минут.

Таблица 1

Результаты воздействия среды увлажнённого водорода на алюмонитридную керамику

№ образца	Температура, °С	Наличие или отсутствие гидроксида алюминия $Al(OH)_3$
1	1500	Наличие толстого рыхлого слоя $Al(OH)_3$
2	1450	Наличие толстого рыхлого слоя $Al(OH)_3$
3	1420	Наличие сплошного слоя $Al(OH)_3$
4	1400	В области краёв пластины слой $Al(OH)_3$
5	1380	Наличие слабовидимого налёта $Al(OH)_3$
6	1350	Отсутствие $Al(OH)_3$
7	1300	Отсутствие $Al(OH)_3$

Представленные в таблице данные показывают, что при температуре вжигания металлизации на AlN керамике в среде увлажнённого водорода при температурах вжигания, превышающих 1380 °С, наблюдается заметная коррозия керамики.

При разработке состава пасты для металлизации AlN керамики за основу был взят состав пасты, используемый для металлизации алюмооксидной керамики ВК 94-1 (22ХС), содержащей стеклофазу. Широко используемый состав для металлизации этой керамики включает молибден, марганец и саму керамику, в которой примерно 5 % стекла. При металлизации AlN керамики с предварительно сформированным слоем оксида алюминия таким составом с вжиганием при температуре 1380 °С величина адгезии металлизационного покрытия при пайке припоем на основе серебра Пср 72 не превышала 0,3 кг/мм², что можно объяснить недостаточным количеством стеклофазы. При металлизации керамики ВК94-1 для формирования переходного слоя и заполнения пор между зёрнами молибдена стеклофазы достаточно, т.к. в металлизацию на фор-

мирование переходного слоя используется стекло самой керамической подложки. В AlN керамике стеклофаза отсутствует. Следовательно, в состав пасты для металлизации AlN керамики надо вводить большее количество стекла, чем при металлизации керамики ВК94, в составе которой стекло имеется. Кроме того, необходимо было определиться и с составом пасты. Было обращено внимание на значения энтальпий – ΔH (ккал/моль) для образования некоторых соединений с азотом: Mg_3N_2 – 110,24; $Mg(NO_3)_2$ – 188,72; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – 624, а также на то, что при металлизации высокоглинозёмистой керамики [4-7] и керамики из оксида бериллия [8] практически всегда в состав пасты вводят оксид магния. Например, при металлизации высокоглинозёмистой керамики Ф-995 лучшим является металлизационное покрытие, в составе которого, кроме Mo, Mn, Mo_2V_5 , имеется ещё глазурь БВ-22, содержащая оксид магния [3].

В дальнейшем исследования были направлены на оптимизацию состава пасты с добавкой оксида магния и режимов вжигания [9]. Результаты приведены в табл. 2.

Адгезия к керамике металлизации различных составов, вожжённой при различных температурах

№ п/п	Режим окисления керамики		Состав пасты масс. доля, %	Режим вжигания		Адгезия после пайки серебром, кг/мм ²
	Температура, °С	Время, мин.		Температура, °С	Среда	
1	800	50	Mo-85, SiO ₂ -5, MgO-5, Mn-5	1340	Водород, точка Росы +10 - +30 °С	1,6
2	900	30	Mo-75, SiO ₂ 15, MgO-5, Mn-5	1350		2,4
3	1000	45	Mo-80, SiO ₂ 10, MgO-5, Mn-5	1360		3,5
4	1050	80	Mo-75, SiO ₂ 15, MgO-5, Mn-5	1340		6,2
5	1100	40	Mo-80, SiO ₂ 10, MgO-5, Mn-5	1350		6,4
6	1050	60	Mo-80, SiO ₂ 10, MgO-5, Mn-5	1360		6,8
7	1100	50	Mo-75, SiO ₂ 15, MgO-5, Mn-5	1370		7,8
8	1100	80	Mo-80, SiO ₂ 10, MgO-5, Mn-5	1380		7,6
9	1150	60	Mo-80, SiO ₂ 10, MgO-5, Mn-5	1380		6,7
10	800	50	Mo-80, Al ₂ O ₃ -20	1400	Водород + азот	1,4
11	1200	50		1500		3,6

Представленные в табл. 2 составы №№ 4-9 пасты с повышенным содержанием стеклофазы с добавкой оксида магния и режимов формирования металлизации обеспечивают достаточно высокую адгезию металлизации к AlN керамике – порядка 6-8 кг/мм².

В АО «НПП «Пульсар» была разработана толстоплёночная технология металлизации алюминитридной керамики в рамках СЧ ОКР «Нитрид-П», которая после некоторой доработки специалистами АО «ГЗ «Пульсар» была внедрена в производство серийно выпускаемых теплоотводящих ос-

нований для сборки корпусов мощных полупроводниковых приборов, представленных на рис. 4 и 5.

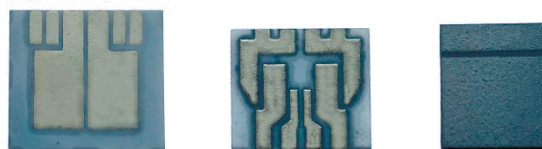


Рис. 4

Теплоотводящие основания, металлизированные пастой, предназначенные для сборки мощных интегральных микросхем, мощных переключательных транзисторов, мощных диодов

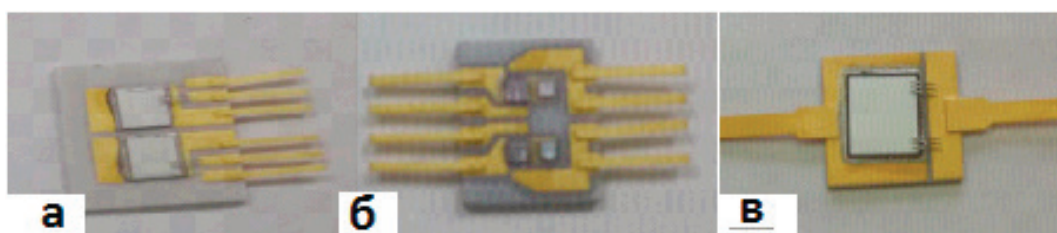


Рис. 5

а – мощный переключающий транзистор типа 2П7190ДР; б – мощная интегральная микросхема типа 286ЕП1АПМ для преобразователей и стабилизаторов напряжения и тока; в – мощный выпрямительный диод типа 2Д2931А

Выводы

Металлизацию алюмонитридной керамики пастами на основе тугоплавких металлов предпочтительно проводить на шлифованных поверхностях, предварительно окисленных на воздухе, при температурах 1050-1150 °С с выдержкой от 40 до 80 минут, причём для металлизации предпочтителен состав пасты, содержащий Mo – 80 %, SiO₂ – 10 %, MgO – 5 %, Mn – 5 %, вжигаемой при температуре 1380 °С в среде водорода в сухом канале (без увлажнения).

Литература

1. Савченко Е.М., Гладких М.В., Пронин А.А., Першин А.Д., Шишкунова Е.В. Пассивные СВЧ аттенуаторы фиксированного номинала на основе нитрида алюминия / В сб.: *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения под ред. академика РАН А.С. Сигова* // *Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC - 2012»* (г. Москва, 3–7 декабря 2012 г.) – М.: МГТУ МИРЭА, 2012. – Ч. 4. – С. 103-106.
2. Мельничук С.А., Будяков А.С., Савченко Е.М. Обзор СВЧ симметрирующих устройств на основе технологии LTCC / В сб.: *Твердотельная электроника. Сложные функциональные блоки РЭА* // *Материалы VIII научно-технической конференции молодых специалистов* (г. Дубна, 21–23 октября 2009 г.) – М.: ОАО «НПП «Пульсар», 2009. – С. 60-62.
3. Сидоров, В.А. Конструкционные материалы с высокой теплопроводностью для теплоотводов в изделиях электронной техники / В.А. Сидоров, С.В. Катаев // *Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы.* – 2011. – Вып. 2(227). – С. 81-90. Авторское свидетельство 293829 СССР. Паста для металлизации изделий из корундовой керамики / Л.Г. Рабинков и И.С. Шакшуева // *Опубли.* 26.01.1971 г. – Бюл. – 1971. – № 6.
5. Авторское свидетельство 245637 СССР. Паста для металлизации высокоглиноземистой керамики / И.И. Метелкин и Н.С. Ныrkova // *Опубли.* 04.06.1969 г. – Бюл. – 1969. – № 19. Авторское свидетельство 514797 СССР. Паста для металлизации керамики / Ю.В. Васильев и Л.В. Козловский // *Опубли.* 25.05.1976 г. – Бюл. – 1976. – № 19.
6. Авторское свидетельство 715552 СССР. Паста для металлизации бериллиевой керамики / А.А. Евсеев, В.Е. Корепанов, Н.Н. Камадеева, О.В. Оноприенко, В.Н. Рождественский, С.Г. Брук // *Опубли.* 15.02.1980 г. – Бюл. – 1980. – № 6.
7. Авторское свидетельство 837961 СССР. Паста для металлизации керамики / З.А. Ярцева и Л.И. Карусева // *Опубли.* 15.06.1981 г. – Бюл. – 1981. – № 22.
8. Патент 2528815 РФ. Металлизационная паста и способ металлизации алюмонитридной керамики / В.А. Сидоров, С.В. Катаев, Л.А. Григорьева, К.В. Сидоров, В.А. Жамалетдинов // *Опубли.* 24.09.2014 г. – Бюл. – 2014. – № 26.

References

1. Savchenko E.M., Gladkikh M.V., Pronin A.A., Pershin A.D., Shishkunova E.V. Passive AlN-based microwave fixed attenuators. / *Fundamental Issues of Radio-electronic Instrumentation*, edited by RAS academician A.S. Sigov. Proceedings of international scientific and technical conference «INTERMATIC-2012», Moscow, Russia, 3-7 Dec.2012. M.: MSTU MIREA. 2012. Part 4. pp 103-106.
2. Melnichuk S.A., Budyakov A.S., Savchenko E.M. Overview of symmetrizing microwave devices based on LTCC. / *Solid-state Electronics. Complex Functional Blocks of Radio-electronic Equipment. Proceedings of VIII scientific and technical conference for young specialists.* Dubna, Russia, 21-23 Oct.2009. M.: JSC «S&PE «Pulsar», 2009. pp.60-62.
3. Sidorov V.A., Kataev S.V. High-thermally Conductive Construction Materials for Heat-sinks of Electronic Devices. / *Electronic Engineering. Series 2. Semiconductor devices.* 2011. Issue 2(227). pp.81-90.
4. Certificate of Authorship No.293829. USSR. Metallization compound for devices with alumina ceramics. / L.G. Rabinkov, I.S. Shakshueva. Published 26 Jan 1971. – Bulletin 1971, No.6.
5. Certificate of Authorship No.245637. USSR. Metallization compound for high-alumina ceramics. / I.I. Metelkin, N.S. Nyrkova. Published 04 Jun 1969. – Bulletin 1969. No.19.
6. Certificate of Authorship No.514797. USSR. Metallization compound for ceramics. / Yu.V. Vasilyev, L.V. Kozlovskiy. Published 25 May 1976. – Bulletin 1976. No.19.
7. Certificate of Autorialship No. 715552. USSR. Metallization compound for Be-ceramics. / A.A. Evseev, V.E. Korepanov, N.N. Kamadeeva, O.V. Onoprienko, V.N. Rozhdestvenskiy, S.G. Bruk. Published 15 Feb. 1980. – Bulletin 1980. No.6.
8. Certificate of Authorship No. 837961. USSR. Metallization compound for ceramics. / Z.A. Yartseva, L.I. Karuseva. Published 15 Jun 1981. – Bulletin 1981. No.22.
9. Patent No. 2528815. Russian Federation. Metallization compound and metallization technique for AlN-ceramics. / V.A. Sidorov, S.V. Kataev, L.A. Grigoryeva, K.V. Sidorov, V.A. Zhamaletdinov. Published 24 Sep 2014. – Bulletin 2014. No.26.