

**УДК 537.58**

## **СПОСОБ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК**

Наталья Владимировна Баданова

*Магистрант 1 года,*

*кафедра "Электронные технологии в машиностроении"*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

*Научный руководитель: Л.Л. Колесник,*

*кандидат технических наук, доцент кафедры "Электронные технологии в машиностроении"*

### **Введение**

Сегодня в мире существует очень много технологий, которые невозможно было представить десять-пятнадцать лет назад. Это всевозможные гаджеты в медицине и во всех отраслях науки, в бизнесе, строительстве и в других сферах деятельности, смартфоны, ультрабуки, планшеты и многое другое. На их перечисление уйдут многие месяцы, если не годы. В основе всей этой электроники лежат микросхемы, которые можно изготавливать различными способами. На протяжении многих лет эти методы совершенствуются или появляются новые, более приемлемые и усовершенствованные.

Совершенствование электронной техники сопровождается увеличением удельной тепловой мощности, что неизменно приводит к возникновению проблемы теплоотвода и необходимости снижения теплового сопротивления цепи. Отвод тепла через подложку, на которой размещаются тепловыделяющие чипы, является простым и удобным средством снижения теплового сопротивления цепи и, соответственно, температуры полупроводниковых элементов. Одним из важнейших вопросов при этом является выбор материалов с высокой теплопроводностью. В последнее время керамика на основе нитрида алюминия (AlN) привлекает всё большее внимание в качестве перспективного теплопроводящего материала для использования в электронной технике. В таблице 1 сравниваются типичные свойства четырёх керамических материалов, которые в настоящее время используются в электронных приборах в качестве подложки. В связи с уникальным сочетанием физических свойств, например, высокой теплопроводности, высокого электрического сопротивления и коэффициента теплового расширения (КТР), близкого к КТР кремния, нитрид алюминия (AlN) становится ключевым материалом, используемым в качестве подложки для электронных приборов высокой мощности.

Таблица 1-Электрофизические характеристики керамических материалов из оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), карбида кремния (SiC), нитрида алюминия (AlN) и оксида бериллия (BeO) по данным зарубежных и отечественных источников [3]

Физические свойства	$Al_2O_3$	SiC	AlN	BeO
Теплопроводность при 25°C, Вт/мК	20...30	150	160...240	220...240
Прочность на изгиб, МПа	300...350	320...350	250...300	170...230
Электрическая прочность при 25°C, кВ/мм	14...18	0,07	14...17	10
Удельное электросопротивление при 25°C, Ом см	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$
Диэлектрическая постоянная при 25°C на частоте 1МГц	8,5...10	40...42	8,8...8,9	6,5...6,7
Тангенс угла диэлектрических потерь ( $\times 10^{-4}$ ) на частоте 1 МГц	2...3	500	1...5	1...5
Коэффициент температурного линейного расширения ( $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ ) в диапазоне температур 25...400°C (для кремния 3,5...4,0 $\times 10^{-6}/^{\circ}C$ )	6,7...7,3	3,7	4,3...4,6	7,5...8,0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,97	3,21	3,26	3,01
Модуль Юнга, ГПа	378	460	343	378

### Основные сведения об используемом методе

Одной из ключевых технологических операций в процессе производства силовых модулей является проведение металлизации керамической подложки. Металлизация совместно с последующими операциями формирования топологии токопроводящих дорожек обеспечивает необходимую функциональность подложки в части передачи электрических сигналов между электронными компонентами, которые будут смонтированы на подложке в дальнейшем.

В данной работе в качестве основного метода металлизации будет рассмотрено пароструйное осаждение тонкопленочных металлических покрытий Jet Vapor Deposition (JVD) - англоязычный термин.

Паровое осаждение покрытий делится на 2 группы: химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition (CVD)) и конденсация с ионной бомбардировкой (Physical Vapor Deposition (PVD)) в соответствии по способу генерации компонентов покрытия.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) производит энергонезависимую твердую пленку на подложке благодаря реакции поверхностного пиролиза газообразных реагентов, содержащих желаемые компоненты пленки.

Процесс CVD включает следующие шаги:

- 1) Газообразный реагент и инертный газ-носитель вводят в вакуумную камеру
- 2) Газообразный реагент транспортируется за счет конвекции и диффузии к поверхности подложки
- 3) Одна часть газообразного реагента абсорбируется на подложке, где она подвергаются миграции и пленкообразующей реакции
- 4) Газообразные побочные продукты реакции и неиспользованная другая часть реагентов удаляют из камеры.

Давление в камере, где происходит процесс осаждения, может быть атмосферным или пониженным до 1 Торр.

Энергия, необходимая для проведения реакции пленкообразования на поверхности, подводится к подложке в виде тепла. Обычно подложку нагревают в диапазоне температур от 500°C до 1600°C, следовательно, в данном методе нельзя использовать чувствительные к такому нагреву подложки.

Скорость осаждения CVD зависит от концентрации газообразного реагента вблизи поверхности подложки. Газовая фаза массообмена за счет диффузии может ограничить осаждение на поверхности субстратов.

Также градиент концентрации реагента может вызвать неравномерное осаждение на поверхность подложки. Увеличение парциального давления реагента может привести к повышению скорости осаждения. Тем не менее, при слишком большой концентрации реагента происходит зарождение твердых частиц в газовой фазе, что нежелательно. Затем эти частицы осаждаются на поверхности подложки, где они мешают росту покрытия.

Это подталкивает к созданию нового метода нанесения тонкопленочных покрытий, которые позволяют избежать проблем с образованием из частиц ядра газовой фазы и которые осуществляются при более низких температурах. К тому же, полезно иметь метод, который позволяет избежать ограничения доставки диффузионной массы к подложке.

Кроме того, некоторые CVD газы очень токсичны. Для производства металлизированных подложек данным методом требуется специально обученный персонал, который может работать с токсичными газами.



Рис. 1 – Схема процесса химического осаждения из газовой фазы

Физическое осаждение из паровой фазы (PVD) или конденсация с ионной бомбардировкой (термин в русскоязычной литературе) включает в себя испарение материала, металлизация, распыление, молекулярно-лучевую эпитаксию и газофазную эпитаксию. Эти процессы, как правило, происходят в камере с вакуумом ниже  $10^{-6}$  Торр. При таком давлении газ и молекулы пара или ионы сталкиваются со стенками камеры чаще, чем друг с другом. Желаемый материал пленки присутствует в камере в виде сыпучего материала. Материал превращается из конденсированной фазы в паровую с использованием тепловой энергии (т.е. испарение) или передача импульса (т.е. напыление). Атомы пара или молекулы двигаются как свободные «молекулярные лучи» во всех направлениях в камере, где они конденсируются на подготовленных основах и на стенке камеры в виде тонкой пленки. Если давление становится слишком высоким, столкновения с молекулами газа мешают транспортировке пара, которые снижают скорость осаждения.

При реактивном испарении и распылении необходимо вводить в камеру кислород, азот или другой инертный газ для того, чтобы сформировать оксид, нитрид или другие сложные тонкие пленки. Реактивное давление газа должно быть ограничено, для того, чтобы избежать

вмешательства с транспортировкой осаждаемых молекул пара. Когда давление слишком высокое, может происходить нежелательная нуклеация частиц в газовой фазе. При обычных реактивных процессах материал источника пара (например, распыляемая мишень или горячей тигель, содержащий расплавленный наносимый материал) может вступать в нежелательную реакцию с рабочим газом.

Жидкие фазы также используются для нанесения тонкопленочных покрытий. Но качество полученных пленок, как правило, хуже, чем получают описанными выше способами из-за загрязнения примесями в жидком источнике. При плазменном или взрывном напылении покрытия состоят из застывших капель расплавленного металла или керамики; они гораздо толще и грубее, чем при осаждении из газовой фазы, и, следовательно, не рассматриваются как тонкие пленки.

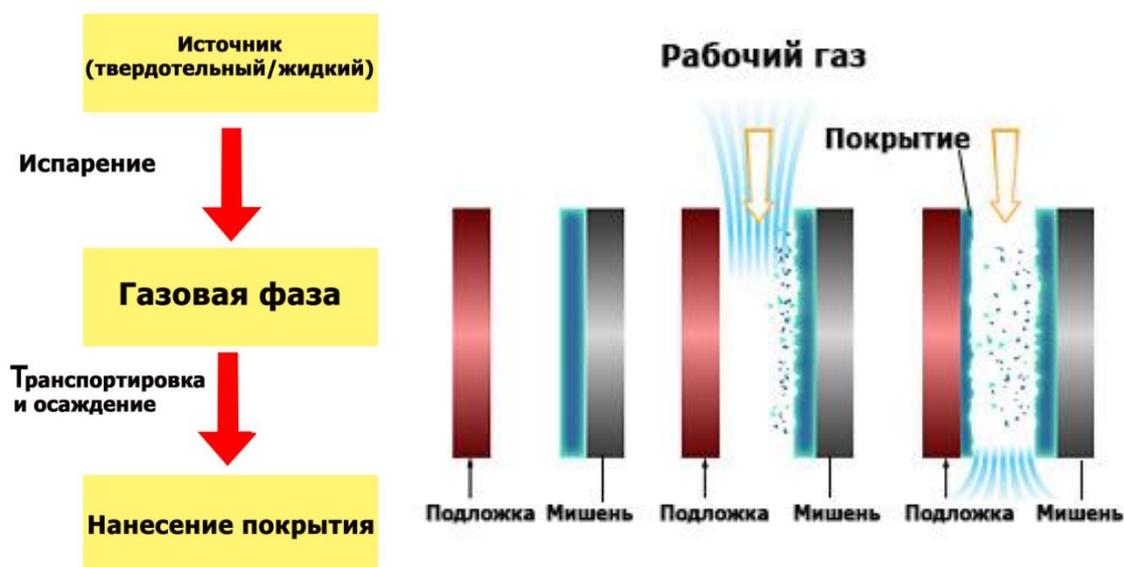


Рис.2 – Схема процесса конденсации с ионной бомбардировкой

С целью преодоления ограничений методов предлагается дополнительно использовать струю инертного газа для доставки молекул испаряемого металла к подложке. Этот способ может быть использован в вакуумных установках, оборудованных мощной системой откачки. В англоязычной литературе для похожих способов доставки материалов к подложке используются термины пароструйное или газоструйное осаждение (JVD). Метод используется для различных материалов при нанесении тонко и толстопленочных покрытий, толщины которых можно контролировать, а также и его стехиометрию, при высокой скорости. Он показывает хорошие результаты при нанесении покрытий из многокомпонентных материалов, отличается высокой скоростью, экономичностью и большим разнообразием используемых материалов.

Основным технологическим признаком метода пароструйного осаждения является наличие сверхзвуковой струи газа, которая доставляет атомы, молекулы или даже каплю материала к подложке и обеспечивает их эффективное осаждение на небольшой площади подложки. Если требуется получать покрытие на больших площадях, то необходимо организовывать взаимное сканирование подложки и источника, чтобы обеспечить полное покрытие поверхности.

Важным обстоятельством является то, что осаждение происходит в экологически чистой среде, без применения токсичных веществ и катализаторов. Во время осаждения нет необходимости нагревать подложку, ее температура остаётся близкой к комнатной.

Источники материала, применяемые для метода пароструйного осаждения, могут иметь различные варианты конструкций, но все они монтируются на фланцах, присоединенных к камере, откачиваемой до низкого вакуума. Высокоскоростной поток газа, поступающий через источники в вакуумную камеру, откачивается механическими форвакуумными насосами или насосами Рутса, обеспечивающими скорости откачки порядка 5000...10000 литров в минуту.

В том случае, если требуется наносить многослойные покрытия, возможна комплектация установки несколькими источниками, заправленными различными материалами. В этом случае источники работают попеременно, и на подложках формируется многослойное покрытие.

Фактически метод пароструйного осаждения является комбинацией классических методов осаждения покрытий в вакууме с высокоэнергетической струей ионизированного газа, который является транспортом, целенаправленно доставляющим материал в направлении подложки.

Типовой источник пароструйного осаждения представляет собой цилиндрическую камеру диаметром 7,62 см (3 дюйма), с выходным соплом диаметром около 1 см. Гелий, аргон или азот подается внутрь источника и поступает в вакуумную камеру через сопло. [1]

Схема устройства источника пароструйного осаждения с термическим испарителем показана на рисунке 3.

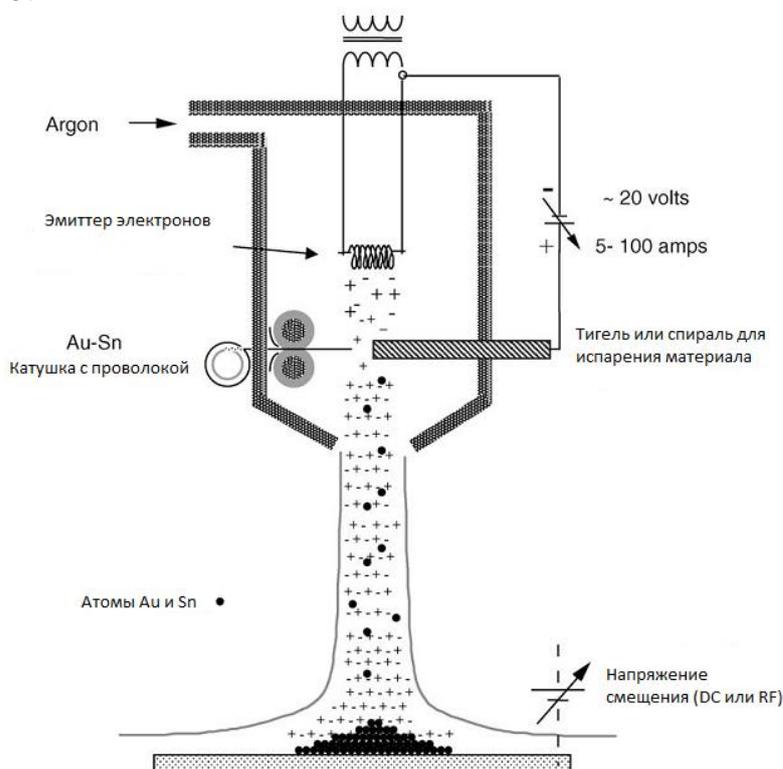


Рис. 3 – Схема устройства источника пароструйного осаждения [1]

Обычно давление внутри источника равно нескольким торрам, а давление в камере составляет 1 торр или менее. Точное соотношение давлений зависит от наносимого материала и требуемых свойств покрытия.

Когда соотношение давлений превышает значение 2, величина потока газа достигает критического значения и скорость газа, проходящего через сопло, достигает скорости звука. Например, для гелия при температуре 298 К скорость струи составляет около  $10^5$  см/с.

Тонкая проволока материала непрерывно подается в зону, нагреваемую с помощью тигля или спирали, сделанной из вольфрама. При контакте проволоки с нагревателем она расплавляется, смачивает спираль и начинает испаряться. Испаряющиеся атомы материала увлекаются потоком газа в сторону сопла, проходят через него со сверхзвуковой скоростью и

осаждаются на подложке в виде окружности диаметром около 1 см. Распределение материала в зоне осаждения подчиняется закону Гаусса.

**Технология нанесения покрытий методом пароструйного осаждения**

Технология нанесения покрытий методом пароструйного осаждения, реализованная на стенде для проведения испытаний(см.рис.4).

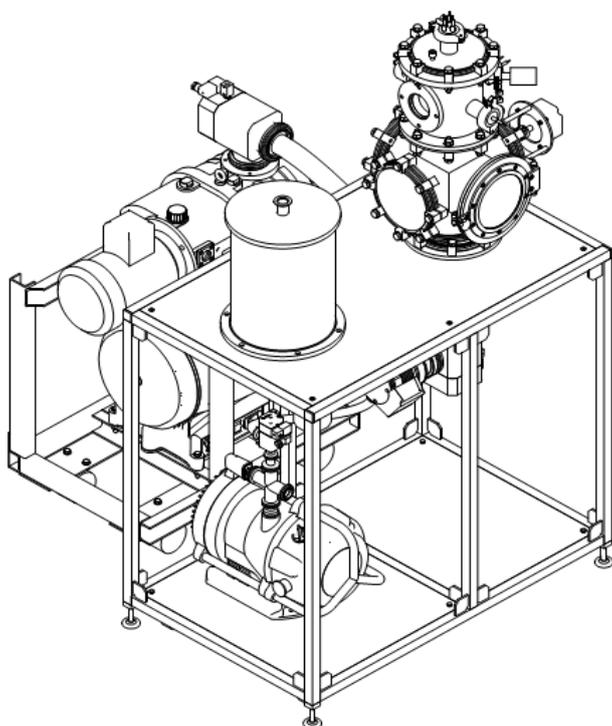


Рис. 4 - Внешний вид стенда для проведения испытаний опытного образца источника пароструйного осаждения

В предыдущих сериях опытов, описанных в работе [1] были приведены следующие результаты адгезии методом отрыва.

Таблица 2- Сила отрыва (разрушения) в пересчете на 1 кв.мм, кгс.

№ пластины				Характер разрушения
1	2	3	4	
	6,5	5,5	7,5	По покрытию
	6,5	4,0	4,0	
	4,5	7,0	7,5	
	6,0			
	6,0			
6,0		6,1	3,0	По керамике
6,0		8,0	3,5	

По результатам измерения адгезия пленок к подложке для всех представленных образцов составила более 7 МПа. При максимально возможной нагрузке, реализуемой

прибором, разрушения пленки не произошло. При измерениях разрушился клеевой слой, которым грибок был приклеен в пленке.

Проведенные измерения позволяют говорить о высоких значениях адгезии и полном покрытии пленкой подложки при использовании для нанесения метода пароструйного осаждения.

После проведения патентного исследования, на наличие различных мер, повышающих адгезию тонкой пленки с подложкой нитрида алюминия, был обнаружен легко реализуемый способ, заключающийся в дополнительном подслое титана. Предлагаемый способ позволяет обеспечивать достижение технического результата, заключающегося в повышении прочности сцепления металла с керамикой, посредством предварительного напыления адгезионного подслоя титана. Выполнение операций в едином технологическом цикле снижает трудоемкость процесса металлизации и исключает необходимость такой операции, как спекание металлизационных слоев, а особенности процесса металлизации в совокупности исключают применение драгметаллов, что удешевляет изделия без ухудшения их электропараметров. [4]

Улучшенная технология нанесения тонкопленочного покрытия на подложку нитрида алюминия заключается в следующем:

*1) Подготовка подложки к нанесению покрытия*

Подготовка подложки к нанесению покрытия заключается в ее промывке в изопропиловом спирте. Промывка осуществляется при помощи ультразвуковой ванны «Водолей-1». Подложка размещается в ультразвуковой ванне таким образом, чтобы обеспечить полное ее покрытие изопропиловым спиртом в процессе обработки.

Время обработки – 10 минут. После завершения обработки подложка высушивается при комнатной температуре.

Не допускается прикасаться к поверхностям подложки, на которые будет проводиться нанесение покрытия после операции подготовки подложки к нанесению покрытия.

*2) Загрузка подложки в вакуумную камеру с дуговым испарителем для нанесения подслоя титана*

Подложка устанавливается в вакуумную камеру на подложкодержатель при помощи специального зажима. Расстояние от подложки до дуги равно 130 мм.

*3) Загрузка испаряемого материала в вакуумную камеру с дуговым испарителем*

Устанавливается титановый испаритель. После загрузки подложки и титанового испарителя в вакуумную камеру закрыть дверь вакуумной камеры.

*4) Откачка вакуумной камеры с дуговым испарителем*

До начала процесса нанесения покрытия необходимо откачать вакуумную камеру до давления не выше  $10^{-3}$  Па.

*5) Включение системы дугового испарения*

Включить систему дугового испарения. Подаваемое напряжение на испаритель равнялось 25 В. Время распыления продолжалось 1 минуту для нанесения Ti толщиной 300 нм.

*6) Выключение системы дугового испарения*

*7) Отключение системы откачки вакуумной камеры с дуговым испарителем*

*8) Напуск атмосферы и выгрузка подложки из вакуумной камеры с дуговым испарителем*

*9) Загрузка подложки в вакуумную камеру для нанесения меди*

Подложка устанавливается в вакуумную камеру на подложкодержатель при помощи специального зажима. Расстояние от сопла источника до подложкодержателя должно быть равно 15 мм.

После загрузки подложки в вакуумную камеру закрыть дверь вакуумной камеры.

*10) Загрузка испаряемого материала*

Катушка с испаряемым материалом устанавливается в камеру подачи материала. После загрузки проволоки закрыть дверь камеры подачи материала.

*11) Откачка вакуумной камеры, источника и системы подачи материала*

До начала процесса нанесения покрытия необходимо откачать вакуумную камеру, источник и камеру подачи материала до давления не выше  $10^{-3}$  мбар.

*12) Включение газовой системы и установка режима подачи газа*

Включить систему подачи газа. Расход газа должен быть таким, чтобы обеспечить давление в источнике не ниже 20 мбар, давление к камере не выше 2 мбар. Чем больше перепад давлений между камерой и источником, тем больше будет плотность получаемого покрытия и его адгезия к подложке.

В ходе проведения экспериментов использовалась подача газа с расходом в 300 ссст. Давление в источнике при этом составило 27 мбар.

*13) Включение испарителя и установка режимов испарения*

Так как при термическом испарении основным параметром является мощность, подводимая к испарителю, то необходимо использовать режим постоянной мощности.

Нанесение покрытий меди проводилось при мощности 750 Вт.

*14) Включение системы подачи испаряемого материала*

Включение системы подачи испаряемого материала заключается в установке скорости подачи и подаче питания на двигатель.

При нанесении покрытий использовалась подача материала со скоростью 0,3 оборота в минуту.

*15) Нанесение покрытия*

В случае относительного взаимного сканирования источника и подложки время нанесения покрытия на всей поверхности подложки слоем материала толщиной  $h$  мкм будет определяться как

$$t_o = h \cdot t_o \cdot S_{подл} / S_{пятна}$$

где  $h$  – требуемая толщина покрытия в мкм;  $t_o$  – время осаждения покрытия толщиной 1 мкм на запыляемом пятне без сканирования источника относительно подложки,  $S_{подл}$  – площадь подложки,  $S_{пятна}$  – площадь запыляемого пятна при неподвижном источнике.

Время распыления продолжалось 1 минуту для нанесения Cu толщиной 1 мкм.

*16) Выключение испарителя и системы подачи испаряемого материала*

*17) Выключение газовой системы*

*18) Отключение системы откачки*

Отключение системы откачки необходимо производить не ранее, чем через 5 минут после отключения испарителя, чтобы избежать его окисления, охрупчивания и разрушения.

*19) Напуск атмосферы и выгрузка подложки из вакуумной камеры*

*20) Гальваническое наращивание меди.*

Гальваническое наращивание металла на поверхность основано на процессе электролиза. В ванну с раствором электролита поместили подложку после процесса металлизации и пластину из меди. При прохождении тока через электролит положительно заряженные ионы пластины из меди движутся к катоду и ровным слоем осаждаются на подложке толщиной 60 мкм.

**Исследование образов покрытий, полученных методом пароструйного осаждения с подслоем из титана**

В ходе выполнения работы исследованию были подвергнуты контрольные образцы керамики с металлизацией медью, выполненной методом пароструйного осаждения, и титановым подслоем, выполненной методом дугового испарения, по измерении адгезии методом отрыва.

Методика определения адгезии заключается в следующем. «Грибок» с площадью шляпки  $1 \text{ мм}^2$  (см.рис.5) припаивается на покрытие. Адгезиметр оснащен пружинным устройством, прилагающим отрывное усилие к «грибку». При отрыве «грибка» от поверхности, индикатор на шкале показывает численную величину адгезии, выраженной в силе, требуемой для отрыва грибка. Для получения приблизительной величины в  $\text{кг/см}^2$  необходимо увеличить величину в  $\text{Н/мм}^2$  в 10 раз.

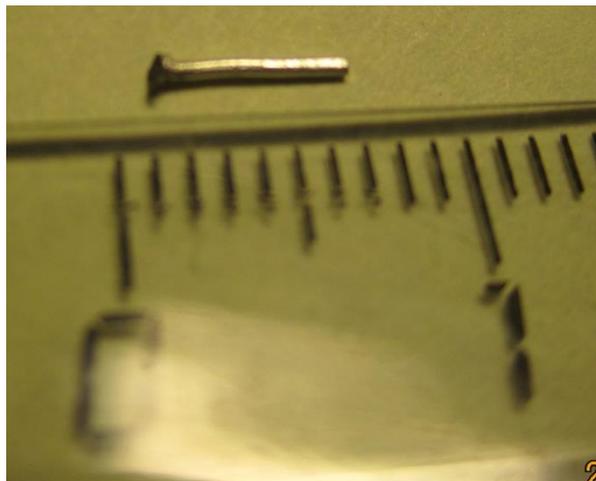


Рис. 5 - Внешний вид «грибка»

В таблице 3 представлены результаты опыта.

Таблица 3- Сила отрыва (разрушения) в пересчете на 1 кв.мм, кгс.

Номер точки измерения	1	2	3	4	5	6	7	8
	5	6	7	7	7	8	7	8

По результатам измерения адгезия пленок к подложке для всех точек измерений составила более 8 МПа. При максимально возможной нагрузке, реализуемой прибором, разрушения пленки не произошло, т.к. при этом усилие соскочил зажим с «грибка» (см.рис.6).

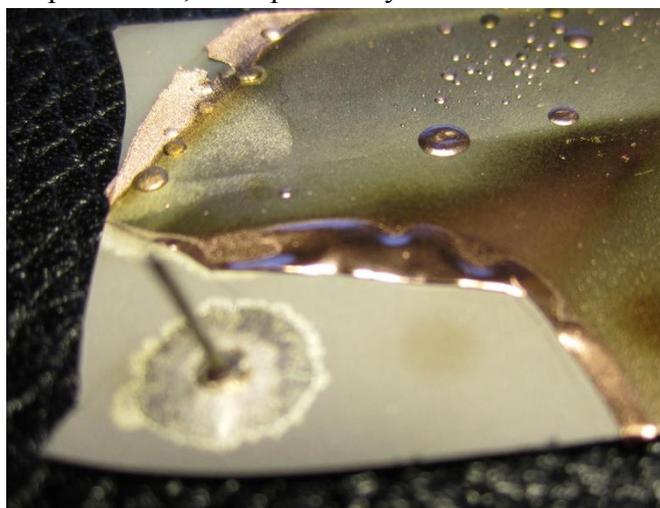


Рис. 6 - «Грибок», который не оторвался при максимальной нагрузке 8 кв.мм, кгс.

На других «грибках» происходил отрыв по керамике, что подтверждает высокое значение адгезии металлических слоев к поверхности образца.

Проведенные измерения позволяют говорить о высоких значениях адгезии и улучшение этих результатов с использование подслоя из титана при использовании для нанесения меди метода пароструйного осаждения.

## Литература

1. *Баданова Н.В., Колесник Л. Л.* Способ металлизации керамических подложек. [Электронный ресурс] // Труды Всероссийской научно-технической конференции «Студенческая весна 2014: Машиностроительные технологии». – М.: МГТУ им. Н.Э Баумана.
2. US. Patent 5356673–Evaporation system and method for gas jet deposition of thin film materials, 1994
3. *Непечатов Ю., Земницкая А., Муль П.* Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники.// Современная электроника.-2011,- №9.
4. RU. Патент № 2044719 – Способ металлизации заготовок пьезокерамических элементов, 2014