

①667-71

氮化铝基板与 Cu 和 Al 的接合及其表面改质效果*

潘文霞 吴承康

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

岡本 平

(大阪大学产业科学研究所, 茨木市美穗ヶ丘 8-1, 大阪 567, 日本)

TG174.4
TM286

摘要 对 AlN 陶瓷基板进行了减压直流等离子体喷涂镀 Al, 在基板表面形成厚度约 2 μm 的金属 Al 薄层, 实现了 Al 与 AlN 的良好接合。对原基板和镀 Al 后的基板进行了氧化处理, 并以两块基板的处理面相对, 中间夹以纯 Cu 片, 在 1.3×10^{-3} Pa 的真空 1356 K 条件下进行了接合, 探讨了基板处理条件对其与金属 Cu 的接合性能的影响。结果表明, 在 AlN 基板上喷涂 Al 后, 经过 1173 K 空气中 24 h 处理, 在基板表面形成了均匀且与基体附着良好的 Al₂O₃ 层, 可以有效地改善 Cu 与 AlN 基板的接合性能。

关键词 氮化铝, Cu, Al, 接合, 表面处理

铜, 铝

集成电路

中图分类号 TG174.442, TM286

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)01-0067-05

JOINING OF ALUMINIUM NITRIDE SUBSTRATE WITH COPPER AND ALUMINIUM AND EFFECT OF SURFACE MODIFICATION

PAN Wenxia, WU Chengkang

Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

OKAMOTO Taira

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Osaka 567, Japan

Correspondent: PAN Wenxia, professor, Tel: (010)62554541, Fax: (010)62561284,

E-mail: wx.pan@bj.col.com.cn

Manuscript received 1999-08-27, in revised form 1999-10-18

ABSTRACT By low-pressure DC plasma spraying Al powder, an aluminium layer of about 2 μm in thickness could be coated on aluminium nitride substrate. The coated Al layer bonds to the substrate quite well. However, a thin copper layer coated on the AlN substrate by the spraying similar to the coating of Al could be peeled simply from the substrate. The as received and Al coated AlN substrates are oxidized and then joined with copper in a vacuum, to examine the effects of surface structure and composition on the joining behavior. A thin Al₂O₃ layer on AlN substrate formed by heating the Al coated specimen in air at 1173 K for 24 h. The layer bonded to the AlN substrate tightly and improved the joining property of AlN with Cu greatly.

KEY WORDS aluminium nitride, copper, aluminium, joining, surface treatment

氧化铝陶瓷敷 Cu 大功率集成线路板封装元件在国外已有十余年的工业应用史^[1,2], 严格控制接合温度和接合环境, 利用氧化铝陶瓷基板和 Cu 板界面的 Cu-O 共晶反应, 已形成批量生产的接合工艺。以这种接合体加工制作的大功率电路板封装元件, 经过各种使用环境的考验, 热应力、氢脆等问题逐步得到改善。但是, 随着这类陶瓷敷 Cu 板线路

封装元件的逐渐大功率化和高密度化, 氧化铝陶瓷的低热导率特性(约 25 W/(m·K)) 已无法满足元件的散热需求。单晶 AlN 的热导率高达 320 W/(m·K)^[3], 添加了各种烧结助剂的多晶 AlN 烧结体的热导率现在已达到约 220 W/(m·K)。综合制造工艺、绝缘性和热导率等性能分析, AlN 陶瓷基板成为解决这一应用需求问题的首选材料。

为了改善 Cu 与 AlN 基板的接合状况, 对 AlN 表面进行氧化处理, 形成适当厚度的均匀的且与基体附着良好的氧化铝层, 将 Al₂O₃/Cu 接合工艺引用于 AlN/Cu 的接合, 是减少 AlN/Cu 接合问题前期研究和进行应用探索的有效途径。常用方法是在空气中加热 AlN 基板进行表面氧化处

* 国家自然科学基金 59836220、中国科学院 95 重大项目 KJ951-1-20 和中国科学院力学研究所所长择优基金资助

收到初稿日期: 1999-08-27, 收到修改稿日期: 1999-10-18

作者简介: 潘文霞, 女, 1957 年生, 研究员, 博士

理, 所形成的表面氧化层的结构与性能受基板初始组分的影响^[4], 且需经 1500—2000 K 的高温处理以保证形成连续的表面氧化膜^[5]. 而高温氧化处理可能影响基板本身的热导率等性能. 同时, 由于所形成的表面 Al_2O_3 层与 AlN 基板间的热应力作用, 减弱了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ 间的结合力^[6], 故有必要探讨在不影响基板性能的低温条件下, 得到与基板有良好接合的表面 Al_2O_3 层的处理方法.

本研究以减压等离子体喷涂的方式, 在 AlN 基板表面镀以薄而均匀的金属 Al 和 Cu 膜, 考察其与基板的接合性能. 在首先实现 Al/AlN 的良好接合的条件下, 对镀 Al 后的样品进而在空气中进行氧化处理. 在包括喷涂的全过程的处理温度不高于 1173 K, 不影响 AlN 陶瓷本身的组织和性能的条件下, 得到均匀而不易剥落的表面 Al_2O_3 层, 并且考察这种镀 Al 以及氧化处理对改善 AlN 基板与 Cu 的接合性能的效果.

1 实验方法

选用日本德山公司生产的 AlN 基板进行实验. 分别对这种基板进行了在空气中加热氧化、减压等离子体喷涂镀 Al 、镀 Cu , 以及镀 Al 后再于空气中加热氧化的处理. 其中等离子体喷涂镀 Al 的方法和条件为: 将尺寸为 $25\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 0.64\text{ mm}$ 的 AlN 基板固定于减压等离子体喷涂腔体的样品支撑台上, 整个腔体抽真空后充入 Ar 气, 并使腔压保持在 $1.3\times 10^{-4}\text{ Pa}$. 在输入功率为 17 kW、工作气体流量 (Ar) 为 20 L/min, 加入 H_2 为 1 L/min 的条件下产生直流等离子体射流, 使基板在等离子体中预热约 20 s 后, 将平均粒度为 $45\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al 粉供入射流, 颗粒在等离子体中加热熔化, 并喷涂于被等离子体加热至 Al 的熔点温度的 AlN 基板表面. 此外, 还用类似喷涂镀 Al 的方法对 AlN 基板进行了减压等离子体喷涂镀 Cu .

在空气中加热氧化处理 AlN 基板的条件为 1173 K, 24 h. 对处理后的 AlN 基板, 以扫描电子显微镜观察其表面及破断面形貌, 以 X 射线衍射法分析其表面层的相组成. 将处理后的两块 AlN 基片以被处理面相对, 中间夹以厚 0.3 mm、纯度 (质量分数) 为 99.994% 的 Cu 片, 置于真空接合炉中, 加以 1 MPa 的压力, 在 $1.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 的真空中, 1356 K 下保持 20 min 进行了接合. 将接合后的样品切成 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的小块, 以粘结剂粘于同样尺寸的钢块上, 进行垂直于接合面方向的拉伸实验. 对拉伸试验后在接合界面破坏的试样进行宏观观察.

2 实验结果与讨论

2.1 喷涂镀 Al , Cu 涂层与基板的接合性能

未经任何处理的初始基板表面形貌见图 1. 从图可见, 晶粒组织比较均匀, 大部分表面区域晶粒外形轮廓清晰.

图 2 为等离子体喷涂镀 Al 后的 AlN 基板表面和垂直于镀铝表面的破断面的扫描电镜照片. 经过减压等离子体喷

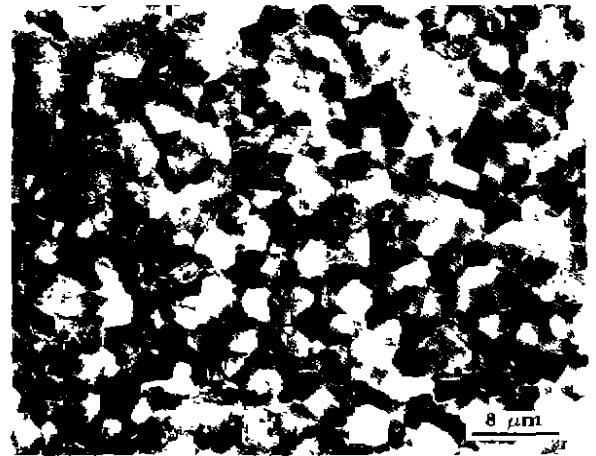


图 1 未处理的初始氮化铝陶瓷基板表面形貌
Fig.1 SEM surface morphology of the as received AlN substrate

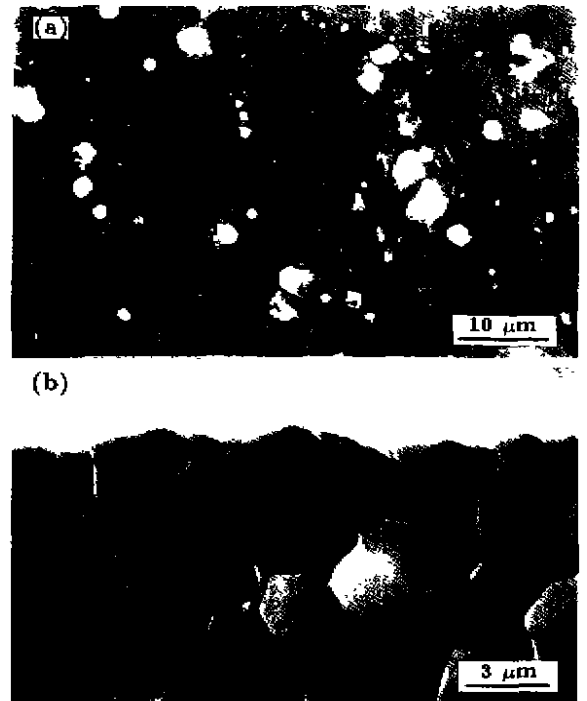


图 2 喷涂镀 Al 后的 AlN 基板
Fig.2 Surface (a) and cross-sectional (b) morphologies of AlN substrate after spraying Al (SEM)

涂镀 Al 的基板表面平整光滑, 附有少量细小的 Al 粉颗粒. 由表面层附近的断面组织可见, 这种喷涂法形成的镀 Al 层厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$, Al 层与 AlN 基片之间没有气孔和任何剥离现象, 附着非常良好. 采用多种方法都不能使表面镀 Al 层与基板剥离. Al 是一种反应性很强的金属, 其表面存在氧化层, 即使在真空的高温条件下, 这一氧化层也妨碍 Al 与陶瓷的良好接合^[7]. 采用减压等离子体喷涂镀 Al 法形成的 Al 与 AlN 基板的良好接合的原因, 在于具有高度活化作用的含氢气氛的去氧化作用, 在很短的加热时间内能有效

地去除材料表面的氧化层,使 AlN 和 Al 之间无氧化层的相隔而得以直接相接,达到良好的接合效果,这与在 Si_3N_4 陶瓷上喷涂镀 Al 形成良好接合^[8]机理相仿。

为了从根本上解决大功率接合线路元件的接合热应力和使用过程中的热疲劳问题,已有 Al/AlN 接合板线路元件的研究和应用的报道^[9],而对于 Al/AlN 的接合, Al_2O_3 的存在将严重妨碍其接合效果^[9],一般的接合方法很难消除 Al/AlN 接合过程中 Al_2O_3 的界面作用。减压等离子体喷涂所实现的这种镀 Al 层和 AlN 基板的良好接合,可为实现优质的 Al/AlN 接合线路元件制备提供一种有效方法。此外,热等离子体对材料有很强的加热能力,包括基板的预热和镀 Al 层的形成只需不到 3 min 的时间。快速处理是热等离子体加工工艺的主要特征之一,对某些耐热冲击性能很差的陶瓷材料来说,这一处理条件可能损伤陶瓷本身的强度和性能。但是,由于 AlN 和 Si_3N_4 陶瓷有着相似的高耐热冲击性能,这一处理条件对样品的强度和性能无任何影响^[8]。

这种减压等离子体喷涂法也能在 AlN 基板表面敷以薄而均匀的 Cu 涂层,但这一涂层与基板几乎毫无接合力,可以非常容易地将涂层与基板完全剥离。这可能正是因为金属 Cu 和 Al 与 AlN 基板有着完全不同的界面反应和接合机理。Al 和 AlN 的良好界面接合要在去除相互的表面氧化层的条件下才能得以实现,而 Cu 和 AlN 的界面接合却需要有氧参与的界面反应。

2.2 基板表面的氧化

图 3a 是在空气中加热氧化处理后的基板表面的扫描电镜照片。可见初始 AlN 基板经过在 1173 K 空气中加热 24 h 的处理,表面形貌与未经处理的图 1 相比有明显的变化,表面的晶粒外形基本失去了清晰的棱角。从图 3b 可见,镀 Al 后的 AlN 基板再于 1173 K 的空气中氧化 24 h,其表面具有与初始 AlN 基板和镀 Al 后的表面完全不同的形貌。图 4 为经镀 Al、镀 Al 后再经氧化处理,以及只在空气中氧化处理的样品表层的 X 射线衍射结果。虽然图 3a 所示氧化处理后的基板表面形貌与未经处理的图 1 相比有明显变化,但是 X 射线衍射结果只显示出似乎有极其微量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成,无明显的相变化。而经等离子体喷涂镀 Al 后再以同样条件加热氧化处理的样品表面,除有少量的 Al 残存以外,主要形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。即图 3b 所示为镀 Al 基板在空气中氧化处理后形成的 Al_2O_3 氧化层的形貌。

2.3 基板与 Cu 的接合性能

图 5 所示为不同条件下处理后的样品在真空中夹以 Cu 片接合后的接合强度。由于试样的制作是用粘结剂将钢块与接合后的样品粘结,很难保证拉伸实验时样品的接合面只受单纯的拉伸应力作用,撕裂状况的发生可能导致所测数据低于样品实际的接合强度。图 5 的结果表明,经过等离子体喷涂镀 Al 后再于空气中加热氧化处理,在 AlN 表面形成 Al_2O_3 层的基板,具有最好的与 Cu 的接合性能。其中高拉

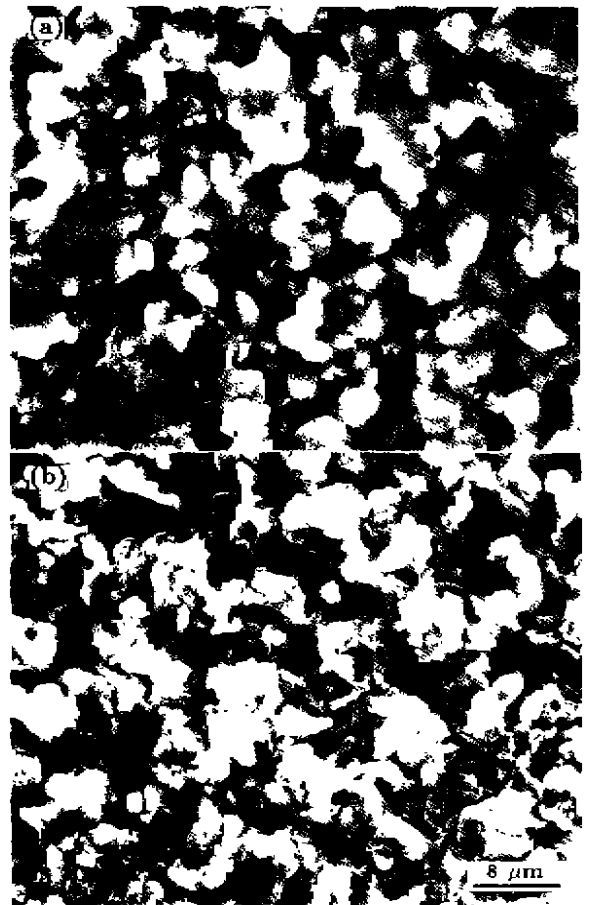


图 3 氧化处理后的基板表面形貌

Fig.3 SEM morphologies of the oxidized surfaces of the as received (a) and Al-sprayed (b) substrates heated in air

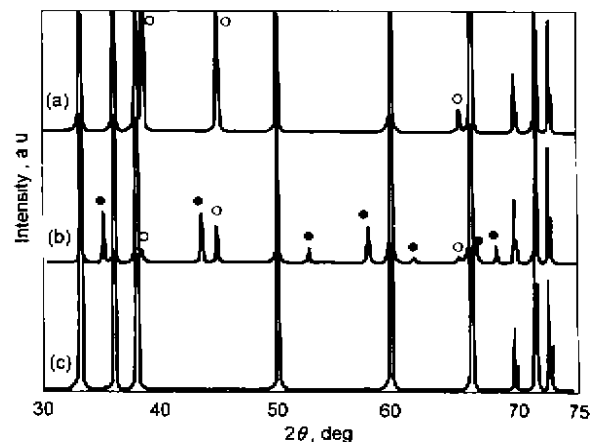


图 4 基板表面的 X 射线衍射图

Fig.4 Surface XRD patterns at treated substrates ($\text{CuK}\alpha$)

○ — Al ● — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ others — AlN

(a) Al-sprayed

(b) Al-sprayed and then heated in air

(c) heated in air only

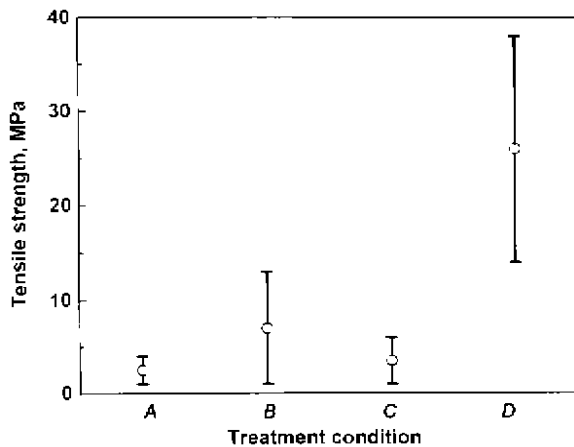


图5 基板与 Cu 的接合强度

Fig.5 Joining strength of the substrates with Cu

- A— as received substrate
- B— heated in air
- C— Al-sprayed
- D— Al-sprayed and then heated in air

伸强度样品的断裂,不是发生在接合界面,而是在 AlN 陶瓷层内.说明采用这种镀 Al 后再加热氧化处理的工艺,使 AlN 基板表面形成的 Al_2O_3 薄层与基底的附着状况良好,不易产生 AlN/ Al_2O_3 界面的分离,并且有很好的与 Cu 的接合性能.

这种处理方法对基板的加热温度比一般的氧化处理温度低^[5],对基板原有的热导率等性能的影响相应更小,并且氧化膜的形成主要由镀 Al 层的状况和氧化条件决定,基本不受基板材料组分的影响.由图 3b 可见,这种 Al_2O_3 层虽然从整体上看是在 AlN 基板表面均匀形成,但却不是厚度均一且毫无缝隙地覆盖基板表面.很可能正是这种组织形态特征,使得表面 Al_2O_3 层与 AlN 基板有很好的附着力,不易产生某些处理条件下形成的 Al_2O_3 /AlN 间的不可忽略的热应力作用,以致减弱其间的接合力^[6].因此,这种减压等离子体喷涂镀 Al 后再氧化处理的方法,为将 AlN/Cu 的接合问题转化为工艺成熟的 Al_2O_3 /Cu 接合提供了可能性.

低强度的接合件在拉伸实验时完全在接合面产生分离,其分离面的照片见图 6.照片中较暗的区域是 AlN 陶瓷基板表面,较亮的部分为用于接合陶瓷的金属 Cu.可见,未经任何处理的 AlN 基板基本上与金属 Cu 不湿润(图 6a);仅在空气中加热氧化处理后的基板(图 6b)与 Cu 的湿润性只是比未处理的基板稍有改善;等离子体喷涂法镀以约 $2\ \mu\text{m}$ 厚 Al 层的基板(图 6c),在进行与 Cu 的接合前,Al 层与基板有着良好的接合,但是夹以 Cu 片进行接合,虽然比无处理基板的湿润性有很大的改善,但基板与金属层却很容易剥离.这说明了湿润性的改善并不一定导致接合性能的明显提高.

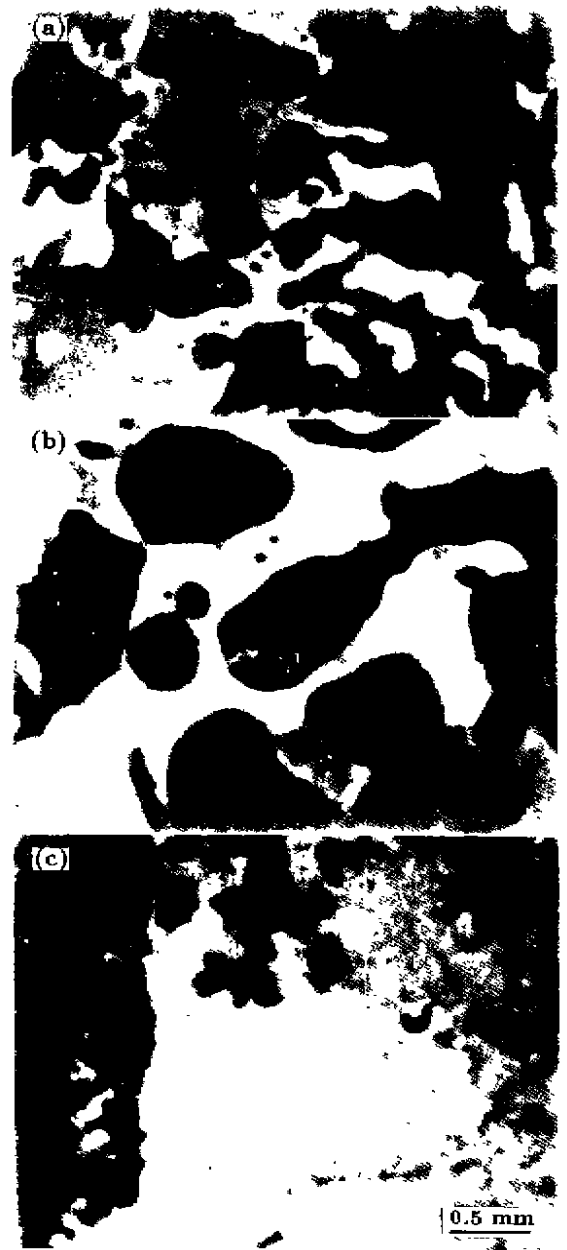


图6 基板与 Cu 接合界面的形貌

Fig.6 Structures of the joint interface between different substrates and Cu

- (a) as received
- (b) heated in air
- (c) substrate Al-sprayed

此外,对喷涂镀 Al 后的 AlN 基板还分别进行了 973 K 空气中 24 h 氧化处理、 1.3×10^{-3} Pa 真空中 1173 K(这一条件对 Al 仍然是氧化环境)处理、真空处理后再于空气中经 973 或 1173 K 氧化等条件下的处理,并对处理后的样品进行了接合和接合强度测试.结果表明,这些处理方法和条件对 AlN/Cu 接合性能的改善均未达到上述镀 Al 后再于空气中经 1173 K, 24 h 处理的效果.

3 结论

减压直流等离子体喷涂法能在 AlN 陶瓷基板表面覆盖约 2 μm 厚的均匀且与基体附着良好的 Al 层: 喷涂镀 Al 后的 AlN 基板经过在空气中 1173 K 的氧化处理, 表面形成了均匀且与基体附着良好的 Al_2O_3 薄层. 和不镀 Al 而仅在空气中进行同一条件氧化处理的基板相比, 这种处理法在很大程度上改善了 AlN/Cu 的接合性能, 为将 AlN/Cu 的接合转化为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 的接合提供了可能性.

参考文献

- [1] Yoshino Y, Ohtsu H. *J Am Ceram Soc.* 1991; 74: 2184
- [2] Beraud C, Courbiere M, Esnouf C, Juve D, Treheux D. *J Mater Sci.* 1989. 24: 4545
- [3] Baik Y, Entezarian M, Vali H, Drew R A L. In: *Proc Minerals Metals & Materials Soc Fall Meeting Processing and Fabrication of Advanced Materials VII*, Rosemont USA, 1998: 115
- [4] Bellosi A, Landi E, Tampieri A. *J Mater Res.* 1993; 8: 565
- [5] Osborne E W, Norton M G. *J Mater Sci.* 1998; 33: 3859
- [6] Chiang W L, Greenhut V A, Shanefield D J, Johnson L A. *Mater Res Soc Symp Proc.* 1993; 282: 387
- [7] Ning X S, Okamoto T, Miyamoto Y, Koreeda A, Suganuma K. *J Mater Sci.* 1991; 26: 4142
- [8] Pan W X, Okamoto T, Ning X S. *J Mater Sci.* 1994; 29: 1436
- [9] Ning X S, Ogawa Y, Suganuma K. *Mater Res Soc Symp Proc.* 1997; 445: 101