

文章编号: 1000-324X(2000)05-0935-04

直接敷铜 Al_2O_3 陶瓷基板的界面产物研究

方志远, 陈 虎, 周和平

(清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 直接敷铜 Al_2O_3 基板已被广泛应用于大功率场合. 本文通过 Cu 箔表面预氧化生成 Cu_2O 的方法引入氧, 1070°C 在 Cu 箔和 Al_2O_3 基板界面上所产生的 Cu-Cu₂O 共晶液体促进了二者的牢固结合. 流动氮气氛下保温 1h, 观察到了明显的界面产物层. SEM 和 XRD 的分析表明, 界面产物相为 CuAlO_2 .

关 键 词: 直接敷铜法; 预氧化; 界面产物

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 功率模块, 尤其是大功率、超大功率模块用基板的应用前景日趋广阔. 功率模块制造的关键技术问题是如何在片式陶瓷基板上接合上一层具有一定厚度的, 粘结力强、热匹配性能好、导电性高的金属. 然后, 按用途设计并采用一定的工艺手段和流程获得金属导体电路. 这种金属 / 陶瓷接合基板的主要特征为高绝缘耐压, 能耐 10kV 的高压; 载流能力强, 可达几百安; 热导率高. 直接敷铜法 (Direct Bonded Copper method, 简称 DBC 法) 是目前最经常采用的大功率模块用陶瓷基板的制造方法. 从富铜侧的 Cu-O 二元相图^[1]可以看出, 在氧含量为 3.9wt%(或 1.5at%) 处, 存在一个 Cu-Cu₂O 的共晶温度点 1065°C , 此时所产生的共晶液体对于金属铜箔和 Al_2O_3 陶瓷基板都能很好地润湿. 冷却到室温固化后, 就能在二者之间形成牢固的结合. DBC 方法的最大优点是金属-陶瓷界面上不存在较厚的过渡层. 界面良好的电导性能使之能应用于高频场合, 而良好的热导性能可以充分发挥陶瓷基板的散热能力. 另外, 由于电导率高的铜箔较厚, 最大可达几个 mm, 使载流能力大大增强, 非常适合应用于大功率场合. 关于 DBC 方法的界面产物存在不同的报道, Yoshino^[2]和 SUNG^[3]等人认为形成了 CuAlO_2 . MELLUL^[4]观察到界面上存在一层非晶态 Cu-Al-O 玻璃相, 退火时才结晶为 CuAlO_2 及 CuAl_2O_4 相. Lishi 等人则报道在界面产物相为 CuAl_2O_4 .

本文通过预氧化的方法在金属和陶瓷的界面上引入氧, 改变了纯 Cu 和氧化铝界面之间不润湿的状态, 制备了具有一定结合强度的 DBC 试样, 并着重分析了具体工艺条件下所获得的界面产物.

2 实验

有效控制铜箔与氧化铝陶瓷基板界面上共晶液体的产生、分布以及降温过程的固化是 DBC 工艺的重点, 而这些因素都与体系中的氧成分有着密切的关系, 实验中采用高温预氧化的形式引入氧, 具体的工艺流程图如图 1 所示.

收稿日期: 1999-07-22, 收到修改稿日期: 1999-09-20

作者简介: 方志远 (1974-), 男, 硕士研究生.

实验所用的铜箔为 0.2mm 厚的无氧铜箔. 预氧化是在 20mL/min 的流动氮气气氛下进行的, 1000°C 下保温 30min. 陶瓷基板选用 0.635mm 厚的 96 氧化铝基板, Talysulf5-120 型

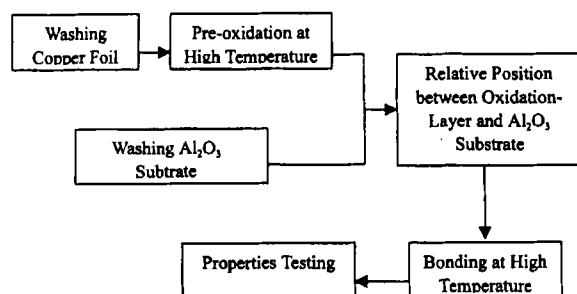


图 1 DBC 工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of DBC method

表面形貌仪测得其表面粗糙度为 0.2880 μm , 扫描电镜下观察到其晶粒平均粒径为 4 μm . Al_2O_3 基板在敷接之前必须经过严格的清洁工序, 具体步骤包括酸洗、三氯乙烯除脂及丙酮超声净化. 若表面仍有沾污, 可在空气于 1000°C 焙烧 1h. 清洗干净后, 将铜箔的氧化层面与 Al_2O_3 基板相对放置, 再放入管式炉中进行敷接. 气氛为高纯氮, 流量为 40mL/min. 温度控制在 1070°C, 保温时间分别选取 15、30、60min. 而后炉冷降至室温.

3 结果和讨论

3.1 铜的预氧化

文献报道, 当氧分压 $>10^{-3}\text{Pa}$ 时, 氧化时就可能在铜箔表面形成 Cu_2O ^[5]. 经测量, 预氧化是管式炉中的氧分压已超过 20Pa, 而且预氧化后铜箔表面某些部位的颜色从原先的金属光泽转变为稍暗的红色, 说明铜表面已被氧化为 Cu_2O . 预氧化后铜箔表面的 XRD 图谱中也可以明显观察到 Cu_2O 的衍射峰.

由图 2 的 SEM 照片可知, 预氧化时, 铜的晶界被优先氧化. 但也有一些铜箔预氧化后表面呈黑色, 这可能是由于炉内的气氛中氧分压过高, 铜被氧化为黑色的 CuO 而非 Cu_2O . 但从热力学角度分析, 高温下 CuO 不如 Cu_2O 稳定. 由 Cu-O 系统的稳定性相图^[5]可知, 当温度高于 900°C 时, 只要氧分压 $<10^{-2}\text{atm}$, 固态 CuO 都将分解成 Cu_2O . 所以在后续的高温敷接时, 即使是表面被氧化为 CuO 的铜箔, 只要炉中的氧分压足够低, 铜箔仍能实现与氧化铝的敷接.

3.2 界面物相及显微结构分析

3.2.1 SEM观察

图 3、4 分别为两个不同保温时间下 (15min 和 60min) DBC 试样横截面以及 Al_2O_3 敷接面的 SEM 照片. 当保温时间为 15min 时, 扫描电镜下观察不到明显的反应层 (图 3(a)). 而在 Al_2O_3 表面, 沿 Al_2O_3 晶界分布着一些连结成网状的小颗粒 (图 4(a)). 通过对 Cu、Al 元素的面扫描可以判断, 这些小颗粒为 Cu-O 共晶物, 它应是在从敷接温度冷却到室温的过程中, 逐渐从共晶液体中淀析出来的. 但当保温时间延长至 60min 后, 界面结合情况发生了显著的变化, 发现存在一个明显的界面层 (图 3(b)). Al_2O_3 的敷接表面尽管也散布着一层白亮色的颗粒, 由 Cu、Al 元素的面分布分析可以判断为 Cu-O 共晶物; 但更多的是被一层细晶

粒物相所覆盖(图 4(b)). 其平均粒径为 $2\mu\text{m}$, 与 Al_2O_3 陶瓷的平均粒径 $4\mu\text{m}$ 相差甚远. 由 Cu、Al 元素的面分布分析可以初步判断细晶粒物相是 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 敷接的界面产物.

3.2.2 XRD 分析

实验中对于不同保温时间 Al_2O_3 的敷接表面的界面产物相进行了 XRD 分析(图 5). 与保温 15min 的图谱上主要是 Al_2O_3 的衍射峰不同, 保温 60min 后, 图谱上界面反应物的衍射峰明显增多. 对照 PDF 卡片, XRD 图谱上多出的衍射峰与 CuAlO_2 的峰位符合得很好, 但并未发现 CuAl_2O_4 的衍射峰, 虽然不少文献都曾报道过观察到的界面相为 CuAl_2O_4 , 而非 CuAlO_2 .

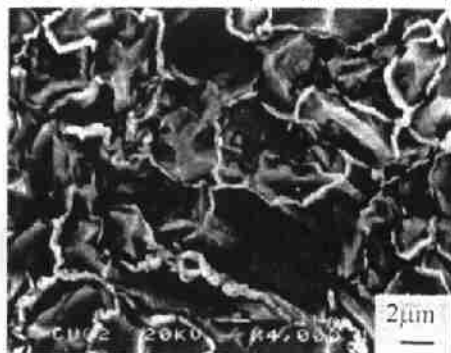


图 2 预氧化 30min 的 Cu 箔表面

Fig. 2 Surface morphology of the pre-oxidized copper foil

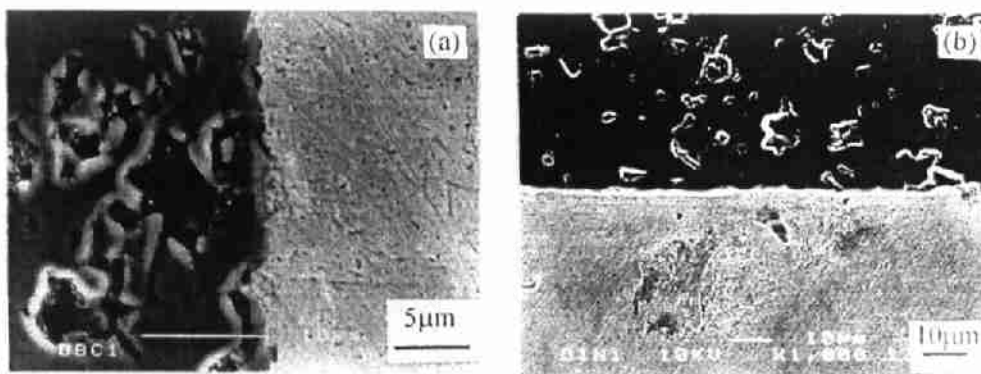


图 3 不同保温时间下 DBC 试样的横截面照片

Fig. 3 Cross-section micrographs of DBC specimens prepared at 1070°C for different holding time of (a) 15min, (b) 60min

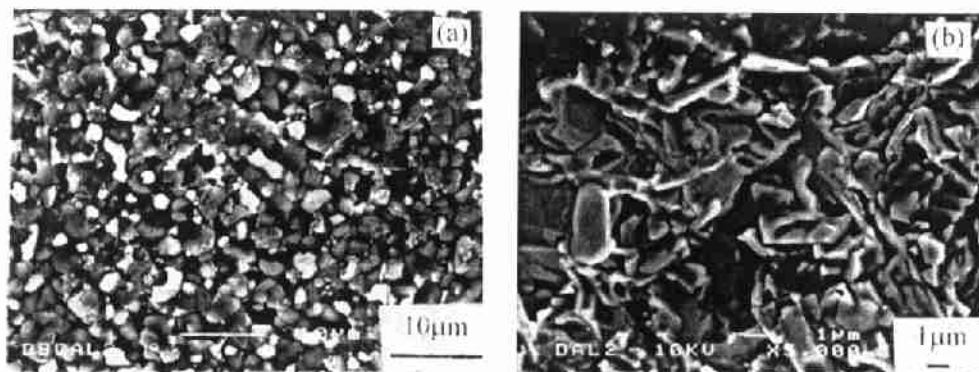


图 4 不同保温时间下 Al_2O_3 敷接面的形貌

Fig.4 SEM photograph of the Al_2O_3 bonding surfaces for different holding time of (a) 15min, (b) 60min

3.3 热力学分析

从热力学角度而言,界面上可能发生的化学反应为:

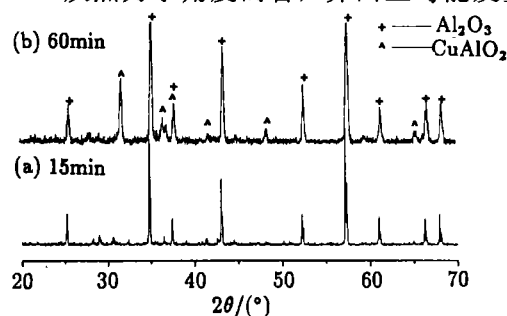
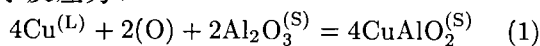
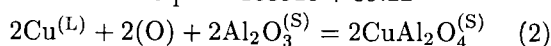


图 5 Al_2O_3 敷接面的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Al_2O_3 bonding surfaces for different holding time of (a) 15min; (b) 60min ($\text{CuK}\alpha$)



$$\Delta G_1^0 = -103910 + 39.2T$$



$$\Delta G_2^0 = -68660 + 29.6T$$

其中上标 (L) 和 (S) 分别指的是液态和固态,而 (O) 则表示固溶在铜中的氧. 式中自由能变化的值是在 1atm 氧的条件下给出的^[6]. 具体到 $T=1070^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=10\text{Pa}$, 由计算可得 ΔG_1 、 ΔG_2 均小于零,两个反应均可发生. 但 Schmid^[5] 指出,液态状态下当铜与氧处于平衡时,单价铜是稳定的. 因此,反应 (1) 比反应 (2) 优先进行,故界面产物为 CuAlO_2 .

4 结论

通过铜箔高温预氧化,在 Cu 和 Al_2O_3 陶瓷基板的结合界面之间引入氧,并进而产生了 Cu-Cu₂O 共晶液体,促进了铜箔与 Al_2O_3 基板的牢固结合. 在 1070°C 保温时间延长至 60min 后,发现存在一明显的界面层,经分析可知,该界面产物相为 CuAlO_2 .

参考文献:

- [1] Sun Y S, Driscoll J C. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1976, **23** (8): 961-967.
- [2] Yoshino Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (8): 1322-1327.
- [3] Sung T K, Chong H K. *J. Mat. Sci.*, 1989, **24**: 2061-2066.
- [4] Mellul S, Chevalier J P. *Philosophical Magazine A*, 1991, **64** (3): 561-567.
- [5] Schmid R. *Metallurgical Transaction B*, 1983, **14B**: 473-481.
- [6] Yoshino Y, Takashi S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (10): 2756-2760.

Interfacial Product of Direct Copper-Bonded Alumina Substrate

FANG Zhi-Yuan, CHEN Hu, ZHOU He-Ping

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Direct copper-bonded alumina substrates were widely used in large-power applications. Cu-Cu₂O eutectic bonding of copper to Al_2O_3 was investigated in this paper. Oxygen was introduced by pre-oxidizing copper foil and it was shown that Cu-Cu₂O eutectic liquid promoted the bonding between copper and Al_2O_3 greatly. Chemical reaction happened at the solid-liquid interface and led to the formation of the binary oxide CuAlO_2 , which can be observed when the specimen was prepared at 1070°C for 60min.

Key words direct bonded copper(DBC); pre-oxidizing; interfacial product