

一种低温共烧 AlN 陶瓷基片的排胶技术*

吴 音 周和平 刘耀诚 缪卫国

(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

介绍一种由高热导率 AlN 陶瓷和金属 W 共烧制备低温 AlN 陶瓷基片的排胶技术. 研究了排胶过程中残余碳对 AlN 陶瓷基片相组成、烧结特性和微观结构的影响. 结果表明: 两步排胶法可以较好地解决 W 氧化及 AlN 陶瓷颗粒表面吸附残余碳的问题.

关 键 词 AlN 陶瓷, 低温共烧, 排胶, 残余碳

分 类 号 TM 201

1 引言

AlN 陶瓷具有高热导率、低介电常数、高电阻率及与硅相匹配的热膨胀系数, 从而被认为是新一代的电子封装材料^[1]. 而实现它与金属浆料共烧, 对降低能耗、提高产品性能都具有重大的意义. 为了得到共烧 AlN 基片, 从共烧技术方面考虑, 首先需要研究低温烧结 AlN 陶瓷. 通常, 人们通过添加 Y_2O_3 、CaO 等, 使其与 Al_2O_3 反应, 在晶界生成 Y-Al-O、Ca-Al-O 化合物, 从而减少 AlN 晶格中的 Al_2O_3 , 提高热导率. 同时, 液相的生成可以促进烧结过程, 生成致密 AlN 陶瓷. 尽管人们对低温烧结 AlN 陶瓷添加系统作了许多研究工作, 并得到了较好的结果^[2~5]. 但是有关低温共烧多层 AlN 基片还未见有报道.

AlN 陶瓷的理论热导率可达 $319W/m\cdot K$, 由于在 AlN 晶格中不可避免地固溶有 Al_2O_3 , 导致产生铝空位而散射声子, 大大地降低其热导率. 除了氧, 碳也被认为是影响 AlN 热导率的重要杂质. Kurokawa 等人^[6]的研究发现, 添加 0.5wt% 的碳, 可提高热导率, 但当碳的添加量超过 1.0wt%, 烧结密度减小, 热导率大大降低. Horvath 等人^[7]研究了碳对 AlN 陶瓷烧结行为的影响, 他们认为, 作为添加剂的碳, 将提高晶粒生长速率, 但阻碍致密化烧结.

在制备由高热导率 AlN 陶瓷和金属 W 共烧的多层 AlN 陶瓷基片中, 由于在 AlN 流延坯片中, 含有较多的有机物, 进行排胶后, 在 AlN 颗粒表面将产生大量的残余碳, 从而影响基片的烧结行为, 使基片不能致密烧结. 因此, 要保证瓷体致密具有高热导率及金属 W 与 AlN 陶瓷具有好的结合, 排胶过程是其关键和难题工艺. 本文利用二次离子质谱仪 (SIM) 分析了排胶后在素坯中的残余 C; 用 X 射线衍射仪、扫描电镜 (SEM) 研究了排胶所产生的残余 C 对 AlN 陶瓷试样的物相组成、显微结构的影响. 研究出一种新的排胶方法——即两步排胶法. 较好地解决了这个问题. 该课题用这种排胶法制备了由高的热导率 AlN 陶瓷与金属 W 低温共烧的多层 AlN 基片 ($1650^{\circ}C$ 氮气气氛无压烧结 4h)^[8].

* 1997-06-11 收到初稿, 1997-07-02 收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (69391201-2)

2 实验过程

2.1 试样的制备

实验所使用的 AlN 粉为日本东洋铝株式会社提供, 比表面积为 $4.35\text{m}^2/\text{g}$, 平均粒度为 $1.99\mu\text{m}$, 氧含量为 $0.93\text{wt}\%$, 在 AlN 粉中加入 $6\text{wt}\%\text{Dy}_2\text{O}_3$ 等助烧结剂, 加入溶剂和分散剂球磨 24h, 再加入粘结剂 PVB 和增塑剂球磨 24h, 制得浆料, 流延成 0.6mm 的坯片, 在干燥后的流延坯片上进行金属 W 布线, 然后用两种工艺进行排胶: 一种方法是在还原气氛高纯氮气气氛 (N_2) 下进行 (700°C , 1h); 另一种方法即两步排胶法, 是将第一种方法排胶出来的素坯在空气中进行排胶 (300°C , 4h). 将用这两种排胶方法所得素坯, 一部分进行残余 C 含量的测量, 另一部分烧结, 烧结是在真空石墨炉中进行, 烧结温度为 1650°C , 保温 4h, 流动 N_2 保护. 两种排胶方法烧制得的 AlN 陶瓷分别记为试样 1、试样 2. 然后进行性能测试.

2.2 测试方法

采用热分析仪 (TGA、LCP-1) 测量坯片失重变化; 由二次离子质谱仪 (SIM、Riber、MIQ-156) 测定排胶后素坯表面成分 (真空度 $2.9\times 10^{-7}\text{Pa}$, 离子源 Cs^+ , 能量 10keV , 束流强度 $0.1\mu\text{A}$); 用 X 衍射分析仪 (Rigaku, MAX-RD) 分析烧成陶瓷试样相组成; 用扫描电镜 (SEM、OPTON、CSM 950) 观察显微结构.

3 结果与讨论

3.1 坯片排胶后在素坯中的残余 C

图 1 为坯片排胶过程的 TGA 测试结果, 当温度达到约 550°C 时, 坯片中的有机物才能排除. 因此, 排胶温度应在 $550\sim 600^\circ\text{C}$. 由于基片布有金属 W, W 在温度高于 300°C 将被氧化, 为了防止 W 的氧化, 排胶过程必须在还原气氛中进行. 坯片在高纯氮气气氛中进行排胶后 (700°C , 1h), 素坯呈黑色, AlN 颗粒表面吸附有大量的残余碳, 这主要是因为流延片中含有较多的粘结剂 (PVB), 在还原气氛 (N_2) 下排胶而生成了碳灰粉. 为了达到除碳的目的, 将此素坯在空气中

进行除碳处理, 即在空气气氛排碳 (300°C , 4h), 使 AlN 颗粒表面吸附的残余碳与空气中的氧

反应 ($\text{C}+\text{O}_2=\text{CO}_2\uparrow$), 生成气相化合物而挥发. 素坯的颜色呈浅灰色 (与原料 AlN 粉颜色一致), 说明残余碳已排除. 由二次离子质谱仪 (SIMS) 对两种试样的化学成分进一步分析, 结果如图 2. 由于很难获得标样, 此处的 C^+/O^+ 只用来代表两步排胶过程素坯 C 和 O 含量的相对值. 图 2(a) 为坯片在高纯氮气气氛中进行排胶后所得的 SIMS 分析结果, $\text{C}^+/\text{O}^+=3.1$, 经过第二步空气处理后如图 2(b), C^+/O^+ 大大降低, 仅为 0.44. 可见完成第二步空气处理后, 坯片中 AlN 颗粒表面的 C 将大大减少.

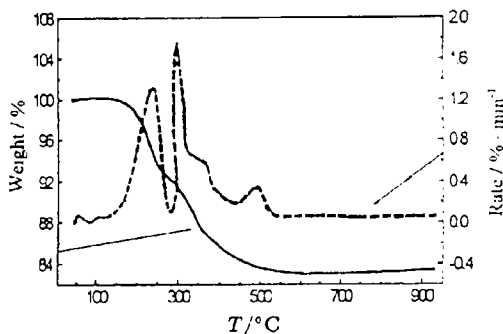


图 1 AlN 排胶过程的 TGA

Fig. 1 Bironout process monitored by TGA

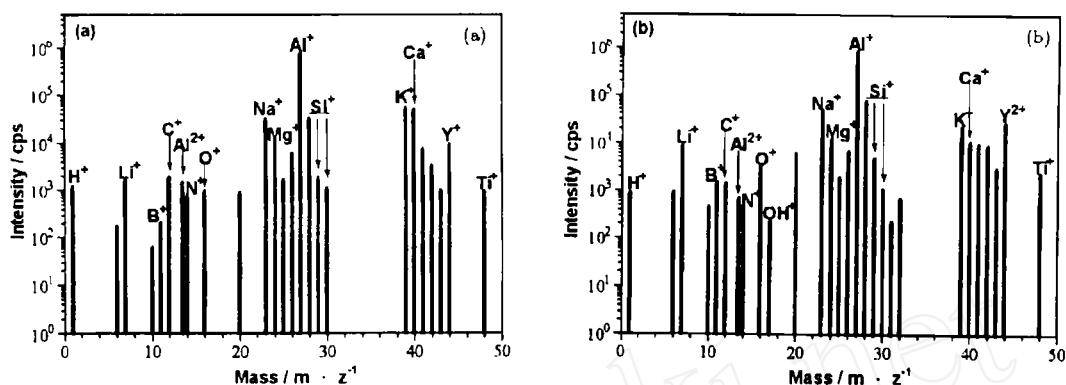


图 2 AlN 陶瓷素坯的 SIMS 分析

Fig. 2 SEMS analyses on the surface of AlN ceramics

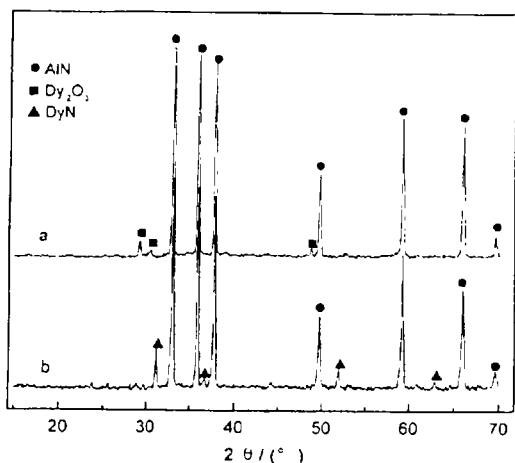
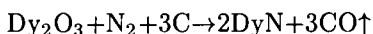
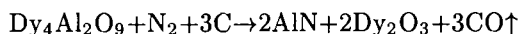
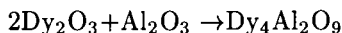
(a) N₂, 700°C, 1h; (b) Sample obtained by two-step method

图 3 烧结试样的 XRD

Fig. 3 XRD pattern of sintering samples

Curve a is sample 1, curve b is sample 2

下, 多含量的 Al_2O_3 应与 Dy_2O_3 反应, 可能生成三种镱铝酸盐 DyAlO_3 、 $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. 但是, 衍射图中尚未发现与此相关物相的衍射峰, 第二相主要为 DyN , 这是由于烧结过程是在氮气氛围的石墨炉中进行, Dy_2O_3 和 $\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 在 N_2 和 C 气氛作用下产生氮化还原. Watari 研究表明存在下列反应^[10]:



在以上反应中, AlN 晶格中的 Al_2O_3 和添加剂 Dy_2O_3 反应, 生成的镱铝酸盐 ($\text{Dy}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)

3.2 残余 C 对 AlN 陶瓷物相组成的影响

图 3 为采用两种不同排胶方法, 烧结后获得的 AlN 陶瓷的 XRD 图, 图 3(a) 是试样 1 的 XRD 图. 可以看出, 除了 AlN 主晶相, 第二相中只有 Dy_2O_3 . 按照 Yan 等人^[9]的理论, Dy_2O_3 的热动性较 Al_2O_3 稳定, 因此在烧结过程中, 在 AlN 颗粒表面的残余 C 将与 Al_2O_3 发生反应:



由上式可见, 3mol 的碳将和 1mol 的 Al_2O_3 反应. 那么 $\text{C}^+/\text{O}^+=1$ 将是一个门槛. 当坯片仅在氮气氛围中排胶, $\text{C}^+/\text{O}^+=3.1>1$, 那么 AlN 表面的全部 Al_2O_3 将与除胶过程产生的残余 C 发生完全的反应, 以致没有剩余 Al_2O_3 与 Dy_2O_3 反应来形成其他的第二相; 图 2(b) 为两步排胶法烧制的试样的

XRD 图. 此样 $\text{C}^+/\text{O}^+=0.44<1$. 通常情况

经过还原、氮化反应, 又还原 Dy_2O_3 , 具有类似催化反应的过程, 而经还原的 Dy_2O_3 具有高的活性, 容易在 C 的作用下, 最后氮化形成氮化物 DyN, 这一反应导致氧以气相化合物 (CO) 的方式逸出. 由于在烧结过程中 Dy_2O_3 首先是与 AlN 颗粒表层 Al_2O_3 结合反应, 这样就形成了从 AlN 晶粒至晶界的 Al_2O_3 浓度梯度. 从而促进 AlN 晶格氧向晶界扩散. 由于这些反应使 AlN 晶格中氧含量减少, 从而提高热导率.

3.3 残余 C 对 AlN 烧结特性及显微结构的影响

由 Yan 等人^[9]研究的结果表明, Al_2O_3 是 AlN 烧结的基本条件, 当 $C^+/O^+ > 1$ 时, AlN 陶瓷将不能完成致密烧结. 只有 $C^+/O^+ < 1$ 时, 才能达到致密烧结. 本实验也得出同样的结果. 将氮气中进行排胶的素坯与经过空气处理的素坯同时进行烧结 (1650°C , 无压烧结 4h, 流动 N_2 保护), 前者没有达到致密烧结, 收缩率只有 5%, 而后者烧成后瓷体致密, 密度为理论密度的 99%, 收缩率为 20%. 因此, 二步排胶法是制备 AlN 陶瓷与金属 W 共烧多层基片的有效排 C 方法.

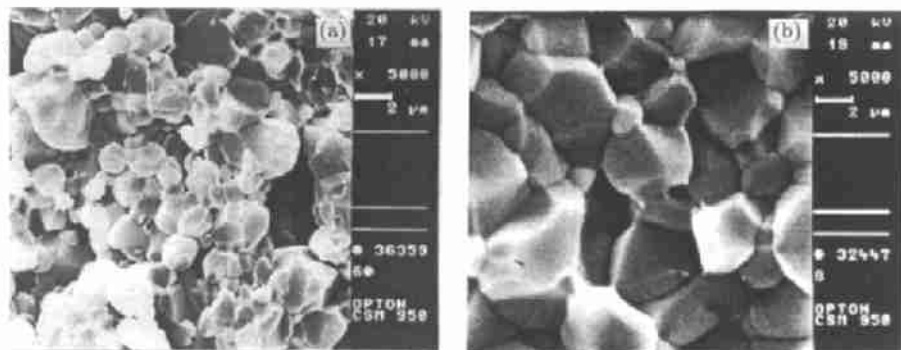


图 4 AlN 陶瓷试样的 SEM 照片
Fig.4 SEM fractograph of AlN ceramics
(a) Sample 1; (b) Sample 2

AlN 陶瓷的显微结构对其性能, 尤其是热导性能有很大的影响. AlN 陶瓷的热导率是 AlN 晶粒与晶间相共同的热导率, 由于晶间相的热导率比 AlN 小得多. 因此, 晶间相的分布与热性能关系密切. 高热导率的 AlN 陶瓷的显微结构应该是晶粒呈交联、较小的晶间相. 图 4(a) 为试样 1 的扫描电镜照片. 从图中可见, 瓷体中有许多空洞, 晶粒间堆积非常不紧密, 晶形为圆形, 大小不均匀. 图 4(b) 为试样 2 断口的扫描电镜, AlN 晶粒晶型完整, 大小均匀, 结晶形态表现为多面体形, 晶粒之间呈面接触, 这就从显微结构上保证了可获得高热导率.

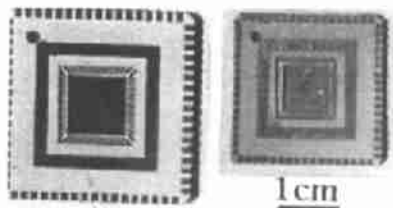


图 5 迭三层 AlN 陶瓷基片
Fig. 5 AlN three layers substrates
(a) Sample of burnout; (b) Sintered body

图 5 为低温共烧多层 AlN 陶瓷基片, 它是由三层涂布金属 W 线路的 AlN 陶瓷迭合、1650°C 低温烧结的多层 AlN 基片. 图 5(a) 为排胶后的 AlN 基片 (30×30mm), 图 5(b) 为烧结后的基片 (24×24mm). 烧成后收缩率为 20%. 多层共烧 AlN 基片中, AlN 陶瓷和金属 W 的附着特性很好, 在界面没有第二相生成, 抗剥离强度 >20MPa. W 具有金属光泽, 经测试, 共烧体中 W 导线是导通的.

4 结论

在低温共烧多层 W 布线 AlN 陶瓷基片制备过程中, 坯片在氮气氛中排胶将在素坯中产生大量残余碳, 导致不能达到致密烧结; 二步排胶的方法, 既可防止排胶过程中 W 的氧化, 又能有效地排除 AlN 颗粒表面过多的残余碳. 采用这种方法, 在流动 N₂ 气氛中, 经 1650°C、4h 无压烧结, 可获得由高热导率 AlN 陶瓷与金属 W 组成的低温共烧多层 AlN 基片.

参 考 文 献

- 1 Harris J H, Youngman R A, Teller R G. *J. Mater. Res.*, 1990, **8**: 1763-1769
- 2 Troczynski T B, Nicholson P S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**: 1488-1491
- 3 Streicher E, Cjartier T, Boch P, *et al.* *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1990, **6**: 23-29
- 4 Watari K, Hwang H J, Toriyama M, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 1979-1981
- 5 吴 音, 缪卫国, 周和平 (WU Yin, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1996, **11** (4): 606-611
- 6 Kurokawa Y, Utsumi K, Takamizawa H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71**: 7-12
- 7 Horvath S F, Witek S R, Harmer M P. *Advances in Ceramics*, 1989, **26**: 121-124
- 8 吴 音, 缪卫国, 刘耀诚等. 材料研究学报, (待发表)
- 9 Yan Y, Cannon W R, Shnefield D J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**: 166-172
- 10 Watari K, Ishiaki K, Tsuchiya F. *J. Mater. Sci, Lett.*, 1992, **11**: 1508-1510

A Technique of Burn-out for Low Temperature Cofired AlN Multilayer Substrates

WU Yin ZHOU He-Ping LIU Yao-Cheng MIAO Wei-Guo

(State Key Laboratory of New Ceramics and fine Precessing, Dept. of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract

A technique of burn-out for low temperature cofired AlN multilayer substrates was introduced, which consist of high thermal conductivity AlN ceramics and metal W. The effect of the evolution of carbon during burn-out on AlN sintering characteristics and microstructure was studied. The results showed that two-step burn-out process may solve the contradiction between W oxidation and residual carbon.

Key words aluminium nitride, low temperature cofire, binder burn-out, residual carbon