

文章编号: 1000-324X(2003)04-0837-06

## AlN 陶瓷基板覆铜技术的研究

许昕睿, 庄汉锐, 李文兰, 徐素英, 张宝林, 江国健

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 探索了 AlN 陶瓷基板表面氧化状态对敷接强度的影响. 结果表明: 敷接过程中 Cu[O] 共晶液体对未经氧化处理的 AlN 陶瓷基板的浸润性较差, 不能形成牢固的结合; AlN 陶瓷表面经氧化处理后能够显著改善与 Cu[O] 共晶液体的浸润性, 其界面结合强度与氧化工艺密切相关, 受热应力的影响, 空气条件下氧化试样的敷接强度大于湿气氛下 ( $N_2:O_2=10:1$ ) 氧化试样的敷接强度; 空气下  $1300^\circ\text{C}$  氧化 30min 制得的 AlN-DBC 试样, 敷接强度达  $2.8\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ , 其界面反应层的厚度约  $2\sim 3\mu\text{m}$ , 生成界面产物  $\text{CuAlO}_2$ , 从而获得了较高的敷接强度.

**关 键 词:** AlN 陶瓷; 铜; 氧化; 敷接

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

直接覆铜法 (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覆铜基板的制造方法, 它主要是一种基于氧化物特别是氧化铝陶瓷基板发展起来的陶瓷表面的金属化技术. 与采用 DBC 技术制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  覆铜基板相比, AlN-DBC 基板除了具有铜箔的高导电特性外, 还具有 AlN 陶瓷的高导热特性, 适用于大功率电力电子模块, 如 GTG、IGBT、大功率 DC/DC 电源模块、固态继电器、半导体制冷堆、封装外壳中的功率模块等<sup>[1~3]</sup>.

DBC 法的基本要点是在弱氧化气氛下被敷接到陶瓷表面的金属铜周围形成一层 Cu[O] 共晶液相, 该液相能够良好地润湿互相接触的 Cu 箔和陶瓷基板表面, 并形成  $\text{CuAlO}_2$  等界面产物, 使二者牢固结合在一起<sup>[4,5]</sup>. 由此可见, 敷接过程中 Cu[O] 共晶液相对陶瓷基板的润湿是非常关键的. 大量文献报道了富含氧的液体铜能够与刚玉形成良好的润湿<sup>[6,7]</sup>. 而对于共价键较强的 AlN 陶瓷, 必须通过表面改性的办法来改善润湿性. 一般采用在空气中氧化的方法在 AlN 基板的表面形成一薄层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 通过该过渡层与金属铜结合在一起<sup>[8,9]</sup>. 然而由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄层与 AlN 基体之间的热膨胀系数存在着较大的差异, 容易在氧化及敷接过程中产生内应力导致结合强度降低, 此外基板表面的其它物理化学状态, 如晶粒大小, 晶界相的多少、组成及分布等都会对敷接强度产生不同程度的影响<sup>[9,10]</sup>. 本文主要考察了 AlN 基板表面氧化状态对敷接强度的影响, 分析了影响界面结合强度的主要因素, 并对 AlN 基板直接覆铜法的敷接机理作出解释.

收稿日期: 2002-07-01, 收到修改稿日期: 2002-08-09

基金项目: 国家自然科学基金 (69836030)

作者简介: 许昕睿 (1974), 女, 博士研究生. E-mail: lindaxxr2@yahoo.com.cn.

## 2 实验

为了研究陶瓷基板表面氧化状态对结合强度的影响,实验选择了三种基板与铜箔敷接,一种为未经氧化处理的 AlN 基板,一种是在空气条件下氧化的 AlN 基板,还有一种是在湿气氛 ( $N_2:O_2=10:1$ ) 下氧化的 AlN 基板. 上述三种基板的制备方法及主要性能如表 1 所示.

表 1 陶瓷基板的性能

Table 1 Property of ceramic substrates

Sample	Material	Preparation	Properties	Oxidation treatment	Roughness of surface
A	AlN	Additive:	Density: $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ ;	No	
B	AlN	$\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Dy}_2\text{O}_3$	Thermal conductivity:	Dry air, $1300^\circ\text{C}$ , 30min	Polished
C	AlN	Sintering:	$100\sim 150\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	Wet $N_2:O_2=10:1$ , $P_{H_2O}=20\text{kPa}$ , $1300^\circ\text{C}$ , 30min	
		$1830^\circ\text{C}$ , 4h			

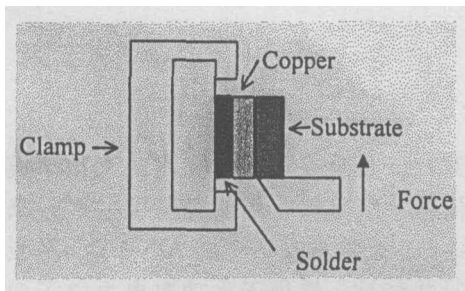


图 1 剪切强度测试装置

Fig. 1 Equipment of shearing strength test

AlN 基板在氧化和敷接之前都必须经过严格的清洁工序,具体步骤包括酸洗、丙酮和乙醇超声净化. 实验所用的铜箔为  $0.3\text{mm}$  厚的无氧铜箔,采用线切割的方法将之加工成  $2\text{mm}\times 2\text{mm}\times 0.3\text{mm}$  的小片,经酸洗、去离子水和乙醇漂洗后烘干备用. 铜箔在敷接前采用高温预氧化的方法引入微量氧,氧化在  $50\text{mL}/\text{min}$  的流动纯氮气气氛下进行,  $1000^\circ\text{C}$  下保温 30min. 敷接时将铜箔的氧化层面与陶瓷基板相对放置于管式炉中自然焊敷,敷接气氛为纯氮,流量为  $50\text{mL}/\text{min}$ ,温度控制在  $1070^\circ\text{C}$ ,保温 30min.

所得敷接件用剪切强度实验测定界面结合强度,测试装置如图 1 所示;利用 XRD 对剥离界面进行物相分析;显微结构分析采用 EPMA-8705QH2 型扫描电镜.

## 3 结果和讨论

### 3.1 界面结合强度

表 2 显示了上述基板经氧化后的增重以及采用 DBC 技术制备的试样的剪切强度. 可以看出:未经氧化处理的 AlN 基板与铜箔不能形成牢固的结合;在空气条件下氧化的 AlN 基板的界面结合强度大于在湿气氛 ( $N_2:O_2=10:1$ ) 下氧化的 AlN 基板的结合强度,而在湿气氛下氧化的 AlN 基板的增重远大于空气条件下氧化的 AlN 基板.

AlN 陶瓷基板在氧化过程中与氧反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  将引起质量增加,因而存在着一个质量差,即增重,质量的相对变化反映了 AlN 陶瓷受氧化的程度,与氧化膜的厚度基本成正比. 实验中湿气氛 ( $N_2:O_2=10:1$ ) 下 AlN 基板的氧化增重明显大于空气中氧化的速率,表明其经氧化后形成的氧化层也较厚,此现象与 Bellosi[11] 的研究报道是一致的.

表 2 陶瓷基板的氧化增重及 DBC 试样的剪切强度

Table 2 Weight gains of ceramic substrates after oxidation and shearing strength of DBC specimens

Specimen	Weight gain/mg·cm <sup>-2</sup>	Shearing strength/kg·mm <sup>-2</sup>
A	—	0
B	1.02	2.8
C	2.26	2.1

### 3.2 界面物相及显微结构分析

扫描电镜下观察上述 DBC 试样的陶瓷敷接面的形貌, 如图 2 所示. 图 3 为陶瓷敷接面的 XRD 物相分析. 未经氧化处理的 AlN 陶瓷敷接面上散布着一层白亮色的颗粒, 经 EDS 分析表明, 其主要成分为 Cu 和 O, 这可能是敷接过程中产生的 Cu[O] 共晶液体淀积而成的 Cu<sub>2</sub>O 颗粒. 这些颗粒呈分立的立方体状, 且多聚集在 AlN 晶界处, 说明敷接过程中形成的共晶液体与 AlN 晶粒不能形成良好的润湿, 而与 AlN 晶界处的氧化物相有着较为良好的化学亲和性. 相应的 XRD 物相分析(图 3(a)) 表明, 除了 AlN 主晶相及 AlN 陶瓷烧结过程中形成的晶界相外, AlN 陶瓷敷接面上存在着 Cu<sub>2</sub>O 和 6CuO·Cu<sub>2</sub>O 及少量的 Cu, 未检测到 CuAlO<sub>2</sub>.

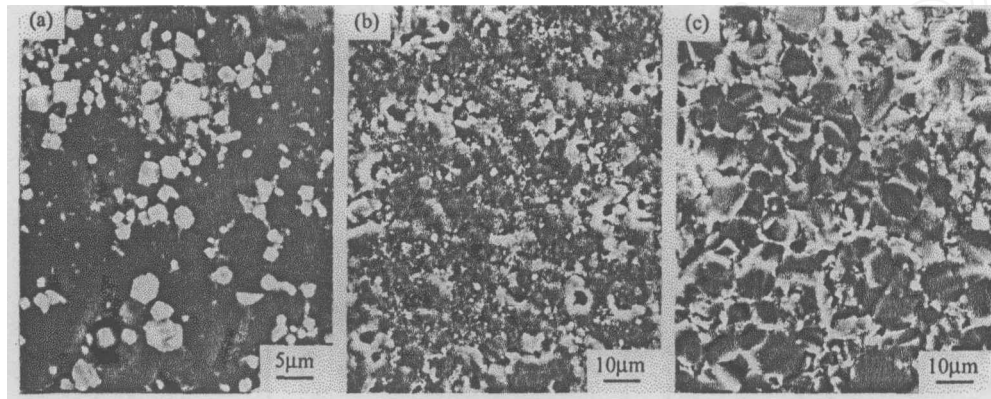


图 2 铜箔剥离后陶瓷敷接面形貌

Fig. 2 SEM photographs of ceramic surface after peeling off copper

(a) AlN surface untreated; (b) AlN surface oxidized at 1300°C for 30min in dry air; (c) AlN surface oxidized at 1300°C for 30min in wet N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=10:1

图 2(b) 为在空气条件下氧化处理的 AlN 陶瓷的敷接面形貌, 可以明显地看到 AlN 陶瓷基板被一层氧化层所覆盖, 氧化层的表面弥散分布着一些连成网络状的白色细小颗粒. 敷接面的 XRD 物相分析(图 3(b)) 表明, 除了 AlN 主晶相、晶界相及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相外, 还存在着 Cu<sub>2</sub>O 及敷接过程中 Cu[O] 共晶液体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成的界面产物相 CuAlO<sub>2</sub>. 同时, 从形貌图中还可以观察到 AlN 基板表面的氧化层并不完全致密, 存在着一些孔洞, 这可能是氧化温度较高, 氧化时间较短所引起的, 这些孔洞的存在将对界面的结合强度产生一定程度的不良影响.

在湿气氛 (N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=10:1) 下氧化的 AlN 陶瓷的敷接面(图 2(c)) 上已观察不到完整的氧化层, AlN 颗粒清晰可见. 相应的 XRD 物相分析也表明敷接面上仅存在着 AlN 相、晶界相

及少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相. 这表明在铜箔的剥离过程中,  $\text{AlN}$  陶瓷表面的氧化层随着铜层被拉离了基体, 也即铜-氧化层的结合强度要高于氧化层- $\text{AlN}$  基板的结合强度. 由表 2 可知, 湿气氛下氧化的  $\text{AlN}$  基板的氧化速率远大于空气条件下氧化的  $\text{AlN}$  基板, 相应的, 其表面氧化层也较厚. 由于  $\text{AlN}$  陶瓷和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷之间的热膨胀系数不匹配, 在氧化过程中产生了张应力, 且其随着氧化层的增厚而逐渐增大, 当氧化层的厚度超过一定数值后, 在张应力的作用下易在  $\text{AlN}$  和氧化层之间形成微裂纹. 据 H. E. Kim<sup>[12]</sup> 估计, 当氧化层的厚度超过  $10\mu\text{m}$ , 残存张应力将高达  $2\text{GPa}$ , 此数值甚至远大于致密氧化铝陶瓷的强度. 因而在湿气氛下氧化的  $\text{AlN}$  试样的热应力要高于空气下的氧化试样, 从而导致断裂发生在  $\text{AlN}$  和氧化层的结合处. 另据 Bellosi<sup>[11]</sup> 和 Sato<sup>[13]</sup> 报道, 与干空气条件下的氧化产物相比, 湿气存在条件下  $\text{AlN}$  表面生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层较疏松, 这可能也是湿气氛氧化下  $\text{AlN}$ -DBC 试样的结合强度较低的原因之一. 因此, 控制合适的氧化气氛及升降温速度, 在形成致密氧化层的前提下尽量减薄氧化层的厚度, 对于提高  $\text{AlN}$ -DBC 基板的强度是非常关键的.

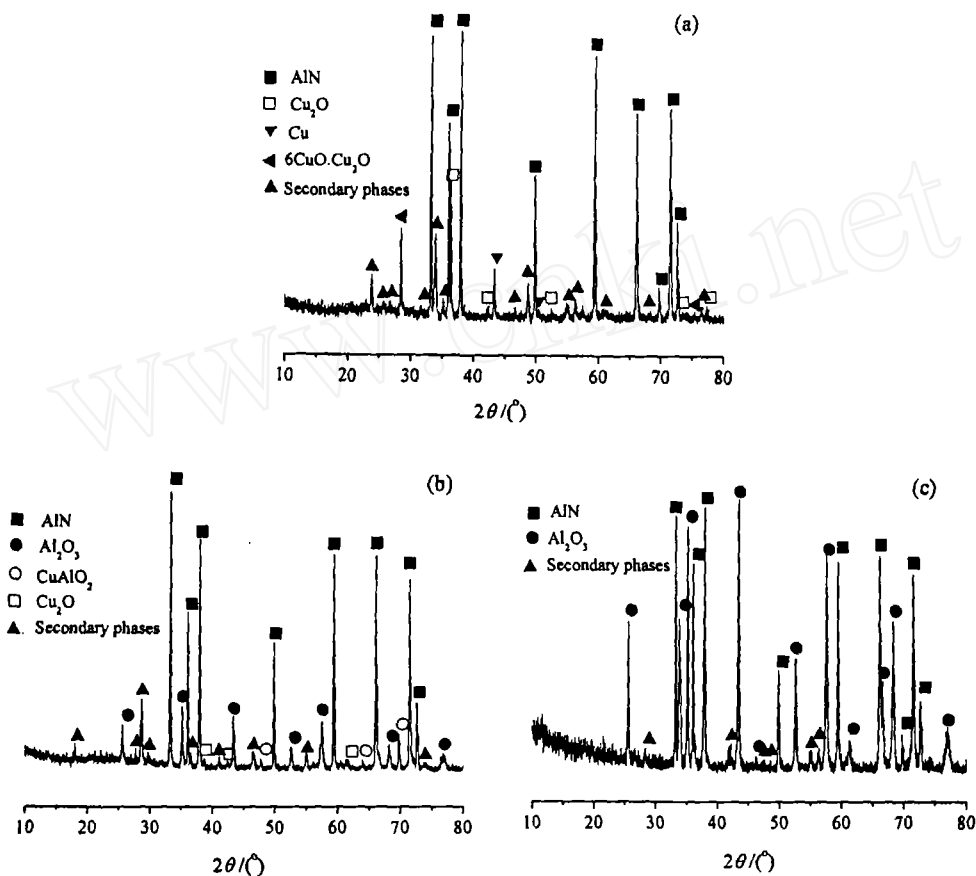


图 3 铜箔剥离后陶瓷敷接面的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of ceramic surface after peeling off copper

(a)  $\text{AlN}$  surface untreated; (b)  $\text{AlN}$  surface oxidized at  $1300^\circ\text{C}$  for 30min in dry air; (c)  $\text{AlN}$  surface oxidized at  $1300^\circ\text{C}$  for 30min in wet  $\text{N}_2:\text{O}_2=10:1$

尽管  $\text{AlN}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  因热膨胀系数不匹配在氧化层和  $\text{AlN}$  之间产生了张应力, 但由于金属铜的热膨胀系数 (为  $16.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) 高于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 键合上一层铜后, 将在氧化层中引起压应

力. 这一压应力与前述的张应力将有着相互补偿抵消的作用, 因此键合上铜层后反而会使瓷体和氧化层的强度得到增强, 这将会对键合强度起到积极的作用, 相应削弱了张应力的不良影响.

### 3.3 断面显微结构及元素线分布分析

观察了上述在空气下预氧化处理的 AlN-DBC 试样的铜 - 陶瓷界面的横截面形貌, 并对其进行了元素线分布分析, 如图 4 所示. 从形貌图中可以看到, Cu 层与基板紧密地结合在一起, 即使在基板的不平整处也结合的相当好, 未观察到气孔, 这说明在敷接过程中界面上确实产生了共晶液体, 该共晶液体良好地润湿了 AlN 基板表面的氧化层. 元素的线分布分析表明, 存在着四种元素, 分别为 Cu、Al、O、N, 其中 N 元素因原子质量较轻, 能谱检测到的含量较低. Al、O、Cu 元素的含量在界面附近均存在着一个渐变过程, 由此推断界面反应层的厚度约为  $2\sim 3\mu\text{m}$ . 此外, O 元素的线分布表明 AlN 基板表面的氧化层厚度约  $4\mu\text{m}$ , AlN 陶瓷与铜箔通过  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Al-O}/\text{Cu}$  结构实现了二者的结合.

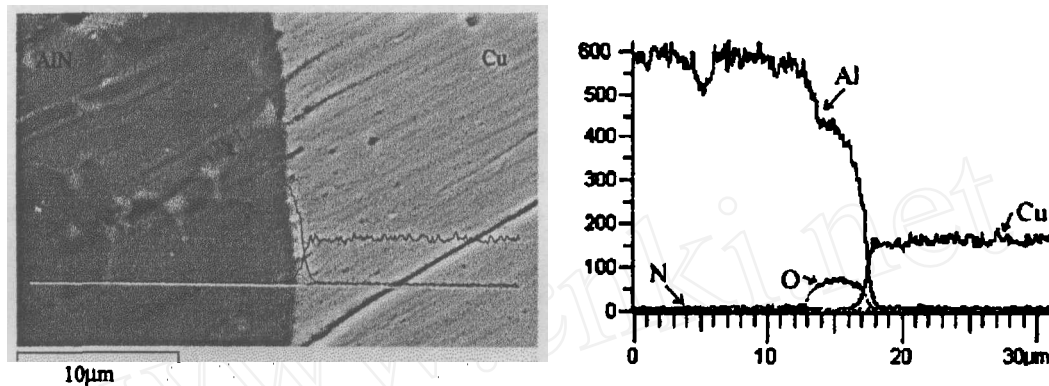


图 4 铜 - AlN 界面的横截面照片及元素线分布

Fig. 4 SEM photographs for cross section and linear analysis of copper-AlN interfaces

AlN surface oxidized at  $1300^{\circ}\text{C}$  for 30min in dry air

### 3.4 AlN-DBC 工艺的敷接过程

通过上述分析, AlN-DBC 基板的敷接过程大致分为以下几步: (1) 在弱氧化气氛下, 当温度逐渐升高达到敷接温度 ( $1070^{\circ}\text{C}$ ) 并保温一段时间后, 在 Cu 箔的表面将形成一定量的  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  共晶液体, 该液体润湿了 AlN 基板表面的氧化层, 并与之形成了良好的接触; (2) 随着敷接时间的延长, 氧化层表面的 Al 离子逐渐扩散进入共晶液体中, 时间越长, 进入的量越多; (3) 降温时, 由于铜的热导率较高,  $\text{Cu}[\text{O}]$  液体从铜侧开始固化, 固化前沿不断地向氧化层侧推移, 从中淀析出  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒, 并形成界面反应产物相  $\text{CuAlO}_2$ , 随着温度的进一步降低, 液相逐渐消失, 有液相参与的反应才告一段落, 试样降低至室温, 即形成了牢固的敷接.

## 4 结论

1. 敷接过程中  $\text{Cu}[\text{O}]$  共晶液体对未经氧化处理的 AlN 陶瓷基板的浸润性较差, 不能形成牢固的结合.

2. AlN 陶瓷表面经氧化处理后能够显著改善与  $\text{Cu}[\text{O}]$  共晶液体的浸润性, 且界面结合

强度与氧化工艺密切相关, 受热应力的影响, 空气条件下氧化试样的敷接强度大于湿气氛下氧化试样的敷接强度, 控制合适的氧化气氛及升降温速度, 在形成致密氧化层的前提下尽量减薄氧化层的厚度, 有利于提高 AlN-DBC 基板的结合强度。

3. 空气下 1300°C 氧化 30min 制得的 AlN-DBC 试样, 结合强度达  $2.8\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ , 其界面反应层的厚度约  $2\sim 3\mu\text{m}$ , 生成界面产物  $\text{CuAlO}_2$ , 从而获得了较高的敷接强度。

## 参考文献

- [1] Sun Y S, Driscoll J C. *IEEE Transactions on Electron Devices.*, 1976, **23** (8): 961-967.
- [2] David R F. *Electronic Packing and Production.*, 1996, **March**: 51-53.
- [3] Intrater J. *Machine Design.*, 1989, **23**: 95-100.
- [4] Mellul S, Cheevalier J P. *Philosophical Magazine A*, 1991, **64** (30): 561-567.
- [5] Yuichi Yoshino. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (8): 1322-1327.
- [6] O'brien T E, Chakalader A C D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57** (8): 329-332.
- [7] Sung Tae Kim, Chong Hee Kin. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**: 2061-2066.
- [8] Nobuo Iwase, Kazuo Anzai, *et al.* *IEEE Transactions on CHMT.*, 1985, **8** (2): 253-258.
- [9] A. Kara-Slimane, D. Juve, *et al.* *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 1829-1836.
- [10] 谢 进, 宗祥福 (XIE Jin, *et al.*). *硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, 2000, **28**: 385-387.
- [11] Bellosi A, Landi E, Tampieri A. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 565-572.
- [12] Kim H E, Moorhead A J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 1037-1041.
- [13] Sato Tsugio, Haryu Kiyotaka, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**: 2277-2280.

## Direct Bonding Copper to Aluminium Nitride Substrate

XU Xin-Rui, ZHUANG Han-Rui, LI Wen-Lan, XU Shu-Yin, ZHANG Bao-Lin, JIANG Guo-Jian  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The effects of surface oxidation on the bonding strength were investigated. The results suggested that bonding could not be achieved without surface oxidation because of the no wetting of  $\text{Cu}[\text{O}]$  eutectic liquid. While, the wetting of the eutectic liquid could be promoted by surface oxidation, and the bonding strength was greatly affected by the surface oxidation form. Compared with specimen oxidized in wet atmosphere ( $\text{N}_2:\text{O}_2=10:1$ ), the specimen oxidized in dry air achieved stronger bonding strength. The bonding strength of  $2.8\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  was obtained for the specimen oxidized at 1300°C for 30 min, with the  $2\sim 3\mu\text{m}$  interlayer in thickness, and  $\text{CuAlO}_2$  as interface production.

**Key words** aluminum nitride ceramic; copper; oxidation; direct bonding