

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

## SPAJANIE CERAMIKI Z METALAMI

Wiesława Olesińska

2008

Zeszyt 59



**Instytut Technologii  
Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa**

**sekretarz naukowy**  
**tel. (4822) 835 44 16**  
**fax: (4822) 834 90 03**  
**e-mail: [andrzej.jelenski@sp.itme.edu.pl](mailto:andrzej.jelenski@sp.itme.edu.pl)**

**Ośrodek Informacji Naukowej  
i Technicznej (OINTE)**  
**tel.: (4822) 835 30 41–9 w. 129, 425**  
**e-mail: [ointe@sp.itme.edu.pl](mailto:ointe@sp.itme.edu.pl)**  
**<http://sp.itme.edu.pl/ds3/>**

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych wydaje trzy czasopisma naukowe, których tematyka dotyczy inżynierii materiałowej, elektroniki i fizyki ciała stałego, a w szczególności technologii otrzymywania nowoczesnych materiałów, ich obróbki, miernictwa oraz wykorzystania dla potrzeb elektroniki i innych dziedzin gospodarki:

- \* **Materiały Elektroniczne** – zawierające artykuły problemowe, teksty wystąpień pracowników ITME na konferencjach i Biuletyn PTWK,
- \* **Prace ITME** – zawierające monografie, rozprawy doktorskie i habilitacyjne
- \* stale aktualizowane **katalogi i karty katalogowe technologii, materiałów, wyrobów i usług** oferowanych przez Instytut i opartych o wyniki prowadzonych prac badawczych.

Informacje można uzyskać:

**tel. (4822) 834 97 30**  
**fax: (4822) 834 90 03**  
**komertel/fax 39120764**  
**e-mail: [itme@sp.itme.edu.pl](mailto:itme@sp.itme.edu.pl)**

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Wiesława Olesińska

# **SPAJANIE CERAMIKI Z METALAMI**

WARSZAWA 2008

<http://rcin.org.pl>

## KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Zdzisław JANKIEWICZ, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK,

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI,

prof. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK,

prof. dr inż. Anna PAJĄCZKOWSKA, prof.dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI

mgr Anna WAGA (sekretarz redakcji)

## Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: ointe@itme.edu.pl

<http://www.itme.edu.pl/external-lib/index.htm>

tel.	(0 22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	(0 22) 835 30 41 w. 138	- z-ca redaktora naczelnego
	(0 22) 835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

Skład i grafika komputerowa - ITME

<http://rcin.org.pl>

# Spis treści

WSTĘP.....	5
1. FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY SPAJANIA CERAMIKI Z METALAMI.....	7
2. ZWILŻALNOŚĆ CERAMIKI PRZEZ METALE I DYFUZJA W WARSTWACH GRANICZNYCH.....	16
3. WYTWARZANIE WARSTW METALICZNYCH NA CERAMICE .....	30
3.1. Metoda metalizacji proszkowej .....	30
3.2. Metoda implantacji jonów .....	40
4. AKTYWOWANIE TLENEM POWIERZCHNI CERAMIK NIETLENKOWYCH DO PROCESÓW SPAJANIA.....	44
5. WPŁYW WARUNKÓW UTLENIANIA CERAMIKI Z $AlN$ NA BEZPOŚREDNIE SPAJANIE Z MIEDZIĄ TECHNIKĄ CDB .....	52
6. ZJAWISKA DYFUZYJNE PRZY SPAJANIU CERAMIKI KORUNDOWEJ LUTAMI AKTYWNYMI .....	60
7. WYTWARZANIE WARSTW BARIEROWYCH PODCZAS AKTYWNEGO SPAJANIA CERAMIK NIETLENKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM $Ti$ .....	83
8. APLIKACJA TECHNIK SPAJANIA CERAMIKI Z MATALAMI DO WYTWARZANIA ELEMENTÓW ELEKTROIZOLACYJNYCH.....	101

1. The first part of the report deals with the general situation of the country.

2. The second part deals with the economic situation.

3. The third part deals with the social situation.

4. The fourth part deals with the environmental situation.

5. The fifth part deals with the political situation.

6. The sixth part deals with the cultural situation.

7. The seventh part deals with the international situation.

8. The eighth part deals with the future prospects.

9. The ninth part deals with the conclusions.

10. The tenth part deals with the recommendations.

11. The eleventh part deals with the annexes.

12. The twelfth part deals with the bibliography.

13. The thirteenth part deals with the index.

14. The fourteenth part deals with the list of tables.

15. The fifteenth part deals with the list of figures.

16. The sixteenth part deals with the list of maps.

17. The seventeenth part deals with the list of abbreviations.

18. The eighteenth part deals with the list of acronyms.

19. The nineteenth part deals with the list of symbols.

20. The twentieth part deals with the list of units.

21. The twenty-first part deals with the list of sources.

## SPAJANIE CERAMIKI Z METALAMI

Wiesława Olesińska<sup>1</sup>

Połączenia metali z materiałami ceramicznymi stosowane jako powierzchnie kontaktowe w nowoczesnej elektronice oraz jako próżnioszczelne złącza ceramika-metal dla techniki wysokiej próżni i dla technik jądrowych, czy też złożone materiały kompozytowe posiadają znaczną tradycję badawczą i przemysłową.

Praca składa się z dwóch części: w jednej na tle najnowszej literatury światowej omówiono wyniki badań z prac własnych nad zjawiskami dyfuzyjnymi w warstwie granicznej podczas spajania oraz z części technologicznej, w której przedstawiono wybrane aspekty technologii wyrobów opracowanych w ITME i wdrożonych do produkcji.

W części literaturowej omówiono podstawowe zagadnienia fizykochemiczne oraz zjawiska dyfuzyjne w warstwach granicznych będące podstawą projektowania i technologii złączy ceramika-metal. Szczególną uwagę poświęcono badaniom zjawisk granicznych przy wytwarzaniu warstw metalicznych na ceramikach korundowej oraz z azotku glinu i krzemu. Wyznaczono współczynniki dyfuzji i jej mechanizmy w ceramice korundowej podczas spajania lutami aktywnymi ze stopem FeNi42 i z miedzią. Omówiono wpływ pierwiastków aktywnych (tlenu i tytanu) na zwilżalność ceramiki z azotku glinu i z węgla krzemu (spiekane i monokrystaliczne) przez ciekłe metale i na formowanie nowych faz sprzyjających ich ich zwłaszcza z miedzią (również z wykorzystaniem techniki CDB - *Copper Direct Bonding*). Szczególną uwagę poświęcono pracom nad wytwarzaniem warstw barierowych na ceramikach nietlenkowych, zapobiegających powierzchniowej dekompozycji zarówno AlN jak i SiC.

Rozwój nowych aplikacji oraz nowoczesnych materiałów ceramicznych wytwarzanych z wykorzystaniem zaawansowanych technologii stawia dalsze, nowe wyzwania poznawcze i wyniki tych badań mogą być bardzo przydatne w ich rozwiązywaniu.

### WSTĘP

Przedstawiono wyniki wieloletnich prac własnych prowadzonych przez autorkę nad spajaniem ceramiki z metalami równolegle z informacjami najnowszej

<sup>1</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: Wieslawa.Olesinska@itme.edu.pl

literatury dotyczącej tej tematyki. Omówiono najważniejsze problemy naukowe i technologiczne procesów łączenia takich materiałów, a zatem fizykochemiczne podstawy wytwarzania warstw metalicznych na ceramice i spajania różnych ceramik (tlenkowej, azotowej, węglików) z metalami poprzez luty metaliczne oraz metody bezpośredniego spajania z miedzią, poprzez jej eutektykę z tlenem i przez luty aktywne chemicznie. Szczególną uwagę skupiono nad badaniem zjawisk zwilżalności i dyfuzji jako najbardziej istotnych dla formowania warstw pośrednich na granicach fazowych spajanych materiałów. Badano różnorodne sposoby aktywacji powierzchni ceramiki aktywnymi pierwiastkami – tlenem, tytanem, manganem i ich wpływ na przebieg procesów wytwarzania warstw granicznych podczas spajania. Praca ma charakter monografii i odzwierciedla rozwój technik spajania w zależności od wymagań stawianych materiałom elektroizolacyjnym.

Chronologicznie najstarszą techniką spajania materiałów elektroizolacyjnych z metalami jest wciąż unowocześniana technika spajania poprzez szkła. Umiejętność zatapiania elementów metalowych w obudowach szklanych pozwoliła na opracowanie i wytwarzanie lamp i podzespołów elektronicznych oraz na konstruowanie aparatury próżniowej. Technologie wytwarzania złączy szkło-metal są stale modyfikowane i stosowane nadal w produkcji masowej jako najprostsze i najtańsze technologie elementów elektroizolacyjnych dla potrzeb techniki próżniowej i elektronicznej.

Rozwój technik jądrowych wypromował ceramikę korundową jako niezbędny element elektroizolacyjny dla tych zastosowań. Najkorzystniejszymi cechami ceramiki w tym przypadku są: wysoka trwałość, odporność na radiację oraz wysoka rezystancja elektryczna, również w podwyższonej temperaturze. Zalety ceramiki korundowej w pełni zostały wykorzystane w elektronice również do wytwarzania obudów elementów półprzewodnikowych, hermetycznych obudów układów scalonych i na podłoża montażowe o wysokiej zdolności odprowadzania ciepła do specjalnych zastosowań w przemyśle militarnym i kosmicznym.

Obecnie rozwój aplikacji materiałów elektroizolacyjnych zarówno dla elektroniki jak i zastosowań jądrowych dyktowany jest podwyższeniem szybkości odprowadzania ciepła z układów i urządzeń. Trwa okres intensywnych prac nad spajaniem ceramik nietlenkowych, o wysokim przewodnictwie cieplnym tj. ceramiki z azotku krzemu, azotku glinu i wreszcie węglika krzemu w różnorodnych formach jako spieku polikrystalicznego, monokryształu i w postaci włókien. Z wykorzystaniem zaawansowanych technologii ceramicznych wytwarzane są również materiały elektroizolacyjne będące kompozytami różnorodnych ceramik – tlenkowych, nietlenkowych oraz węglików. Celem tych prac jest opracowanie materiałów o dużej pojemności cieplnej i wysokim przewodnictwie cieplnym, zarówno do aplikacji elektronicznych jak i na materiały odprowadzające ciepło np. w elektrowniach termojądrowych.

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) prace nad spajaniem ceramiki z metalami prowadzone są od początku lat siedemdziesiątych XX wieku, początkowo dla potrzeb techniki jądrowej, następnie dla elektroniki.



Przedstawione opracowanie obejmuje badania autorki nad spajaniem ceramiki korundowej, ceramiki z azotku glinu i krzemu oraz węgla krzemu w postaci spieku polikrystalicznego i monokryształu. Wyniki tych badań były publikowane w czasopismach krajowych i zagranicznych (60 artykułów) oraz prezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych. W oparciu o wyniki tych prac ITME uzyskał 10 patentów, z których dwa zostały wdrożone do produkcji masowej.

## 1. FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY SPAJANIA CERAMIKI Z METALAMI

Aplikacja ceramiki w elektronice praktycznie zawsze wymaga łączenia z metalami. Podłoża elektroizolacyjne z przewodzącymi ścieżkami metalicznymi, obudowy elementów półprzewodnikowych (diod, tyrystorów, układów scalonych) czy też przepusty stanowią spojone kompleksy materiałów o różnorodnych właściwościach. Większość z nich, stosowana w technikach próżniowych, półprzewodnikowych bądź jądrowych winna gwarantować spełnianie wymagań wysokiej wytrzymałości mechanicznej i próżnioszczelności oraz posiadać określone właściwości elektroizolacyjne i cieplne.

Złącza ceramiczno-metalowe winny nie tylko spełniać określone wymagania techniczne, ale zachować je przy obciążeniach mechanicznych (wibracje, nacisk) i termicznych występujących podczas montażu i eksploatacji. Wymagania stawiane zazwyczaj złączom ceramika-metal to:

- wytrzymałość mechaniczna  $\sim 80$  MPa,
- próżnioszczelność - naciek helu:  $1,33 \times 10^{-8}$  Pam<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>,
- odporność na ostre narażenia termiczne - wielokrotne, nagłe zmiany temperatury np. w zakresie  $-70^{\circ}\text{C}$  do  $+155^{\circ}\text{C}$ ,
- obciążenia mechaniczne wynikające z eksploatacji bez utraty próżnioszczelności,
- ciągła praca w temperaturach niskich lub wysokich,
- odporność pożarowa  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$  bez utraty próżnioszczelności (wymaganie dla elementów stosowanych w obudowach elektrowni jądrowych).

Uzyskanie takich właściwości złączy przy stosowaniu materiałów różniących się znacznie właściwościami chemicznymi, fizycznymi i cieplnymi wymaga opracowania technik spajania oraz konstrukcji pozwalających na redukcję własnych naprężeń termicznych powstających w wysokotemperaturowych procesach technologicznych (Tab. 1.1) [1.1]. Stąd projektowanie i wytwarzanie nowych elementów konstrukcyjnych złożonych z różnorodnych materiałów stanowi duże wyzwanie dla inżynierii materiałowej.

**Tabela 1.1.** Właściwości fizyczne wybranych materiałów.**Table 1.1.** Mechanical properties of materials used.

	Jednostka	Ceramika korundowa (96% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [1.1]	Stal [1.1]	Miedź [1.1]
Moduł Younga $E$	[MPa]	3,5 · 10 <sup>5</sup>	2,14 · 10 <sup>5</sup>	8-12 · 10 <sup>4</sup>
Liczba Poissona $\gamma$		0,22	0,29	0,35
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej 313 - 673 K 313 - 1073 K	10 <sup>-6</sup> [K <sup>-1</sup> ]	6,7 7,6	13 13,0	19,9 16,0
Przewodnictwo cieplne $\lambda$ 500K	W/mK	15	84	395
Moduł sprężystości postaciowej $G$	MPa	13 · 10 <sup>4</sup>	8,14 · 10 <sup>4</sup>	4,5 · 10 <sup>4</sup>

Różnice właściwości cieplnych i plastycznych powodują w procesie spajania złączy generowanie naprężeń, które można określić ogólnym wzorem:

$$E = \sigma/\epsilon \quad (1.1)$$

gdzie:

$E$  – moduł Younga,

$\sigma$  – naprężenia,

$\epsilon$  – odkształcenie.

Podczas studzenia złączy wielkość powstających naprężeń termicznych wynosi w przybliżeniu [1.1-1.2]:

$$\sigma = (\alpha_1 - \alpha_2)E\Delta T \quad (1.2)$$

gdzie:  $\alpha_1, \alpha_2$  – współczynniki rozszerzalności liniowej łączonych materiałów,

$E$  – moduł Younga warstwy łączącej lub różnica modułów Younga spajanych materiałów.

$$\sigma = \frac{E_m}{1 - kv} \times \frac{\Delta \alpha}{\frac{E_m}{E_c} + \frac{m}{2c}} \quad (1.3)$$

gdzie:

$E_m$  – moduł Younga metalu,

$E_c$  – moduł Younga ceramiki,

$m$  – grubość warstwy metalu,

$c$  – grubość warstwy ceramiki,

$\Delta\alpha$  – różnica współczynników rozszerzalności,  
 $k$  – współczynnik kształtu zależny od wzajemnej grubości warstw,  
 $\nu$  – liczba Poissona dla warstwy pośredniej w złączu, obliczana ze wzoru:

$$\nu = \frac{\frac{m}{2c} \nu_c + \frac{E_m}{E_c} x \frac{1 - \nu_c \nu_m}{1 + \nu_m \nu_m}}{\frac{m}{2c} + \frac{E_m}{E_c} x \frac{1 - \nu_c}{1 + \nu_m}} \quad (1.4)$$

gdzie:

$\nu_m$  - liczba Poissona dla metalu,  
 $\nu_c$  - liczba Poissona dla ceramiki.

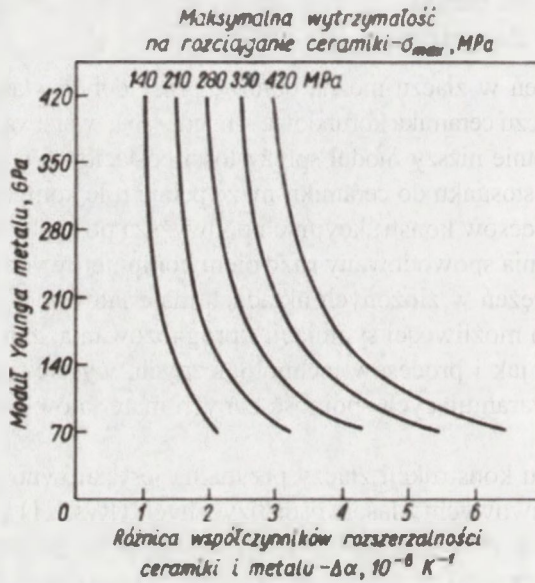
Wielkość naprężeń w złączu można obniżyć przez dobór właściwości łączonych materiałów, np. w złączu ceramika korundowa – miedź- stal, warstwa miedzi ze względu na to, że ma dwukrotnie niższy moduł sprężystości postaciowej w stosunku do stali i trzykrotnie niższy w stosunku do ceramiki może pełnić rolę kompensatora [1.3].

Skuteczność procesów konstrukcyjnych podwyższa postęp w dziedzinie projektowania i modelowania spowodowany rozwojem komputerowych technik symulacji i wyznaczania naprężeń w złożonych układach materiałowych. Pomimo szerokiej wiedzy i olbrzymich możliwości symulacji i prognozowania, zarówno właściwości nowych materiałów jak i procesów technologicznych, wyselekcjonowanie właściwych warunków gwarantujących spójność danych materiałów nadal stwarza wiele problemów.

W projektowaniu konstrukcji złączy przydatna jest zarówno praktyczna reguła dopasowania podstawowych właściwości fizycznych (Rys.1.1) [1.4], jak również metoda wyznaczania obszarów koncentracji naprężeń krytycznych (np. naprężeń rozciągających w ceramice) powstających w złączu podczas studzenia. Wyznaczenie stanu i rozkładu naprężeń generowanych w procesach termicznych z zastosowaniem MES (*metody elementów skończonych*) oraz weryfikacja obliczeń np. metodą interferometrii siatkowej umożliwiają otrzymanie informacji o rzeczywistym stanie odkształceń powstających w złączach, zarówno w procesach produkcji jak i eksploatacji [1.2].

W procesach spajania złączy ceramika-metal niezwykle ważne są zarówno zjawiska fizykochemiczne wynikające z natury stosowanych materiałów, jak i zjawiska dyfuzyjne w warstwach granicznych. Z uwagi na różnorodność właściwości chemicznych stosowanych materiałów, kluczowym zagadnieniem w technikach spajania jest dobór warunków technologicznych pozwalających na spełnienie warunku zgodności ich właściwości chemicznych podczas spajania oraz zastosowanie rozwiązań konstrukcyjnych minimalizujących różnice właściwości fizycznych. Pierwszy z nich – zgodności chemicznej pozwala uzyskać zwilżalność ceramiki przez

metale ciekłe lub szkła, drugi daje możliwość minimalizowania własnych naprężeń termicznych powstających podczas studzenia złącza [1.2, 1.4-1.5]. Zgodność chemiczną osiąga się zazwyczaj przez stosowanie w warunkach spajania specjalnych atmosfer gazowych utleniająco-redukcyjnych, co pozwala na wytwarzanie warstw pośrednich związanych chemicznie tak z ceramiką jak i z metalem. Drugi warunek - dopasowanie właściwości fizycznych zapobiegające powstawaniu naprężeń niszczących dla złącza ceramika-metal w praktyce można realizować przez wytwarzanie warstw metalicznych na ceramice w oparciu o diagram zależności podstawowych właściwości fizycznych Rys.1.1 [1.4].

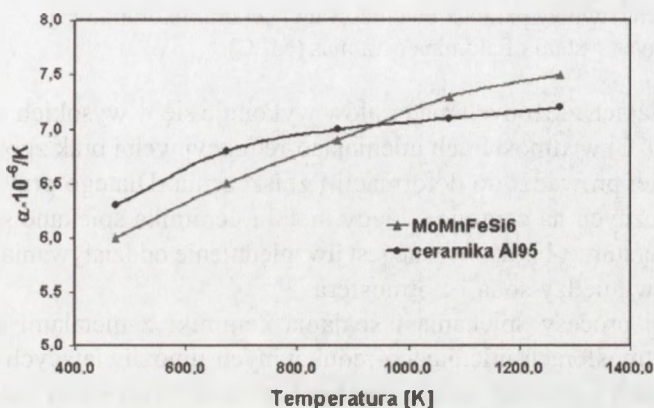


**Rys. 1.1.** Diagram właściwości fizycznych ceramiki i metalu pomocny w projektowaniu złącza [1.4].

**Fig. 1.1.** Important parameter relationships for via crackers in MLC [1.4].

Regułą praktyczną wynikającą z diagramu (Rys. 1.1) jest odpowiednie dopasowanie trzech podstawowych parametrów: modułu Younga metalu, wytrzymałości ceramiki i różnicy współczynników rozszerzalności ceramiki i metalu. Przy danym module Younga metalu i znanej różnicy współczynników rozszerzalności ceramiki i metalu można określić jaka winna być wytrzymałość ceramiki (szkła), aby złącze było trwałe. W przypadku molibdenu moduł elastyczności wynosi  $E_m = 324$  GPa, przy maksymalnej wytrzymałości ceramiki korundowej 200 MPa dopuszczalna różnica temperaturowych współczynników rozszerzalności tej pary materiałów wynosi  $1,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ .

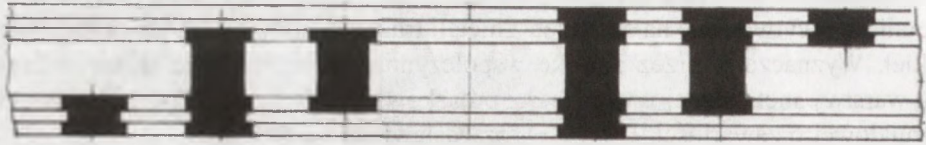
Spajanie ceramiki korundowej z metalami najczęściej odbywa się przez warstwy metaliczne wytwarzane na ceramice z metali trudno topliwych (W, Mo) z dodatkiem szkła. Wyznaczony przez autorkę współczynnik rozszerzalności temperaturowej dla warstwy metalicznej wykonanej z proszków Mo80, Mn14FeSi6 i dla ceramiki korundowej o zawartości 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przedstawiono na Rys. 1.2.



**Rys. 1.2.** Wyznaczone współczynniki rozszerzalności liniowej pasty molibdenowo-manganowej spiekanej w temp. 1623K (1350°C) oraz ceramiki korundowej (prace własne).

**Fig. 1.2.** Thermal expansion coefficients of Mo, Mn layer sintered at temp.1623K.

Procesy spiekania warstw metalicznych, można wykonywać w dwojaki sposób: albo na elementach z ceramiki już spieczonej albo w jednym procesie wspólnego spiekania uformowanego wyrobu ceramicznego z naniesioną warstwą metaliczną. W obu procesach czynnikiem wiążącym proszki metalu między sobą i z ceramiką jest szkło wprowadzane jako dodatek modyfikujący do proszków metalicznych. W drugim przypadku oprócz zgodności współczynników rozszerzalności szczególnie ważna jest zgodność kurczliwości podczas spiekania tych różnych chemicznie i fizycznie materiałów. Proces wspólnego spiekania laminowanych warstw ceramiki z naniesionymi warstwami metalicznymi stosowany głównie do wytwarzania obudów do układów scalonych nosi nazwę techniki MLC (*Multi Layers Ceramics*). W takich procesach brak zgodności właściwości fizycznych może prowadzić do zniszczenia spiekanych pakietów wielowarstwowych wykonanych z metalizowanej folii ceramicznej [1.6]. W elementach ceramiczno-metalowych wytwarzanych techniką MLC na podzespoły elektroniczne, metaliczne ścieżki z past wolframowych lub molibdenowych mogą być nakładane nie tylko na powierzchnie płaskie, ale również w otworach wykonanych w warstwach izolacyjnych ceramiki, tworząc przejścia między różnymi poziomami laminowanych pakietów wielowarstwowych (Rys. 1.3).



**Rys. 1.3.** Wielowarstwowy pakiet z metalizowanej ceramiki korundowej.

**Fig. 1.3.** Multilayer system of alumina ceramics (MLC).

Spiekanie takich złożonych materiałów wykonuje się w wysokich temperaturach  $\sim 1823\text{K}$  ( $1550^\circ\text{C}$ ) w atmosferach utleniająco-redukcyjnych i brak zgodności fizycznej i chemicznej prowadzi do deformacji i zniszczenia. Dlatego przy wytwarzaniu warstw metalicznych na ceramice, kiedy metal i ceramika spiekane są wspólnie w wysokiej temperaturze, bardzo ważne jest uwzględnienie oddziaływania chemicznego tych materiałów między sobą i z atmosferą.

Najczęściej procesy spiekania i spajania ceramiki z metalami wykonuje się w złożonych atmosferach utleniająco-redukcyjnych umożliwiających wytworzenie faz wykazujących zgodność chemiczną konieczną do wykonania założonego procesu: np. utlenienia powierzchniowego wszystkich składników past metalicznych niezbędnego do uzyskania równocześnie zwilżalności ceramiki i metalu przez szkła wytwarzane w procesie formowania warstw metalicznych lub redukcję tlenków na powierzchni warstwy metalicznej aby zabezpieczyć zwilżalność przez ciekły metal podczas lutowania [1.4].

W procesach technologicznych przydatny jest prosty diagram (Rys.1.4) równowagi metal-tlenek metalu wskazujący wolną energię tworzenia w funkcji temperatury, który jest rozwiązaniem równania:

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad (1.5)$$

gdzie:

$\Delta G^\circ$  – standardowa wolna energia tworzenia,

$R$  – stała gazowa,

$T$  – temperatura,

$p_{O_2}$  – ciśnienie cząstkowe tlenu

Równowagowe ciśnienie cząstkowe tlenu przy utlenianiu metalu  $M$  w reakcji:

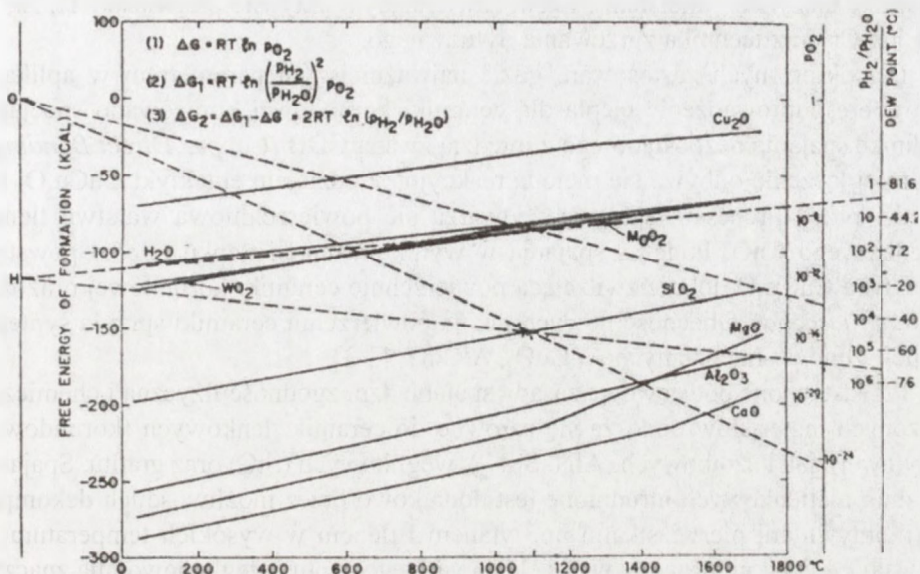


otrzymuje się z równania  $\Delta G^\circ$  (5).

Równowagowe ciśnienie cząstkowe tlenu dla utleniania molibdenu do tlenku molibdenu wg reakcji:



wynosi dla temperatury 1373K (1100°C) -  $10^{14}$ atm, niższe ciśnienie redukuje tlenek do metalicznego molibdenu.



Rys. 1.4 Diagram równowagi metal-tlenek.

Fig. 1.4. Metal - oxides equilibrium.

Na diagramie (Rys. 1.4) przedstawiono również równowagowe ciśnienie cząstkowe tlenu w mieszaninie gazowej pary wodnej z wodorem określone punktem rosy. Stosunek ciśnień cząstkowych  $H_2/H_2O$  dla równowagi utleniania Mo do  $MoO_2$  w temperaturze 1373 K (1100°C) wynosi 2,25 co odpowiada punktowi rosy w wodrze  $\sim 70^\circ C$ . Obecność tlenku molibdenu podczas spiekania warstw metalicznych jest bardzo pożądana, ponieważ umożliwia zwilżanie proszków metalicznych przez szkła wytworzone w tym procesie. Pasty metalizacyjne do ceramiki wypalanej wykonane są w 80% z Mo lub wolframu, pozostałe 20% to szkła lub składniki szklotwórcze, zazwyczaj Mn, Si, Fe lub ich tlenki. Pasty do wspólnego spiekania z ceramiką wykonane są zazwyczaj z czystego Mo lub W [1.5, 1.7].

Procesy zachodzące podczas spiekania warstw metalicznych są złożone, obok procesów topienia i migracji faz szklistych wprowadzonych do ceramiki lub do mieszanin proszków metalizujących [1.7] mogą zachodzić również reakcje chemiczne tych składników, nie tylko z atmosferą, ale również z podłożem ceramicznym. Formują się nowe fazy, które są też odpowiedzialne za spajanie warstw metalicznych z podłożem ceramicznym. Dla spiekania warstw molibdenowych i wolframowych na ceramice korundowej jako reakcje kluczowe wyróżnia się reakcje tworzenia spineli glinowo-manganowych, glinowo-żelazowych lub mieszanych [1.1, 1.5].

Znane są metody spajania nie wymagające wstępnego wytwarzania warstw metalicznych na ceramice. Należą do nich: technika lutów aktywnych, w której ceramikę łączy się z metalem i lutem zawierającym aktywne pierwiastki Ti, Zr, V, Mn lub Cr oraz technika zgrzewania dyfuzyjnego.

Dla określonych zastosowań, gdzie najważniejszym parametrem w aplikacji jest dobre odprowadzenie ciepła dla ceramiki korundowej opracowano specjalną technikę spajania bezpośredniego z miedzią zwaną CDB (*Copper Direct Bonding*), w której łączenie odbywa się metodą reakcyjną z udziałem eutektyki  $\text{CuCu}_2\text{O}$ . Na miedzi przed procesem spajania wytwarza się powierzchniową warstwę tlenku miedziowego  $\text{CuO}$ . Podczas spajania w wyniku redukcji tlenku miedzi powstaje eutektyka  $\text{CuCu}_2\text{O}$  dobrze zwilżająca powierzchnię ceramiki korundowej oraz tlen *in statu nascendi*. Obecność nowych faz na powierzchni ceramiki sprzyja syntezie spineli glinowo-miedzianych  $\text{Al}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{AlCuO}_2$  [1.3].

Przedstawione podstawowe zasady spajania tzn. zgodność fizyczna i chemiczna łączonych materiałów odnoszą się zarówno do ceramik tlenkowych (korundowej, berylowej), jak i azotkowych ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), węglkowych ( $\text{SiC}$ ) oraz grafitu. Spajanie ceramik nietlenkowych utrudnione jest dodatkowo przez możliwość ich dekompozycji aktywnymi pierwiastkami np. tytanem i tlenem w wysokich temperaturach. Powstające w takim procesie wydzielienia wolnego azotu i węgla powodują znaczne utrudnienia.

Podczas bezpośredniego spajania tych ceramik konieczne jest wytworzenie w procesie łączenia warstwy barierowej [1.7]. Warstwa ta winna:

- ograniczać dekompozycję ceramiki oraz wiązać produkty powstające w jej wyniku,
- ograniczyć dyfuzję aktywnych składników do powierzchni ceramiki,
- zabezpieczać zwilżalność przez pozostałe składniki spajania.

Uzyskanie w warstwie wierzchniej ceramiki warstwy barierowej spełniającej takie założenia sprzyja syntezą tzw. *faz Nowotnego* - związków opisanych sumarycznym wzorem  $\text{Me}_x\text{M}_y\text{X}_z$  gdzie:

- $\text{Me}$  – metal z grupy przejściowej (III –VI),
- $\text{M}$  – metal z grupy głównej lub krzem,
- $\text{X}$  – niemetal (C, N, O) [1.8-1.9],
- $x, y, z$  – indeksy cyfrowe.

Jako najbardziej interesujące z wymienionych faz są fazy  $\text{M}_6\text{O}$  ( $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ ,  $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ ) identyfikowane głównie przy spajaniu ceramik tlenkowych [1.9, 1.11] oraz fazy  $\text{Me}_6\text{C}$  ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ,  $\text{Mn}_5\text{SiC}$ ) i  $\text{Me}_6\text{N}$  towarzyszące spajaniu ceramik węglkowych i azotowych [1.8]. Cechą charakterystyczną tych związków jest ich struktura o wyraźnym uporządkowaniu warstwowym elementów strukturalnych powiązanych tym samym rodzajem wiązania chemicznego [1.10]. I tak związki  $\text{Me}_6\text{C}$  (np.  $\text{Mn}_5\text{SiC}$ ) zbudowane są z:



- warstw oktaedrów  $Me_6C$  o silnych wiązaniach metalicznych wzmocnionych kowalencyjno-jonowym wiązaniem C,
- warstw metalu M łączących ze sobą warstwy  $Me_6C$  o wiązaniach metalicznych.

Dzięki takiej budowie związku te posiadają właściwości pośrednie pomiędzy związkami typowymi dla ceramiki i dla metalu, istotne dla procesów spajania (np. współczynnik rozszerzalności termicznej) oraz wysoką odporność na kruche pękanie co umożliwi relaksację naprężeń termicznych generowanych w złączach podczas studzenia. Preparatyka tych związków jest trudna, opisane procesy syntezy prowadzone są w wysokich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem. Tak więc głównym celem prac nad spajaniem ceramiki z metalami jest poszukiwanie warunków syntezy tych związków w niższych temperaturach i w atmosferach gazów ochronnych, bowiem takie technologie są mniej energochłonne, a wyroby gwarantują bezawaryjną eksploatację.

## LITERATURA

- [1.1] Włosiński W.: Spajanie materiałów, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, 1989
- [1.2] Olesińska W., Kaliński D., Golański D.: Modelowanie numeryczne naprężeń własnych w wielosegmentowej konstrukcji ceramiczno-metalowej, *Inżynieria Materiałowa*, 2, (2003), 66-73
- [1.3] Olesińska W.: Diffusion bonding of alumina to steel using copper interlayer, *Mater. Elektron.*, 2, (1994), 68-79
- [1.4] Dudley A.Chance , Wilcox Dawid L.: Metal-ceramic constraints for multilayer electronic packages, *Proceedings of the IEEE*, 59, 10, (1971), 1455-1463
- [1.5] Olesińska W.: Rola składu chemicznego warstw pośrednich w połączeniach ceramika-metal, *Mater. Elektron.*, 1, (1984), 32-46
- [1.6] Gładki A., Muszkat W., Olesińska W.: Wpływ mikrostruktury proszku wolframu na właściwości wielowarstwowych spieków ceramika-metal, *Mater. Elektron.*, 4, 64, (1988), 33-50
- [1.7] Twentymen M.E.: High-temperature metallizing. Part 1-3, *J.Mater. Sci.*, 10, (1975), 765-798
- [1.8] Olesinska W., Pawłowska M., Kaliński D., Chmielewski M.: The reactive metallic layers produced on  $AlN$ ,  $Si_3N_4$  and  $SiC$ , *J.Mater.Sc.Electron.*, 15, (2004), 813-817
- [1.9] Girish P. Kelkar, Alaf H. Carim.: Synthesis, properties and ternary phase stability of  $M_2X$  compounds in the  $TiCuO$  system, *J.Am. Ceram. Soc.* 76, 7, (1993), 1818-1820
- [1.10] Stobierski L.: Ceramika węglkowa, AGH, 2005
- [1.11] Eustachopoulos N., Voytovich R., Kozlova O.: Wetting and brazing of alumina by reactive alloys, 11th International Ceramics Congress, Acireale, Italy, June 4-9, 2006

## 2. ZWILŻALNOŚĆ CERAMIKI PRZEZ METALE I DYFUZJA W WARSTWACH GRANICZNYCH

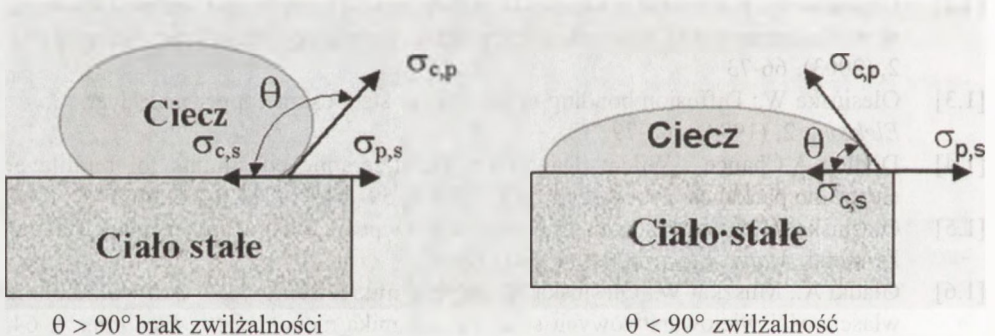
Tematem pracy są wybrane zjawiska fizyczne i chemiczne towarzyszące spajaniu ceramiki z metalami. Najważniejszymi z nich prowadzącymi do wytworzenia wspólnej warstwy granicznej (pośredniej) są zwilżalność pomiędzy fazami i dyfuzja.

Proces zwilżania uwarunkowany jest adsorpcją fizyczną i dyfuzją powierzchniową lub chemisorpcją (adsorpcja chemiczna). W tym drugim przypadku oddziaływanie międzyfazowe można rozpatrywać jako reakcję chemiczną na granicy faz, której skutkiem jest wytworzenie odpowiednio trwałych wiązań chemicznych i ewentualne powstanie nowych związków, stanowiących lub wzmacniających warstwę przejściową.

Warunkiem zwilżania jest to, aby siły przyciągania między cząsteczkami fazy ciekłej a cząsteczkami fazy stałej (tzw. siły adhezji) były większe od sił spójności między cząsteczkami fazy ciekłej (tzw. siły kohezji).

Opisywane zjawiska odnoszą się do granicy trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej.

Zwilżalność stałych materiałów ceramicznych przez ciekły metal charakteryzowana jest kątem zwilżania (Rys. 2.1) [2.1].



Rys. 2.1. Kropla na podłożu ceramicznym.

Fig. 2.1. Sessile drops on flat substrates.

W warunkach równowagi termodynamicznej wartość kąta zwilżania  $\theta$  związana jest z wartościami:

- napięciem powierzchniowym pomiędzy stałym podłożem a parą ciekłego metalu  $\sigma_{ps'}$
  - napięciem powierzchniowym pomiędzy ciekłym metalem a jego parą  $\sigma_{cp'}$
  - międzyfazowym napięciem pomiędzy stałym podłożem a ciekłym metalem  $\sigma_c$ .
- Wzajemna zależność tych parametrów wyrażona jest równaniem Young'a:

$$\cos \theta = (\sigma_{sp} - \sigma_{sc}) / \sigma_{cp} \quad (2.1)$$

Wartość  $\theta = 90^\circ$  określana jest jako wartość graniczna, poniżej tej wartości występuje zwilżanie, a powyżej jest go brak ( $\theta = 0^\circ$  oznacza zwilżanie całkowite, a równe  $180^\circ$  - całkowity brak). Pomiar kąta zwilżania prowadzi się najczęściej metodą kropli utwardzonej (Rys. 2.1).

Drugim ważnym parametrem opisującym zwilżalność jest energia adhezji odniesiona do powierzchni międzyfazowej i czasu zwilżania:

$$W = \sigma_{sp} + \sigma_{cp} - \sigma_{sc} \quad (2.2)$$

$$W = \sigma_{cp} (1 + \cos \theta) \quad (2.3)$$

im niższe jest oddziaływanie energetyczne między stałym podłożem, a ciekłą kroplą metalu  $\sigma_{sc}$  tym niższa jest energia adhezji.

W zależności od reaktywności i stabilności chemicznej stałych podłoży w kontakcie z ciekłym metalem rozróżnia się dwa rodzaje zwilżalności [2.1] :

- układy niereaktywne, posiadające bardzo szybką kinetykę zwilżania, w których graniczny kąt zwilżania  $\theta$  praktycznie nie zależy od temperatury. Zwilżalność osiąga się przez wzajemne wysycenie wolnych wartościowości kontaktujących się powierzchni w wyniku osiągnięcia równowagi wiązań chemicznych,
- układy reaktywne, w których zwilżalność powstaje w wyniku reakcji chemicznych i tworzeniu się nowych związków chemicznych w fazie stałej na powierzchni styku pomiędzy ciekłym metalem, a podłożem ceramicznym. W tych układach występują istotne zmiany kąta zwilżania  $\theta$  w funkcji czasu i temperatury. Reakcja chemiczna zachodzi głównie w warstwie styku ciekłego metalu i podłoża i w zależności od czasu reakcji powoduje zmianę energii międzyfazowej.

Maksymalne obniżenie napięcia międzyfazowego i energii międzyfazowej  $\sigma_{sc}$  spowodowane będzie uwalnianiem się energii swobodnej w reakcji chemicznej, autorzy pracy [2.3] opisują to równaniem różniczkowym:

$$\sigma_{sc} = \sigma_{sc}^* + (d(\Delta G_R)/d\Omega_{sc}) \times dt \quad (2.4)$$

przy czym  $\Delta G_R < 0$ :

$\sigma_{sc}$  - dynamicznie zmienna energia międzyfazowa dla czasu  $t$ ,

$\sigma_{sc}^0$  - początkowa wartość energii międzyfazowej dla czasu  $t = 0$ ,

$\Delta G_R$  - zmiana energii swobodnej,

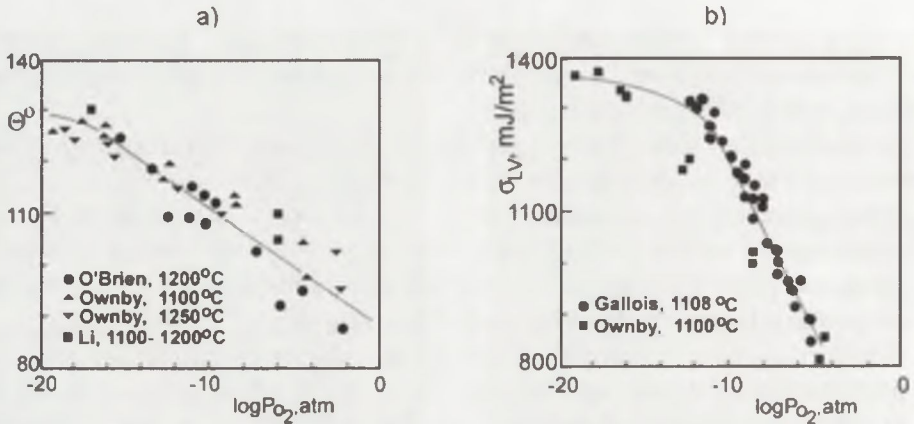
$\Omega_{sc}$  - powierzchnia międzyfazowa,

$t$  - czas zwilżania.

Równanie różniczkowe uwzględnia w procesie zwilżania przebieg reakcji chemicznej w warstwie międzyfazowej np. między ciekłym metalem, a podłożem ceramicznym. Zmianę kąta zwilżania można uzyskać przez aktywację powierzchni ciała stałego lub cieczy np. przez metalizowanie powierzchni ceramiki lub wprowadzenie pierwiastka aktywnego do stopionego metalu.

Szczególnie interesujące pierwiastki aktywne to niemetaliczny tlen i metaliczny tytan. Tlen może się rozpuszczać w wielu pierwiastkach takich jak: miedź, srebro, żelazo, nikiel. Wpływ zawartości tlenu na kąt zwilżania szafiru przez ciekłą miedź przedstawiono na Rys. 2.2. Ze wzrostem zawartości tlenu w ciekłej miedzi kąt zwilżania obniża się gwałtownie, to samo zjawisko obserwuje się i dla innych metali [2.2].

Na Rys. 2.2 zestawiono wyniki badań różnych autorów [2.2], podano wartości zmierzone w temperaturach 1373, 1381, 1473 i 1523K (1100, 1108, 1200 i 1250°C).

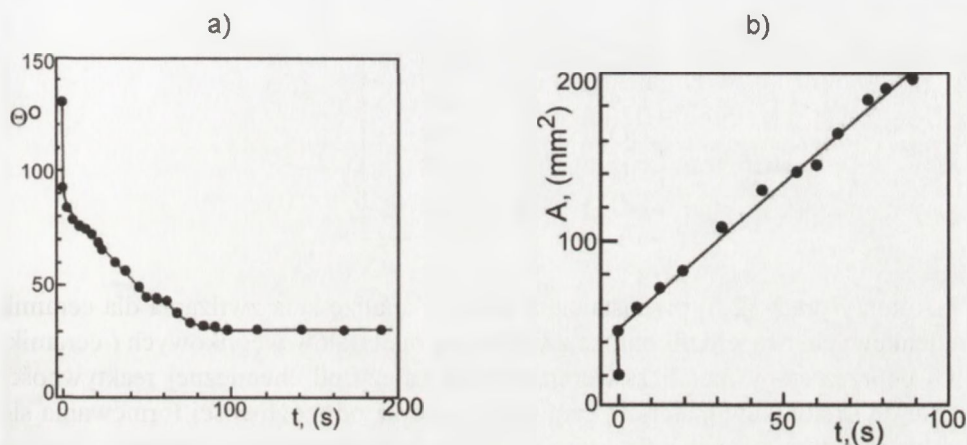


**Rys. 2.2.** Wpływ cząstkowego ciśnienia tlenu  $p$  w stopionej miedzi na kąt zwilżania szafiru (a) oraz na napięcie powierzchniowe stopionej miedzi (b) [2.2].

**Fig. 2.2.** Influence of oxygen partial pressure  $P_{O_2}$  on the contact angle  $\sigma$  of molten copper on sapphire (a) and on the surface tension  $\sigma_{LV}$  of liquid copper (b) [2.2].

Zdaniem Ju.V.Naidicha [2.3] większe powinowactwo chemiczne danego metalu do tlenu winno powiększać korzystny wpływ tlenu rozpuszczonego w ciekłym metalu na jego zwilżanie i adhezję do powierzchni ceramiki. Model ten może być uogólniony także do stopów dwuskładnikowych. Jeżeli w ciekłej fazie metalicznej występuje wystarczająca zawartość tlenu i jeżeli powinowactwo chemiczne do tlenu tego roztworu jest również wystarczająco duże, może dojść do utworzenia wtórnej fazy tlenkowej. W takim przypadku znaczna część tlenu obecnego w stopie może pochodzić z redukcji chemicznej podłoża tlenkowego. Jeżeli ta wtórna faza utworzy warstwę ciągłą w warstwie granicznej, to będzie ona posiadała decydujący wpływ na zwilżanie. Na granicy z metalem pierwotne podłoże tlenkowe zostaje zastąpione nową warstwą tlenkową, która posiada bardziej *metaliczny* charakter niż warstwa pierwotna.

Równie korzystny wpływ na zwilżanie materiałów ceramicznych (korundu, azotku i węgla krzemu oraz materiałów węglowych) przez ciekłe metale niereaktywne (miedź, srebro, cynę) ma dodanie do ciekłego metalu tytanu. Zjawisko zwilżania stopem Cu-Ti podłoża  $Al_2O_3$  autorzy [2.3] opisują jako standardowe dla innych materiałów ceramicznych (Rys. 2.3). Zdaniem autorów w procesie aktywnego zwilżania następują nieodwracalne zmiany w charakterze fizyko-chemicznym warstwy przejściowej polegające na tworzeniu się ciągłej warstwy reakcyjnej, która jest identyfikowana jako TiO.

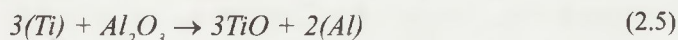


**Rys. 2.3.** Wpływ czasu zwilżania szafiru stopem CuTi9,5% atom. na kąt zwilżania (a) oraz na powierzchnię styku (b), w próżni w temp. 1358 K (1085°C) [2.4].

**Fig. 2.3.** Time-dependent variations of the contact angle  $\theta$  (a) and the spread area  $A$  of Cu+9,5% at Ti on sapphire in vacuum at 1358 K (b) [2.4].

Przebieg zwilżania z dodatkiem Ti można opisać w następujących etapach:

- gwałtowne obniżenie kąta zwilżania  $\theta$  od  $130^\circ$  do  $90^\circ$  już w pierwszej sekundzie styku ciekłego stopu z ceramiką. Stwierdzono eksperymentalnie, że siłą napędową tego procesu jest adsorpcja międzyfazowo aktywnego tytanu do warstwy przejściowej,
- obniżenie kąta zwilżania  $\theta$  od  $90^\circ$  do stałej wartości  $\sim 28^\circ$  (po upływie  $\sim 100$  s), powierzchnia rozlania się stopu w tym czasie wzrasta liniowo. Etap ten nazywa się aktywnym zwilżaniem, siłą napędową do obniżenia kąta zwilżania jest energia dostarczona z reakcji redukcji w fazie stałej:



Nawiasy w równaniach chemicznych wskazują, że atomy (cząstki) Al, Ti i O rozpuszczane są w ciekłym stopie metalicznym. Półilościowa analiza zwilżania  $Al_2O_3$

przez stop Cu-Ti wykonana przez autorów [2.5] wykazała, że zmiana energii swobodnej reakcji (1) uczestniczy mniej niż 30% w całkowitym zmniejszeniu kąta styku spowodowanego dodatkiem tytanu. Większy udział ma tworzenie się ciągłej warstwy TiO o bardziej metalicznych właściwościach niż nieprzewodzący  $Al_2O_3$ . Wartości kątów styku ciekłej miedzi dla korundu i tlenków tytanu podano w Tab. 2.1.

**Tabela 2.1.** Wartości kąta zwilżania  $\theta$  mierzone w próżni w temp. 1423K (1150°C) dla miedzi na różnych podłożach [2.1].

**Table 2.1.** Contact angle  $\theta$  values of copper on alumina and various titanium oxides at 1423K in vacuum [2.1].

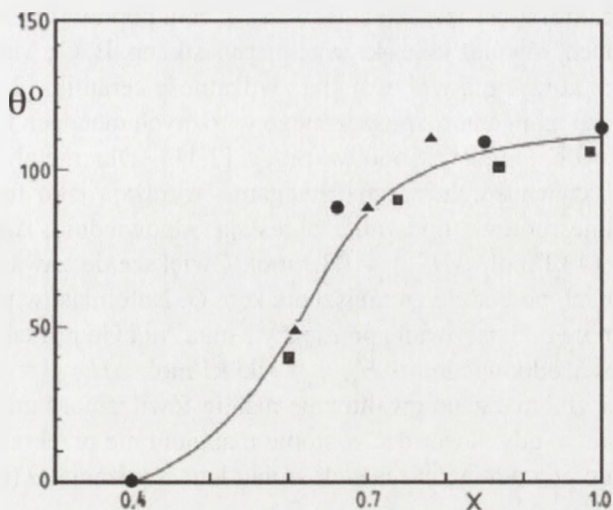
Tlenek	Kąt $\theta$
$Al_2O_3$	129
$Ti_2O_3$	113
$TiO_{1.14}$	82
TiO	75
$TiO_{0.86}$	72

Autorzy pracy [2.6] przedstawiają również analizę kąta zwilżania dla ceramiek nietlenkowych. Stwierdzili oni, że zwilżalność materiałów węglkowych (ceramiki SiC) poprzez stopy metali zawierające tytan zależy od chemicznej reaktywności tytanu do składników materiału ceramicznego oraz od możliwości formowania się węglków tytanu w warstwie przejściowej. Jak w przypadku tworzenia różnych tlenków tytanu, tak w reakcjach tytanu z węglem mogą powstawać różne węgliki, a mikrochemia produktów reakcji zachodzących w warstwie przejściowej jest również istotna dla zjawisk zwilżania. W pracy [2.6] stwierdzono, że niestechiometryczny węgiel tytanu  $TiC_x$ , w którym zawartość węgla nie przekracza 0,65 jest dobrze zwilżany przez miedź (Rys. 2.4). Dlatego zdaniem tych autorów jest wielce pożądane wspieranie formowania węgla tytanu albo związków niestechiometrycznych  $TiC_x$  (gdzie  $X < 1$ ) w warstwie przejściowej, jednak i to zjawisko zależne jest od chemicznej aktywności tytanu w spoiwie. W przypadku węgla krzemu, oprócz TiC, w warstwie przejściowej mogą powstawać krzemki  $TiSi_x$ . Do tej pory wpływ formowania się krzemków na zwilżalność wciąż pozostaje niewyjaśniony.

Kąt zwilżania węgla tytanu przez ciekłą miedź przedstawiono na Rys. 2.4.

Zjawiska związane z reaktywnością oraz zwilżalnością materiałów azotkowych oraz sialonów (Si-Al-O-N) są podobne do zjawisk dotyczących tlenków i węglków. Niewielki dodatek tytanu do miedzi powoduje doskonałe zwilżanie tego typu materiałów ceramicznych. Analiza mikroskopowa potwierdza formowanie się niestechiometrycznych związków  $TiN_x$  oraz  $TiSi_x$  w warstwie przejściowej w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy tytanem, a ceramiką azotkową. Brakuje jednak danych dotyczących zwilżania różnych typów azotku tytanu przez metale. Wyniki badań

dotyczące zwilżania przez miedź niestechiometrycznego azotku cyrkonu  $ZrN_x$  (Tab. 1.2) pokazują, że zwilżanie azotku można osiągnąć przy współczynniku  $X = 0,70$ .



**Rys. 2.4.** Doświadczalnie wyznaczony kąt zwilżania ciekłej miedzi na TiC w funkcji zawartości węgla [2.5].

**Fig. 2.4.** Experimental  $\theta$  values of copper on various titanium carbides TiC as a function of the carbon index at 1373K [2.5].

**Tabela 2.2.** Zwilżalność azotku cyrkonu  $ZrN_x$  poprzez miedź w temperaturze 1473K (1200°C) w próżni [2.6].

**Table 2.2.** Experimental contact angle  $\theta$  values of copper on various zirconium nitrides  $ZrN_x$  at 1473K in vacuum [2.6].

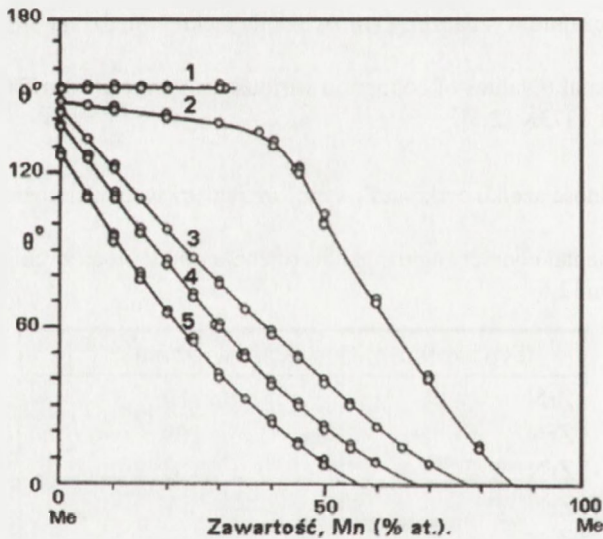
Typ azotku	Kąt zwilżania $\theta$ [°]
ZrN	110
ZrN <sub>0,89</sub>	109
ZrN <sub>0,769</sub>	101
ZrN <sub>0,67</sub>	54
ZrN <sub>0,65</sub>	0

Mimo wielu badań wskazujących, że związki TiN i TiC są łatwo zwilżane przez metale nie uzyskano złączy o zadawalającej wytrzymałości dla SiC, którego powierzchnię modyfikowano przy pomocy tytanu [2.7], wytworzona warstwa TiC nie ograniczała dyfuzji miedzi przez nią do ceramiki. Tym samym nie zabezpieczała przed dalszą dekompozycją powierzchni ceramiki z SiC.

Autorzy prac [2.8-2.9] wnioskują, że związki metaliczne TiN i TiC są łatwo zwilżane przez ciekłe metale tylko wtedy, gdy badana kompozycja wykazuje charakter *hypostechiometryczny*.

Poza tytanem, który jest szeroko stosowany w celu poprawy zwilżalności materiałów ceramicznych, również inne aktywne pierwiastki np. B, Cr, Mn, V i Zr dodane do metali również korzystnie wpływają na zwilżalność ceramiki [2.10-2.11].

Wpływ dodatku manganu rozpuszczonego w różnych metalach na kąt zwilżania podłoża grafitowych przedstawiono w pracy [2.11]. Dla metali Cu, Ag i Sn, autorzy pracy aktywność chemiczną manganu wyrażają jako funkcję stężenia. Oznaczone entalpie molowe mieszania określają odpowiednio:  $\Delta H_{Mn(Ag)} = +37$  kJ/mol,  $\Delta H_{Mn(Cu)} = +14$  kJ/mol,  $\Delta H_{Mn(Sn)} = 0$  kJ/mol. Zwiększenie zawartości manganu w tych mieszaninach powoduje zmniejszenie kąta  $\Theta$ . Natomiast w przypadku złota i germanu wzajemne oddziaływanie pomiędzy Mn, a Au i Ge jest tak silne (entalpie mieszania wynoszą odpowiednio  $\Delta H_{Mn(Au)} = -95$  kJ/mol,  $\Delta H_{Mn(Ge)} = -67$  kJ/mol), że aktywność chemiczna manganu gwałtownie maleje. Zwilżalność grafitu jest bardzo słaba w przypadkach, gdy zawartość w stopie manganu nie przekracza 40-50% at., mniejsze ilości nie powodują znaczących zmian kąta zwilżania  $\Theta$  (Rys.2.5).

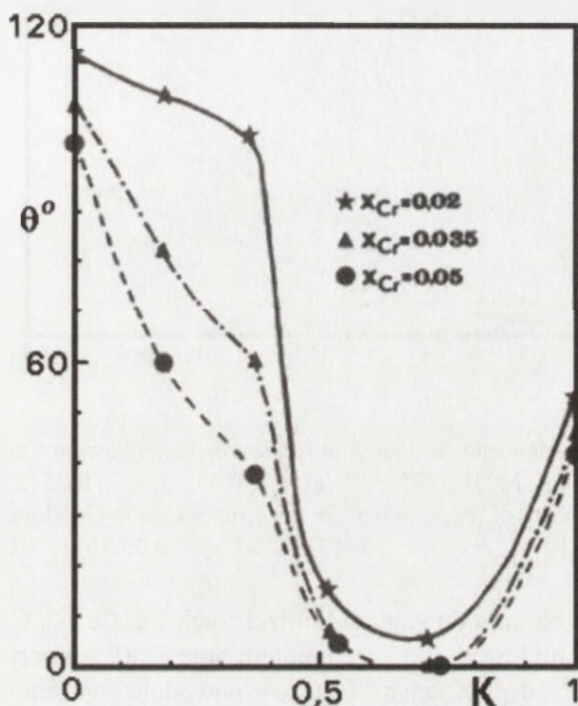


**Rys. 2.5.** Zmiany kąta zwilżania  $\Theta$  grafitu w funkcji zawartości manganu w temperaturze 1373K (1100°C) w następujących stopach: (1) - Au-Mn, (2) - Ge-Mn, (3) - Sn-Mn, (4) - Cu-Mn, (5) - Ag-Mn.

**Fig. 2.5.** Contact angles  $\Theta$  of various binary metal-manganese alloys on graphite as a function of manganese in the alloys at 1373K. (1100°C): (1) - Au-Mn; (2) - Ge-Mn; (3) - Sn-Mn; (4) - Cu-Mn and (5) - Ag-Mn.



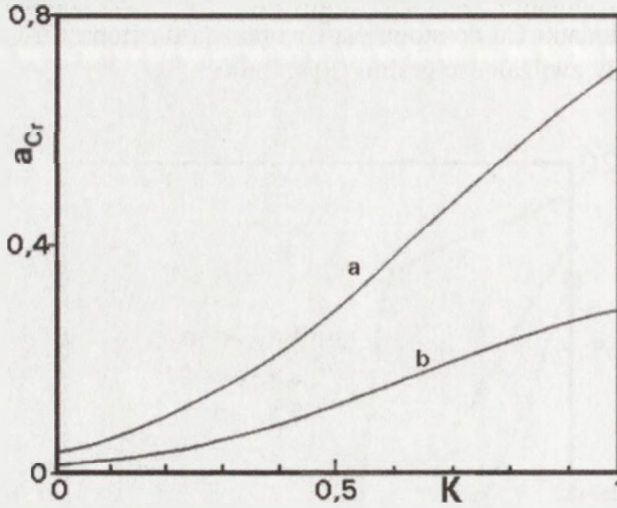
W przypadku układów Ga-Cr-Cu/grafit oraz Cu-Cr-Ga/grafit, analizowanych w pracy [2.12], dodatki Cu do stopu Ga-Cr oraz Ga do stopu Cu-Cr w znacznym stopniu poprawiały zwilżalność grafitu (Rys. 2.6).



**Rys. 2.6.** Zmiany kąta zwilżania  $\theta$  grafitu stopem Cu-Ga-Cr w funkcji  $K = x_{Cu}/(x_{Cu}+x_{Ga})$  w temperaturze 1423K (1150°C).

**Fig 2.6.** Experimental contact angle  $\theta$  values of Cu-Ga-Cr alloys on graphite as a function of  $K = x_{Cu}/(x_{Cu} + x_{Ga})$  at 1173K.

Autorzy [2.12] stwierdzili, że poprawa zwilżalności grafitu stopem Ga-Cr poprzez dodatek do niego Cu spowodowana jest wzrostem aktywności chemicznej chromu w tym stopie. Chrom łatwo tworzy związki z tlenem, węglem i azotem. W konsekwencji prowadzi to do utworzenia w warstwie przejściowej związku  $Cr_3C_2$ , który jest dobrze zwilżany przez stop ciekły. W przypadku dodawania Ga do stopu Cu-Cr przyczyną poprawy zwilżalności należy poszukiwać gdzie indziej, gdyż aktywność chemiczna Cr maleje ze wzrostem zawartości galu. Za zmniejszenie kąta zwilżania  $\theta$  odpowiadać może zdaniem autorów pracy [2.13] zmiana napięcia powierzchniowego, które zmniejsza się ze wzrostem zawartości galu ( $\sigma_{Ga} = 705 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\sigma_{Cu} = 1300 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\sigma_{Cr} = 1500 \text{ mJ/m}^2$ ).



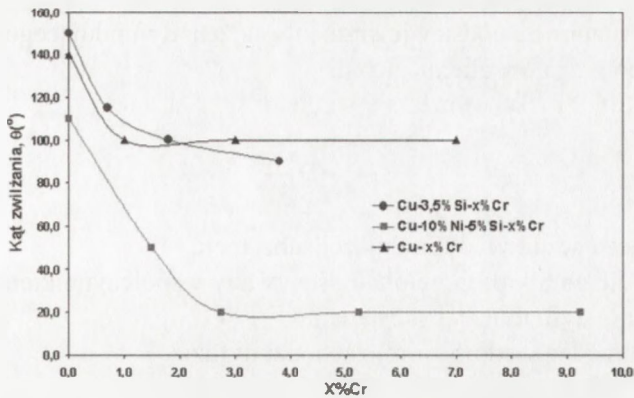
**Rys. 2.7.** Aktywność chemiczna chromu w układzie trójskładnikowym Cu-Ga-Cr w funkcji  $K = x_{Cu}/(x_{Cu} + x_{Ga})$  w temp. 1423K (1150°C): (a)  $x_{Cr} = 0,05$ , (b)  $x_{Cr} = 0,02$  [2.12].

**Fig. 2.7.** Chemical activity of chromium  $a_{Cr}$  in the ternary Cu-Ga-Cr alloys as a function on the alloy composition  $K = x_{Cu}/(x_{Cu} + x_{Ga})$  at 1423K (a);  $x_{Cr} = 0.05$ ; (b)  $x_{Cr} = 0.02$ .

Wpływ dodatku chromu do stopów lutowniczych Cu, Cu-Ni, Cu-Si i Cu-Ni-Si na zwilżalność ceramiki  $Si_3N_4$  był przedmiotem prac [2.8]. Autorzy stwierdzili, że dodatek chromu do każdego z badanych stopów powoduje obniżenie kąta zwilżania. Chrom w ilości 7% wprowadzony do miedzi i do stopu CuNi10 powodował spadek kąta zwilżania w funkcji czasu do wartości  $40^\circ$ , na powierzchni ceramiki zidentyfikowano cienką warstwę  $Cr_3N$ . W przypadku stopu CuNi20Si5 dodatek 3% chromu obniżał kąt zwilżania do  $20^\circ$  (Rys. 2.8), natomiast na ceramice zidentyfikowano fazę  $Cr_2Si$ . Wyniki tych badań są zgodne z diagramem fazowym układu Cu-Cr, z którego wynika, że maksymalna rozpuszczalność Cr w ciekłej miedzi w temperaturze 1323 K (1150°C) wynosi 1,5% wag.

Zwiększenie rozpuszczalności chromu uzyskuje się przez dodanie do stopu niklu, dla tego stopu na powierzchni ceramiki nie tworzy się ciągła warstewka  $Cr_3N$  na granicy ceramika-metal.

Mimo wielu przesłanek, że związki TiO, TiN i TiC wykazujące metaliczny charakter wiązań są łatwo zwilżane przez ciekłe metale nie zawsze uzyskuje się złącza ceramiki (tlenkowej i nietlenkowej) z metalami o dobrej wytrzymałości mechanicznej poprzez spajanie lutami aktywnymi z udziałem tytanu. Z przedstawionego omówienia wynika, że inne metale aktywne np. Ga, Cr, Mn, V również poprawiają zwilżalność ceramiki przez stopione luty.



**Rys. 2.8.** Kąt zwilżania ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  przez luty z dodatkiem chromu opracowany na podstawie wyników pracy [2.8].

**Fig. 2.8.** Wetting contact angle  $\theta$  of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics by solders with chromium [2.8].

Przygotowanie ceramiki do spajania związane jest zatem z koniecznością modyfikacji powierzchni ceramiki aktywnymi chemicznie pierwiastkami (tlenem lub metalami), bądź doбором aktywnych składników do stopów lutowniczych. Rodzaj czynników aktywnych w mniejszym stopniu zależy od rodzaju ceramiki, większy wpływ mają warunki prowadzenia procesów spajania (temperatury i rodzaju atmosfery ochronnej - próżnia, wodór, azot).

Zmiana składu chemicznego w warstwie wierzchniej materiału w wyniku utleniania bądź redukcji zachodzi na skutek odbywającej się dyfuzji. Początkowa budowa roztworu stałego w warstwie powierzchniowej może się znacznie zmieniać w miarę zmiany koncentracji składników w czasie zachodzącego procesu dyfuzyjnego w określonej temperaturze. Mogą powstawać nowe fazy o odmiennej budowie sieci krystalograficznej od utworzonego na początku procesu roztworu stałego. Zmiana budowy może być powodowana tworzeniem się związku chemicznego lub przemianą alotropową w strefie warstwy dyfuzyjnej. Dyfuzji towarzyszą procesy migracji atomów i wynikające z tego zmiany stężeń składników [2.14].

Ruch masy może być spowodowany tzw. siłami napędowymi procesu dyfuzji, do których zaliczamy:

- gradient stężenia pierwiastka dyfundującego,
- gradient temperatury,
- gradient potencjału elektrycznego.

W technologii spajania ceramiki z metalem najczęściej spotykanym zjawiskiem jest zjawisko dyfuzji pod wpływem gradientu stężeń.

Fizyczne podstawy transportu masy w procesach dyfuzyjnych opisują prawa Ficka, wyprowadzone na podstawie gradientu stężeń dyfundującego składnika oraz gradientu ich potencjałów chemicznych.

Pierwsze prawo Ficka wyraża się wzorem:

$$I = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.6)$$

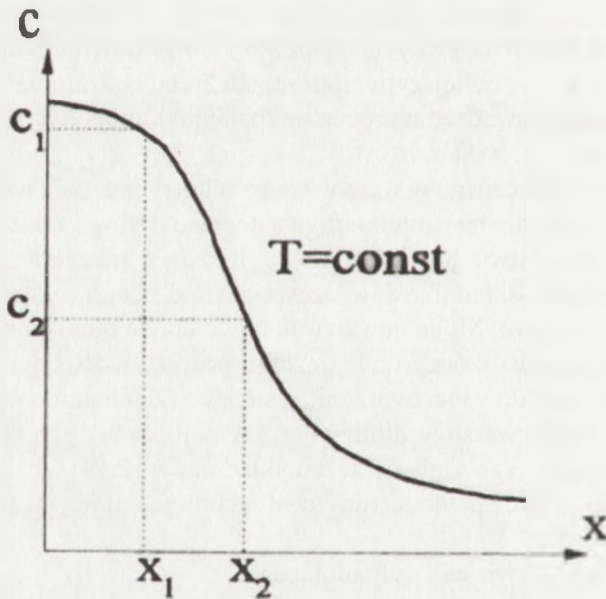
gdzie:  $I$  - oznacza strumień dyfundującej substancji,

$D$  - współczynnik proporcjonalności zwany współczynnikiem dyfuzji,

$c$  - stężenie dyfundującej substancji,

$x$  - współrzędną wzdłuż której zachodzi dyfuzja.

Zależność ta określa strumień dyfundującej substancji w jednorodnym środowisku, tzn. masę migrującą w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię przekroju poprzecznego próbki, który jest proporcjonalny do gradientu stężenia skierowanego prostopadłe do płaszczyzny tego przekroju (Rys. 2.9).



**Rys. 2.9.** Schemat rozkładu stężenia domieszki  $c$  w warstwie dyfuzyjnej na głębokość  $x$  w temp.  $T$  [2.14].

**Fig. 2.9.** Concentration distribution of admixture in diffusion layer on the depth  $x$  at temp.  $T$  [2.14].

Pierwsze prawo Ficka nie pozwala na wyznaczenie zmiany stężenia w określonym elemencie objętości ani opisanie krzywej rozkładu stężenia po procesie dyfuzji. Zależność taką można wyprowadzić z I prawa Ficka i prawa zachowania masy. W przypadku, gdy współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia, II prawo ma postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

Znane rozwiązania szczególne są następujące [2.14]:

□ dla dyfuzji ze źródła stałego do półnieskończonej matrycy:

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf}y \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (2.8)$$

gdzie:

$C_0$  oznacza rozpuszczalność pierwiastka dyfundującego w matrycy, a  $\operatorname{erf}y$  – funkcję błędów Gaussa

$$\operatorname{erf}y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz \quad (2.9)$$

(wartości tej funkcji są tabelaryzowane)

□ dla dyfuzji ze źródła zmiennego do półnieskończonej granicy:

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \frac{-x^2}{4Dt_d} \quad (2.10)$$

gdzie:

$\alpha$  jest masą na jednostkę powierzchni źródła dyfuzji, określoną z zależności:

$$\alpha \approx C_0 \sqrt{Dt_r} \quad (2.11)$$

gdzie:  $t_r$  oznacza czas rozpuszczania źródła dyfuzji w matrycy,  $t_d$  czas dyfuzji, przy czym  $t_r < 4t_d$ .

Współczynnik dyfuzji wyznacza się na podstawie doświadczalnie otrzymanych krzywych rozkładów stężenia posługując się zależnością odpowiednią do stosowanego w procesie dyfuzji typu źródła.

Współczynnik dyfuzji nie ma wyraźnego sensu fizycznego określa ilość atomów (jonów) dyfundujących przez ściankę o powierzchni  $1 \text{ cm}^2$  w ciągu  $1 \text{ s}$  przy spadku stężenia równym jednemu molowi na  $1 \text{ cm}$ .

Współczynnik dyfuzji opisuje empiryczne prawo Arrheniusa:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2.12)$$

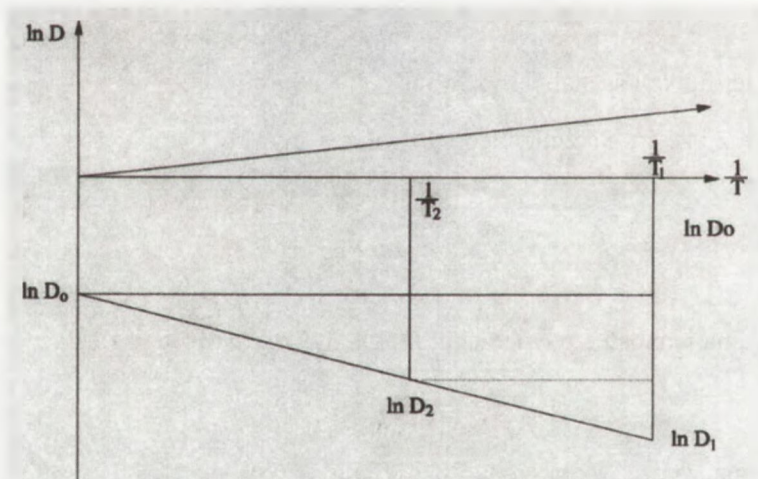
gdzie:

$D_0$  oznacza stałą zwaną współczynnikiem częstościowym,  $Q$  – energię aktywacji migracji,  $R$  – stałą gazową ( $r = 8,102 \text{ J/molK}$ ),  $T$  – temperaturę bezwzględną w K,  $D_0$  - wyznacza się ze wzoru (2.11) lub graficznie (Rys. 2.10).

Zależność  $\ln D = f(1/T)$  przedstawia linię prostą. Znajdując dla dwóch temperatur  $T_1$  i  $T_2$

Współczynnikami dyfuzji  $D_1$  i  $D_2$ , możemy wyznaczyć energię aktywacji  $Q$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln(D_1) - \ln(D_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{Q}{R} \quad (2.13)$$



Rys. 2.10. Graficzna postać prawa Arrhenius'a.

Fig. 2.10. Arrhenius' graphic formula.

Jak wspomniano na początku rozdziału, efektem działania procesów zwilżania i procesów dyfuzyjnych jest połączenie materiałów. W zależności od siły tego połączenia rozróżnia się trzy podstawowe typy połączeń: mechaniczne, adhezyjne

i dyfuzyjne [2.15]. Zastosowanie praktyczne mają złącza adhezyjne spajane np. szkłem lub lutem metalicznym oraz złącza dyfuzyjne spajane z udziałem pierwiastków aktywnych.

## LITERATURA

- [2.1] Jian-Guo Li: Wetting of ceramic materials by liquid silico, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements, *A Review, Ceramics International*, 20, (1994), 391-412
- [2.2] Ownby P.D., Liu J: Surface energy of liquid copper and single-crystal sapphire and the wetting behaviour of copper on sapphire, *J.Adhesion.Sci.Technol.*, 2, (1988), 255-269
- [2.3] Naidich Ju.V., Zhuravlev V.S., Frumina N.J.: Wetting of rare-earth element oxides by metallic melts, *J.Mater.Sci.*, 25, (1990), 1895-1901
- [2.4] Li J.G.: Kinetics of wetting and spreading of Cu-Ti alloys on alumina and glassy substrates. *J.Mater.Sci.*, 26, (1991), 3400-8
- [2.5] Kristalis P., Coudurier, L., Eustathopoulos, N.: Contribution to the study of reactive wetting in the CuTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *J.Mater.Sci.*, 26, (1991), 3400-8
- [2.6] Tomsia A.P., Pask J.A., Loetzman R.E.: Joining nitride ceramics, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10, (1998), 1655-66
- [2.7] Tillmann W., Lugscheider E., Xu R., Indacochea J.E.: Kinetic and microstructural aspects of the reaction layer at ceramic/metal braze joints, *J.Mater.Sci.*, 31, (1996), 445-452
- [2.8] Xiao P., Derby B.: The wetting of silicon nitride by chromium-containing alloys, *J.Mater.Sci.* 30, (1995), 5915-5922
- [2.9] Hadian A.M., Draw R.A.L.: Strength and microstructure of silicon nitride ceramics brazed with nickel-chromium silicon alloys, *J.Am.Ceram.Soc.* 79 [3], (1996), 659-65
- [2.10] Panasyuk A.D.: Interphase reactions of metallic nitrides with liquid metals, *Porosh. Metall.*, 9 (225), (1981), 61-65
- [2.11] Naidich Ju. V.: The wettability of solids by liquid metals, *Progress in Surface and Membrane Science*, 14, (1981), 353-484
- [2.12] Naidich Ju. V., Chuvashov Ju, N.: Wettability and contact interaction of gallium-containing melts with nonmetallic solids, *J.Mater.Sci.* 18, (1983), 2071-2080
- [2.13] Li J.G.: Experimentall and theoretical study on the wettability of alumina by copper-based alloys. Ph.D Thesis, INP Grenoble, France, 1988
- [2.14] Włosiński W.: The joining of advanced material, Wydaw. Polit. Warsz., (1999)
- [2.15] Pietrzak K.: Formowanie się warstw pośrednich w kompozytach metalowo-ceramicznych i ich złączach, Wydaw. Polit. Warsz., (1998)

### 3. WYTWARZANIE WARSTW METALICZNYCH NA CERAMICE

Wytwarzanie warstw metalicznych na ceramice i lutowanie ich z metalami stosowane jest w przemyśle od wielu lat. Warstwy metaliczne na ceramice można wytwarzać następującymi metodami:

- metodą spiekania proszków metalicznych z udziałem szkieł,
- metodą stapiania metali z dodatkiem metali aktywnych,
- metodą napyłania próżniowego (CVD, sputtering)
- metodą implantacji jonów.

Wybór metody metalizacji zależy od aplikacji podłoża metalizowanego. Warstwy metaliczne (tzw. grubowarstwowe) wykonane metodą spiekania proszków metalicznych na ceramice stosuje się w technologii jednoczesnego spiekania z ceramiką (MLC) oraz w technologii metalizowania ceramiki przeznaczonej do lutowania z elementami metalowymi (zarówno lutami miękkimi, jak i twardymi). Metalizację cienkowarstwową stosuje się głównie do modyfikacji powierzchni ceramicznej – np. do wytworzenia powierzchniowej warstwy przewodzącej oraz przygotowania powierzchni do spajania reaktywnego bądź dyfuzyjnego.

#### 3.1. Metoda metalizacji proszkowej

Metoda metalizacji proszkowej polega na spiekaniu w atmosferach ochronnych mieszanin proszków metalicznych z dodatkiem szkieł lub składników szkłotwórczych, wykonanych w postaci past metalicznych przeznaczonych do nakładania na powierzchnie ceramiki. Warunki fizykochemiczne procesu wysokotemperaturowego winny zapewnić możliwość wytworzenia faz gwarantujących ciągłość i spójność warstw spiekanych z podłożem, a zatem umożliwiać jednocześnie zwilżalność tak ceramiki, jak i proszków metalicznych. Do wytwarzania warstw metalicznych wysokotemperaturowych stosowane są proszki wolframu i molibdenu, spiekane w atmosferze nawilżonego wodoru lub mieszaniny wodoru z azotem w temperaturach: od 1473K (1200°C) aż do temperatury spiekania ceramiki np. 1823K (1550°C) [3.1, 3.3]. W przemyśle elektronicznym stosowane są również pasty z proszków metali szlachetnych (srebra, złota, palladu lub ich mieszanin), także z dodatkiem szkieł spiekane w niższych temperaturach od 1123K (850°C) do 1423K (1150°C) w atmosferze powietrza lub azotu.

Skład chemiczny past metalicznych i warunki spiekania (rodzaj gazów ochronnych, zawartość w nich tlenu) zależą od rodzaju ceramiki i od jej aplikacji. Procesy zachodzące podczas spiekania warstw metalicznych są złożone, obok procesów topienia i migracji faz szklistych wprowadzonych do mieszanin metalizujących zachodzą procesy chemiczne formowania nowych faz odpowiedzialnych również za spajanie z podłożem ceramicznym [3.2-3.3].



Standardowe warstwy metaliczne Mo80Mn20 lub W80Mn20 modyfikowane są dodatkiem szkieł lub składników szkłotwórczych (np. FeSi75) na ceramice korundowej spieka się je w atmosferze wodoru nawilżonego. Wprowadzony tlen zabezpiecza wytworzenie faz tlenkowych na powierzchni ziaren molibdenu niezbędnych do uzyskania właściwej spójności wewnątrz warstwy metalicznej oraz wytwarzanej warstwy z podłożem. Jako reakcje kluczowe wyróżnia się reakcje tworzenia spineli glinowo-manganowych, glinowo-żelazowych lub mieszanych [3.2, 3.5] (Rys. 3.3). Do spajania ceramik nietlenkowych stosowane są te same techniki [3.4, 3.6-3.7] jak do łączenia ceramik tlenkowych, przy czym parametry procesów dostosowane są do jej właściwości. Procesy metalizowania i spajania ceramiki z azotku glinu prowadzone są w próżni, bądź w atmosferach gazów ochronnych (azotu, wodoru, argonu) o niskiej zawartości tlenu (punkt rosy poniżej 203K ~ 1,5 ppm O<sub>2</sub>). Materiały azotkowe w temperaturze powyżej 1423K w obecności pary wodnej ulegają dekompozycji zgodnie z reakcją:



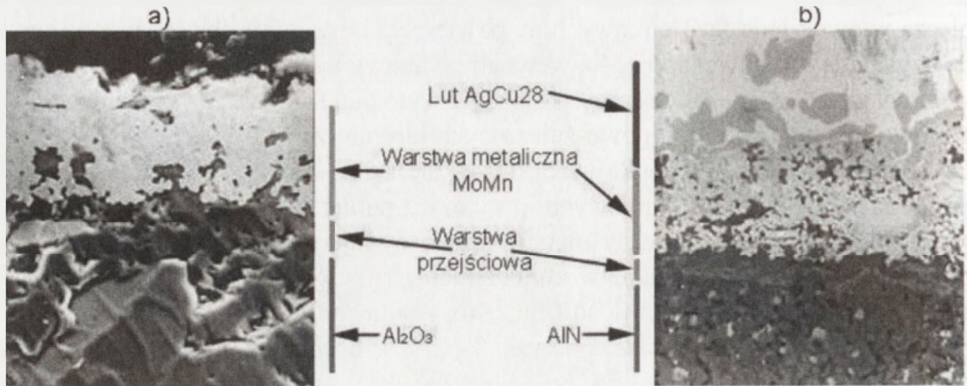
W związku z powyższym tlen niezbędny do przemian fazowych wprowadzać można bezpośrednio do warstwy metalicznej w określonych ilościach atomowych, a proces spiekania warstw MoMn realizować w wodorze o minimalnej zawartości tlenu (np. 1,5 ppm).

Wyniki badań nad wytwarzaniem molibdenowych warstw metalicznych na ceramice korundowej i ceramice z azotku glinu (wykonane przez autorkę) przedstawiono w pracy [3.8]. Badano pasty metaliczne złożone z mieszanin:

- A) 80% wagowych molibdenu i 20% mieszanin Mn i FeSi75 przeznaczonych do spiekania w wodorze o punkcie rosy 303K na ceramice korundowej,
- B) 80% wagowych Mo i 20% mieszanin MnO<sub>2</sub>, FeSi75 i Ti o różnej zawartości tlenu i tytanu do spiekania w atmosferze ochronnej wodoru o punkcie rosy 203 K na ceramice z AlN. Mieszaniny MnO<sub>2</sub>, FeSi75 i Ti zawierały tlen i tytan w proporcjach:
  - a) 18,5% atomowych tlenu, 0% tytanu,
  - b) 31% atomowych tlenu, 3,8% atomowych tytanu,
  - c) 40% atomowych tlenu, 2% tytanu.

Stopione na ceramice z AlN szkła wykonane z zestawów a,b,c zawierające 30-40% atomowych tlenu i ~ 4% atomowych tytanu oprócz fazy szklistej zawierały bardzo drobne wydzielienia fazowe o nieregularnej budowie. We wszystkich przypadkach szkło równomiernie pokrywało powierzchnię ceramiki z azotku glinu. Tylko szkło z zestawu a, zawierające 18% tlenu i nie zawierające tytanu charakteryzowała duża ilość wydzieleni płytkowych i znacznie mniejsza niż w zestawach b i c ilość szkła. Badania mikrostruktury stopionych szkieł (a ,b, c) wykazały, że ilość fazy ciekłej zależy przede wszystkim od zawartości tlenu wprowadzonego ze składnikami wyjściowymi mieszanin. Największa ilość szkła powstawała w mieszaninach

zawierających od 30 do 40% atomowych tlenu. Warstwy metaliczne wykonane wg p.A i B,b przedstawiono na Rys. 3.1.



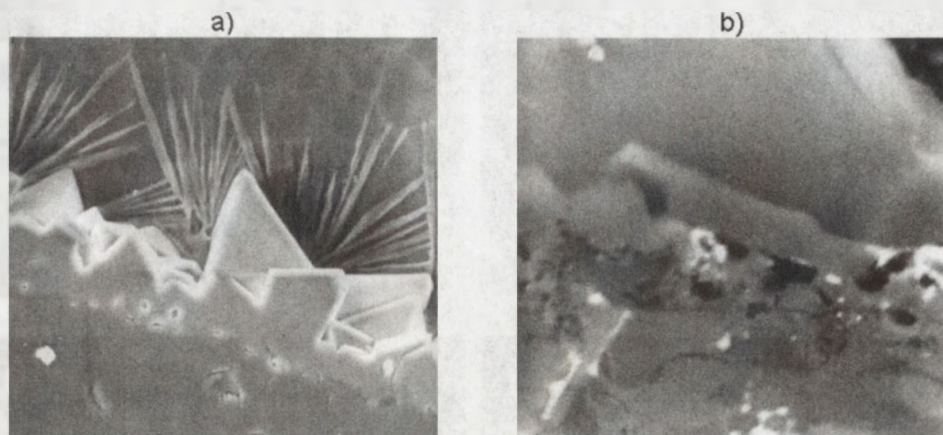
**Rys. 3.1.** Warstwy metaliczne MoMn spiekane na ceramikach: a) korundowej (zestaw A, przełam), b) z azotku glinu (zestaw B,b; zgląd metalograficzny), SEM, X1000.

**Fig. 3.1.** Comparison of the microstructures of the molybdenum layers produced on alumina ceramics (a) and AlN ceramics (b), SEM,1000x.

Warstwy metaliczne o składzie Mo, Mn, FeSi na ceramice korundowej spiekano w atmosferze wodoru wilgotnego o punkcie rosy 293K (+20°C), natomiast na ceramice z AlN w atmosferze suchego wodoru o punkcie rosy 203K (-70°C). Tlen wprowadzano ze składnikami warstw metalicznych w ilości od 18 do 40% atomowych. Na Rys. 3.3b przedstawiono przekrój przez warstwę wykonaną na ceramice AlN z zestawu zawierającego ~ 30% atomowych tlenu i 3,8% tytanu. Na powierzchniach obu ceramik widoczna jest faza szklista, która wypełnia również przestrzenie między ziarnami w warstwach metalicznych. Warstwy metaliczne są zwarte, nie obserwuje się wpływania lutu między ziarna proszków metalicznych.

Zjawiska na powierzchni ceramik po stopieniu samych składników szkłotwórczych badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej i na mikroskopie skaningowym. Dla korundu mieszaniny (Mn i FeSi75) stopiono na leukoszafirze, na ceramice z AlN stopiono mieszaniny wg punktu „b” Obraz przekroju poprzecznego tych warstw przedstawiono na Rys. 3.2. Wykonane badania mikroskopowe stopionych mieszanin reakcyjnych na leukoszafirze i na ceramice z AlN wykazały znaczne różnice w ich budowie. Na powierzchni leukoszafiru utworzona jest zwarta z podłożem warstwa o zróżnicowanym składzie. Bezpośrednio na powierzchni leukoszafiru widoczna jest krystaliczna warstwa spinelu glinowo-manganowego, dalej igłowe wydzielenia krzemianów manganowych [1.5], warstwa w całym przekroju wypełniona jest szkłem, nie zawiera nieciągłości i porów. Natomiast warstwy stopione z tych samych składników na ceramice z AlN są nieciągłe i wykazują znaczną porowatość między

wytworzonymi krystalitami oraz pęcherze w warstwie szkła, może to być spowodowane uwalnianiem azotu w czasie wygrzewania w atmosferze suchego wodoru.



**Rys. 3.2.** Mikrostruktura stopionych mieszanin szklotwórczych na leukoszafirze i ceramice z AlN i wygrzewanych w czasie 1 godz., w temperaturze 1663K (1350°C): a) zestaw A na leukoszafirze, wodór o punkcie rosy +20°C, b) zestaw B, b na AlN, wodór o punkcie rosy -60°C. SEM, X2000.

**Fig. 3.2.** Microstructure of the glass-forming mixtures melted on leucosapphire and AlN at a temperature of 1663K for 60 min; a) Mn, FeSi layer sintered on leucosapphire in hydrogen (dew point -303K i.e.+20°C), b) layer containing 31at.% oxygen and 3,8 at.% titanium, sintered on AlN in hydrogen (dew point 203K, i.e. 70°C),SEM, 2000x.

Podobne zjawisko uwalniania azotu i pęcherze w warstwie metalicznej obserwowali Wenjea J.Tseng [3.1] przy spiekaniu warstw srebrowo-palladowych z dodatkiem szkieł tlenkowych na ceramice z azotku glinu.

Badania składu fazowego stopionych mieszanin wykonane metodą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze PW 1840 f-my Philips wykazały obecność następujących związków:

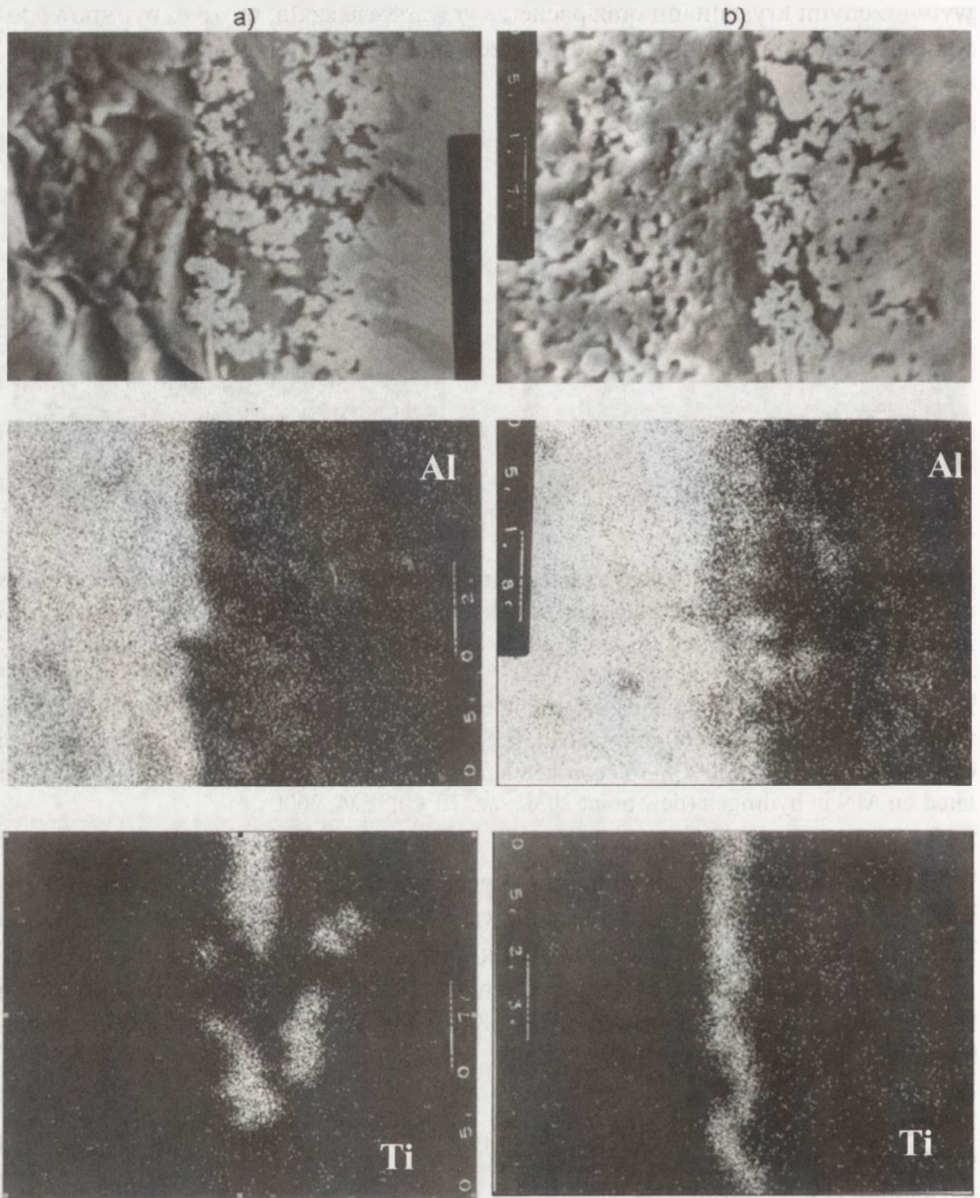
dla ceramiki z AlN:

- fazy tlenkowe: korund, spinel  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  i krzemiany  $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$  ( $5\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ),  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ),
- azotki: TiN (osbornit),  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,
- związki międzymetaliczne –  $\text{MnAl}_{0,75}\text{Si}_{1,25}$ ,

dla leukoszafiru:

- spinel  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,
- krzemiany:  $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Molibdenowe warstwy metaliczne wykonane na leukoszafirze i na ceramice AlN badano również za pomocą sondy elektronowej (Rys. 3.3).

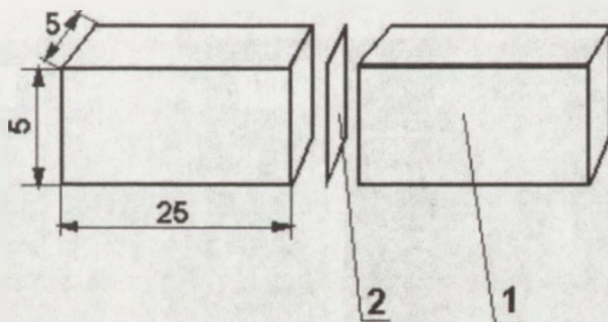


**Rys. 3.3.** Mapy rozkładów powierzchniowych Al i Ti w warstwach molibdenowych wykonanych z dodatkiem mieszanki „b”, spiekanych na ceramice AlN (a) i leukosafirze (b) w tych samych warunkach.

**Fig. 3.3.** Maps of the Al and Ti surface distributions in the molybdenum layers addend with mixture B.b sintered on leucosaphire (a) and AlN under the same conditions (b).

Mapy rozkładów powierzchniowych wykonano w przekroju prostokątnym do warstw metalicznych. Widoczne są znaczne różnice oddziaływania składników past metalicznych z podłożem. Powierzchnia graniczna leukosafiru jest zwarta, tytan występuje w skupiskach w warstwie metalicznej w znacznej odległości od granicy korundu. W odróżnieniu od leukosafiru dla ceramiki z azotku glinu obserwuje się znaczną rozpuszczalność AlN na granicy warstw, a glin przemieszcza się do warstwy metalicznej na znaczne odległości. Warstwa zawierająca Ti o grubości  $\sim 1 \mu\text{m}$  występuje na całej powierzchni ceramiki z azotku glinu, a tytan identyfikowany jako TiN rozmieszczony jest na niej jednorodnie i równomiernie, stanowiąc warstwę barierową między ceramiką, a warstwą metaliczną.

Porównawczo dla ceramiki korundowej i ceramiki z AlN wykonano również badania wytrzymałości mechanicznej na zginanie złączy ceramik metalizowanych pastą molibdenową i spajanych lutem eutektycznym AgCu28. Badanie wykonano na złączach lutowanych z beleczek wg Rys. 3.4. Na powierzchniach czołowych beleczek spiekano warstwy metaliczne o składzie wg zestawu B, mieszaniny „b”, spiekane w temperaturze  $1390^\circ\text{C}$  w wodorze o zróżnicowanej zawartości tlenu dla każdego rodzaju ceramiki. Na spieczone warstwy nakładano warstwę niklu metodą chemiczną i złącza spajano za pomocą lutu AgCu28 w temperaturze  $820^\circ\text{C}$ .



**Rys. 3.4.** Próbkki do badań wytrzymałości na zginanie: 1- ceramika metalizowana (korundowa lub azotkowa), 2 - lut (AgCu28).

**Fig. 3.4.** Samples for bending strength tests: 1- ceramics (alumina or AlN), 2 – solder (AgCu28).

Badanie wykonano metodą zginania trójpunktowego na maszynie wytrzymałościowej ZWICK 1446. Warunki badań były następujące: głowica - 1000N, rozstaw podpar - 40 mm, szybkość obciążania 0,1 - mm/min.

Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej złączy przedstawiono w Tab. 3.1.

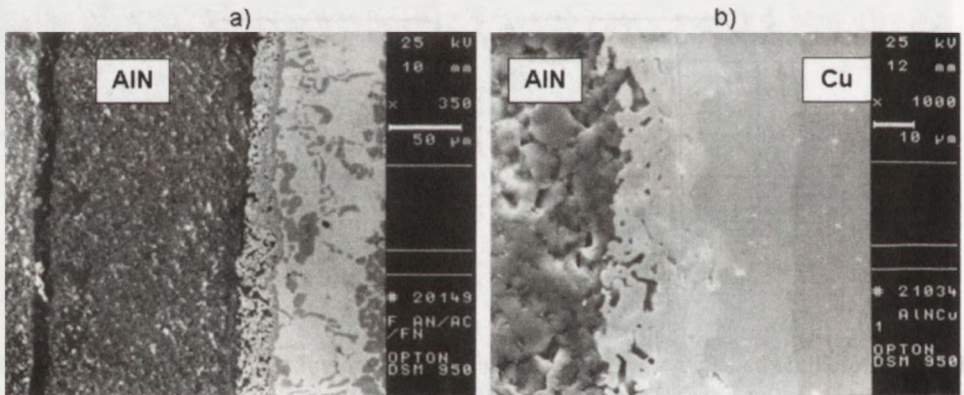
**Tabela 3.1.** Wyniki badań wytrzymałości mechanicznej na zginanie.**Table 3.1.** Values of the bending strength of the  $Al_2O_3$  bars and AlN plates with the participation of 80%Mo + 20% of mixture „b”.

Lp.	Wytrzymałość na zginanie (MPa)		$K_{IC}$ wg ASTM	
	$Al_2O_3$	AlN	$Al_2O_3$	AlN
1	155,6	71,9	6,23	2,92
2	150,6	65,6	6,06	2,67
3	136,0	99,6	5,47	4,05
Śr.	144,0	79,0	5,92	3,21

Oznaczona wytrzymałość złączy AlN-AlN jest niższa niż wytrzymałość złączy ceramika korundowa-ceramika korundowa wykonanych w podobnych warunkach: ten sam skład warstwy metalicznej, temperatura spiekania i lutowania złączy.

Uzyskana wytrzymałość połączeń ceramiki z AlN jest zadawalająca dla zastosowań elektronicznych.

Mikrostrukturę złączy ceramiki AlN lutowanej ze stopem FeNi42 i z miedzią (przekroje poprzeczne) przedstawiono na Rys. 3.5.

**Rys. 3.5.** Mikrostruktura złączy AlN: a) ze stopem FeNi42, lut AgCu28, b) z Cu, lut AuSn20, SEM.**Fig. 3.5.** Microstructure of asymmetric AlN joints: a) with the FeNi42 alloy brazed using the AgCu28 solder, b) with Cu brazed using the AuSn20 solder, SEM.

W przekroju prostopadłym do złącza obserwuje się jednorodną mikrostrukturę złącza od warstwy lutu (od prawej strony) przez spiekaną warstwę metaliczną i ceramikę. W niesymetrycznym złączu AlN-FeNi42 lutowanym stopem wysokotemperaturowym AgCu28 w odległości ~100 µm od powierzchni płytki w ceramice

występuje mikropęknięcie spowodowane naprężeniami termicznymi wygenerowanymi podczas studzenia złącza.

Proces spiekania warstw metalicznych molibdenowo-manganowych na ceramice korundowej i ceramice z azotku glinu zachodzi podobnie. Przyczepność warstw powstaje w wyniku procesów reakcyjnych na powierzchni ceramiki z udziałem wytworzonej w procesie spiekania fazy szklistej. Na ceramice AlN uzyskano warstwę azotku tytanu tworzącą ciągłą, jednorodną warstewkę o grubości  $\sim 1 \mu\text{m}$ , zwilżaną przez szkło. Warstwa TiN stanowi warstwę barierową (Rys. 3.1, 3.3), która ogranicza dyfuzję aktywnych składników metalicznych do ceramiki i dalszą jej dekompozycję.

Warstwę barierową TiN na ceramice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  uzyskali również autorzy pracy [3.9] przy spajaniu lutem CuTi4 w próżni, warstwa ta była dobrze zwilżana przez ciekły lut i ograniczała dyfuzję miedzi do ceramiki. Grubość utworzonej warstwy autorzy tej pracy szacowali wg uproszczonego wzoru opisującego prawa dyfuzji:

$$X = k (D.t)^{1/2} \quad (3.2)$$

gdzie:  $x$  – grubość warstwy,  $D$  - współczynnik dyfuzji,  $k$  – stała,  $t$  – czas procesu spiekania. Dla uzyskanej grubości warstwy można obliczyć energię aktywacji:

$$\ln x = \ln k - Q/2RT \quad (3.3)$$

dla stosowanego czasu i temperatury spiekania obliczona energia aktywacji dla TiN wynosiła 210 KJ/mol.

Dla wzrostu warstwy barierowej potrzebny jest tytan i azot, azot ze względu na wymiary atomu (promień 0,71 Å) prawdopodobnie przesuwa się szybciej niż tytan. Reakcja syntezy TiN ograniczona jest ilością Ti.

Badania autorki wykazały, że:

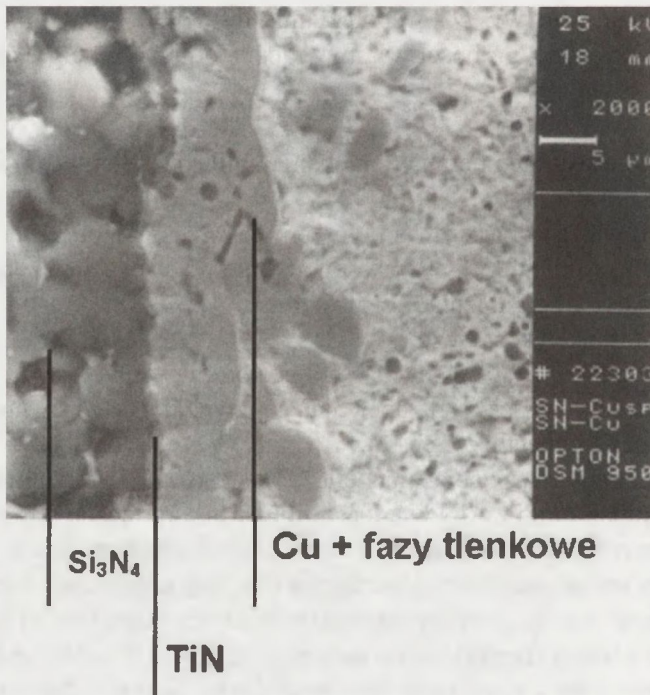
- spiekanie warstw metalicznych na ceramice korundowej i ceramice z AlN zachodzi w obecności fazy szklistej zapewniającej zwilżalność zarówno ceramiki, jak i ziaren proszków metalicznych,
- zawartość tlenu w czasie spiekania należy dostosować do rodzaju materiałów,
- w przypadku ceramiki z AlN ciągłość mikrostruktury łączonych materiałów zapewnia warstwa barierowa TiN dobrze zwilżana przez fazę ciekłą,
- złącza lutowane stopami wysokotemperaturowymi winny dodatkowo mieć konstrukcję zapewniającą kompensację termicznych naprężeń własnych, złącza lutowane w niskich temperaturach są wolne od defektów mikrostruktury.

Ta sama procedura wytwarzania warstw molibdenowych wykonana na ceramice z SiC i  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nie doprowadziła do uzyskania zadawalającej mikrostruktury molibdenowych warstw metalicznych, reaktywność składników mieszanin metalicznych z podłożem była bardzo wysoka i dekompozycja w obu ceramikach zachodziła na znaczne głębokości. Na ceramice z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powstawało bardzo dużo fazy szklistej, która rozpływała się po całej powierzchni płytki i warstwy metalicznej i uniemożliwiała

jej zwilżalność przez luty metaliczne. Na ceramice z SiC reaktywność składników warstw metalicznych była tak wysoka, że grubość warstwy po spiekaniu wzrastała kilkakrotnie bez uzyskania jakiegokolwiek przyczepności. W przypadku tej ceramiki ani modyfikacja składu warstwy metalicznej, ani obniżenie temperatury spiekania nie wpłynęły na zmniejszenie jej dekompozycji podczas procesu. Dla obu tych ceramik podczas spiekania warstw molibdenowych nie uzyskano warstwy barierowej TiN.

Z uwagi na wysoką reaktywność podczas spiekania warstw metalicznych w wysokich temperaturach opracowano mieszaniny metaliczne wykonane z proszków  $\text{Cu}_2\text{O}$  92,7% wag., MnO 3,5% wag. i  $\text{TiH}_2$  4% wag. spiekane w niższej temperaturze tzn. w 1323K (1050°C) w atmosferze azotu. Warstwy miedziane po spieczeniu na ceramice korundowej oraz na ceramikach z azotku glinu i krzemu mają bardzo dobrą przyczepność do podłoża. Elementy z miedzi lutowane lutami metalicznymi np. AuSn20, PbSn5Ag3 mają wytrzymałość wystarczającą do aplikacji elektronicznych.

Mikrostrukturę złącza ceramika  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - miedź spajanego lutem PbSn5Ag3 przedstawiono na Rys. 3.6.



**Rys. 3.6.** Mikrostruktura złącza ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z warstwą miedzianą Cu, Mn, Ti spajanej lutem PbSn5Ag3 z miedzią.

**Fig. 3.6.** Microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Cu joint with Cu, Mn, Ti covered layer brazed using PbSn5Ag3 solder..



Na ceramice widoczna jest warstwa barierowa o grubości  $\sim 1 \mu\text{m}$ , analiza fazowa wykazała obecność TiN.

W tych samych warunkach nie uzyskano zadawalających warstw metalicznych na ceramice z SiC. Wytworzona warstwa miedzi nie miała wystarczającej przyczepności do podłoża, pod warstwą na powierzchni ceramiki identyfikowano znaczne ilości grafitu.

Porównanie składów fazowych spiekanych warstw metalicznych przedstawiono w Tab. 3.2.

**Tabela 3.2.** Wyniki analiz fazowych warstw metalicznych spiekanych na różnych ceramikach nietlenkowych.

**Table 3.2.** X-ray examination results obtained for the metallic layers sintered on non-oxide ceramics.

Lp.	Ceramika/ warstwa metaliczna	Warunki spiekania	Skład fazowy
1	AlN / Mo, MnO <sub>2</sub> *, FeSi75, Ti**	1573K, wodór suchy, p.rosy 203K	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , <b>TiN, Fe<sub>2</sub>N</b>
2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Cu <sub>2</sub> O, Mn, Ti**	1323K, azot suchy, $\sim 1,5 \text{ ppm O}_2$	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O, Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , <b>TiN, Mn<sub>4</sub>N, Mn<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, MnSiN<sub>2</sub></b> , Mn <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> , Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> , TiSi <sub>2</sub> ,
3	SiC / Cu <sub>2</sub> O, Mn, Ti**	1323K, azot suchy, $\sim 1,5 \text{ ppm O}_2$	CuMnO <sub>2</sub> , Cu <sub>3</sub> TiO <sub>4</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> Si, Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> , <b>C, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub></b>
4	SiC / W, Mn, szkło*, Ti**	1423K, wodór suchy, punkt rosy 203K	MnSiO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , W <sub>3</sub> O, SiO <sub>2</sub> , <b>W<sub>2</sub>C WC, Mn<sub>15</sub>C<sub>4</sub>, FeW<sub>3</sub>C</b>

\*  $\sim 30\%$  atomowych tlenu

\*\* 2-4% atomowych tytanu

Skład fazowy badano na dyfraktometrze rentgenowskim PW 1840 f-my Philips, promieniowanie CuK $\alpha$  $\theta$ .

Na powierzchniach ceramik AlN i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mimo, że procesy spiekania prowadzono w różnych warunkach fizykochemicznych i dla różnych składów chemicznych warstw zidentyfikowano ciągłą warstwę barierową o grubości  $\sim 1 \mu\text{m}$  dobrze zwilżaną przez wytworzone fazy metaliczne i tlenkowe. Pozwalało to na wytworzenie na ceramice warstwy metalicznej o ciągłej i zwartej mikrostrukturze.

Z uwagi na możliwość dekompozycji ceramik nietlenkowych w wysokich temperaturach wciąż podejmowane są próby opracowania sposobu modyfikacji powierzchni ceramik nietlenkowych (AlN, SiC) umożliwiające spajanie ich bez uprzedniego wytwarzania spiekanych warstw metalicznych np. z miedzią, wykorzystując techniki spajania bezpośredniego - CDB (*Copper Direct Bonding*), opracowane

dla ceramiek tlenkowych. W tym przypadku należy również uzyskać zwilżalności powierzchni ceramiki przez eutektykę Cu,Cu<sub>2</sub>O. Korzystne może być zastosowanie do modyfikacji powierzchni ceramiki technik cienkowarstwowych, sputteringu lub implantacji jonów. Obie techniki pozwalają na uzyskanie bardzo cienkich warstw metalicznych, bądź tlenkowych.

W technice spajania materiałów najmniej rozpoznana jest technika modyfikacji powierzchni ceramiki metodą implantacji jonów.

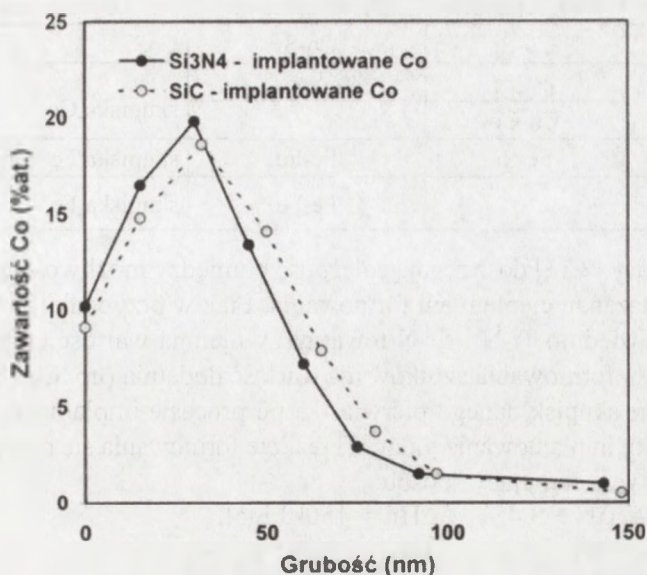
### 3.2. Metoda implantacji jonów

Wykorzystanie metody implantacji jonów do modyfikacji powierzchni ceramiki do spajania z metalami opisano w pracach [3.10-3.12]. Technika implantacji jonów daje możliwość wprowadzania określonego rodzaju jonów do różnych typów matryc. Ta technika domieszkowania dotyczy głębokości rzędu 100-500 nm, dlatego też stosuje się ją do ulepszania i modyfikowania właściwości powierzchniowych materiałów. Zmiana właściwości powierzchni zależy od dwóch parametrów:

- rodzaju wiązań utworzonych po zakończeniu procesu implantacji (zarówno wiązań pomiędzy atomami matrycy a implantowanymi jonami, jak i bezpośrednio pomiędzy samymi jonami),
- stopnia nieuporządkowania krystalograficznego wewnątrz domieszkowanej matrycy.

Mechanizm formowania się wiązań w ceramice w trakcie procesu bombardowania jonami był przedmiotem badań autorów pracy [3.11]. W tym celu przeprowadzono proces implantacji jonów Ti, Fe i Co do ceramiki SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> osiągając koncentrację rzędu 10% do głębokości 50-60 nm. Jony Ti, Fe i Co o energii 100 keV implantowano w temperaturze pokojowej w dawce 10<sup>17</sup>at/cm<sup>2</sup>. Wielkość natężenia przepływu jonów (1 μA/cm<sup>2</sup>) przyjęto w celu uniknięcia podgrzewania próbki w trakcie implantacji. We wszystkich przypadkach poddawano implantacji jednocześnie dwie próbki. Jedną z nich następnie wyżarzano w próżni 10<sup>-4</sup> Pa w temperaturze 800°C przez 1 godz., druga pozostawała w temperaturze pokojowej. W badaniach otrzymanych próbek wykorzystano technikę rozproszenia wstecznego (RBS).

Przykładowe profile jonów Co implantowanych do ceramiki SiC i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przedstawiono na Rys. 3.7.



**Rys. 3.7.** Rozkład zawartości implantowanego kobaltu do ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiC}$ .

**Fig. 3.7.** Co ions profiles in as-implanted  $\text{SiC}$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Wyraźne maksimum zawartości jonów Co zaobserwowano na głębokości 30-35 nm. Szerokość widma w połowie maksymalnej zawartości, równa 50-60 nm, pozwalała określić średnią koncentrację domieszki na poziomie 9-10%.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono formowanie się wiązań Ti-C oraz Ti-N odpowiednio dla ceramiki  $\text{SiC}$  i  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ , podczas gdy jony Co i Fe implantowane do ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wytracały się i tworzyły zwarte skupiska. W przypadku implantowania matrycy z  $\text{SiC}$  wykryto fazę  $\text{CoSi}$ , podczas gdy dla tej samej matrycy jony żelaza występowały zarówno w postaci związanej  $\text{FeSi}$ , jak i w postaci skupisk Fe. Szczegółowy opis formujących się wiązań po procesie implantowania i wyżarzania oraz powstałe fazy zamieszczono w Tab. 3.3.

**Tabela 3.3.** Wyniki analizy fazowej ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{SiC}$  po implantacji jonami Ti, Fe i Co i po wygrzewaniu [3.11].

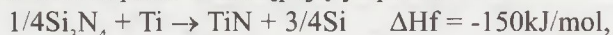
**Table 3.3.** Neighbors after Ti, Fe and Co implantation in  $\text{SiC}$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and after subsequent annealing together with the systems that have formed [2.11].

Próbka	Po implantacji	Po wyżarzaniu	Uformowane związki
$\text{SiC}/\text{Ti}$	Ti-C	Ti-C	TiC
	Ti-Ti	Ti-Ti	
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$	Ti-N	Ti-N	TiN
	Ti-Ti	Ti-Ti	

Próbka	Po implantacji	Po wyżarzaniu	Uformowane związki
SiC/Co	Co-Si	Co-Si	CoSi
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Co	Co-Si	Co-Co	skupiska Co
	Co-Co	-	
SiC/Fe	Fe-Si	Fe-Fe	skupiska Fe + FeSi
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Fe	-	Fe-Fe	skupiska Fe

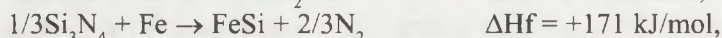
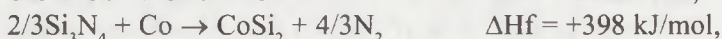
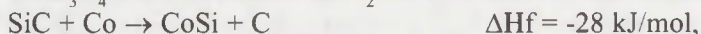
Autorzy pracy [3.11] dostrzegają zależność pomiędzy możliwością powstawania określonych wiązań, a ciepłem ich formowania. I tak w przypadku Ti lub Er formowaniu się odpowiednio Ti-N i Er-N towarzyszy ujemna wartość ciepła. Natomiast wtedy gdy ciepło formowania azotków ma wartość dodatnią (np. Cu i Ni) obserwuje się powstawanie skupisk danego pierwiastka po procesie implantacji.

W przypadku implantowania jonów Ti reakcje formowania się nowych związków można zapisać w następujący sposób:



W przypadku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z uwagi na ujemną wartość ciepła formowania powstaje faza TiN. Dla ceramiki SiC bardziej preferowane jest powstanie węgla tytanu niż krzemku, co potwierdzają badania identyfikacyjne uformowanych faz.

Równania tego typu dla implantowania jonów Co i Fe przedstawiają się następująco:



Wyniki eksperymentalne potwierdziły możliwość formowania się krzemku kobaltu CoSi w ceramice SiC, podczas gdy w ceramice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nie występują związki krzemu ani z kobaltem, ani z żelazem. W przypadku implantacji jonów Fe w ceramice SiC, ciepło reakcji zbliżone jest do wartości 0. Dlatego też to właśnie może być przyczyną dlaczego w takim układzie identyfikowane są zarówno związek FeSi, jak i skupiska Fe.

Niestabilność fazy SiC ( $\Delta H_f = -67\text{kJ/mol}$ ) pod wpływem bombardowania jonami, które powoduje amorfizację ceramiki, może być załączkiem formowania się fazy CoSi. Jako, że ceramika Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jest bardziej stabilna ( $\Delta H_f = -745\text{kJ/mol}$ ) możliwość zastąpienia wiązań Si-N na wiązania Si-implantowany jon jest ograniczona.

Dotychczas nie prowadzono prac nad modyfikowaniem techniką implantacji jonów powierzchni ceramiek nietlenkowych do bezpośredniego spajania z metalami. Wydaje się, że metoda ta może być przydatna w przypadku bezpośredniego spajania ceramiek nietlenkowych z miedzią techniką CDB (*Copper Direct Bonding*), w której czynnik aktywny (tytan, tlen) należy dozować precyzyjnie.

## LITERATURA

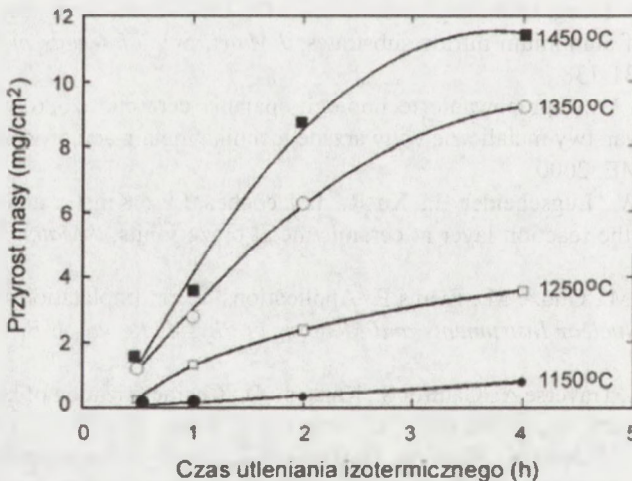
- [3.1] Librant Z.M, Muszkat W., Olesińska W.: Effect of Mo and W powders microstructure on mechanical strength of ceramic-metal joints, joining ceramics, glass and metal, Ed. W.Kraft, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1989, 361-368
- [3.2] Olesińska W.: Wpływ mikrostruktury proszku wolframu na właściwości wielowarstwowych spieków ceramika-metal, *Mater. Elektron.*, 4, (64), 1988, 33-50
- [3.3] Olesińska W. : Properties of MoMn layers sintered on corundum ceramics, sintering – theory and practice, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Round Table Conference on Sintering 1981, Portorož, Yugoslavia, ed. D.Kolar, Elsevier 1982, 14, 545-550
- [3.4] Olesińska W., Włosiński W.: Properties of AlN-metal joints depending on the chemical composition of interlayers, *Advances in Manufacturing Science and Technology*, 26, 1, (2002), 17-28
- [3.5] Olesińska W.: Wpływ rodzaju pasty metalicznej i technologii spiekania na strukturę warstw pośrednich i właściwości złączy ceramika-metal, Polit. Warszawska, Praca doktorska, 1980
- [3.6] Entezarin M., Drew R.A.L.: Direct bonding of copper to aluminium nitride, *J. Mat. Sci. and Engineering*, A212, (1996), 206-212
- [3.7] Wenjea. J. Tseng, Chir-Jang Tsai, Shen-Li Fu: Oxidation, microstructure and metallization of aluminium nitride substrates, *J.Mater. Sci: Materials in Electronics*, 11, (2000), 131-138
- [3.8] Olesińska W.: Opracowanie technologii spajania ceramiek azotkowych z metalami poprzez warstwy metaliczne wytwarzane techniką metalizacji proszkowej, Sprawozdanie ITME, 2000
- [3.9] Tillman W., Lugscheider E., Xu R., Indacochea J.E.: Kinetic and microstructural aspects of the reaction layer at ceramic/metal braze joints, *J.Mater. Sci.*, 31, (1996), 445-452
- [3.10] Samandi M., Gudze M., Evans P.: Applications of ion implantation to ceramic/metal joining, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 127/128, (1999), 669-672
- [3.11] Zanghi D., Traverse A., Gautrot S., Kaitasov O.: Characterization of bond formation in SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> implanted with Ti,Fe and Co, *J. Mater. Res.*, 16, 2, (2001), 512-523
- [3.12] Halitim F., Paletto S., Fantozzi G., Treheux D.: Study of mechanical and physico-chemical properties of polycrystalline alumina implated with titanium, *J. European Ceram. Soc.*, 15, (1995), 833-839

#### 4. AKTYWOWANIE TLENEM POWIERZCHNI CERAMIK NIETLENKOWYCH DO PROCESÓW SPAJANIA

Procesy utleniania powierzchniowego ceramiki nietlenkowych miały na celu wykorzystanie rozpoznanych wcześniej technik spajania opracowanych dla ceramiki tlenkowych. Prowadzono je dla ceramiki z azotku glinu, krzemu i z węgla krzemu.

Prace nad utlenianiem powierzchniowym ceramiki polikrystalicznej z AlN Wenjea J. Tsenga [4.1] powodowane były koniecznością ograniczenia zjawiska powstawania pęcherzy w warstwach rezystywnych wytwarzanych techniką grubowarstwową. Zdaniem autorów odpowiedzialny za ich powstawanie był azot powstający jako produkt reakcji  $\text{AlN} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  zachodzącej w wyniku oddziaływania podłoża ze szklami wchodzącymi w skład past. Utlenianie powierzchniowe AlN prowadzone było w celu ograniczenia tego niekorzystnego zjawiska i uzyskania adhezji składników nakładanych past do podłoża ceramicznego.

Wyniki utleniania przedstawiono na Rys. 4.1. Autorzy [4.1] badali utlenianie zarówno proszku AlN jak i spieczonych płytek. W temperaturach powyżej 1323K (1150°C) zaobserwowano liniowy wzrost ciężaru w funkcji czasu izotermicznego grzania co wskazuje, że utlenianie przebiegało według mechanizmu *kontrolowanego* przez warstwę przejściową (Rys. 4.1). W temperaturze powyżej 1453K (1250°C) paraboliczny przebieg wzrostu ciężaru wskazuje na mechanizm utleniania kontrolowany przez dyfuzję.



Rys. 4.1. Wyniki utleniania izotermicznego AlN w powietrzu [4.1].

Fig. 4.1. Wright increase with time of AlN oxidized at elevated temperatures in air [4.1].

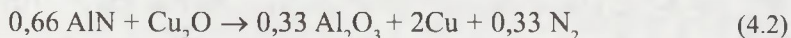
Po wyżarzaniu w temperaturze 1353 do 1653K (1150 do 1450°C) przez czas 4 godz. w powietrzu ceramiki AlN, w warstwie granicznej z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pojawia się porowatość warstwy tlenkowej (średnia wielkość por 0,2 do 6 μm.). Ze wzrostem grubości zwartość na powierzchni warstwy tlenkowej rośnie.

Autorzy [4.1] analizowali również zmiany energii aktywacji utleniania. Zaobserwowali oni, że w głównej mierze zależy ona od rodzaju dodatków (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wprowadzonych do spiekania ceramiki z AlN.

W grubych warstwach tlenkowych wytwarzanych na ceramice z azotku glinu zaobserwowano występowanie pęknięć spowodowanych niedopasowaniem współczynników rozszerzalności korundu i podłoży z AlN oraz powiększanie się pęknięć rozpoczynających się w warstwie tlenkowej i rozwijających się w głąb AlN. Zdaniem autorów [4.1] wytrzymałość międzyfazowa pomiędzy warstwą tlenkową a podłożem AlN może być wystarczająca dla zapobieżenia naprężeniom, jeżeli pęknięcie zakończy się w warstwie tlenkowej. Podobne obserwacje powstawania mikropęknięć w grubej warstwie tlenkowej opisują autorzy pracy [4.2]. Badali oni wpływ utleniania AlN na wytrzymałość złączy spajanych techniką CDB. Autorzy podają, że w obecności aktywnego tlenu mogą zachodzić następujące reakcje:



na powierzchni miedzi może następować utlenianie do Cu<sub>2</sub>O, co daje możliwość wystąpienia również reakcji:



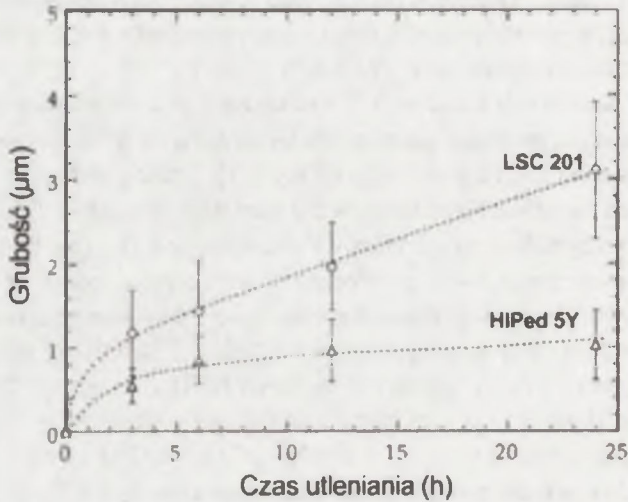
Autorzy stwierdzili niższą wytrzymałość mechaniczną złączy AlN z Cu wytwarzanych poprzez warstwę Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na wstępnie utlenionych podłożach. Stwierdzili również występowanie pęknięć spowodowanych wysokimi naprężeniami termicznymi wynikającymi z różnic współczynników rozszerzalności AlN i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Porównanie średnich wartości wytrzymałości mechanicznej na rozciąganie złączy ceramika AlN - miedź wytwarzanych techniką CDB na różnie przygotowanych podłożach wg autorów [4.2] przedstawia się następująco:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cu - O 49MPa; AlN - Cu-O 42,1MPa; AlN (wstępnie utleniony) - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cu - O 14,5MPa.

Przedmiotem prac badawczych były również złącza wytwarzane z wstępnie utlenianą ceramiką Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [4.5] i ceramiką SiC [4.3-4.4.]. Utlenianie powierzchniowe ceramiki z Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prowadzono w celu uzyskania lepszej zwilżalności ceramiki dla potrzeb spajania zarówno elementów ceramicznych między sobą, jak i elementów ceramicznych z metalami. Autorzy pracy [4.5] stwierdzili, że grubość warstwy tlenkowej i jej mikrostruktura zależą od rodzaju dodatków stosowanych do spiekania samej ceramiki z azotku krzemu. Autorzy pracy badali ceramikę z Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytwarzaną metodą HIP z β - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z dodatkiem 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y5) oraz porównawczo kompozyt LCS 201 (Lucas Cookson Syalon, Solihull, UK) wytwarzany z dwóch sialonów: β'/α' - SiAlON zawierający ~ 5% objętościowych α' - SiAlON. Kinetykę utleniania

tych materiałów w temperaturze 1473K (1200°C) w powietrzu przez 24 godziny przedstawiono na Rys. 4.2. Grubość warstwy tlenkowej wyznaczono ze zdjęć wykonanych elektronowym mikroskopem skaningowym.



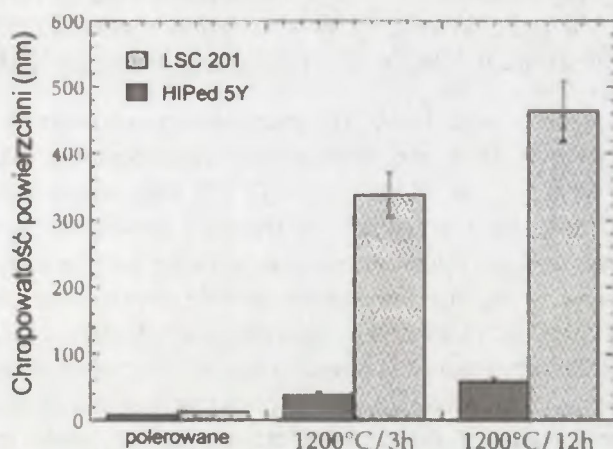
**Rys. 4.2.** Kinetyka utleniania powierzchniowego ceramiki z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (HIPed5Y i LCS 201) [4.5].

**Fig. 4.2.** Oxide scale thickness as function of oxidation duration for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - based ceramics used in current study [4.5].

Dla obu materiałów krzywa utleniania miała przebieg paraboliczny. Azotek krzemu spiekany z dodatkiem 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  jest bardziej odporny na utlenianie nawet w temperaturze  $\sim 1673\text{K}$  ( $1400^\circ\text{C}$ ), autorzy przypisują ten fakt wyższą stabilnością wytworzonego podczas spiekania  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , który wypełnia przestrzenie międzyziarnowe. Zależność chropowatości warstwy utlenianej od czasu utleniania przedstawiono na Rys. 4.3.

Przed utlenianiem wszystkie powierzchnie były przygotowane w ten sam sposób, tzn. polerowane za pomocą pasty diamentowej o uziarnieniu  $1\ \mu\text{m}$ . Już po trzech godzinach utleniania różnice w szybkości narastania warstwy tlenkowej są bardzo duże, ze wzrostem czasu utleniania szybkość narastania tej warstwy na ceramicie z dodatkiem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  jest znacznie niższa.



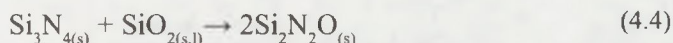
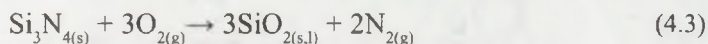


**Rys. 4.3.** Zależność chropowatości wyrażonej w średniej kwadratowej chropowatości (Ra) od czasu utleniania w powietrzu. Porównanie zmian powierzchniowych [4.5].

**Fig. 4.3.** Surface roughness of both ceramics with varying processing conditions [4.5].

Przy rozwinięciu grubości warstwy do 0,4  $\mu\text{m}$  pod warstwą tlenkową autorzy zaobserwowali występowanie pęcherzyków azotu.

Utlenianie azotku krzemu [4.5] przebiega wg następujących reakcji:



Wytworzone warstwy tlenkowe autorzy pracy wykorzystali do łączenia (spajania) elementów z ceramiki azotkowej, które wykonali w temperaturze 1773 i 1973K (1500°C i 1700°C). Złącza o zadawalających parametrach uzyskano dla ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  spiekanej metodą HIP z dodatkiem 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  z warstwą tlenkową poniżej 60 nm.

Wg [4.3] w wyniku utleniania przez 25 godz. azotku krzemu w temperaturze 1473K (1200°C) uzyskano warstwę  $\text{SiO}_2$  o grubości  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Zdaniem autorów grubość warstwy tlenkowej na ceramice z azotku krzemu była kilkakrotnie wyższa niż grubość warstwy wytwarzanej w tych samych warunkach na ceramice z węgla krzemu.

#### 4.1. Powierzchniowe utlenianie ceramiki SiC

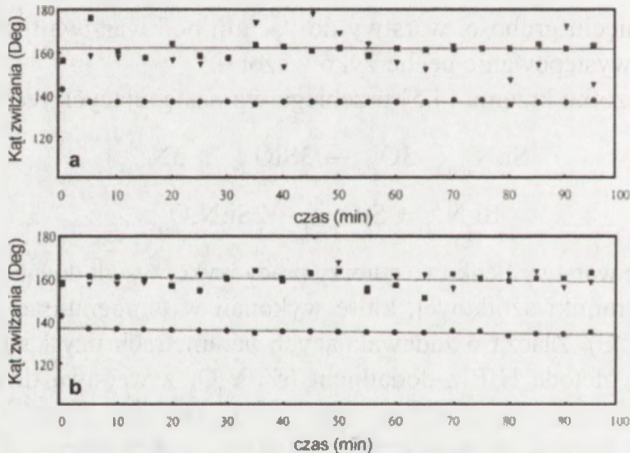
Prace nad utlenianiem SiC w celu poprawienia zwilżalności przez luty AgCu i luty z dodatkiem tytanu opisane są w pracy [4.4].

Autorzy pracy [4.4] badali następujące luty handlowe:

- Cusil: (72% Ag, 28% Cu) - temp. topnienia 1053K (780°C),
- Cusil ABA (63,5% Ag, 35% Cu, 1,5% Ti) - temp. topnienia 1093K (820°C),
- Incusil: (59% Ag, 27% Cu, 12% In, 2% Ti) - temp. topnienia 923K (680°C).

Badanie wykonano w próżni  $\sim 10^{-5}$ Tr (getterowanej cyrkonem) w temperaturze 1123K (850°C) na płytkach z SiC spiekanych bezciśnieniowo. Skład tworzywa węglkowego był następujący: 98,5% wag. SiC, 1% wag. węgla bezpostaciowego, 0,3% Al. Wstępne utlenianie wykonano w dwojaki sposób: na polerowanej powierzchni SiC wytwarzano cienką amorficzną warstwę SiO<sub>2</sub> oraz warstwę grubokryształiczną. Badanie zwilżalności wykonano metodą utwardzonej kropli, w próżni, w celu określenia zależności kąta styku od temperatury. Badano zwilżalność SiC w zależności od sposobu przygotowania powierzchni SiC bezpośrednio po polerowaniu i SiC utleniane powierzchniowo. Utlenianie płytek wykonano w następujący sposób: w atmosferze powietrza w piecu elektrycznym, przy szybkości grzania 5K/min proces prowadzono w temperaturze 1523K (1250°C) i 1673K (1400°C) w czasie 10 i 100 godz.

Wyniki badań przedstawiono na Rys. 4.4-4.6.



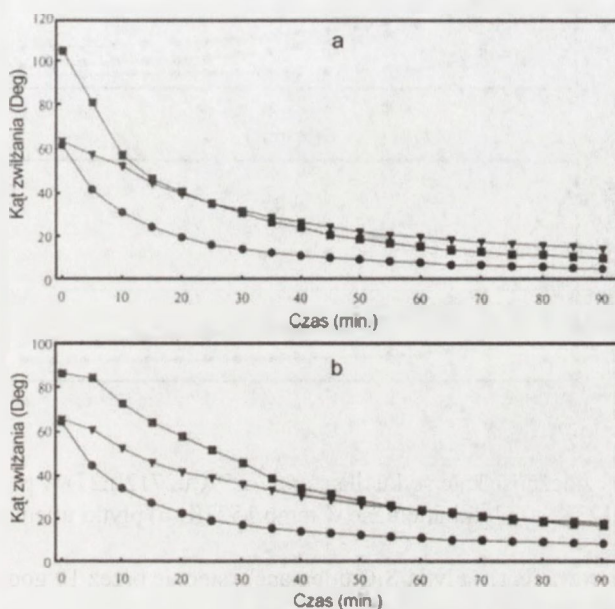
**Rys. 4.4.** Czasowa zależność kąta styku dla stopu AgCu28 w próżni  $10^{-4}$  do  $10^{-5}$ Tr, w temperaturze 1123K: a) płytki utleniane w temp. 1523K, b) płytki utleniane w temp. 1673K.

o - płytki SiC polerowane, □ - płytki SiC utleniane wstępnie przez 10 godz., ▽ - płytki SiC utleniane wstępnie przez 100 godz. [4.3].

**Fig. 4.4.** Effect of preoxidation of SiC at: a) 1523K and b) 1673K on time-dependence of contact angle of AgCu28 at 1123K in vacuum of  $10^{-4}/10^{-5}$ T.

o - untreated SiC; □ - preoxidised 10 h; ▽ - preoxidised 100 h [4.3].

Wstępne utlenianie polerowanych płytek z SiC spowodowało wzrost kąta styku stopu AgCu28 ze  $137\pm 1^\circ$  do  $162\pm 4^\circ$ . Zdaniem autorów ani temperatura wstępnego utleniania, ani czas kontaktu kropli z podłożem nie mają wpływu na wielkość kąta styku. Czasową zależność kąta styku dla lutu z dodatkiem tytanu od sposobu przygotowania powierzchni SiC przedstawiono na Rys. 4.5.



**Rys. 4.5.** Czasowa zależność kąta styku dla stopu Ag63,5Cu35Ti1,5 w próżni  $10^{-4}$  do  $10^{-5}$ Tr, w temp. 1123K: a). płytki utleniane w temp.1523K, b) płytki utleniane w temp.1673K.

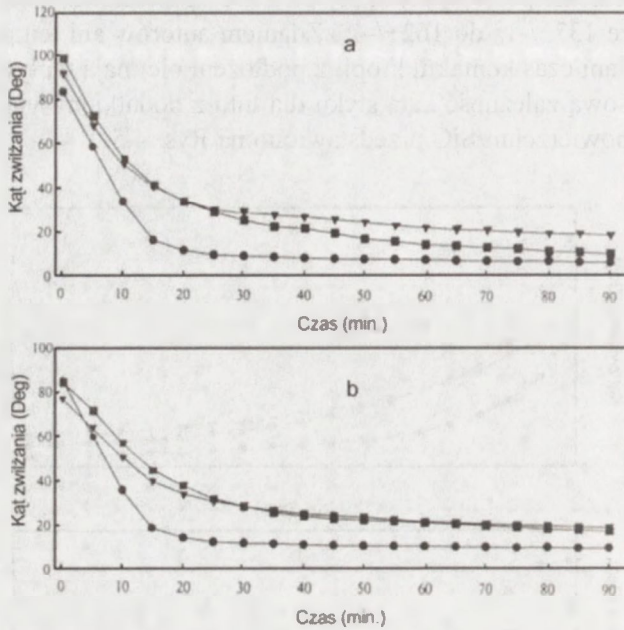
o - płytki SiC polerowane, □ - płytki SiC utleniane wstępnie przez 10 godz., ▽ - płytki SiC utleniane wstępnie przez 100 godz. [4.3].

**Fig. 4.5.** Effect of preoxidation of SiC at: a) 1523K and b) 1673K on time-dependence of contact angle of Ag63,5Cu35Ti1,5 at 1123K in vacuum of  $10^{-4}/10^{-5}$ T.

o - untreated SiC; □ - preoxidised 10 h; ▽ - preoxidised 100 h [4.3].

Wraz z wzrostem czasu przetrzymywania stopionego lutu na powierzchni płytek z SiC kąty styku w sposób ciągły obniżają się. Najniższą wartość kąta styku stopu ABA osiągnięto po 85 min przetrzymywania kropli lutu na powierzchni polerowanej SiC. Najmniejszy wpływ czasu na wielkość kąta zwilżania zaobserwowano dla płytek wstępnie utlenianych przez 100 godz.

Zależność kąta styku lutu Incusil wygrzewanego na płytkach SiC o różnorodnie przygotowanych powierzchniach przedstawiono na Rys. 4.6.



**Rys. 4.6.** Czasowa zależność kąta styku dla stopu Ag59Cu27In2Ti w próżni  $10^{-4}$  do  $10^{-5}$ Torr, w temperaturze 1123K: a) płytki utleniane w temp.1523K, b) płytki utleniane w temp.1673K [4.3].

o - płytki SiC polerowane, □ - płytki SiC utleniane wstępnie przez 10 godz., ▽ - płytki SiC utleniane wstępnie przez 100 godz.

**Fig. 4.6.** Effect of preoxidation of SiC at: a) 1523K, b) 1673K on time-dependence of contact angle of AgCu27In2Ti2 at 1123K in vacuum of  $10^{-4}/10^{-5}$ Torr.

o - untreated SiC; □ - preoxidised 10 h; ▽ - preoxidised 100 h.

Dla lutu Incusil, podobnie jak dla lutu Cusil ABA, kąt styku systematycznie maleje ze wzrostem czasu przetrzymania. Po upływie  $\sim 20$  min wartość kąta zwilżania maleje o połowę, a po upływie dalszego czasu  $\sim 95$  min kąt styku dla wszystkich badanych płytek nie przekracza  $20^\circ$ . Podobnie jak w poprzednich przypadkach najkorzystniejszy efekt zwilżania zachodzi dla płytek polerowanych.

Autorzy pracy [4.3] udowodnili jednoznacznie, że wstępne utlenianie powierzchni SiC prowadzi do pogorszenia zwilżalności przez metale. Wprowadzenie do lutu czynnika aktywnego np. tytanu, który może tworzyć trwały tlenek zmniejsza niekorzystne działanie  $\text{SiO}_2$  i ułatwia zwilżanie węgla krzemu.

Wyniki te autorzy [4.3] potwierdzają w kolejnej pracy [4.4] stwierdzając, że cienka, stopiona amorficzna warstwa  $\text{SiO}_2$  nieznacznie pogarsza zwilżalność SiC lutami z dodatkiem Ti w próżni.

## LITERATURA

- [4.1] Wenjea J. Tseng, Chir-Jang Tsai, Shen-Li Fu: Oxidation, microstructure and metallization of aluminium nitride substrates, *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics*, 11, (2000), 131-138
- [4.2] Entezarian M., Drew R.A.L.: Direct bonding of copper to alumina nitride, *J. Mat. Sci and Engineering A*, 212, (1996), 206-212
- [4.3] Lopez-Cuevas J., Jones H., Atkinson H.V.: The effect of surface preoxidation of sintered silicon carbide on its wettability by silver-copper based brazing alloys in vacuo, *Mater. Sci. and Engineering A*, 266, (1999), 161-166
- [4.4] Lopez-Cuevas J., Jones H., Atkinson H.V.: Wettability of silica substrates by silver-copper based brazing alloys in vacuo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 12, (2000), 2913-18
- [4.5] Plucknett K. P.: Joining  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - based ceramics with oxidation-formed surface layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 12, (2000)

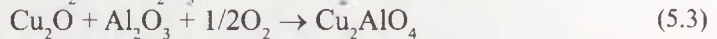
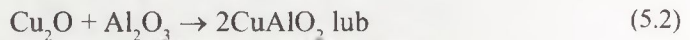
## 5. WPLYW WARUNKÓW UTLENIANIA CERAMIKI Z AlN NA BEZPOŚREDNIE SPAJANIE Z MIEDZIĄ TECHNIKĄ CDB

Przedstawiono wyniki prac własnych nad spajaniem techniką CDB ceramiki z azotku glinu, wykonanych w ramach grantu Nr 4 T08D 006 22, 200 [5.2].

Technika CDB opracowana dla ceramiki korundowej polega na bezpośrednim spajaniu jej z miedzią przez eutektykę Cu, Cu<sub>2</sub>O lub ciecz blisko eutektyczną. Miedź przed procesem spajania jest utleniana, następnie pakiet: ceramika z utlenioną powierzchniowo miedzią wygrzewa się w temperaturze (~ 1075-1080°C) w próżni, lub atmosferze azotu (Rys. 5.1). Spajanie z miedzią odbywa się z udziałem eutektyki CuCu<sub>2</sub>O w temperaturze ~ 1358K (1080°C). CuO z utlenionej powierzchniowo miedzi ulega redukcji:

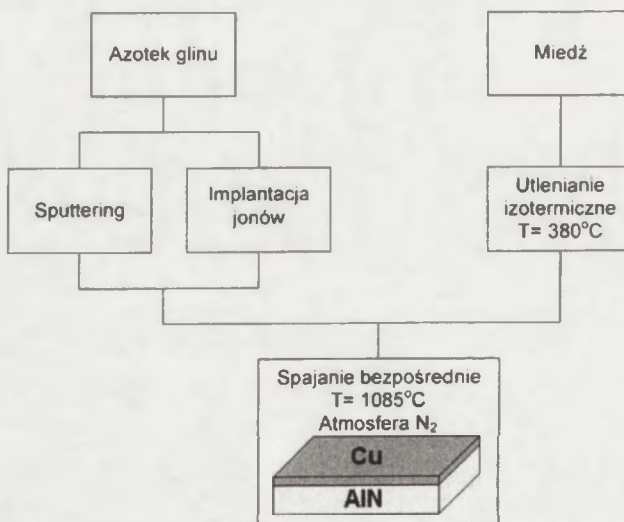


i w zależności od ilości tlenu z ceramiką korundową mogą zachodzić dalsze reakcje:



Uformowanie złącza ceramika korundowa-miedź o ciągłej mikrostrukturze (bez warstw przejściowych metalizacji i lutu) zapewnia w tym przypadku dobrą zwilżalność ceramiki przez wytworzoną eutektykę i towarzyszące reakcje syntezy spineli glinowo-miedzianych [5.1].

Proces spajania przedstawiono schematycznie na Rys. 5.1



**Rys. 5.1.** Schemat otrzymywania złącza ceramika-miedź techniką CDB.  
**Fig. 5.1.** Schematic representation of the fabrication of ceramics-copper joints using the CDB technique.

Jak przedstawiono wcześniej proces ten nazywany techniką CDB zachodzi w wyniku reakcji aktywnego tlenu, uwalnianego w wyniku redukcji CuO ze składnikami podłoża, powstające fazy tlenkowe - głównie eutektyka Cu,Cu<sub>2</sub>O – dobrze zwilżająca ceramikę korundową powoduje spajanie jej z miedzią. Wykonane badania porównawcze dla ceramiki z azotku glinu wykazały, że w tym przypadku proces spajania techniką CDB przebiega inaczej.

Modyfikację powierzchni ceramiki tlenem wykonano następującymi metodami:

- utleniania izotermicznego,
- implantacji jonów.

Podobnie jak autorzy pracy [3.7, 4.2] oczekiwano, że wstępne utlenianie ceramiki z azotku glinu zapewni w procesie CDB reakcje aktywnego tlenu z nowo powstałymi fazami tlenkowymi, analogicznie jak dla ceramiki korundowej, a tak modyfikowana powierzchnia azotku glinu będzie zwilżana przez eutektykę Cu,Cu<sub>2</sub>O.

Utlenianie izotermiczne ceramiki wykonano w piecu rurowym, w atmosferze powietrza w temperaturach: 673, 873, 1073, 1173, 1273, 1373K (400, 600, 800, 900, 1000, 1100°C). Próbkę nagrzewano do temperatury utleniania z szybkością 10K/min, czas utleniania wynosił 30 min.

Utlenianie miedzi do spajania z ceramiką wykonano w tym samym piecu tunelowym w atmosferze powietrza: temperatura 653K (380°C), szybkość przesuwania próbki 5cm/min. Spajanie ceramiki AlN z utlenioną miedzią techniką CDB wykonano w piecu taśmowym w temperaturze 1353K (1080°C), w atmosferze azotu o zawartości ~1,5ppm O<sub>2</sub>.

Implantację jonów tlenu wykonano w ITME w implantatorze Ismena stosując dozy:  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $2 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{18}$  jonów/cm<sup>2</sup> i napięcia przyspieszające 150, 70, 35 i 15 kV.

Badano zmiany morfologiczne i fazowe na powierzchni AlN po procesach utleniania i implantacji oraz po procesie spajania z miedzią.

Wyniki badań identyfikacyjnych na powierzchni próbek przedstawiono w Tab. 5.1. Badanie wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim PW 1840 firmy Philips.

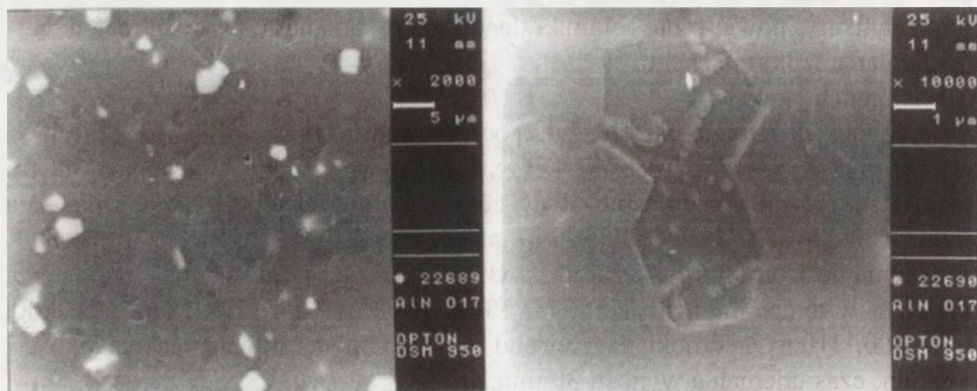
**Tablica 5.1.** Porównanie zmian fazowych na powierzchni AlN po procesach utleniania izotermicznego i po implantacji jonami tlenu.

**Table 5.1.** Comparison of phase charges on AlN surface after isothermal oxidation and oxygen ions implantation process.

Lp	Badany materiał	Zidentyfikowane fazy
1.	AlN/ utleniany izotermicznie, 1323K (950°C)	AlN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>27</sub> O <sub>39</sub> N, AlN <sub>5</sub> O <sub>14</sub> , Al <sub>10</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>9</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
2.	AlN/ implantowany jonami tlenu 2*10 <sup>17</sup> , 70kV	AlN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )O, (NO) <sub>2</sub> Al <sub>22</sub> O <sub>34</sub> , Al <sub>11</sub> O <sub>15</sub> N, Al <sub>6</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N

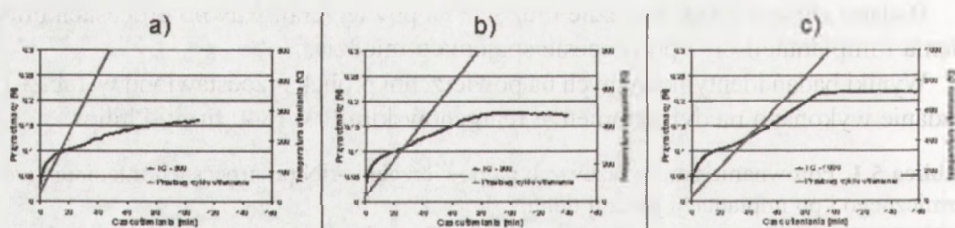
W przypadku implantacji jonów i utleniania izotermicznego zidentyfikowano dwie wspólne fazy: korund oraz tlenoazotek glinu o wzorze  $Al_9N_7O_3$ .

Implantacja tlenu skutkuje zmianami na powierzchni ceramiki – pojawiają się ubytki o wymiarach od 1-2  $\mu m$  w pojedynczych granicach ziarnowych, powierzchnie ich wypełnione są gęsto upakowanymi wydzieleniami igłowymi (Rys. 5.2).



**Rys.5.2.** Mikrostruktura powierzchni AlN po implantowaniu jonów  $O_2$  dozą  $2 \times 10^{17}$  [jonów/cm<sup>2</sup>].  
**Fig. 5.2.** Microstructure of AlN surface after oxygen ions implantation process (dose  $2 \times 10^{17}$  [ions/cm<sup>2</sup>]).

Badania przyrostu masy utlenianych próbek wykonane metodą termicznej analizy różnicowej DTA (Derivatograph-C firmy MOM) dla różnych temperatur przedstawiono na Rys. 5.3.



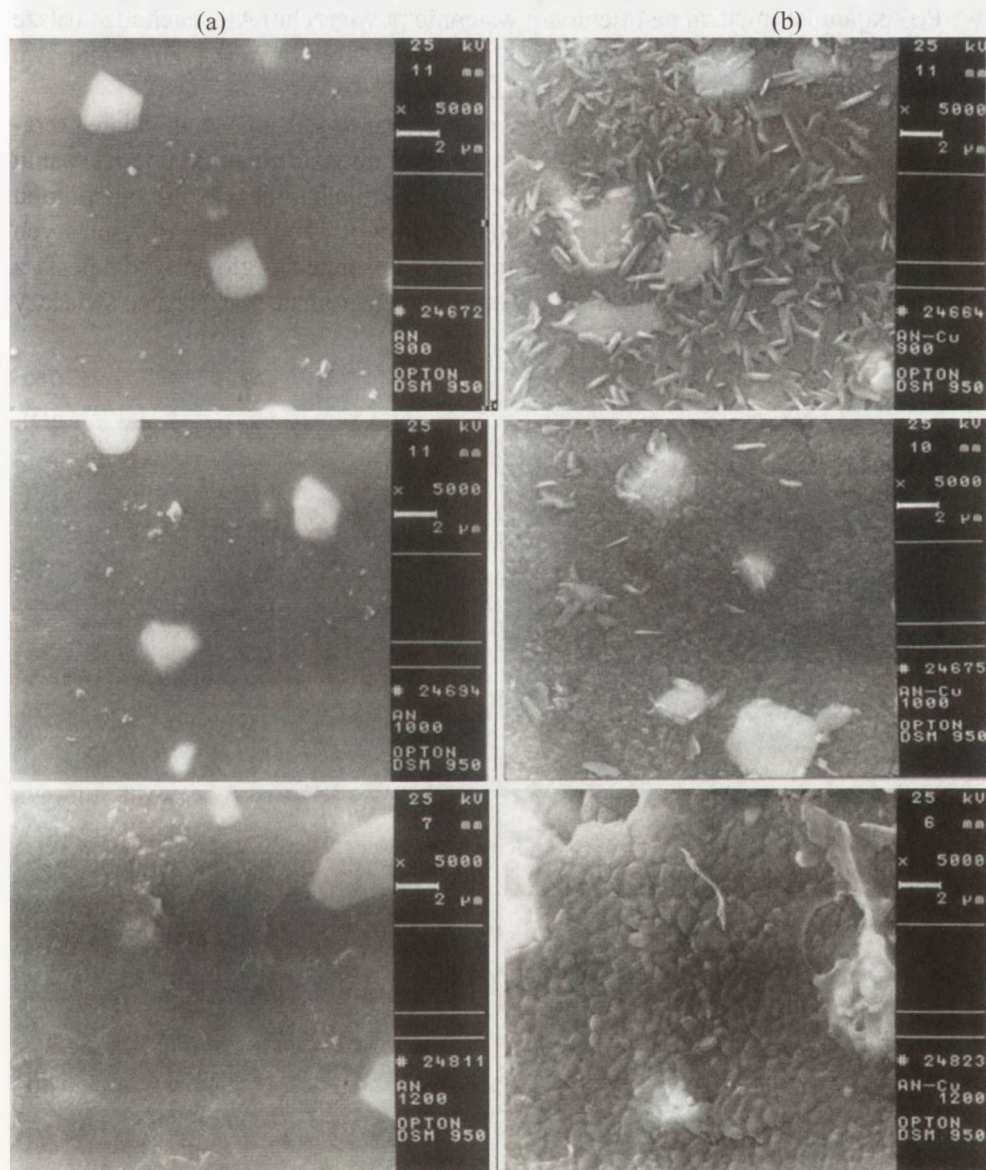
**Rys.5.3.** Wpływ temperatury utleniania na zmiany masy: a) temperatura 773K (500°C), b) temperatura 1073K (800°C), c) temperatura 1273K (1000°C).  
**Fig. 5.3.** The increase of the mass of the AlN oxidized at various temperatures: a) temp.773K (500°C), b) temp.1073K (800°C), c) temp. 1273K (1000°C).

Z przeprowadzonych badań wynika, że przy założonych warunkach procesu tj. szybkości nagrzewania 10 K/min i czasie utleniania 60 min, zasadniczy wpływ na jakość zmian na powierzchni AlN odgrywa temperatura. Największe zmiany spowodowane utle-



nianiem azotku glinu uzyskano w temperaturze 1273 K(1000°C). Przyrost masy w tym przypadku wyniósł 0,23% wag, zwiększenie czasu utleniania nie powodowało dalszych zmian. Stabilizację przyrostu masy obserwuje się również w niższej temperaturze 1073K (800°C). W przypadku niskich temperatur utleniania nie następuje całkowite nasycenie warstwy powierzchniowej tlenem - temperatura 873 K (500°C)

Obraz powierzchni tej samej ceramiki utlenionej i po spajaniu przedstawiono na Rys. 5.4.



Rys.5.4. Obraz powierzchni ceramiki po utlenianiu (a) i spajaniu z miedzią (b).

Fig. 5.4. Surface of ceramics after oxidation process (a) and joining with copper (b).

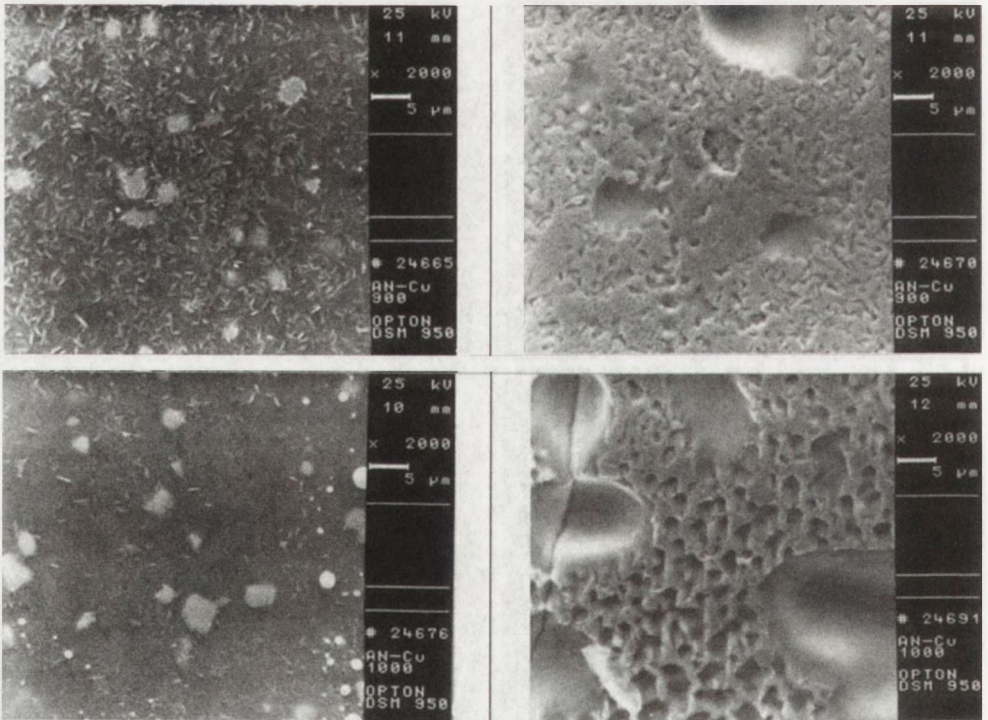
Pierwsze niewielkie zmiany wyglądu powierzchni ceramiki AlN obserwuje się na próbkach utlenianych w temperaturze 900°C (1173K), pojawiają się wówczas granice ziarnowe niewidoczne uprzednio na powierzchni polerowanej. Po wygrzewaniu w 1373K (1100°C) powierzchnia ceramiki pokryta jest nową, jednorodną fazą, obserwuje się również jednorodne ubytki w granicach ziarnowych. Wzrost temperatury do 11473K (1200°C) prowadzi do złączania się warstwy zewnętrznej.

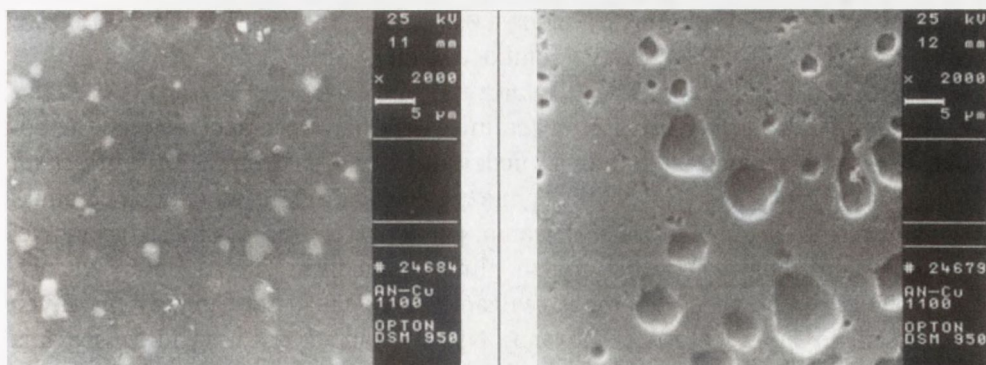
Po spajaniu z miedzią na utlenionej wstępnie powierzchni AlN zachodzą dalsze zmiany, pojawiają się nowe wydzielения fazowe identyfikowane jako gliniany tru o strukturze perowskitu  $YAlO_3$  (YAP) (Rys. 5.4).

Niezależnie od temperatury utleniania nie uzyskano zwilżalności utlenianej ceramiki przez eutektykę miedzianą. Obraz powierzchni miedzi i ceramiki po rozerwaniu złącza przedstawiono na Rys. 5.5. Na powierzchni miedzi, niezależnie od sposobu przygotowania ceramiki obserwuje się dokładne jej odwzorowanie. Przy niższych temperaturach utleniania w plastycznej miedzi odcisnięte są igłowe wydzielения z powierzchni ceramiki i pęcherze uformowane przez nagromadzone gazy, co świadczy o adhezyjnym charakterze złącza.

AlN

Cu

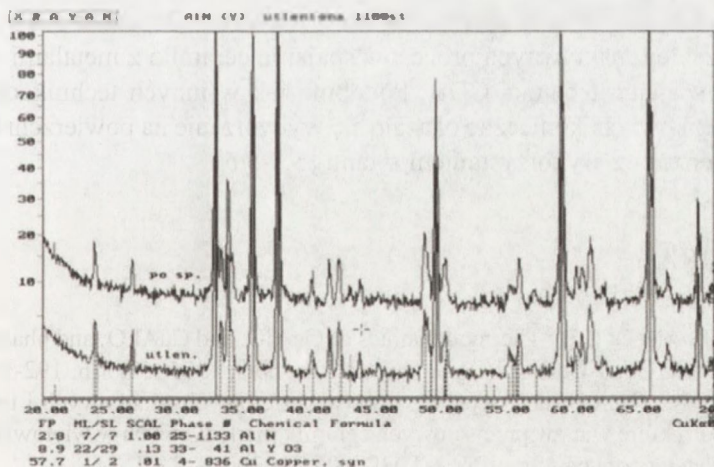




**Rys. 5.5.** Obraz powierzchni miedzi po spajaniu z utlenioną ceramiką AlN w temp. 1173, 1273, 1373K (900, 1000, 1100°C).

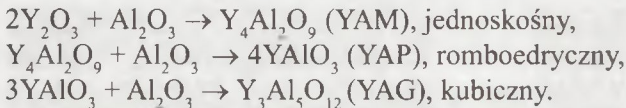
**Fig. 5.5.** Surface of copper after the joining with oxidized AlN ceramics at temperature 1173, 1273, 1373K (900, 1000, 1100°C).

Wykonane metodą dyfrakcji rentgenowskiej badania identyfikacyjne powierzchni ceramiki AlN wstępnie utlenianej (Rys. 5.6) wykazały, że w procesie wygrzewania izotermicznego w powietrzu następuje utlenianie AlN do  $Al_2O_3$ , ale w procesie spajania z miedzią, w obecności tlenu *in situ nascendi* reaguje on z domieszką technologiczną - tlenkiem itru,  $Y_2O_3$  wprowadzanym do AlN – i w temperaturach 1173K (900°C) do 1673K (1400°C) przechodzi w gliniany itrowe o strukturze perowskitu oraz granatu wg reakcji [5.3]:



**Rys. 5.6.** Dyfraktogram powierzchni AlN po utlenieniu w temp.1173K (zapis dolny) i po spajaniu z miedzią (zapis górny).

**Fig. 5.6.** Diffractograms obtained from the oxidation process at temp.1173K (lower curve) and after joining with copper (upper curve).



Te same fazy zidentyfikowano na ceramice AlN niewyżarzanej wstępnie w powietrzu podczas spajania z utlenioną miedzią w obecności tlenu *in statu nascendi* pochodzącego z redukcji CuO. Mimo syntezy korundu podczas utleniania ceramiki AlN nie stwierdzono aby w czasie spajania, jak w przypadku ceramiki korundowej zachodziła reakcja powstawania spineli glinowo-miedzianych ( $Al_2CuO_4$ ,  $AlCuO_2$  [5.1]). Nie stwierdzono też dobrego zwilżania przez eutektykę  $CuCu_2O$  spajanych powierzchni ceramiki (czego oczekiwano). Nie uzyskano dobrych wyników spajania również dla ceramiki, której powierzchnię implantowano jonami tlenu [5.2].

Brak zwilżalności złożonych faz itrowo-glinowych uniemożliwiało wykonanie złącza techniką CDB ani bezpośrednio z ceramiką AlN, ani z ceramiką której powierzchnię modyfikowano wcześniej przy pomocy tlenu (utlenianie, implantacja jonów tlenu).

Z ceramiki AlN, której powierzchnię modyfikowano tlenem nie uzyskano złączy ceramika-miedź, wolnych od defektów na powierzchni miedzi – brak ciągłości mikrostruktury w warstwie granicznej wynosił do 80%, powstawały też duże obszary miedzi nie mającej kontaktu z ceramiką (pory). Uniemożliwia to praktycznie wykorzystanie takich podłoży na elementy odprowadzające ciepło. Drugie negatywne zjawisko to odrywanie się wierzchniej warstwy ceramiki razem z miedzią, świadczące o znacznym zdefektowaniu powierzchni ceramiki.

Ceramiki nietlenkowe w procesach wytwarzania domieszkowane są tlenkami metali o wysokiej aktywności chemicznej np.  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ . Obecność ich ma znaczny wpływ na przebieg reaktywnych procesów spajania ceramiki z metalami zwłaszcza w procesach spajania techniką CDB. Podobnie jak w innych technikach spajania ceramik nietlenkowych, konieczne okazało się wytworzenie na powierzchni ceramiki warstwy barierowej z wykorzystaniem tytanu [5.5-5.6].

## LITERATURA

- [5.1] Jacob K.T., Alcock C.B.: Thermodynamics of  $CuAlO_2$  and  $CuAl_2O_4$  and phase equilibria in the system  $Cu_2O$ -CuO-  $Al_2O_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, 58, 5-6, 192-195
- [5.2] Olesińska W.: Opracowanie wpływu warstw barierowych (tlenkowych i tytanowych) na mikrostrukturę warstw przejściowych ceramik nietlenkowych w wielowarstwowych materiałach złożonych. Grant Nr 4 T08D 006 22, 200
- [5.3] Lei Wen, Xudong Sun, Zhimeng Xiu, Shaowei Chen, Chi-Tay Tsai: Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics, *J. European Ceram.Soc.*, 24, (2004), 2681-2688
- [5.4] Grish P.Kelkar, Altaf H.Carim: Synthesis, properties, and ternary phase stability of  $M_6X$  compounds in the Ti-Cu-O system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 7, (1993), 1815-20

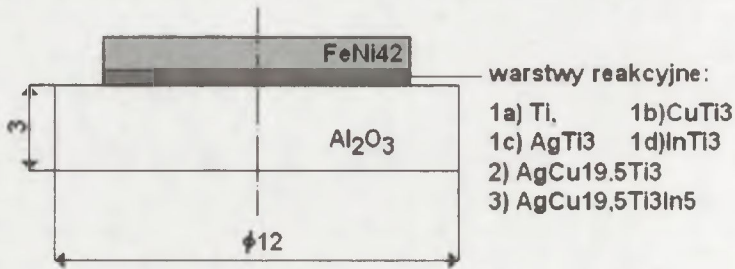
- [5.5] Olesińska W., Pawłowska M., Kaliński D., Chmielewski M.: Reactive metallic layers produced on AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC ceramics, *J.Mater. Sci: Mater Electron*, 15, (2004), 813-817
- [5.6] Olesińska W., Kaliński D., Chmielewski M., Diduszko R., Włosiński W.K.: Influence of titanium on the formation of a „barrier” layer during joining an AlN ceramic with copper by the CDB technique, *J.Mater.Sci: Mater Electron*, 17, (2006), 781-788

## 6. ZJAWISKA DYFUZYJNE PRZY SPAJANIU CERAMIKI KORUNDOWEJ LUTAMI AKTYWNYMI

Przedstawiono wyniki badań własnych złączy ceramiki korundowej lutowanej ze stopem FeNi42 z wykorzystaniem lutów aktywnych zawierających tytan [6.1]. Stwierdzono, że dyfuzja aktywnych składników lutowania niezbędna do spojenia łączonych materiałów prowadzi do silnego zdefektowania ceramiki i stopu FeNi42.

Próbki wykonano wg Rys. 6.1. (do badań dyfuzyjnych wg Rys. 6.1, złącza ceramika-metal do badań wg Rys. 6.6).

Do badań dyfuzyjnych stosowano płytki z ceramiki korundowej o zawartości ~ 98%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które wygrzewano z krążkiem metalowym ze stopu FeNi42 (o grubości 0,5 mm) po uprzednim nałożeniu na ceramikę warstw reakcyjnych (1a, 1b, 1c, 1d w postaci mieszanin proszkowych i taśmy z lutowi 2 i 3 o grubości 0,1 mm wg Rys. 6.1). Czas wygrzewania w temperaturze (1093 lub 1173K) wynosił 1 godz. Badanie profili stężeń pierwiastków w przekrojach poprzecznych złączy wykonano za pomocą sondy elektronowej (bez możliwości oznaczania tlenu).



Rys. 6.1. Próbkę do badań zjawisk dyfuzji.

Fig. 6.1. Sample for diffusion test.

Złącza do badań spajano lutem CB-1 i CB-4 w próżni i w azocie o zawartości tlenu 10 ppm w temperaturze 1193K (920°C). Ceramikę przed lutowaniem wygrzewano w powietrzu w temperaturze 1273K. Łączny czas podgrzewania, lutowania i studzenia w próżni wynosił ~ 2,5 godz. Czas przebywania w temperaturze procesu w próżni i w azocie wynosił 15 min.

Po rozerwaniu złączy na powierzchni ceramiki i metalu badano metodą XRD skład fazowy wytworzonej warstwy przejściowej. Badania wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Philips PW 1846 z automatycznym systemem identyfikacji widm dyfrakcyjnych PW 1877. Warunki pomiarów były następujące: promieniowanie filtrowane Cu, 40 kV; 45 mA, stała czasu 1 sek., szczelina 0.1 mm. Wyniki badań przedstawiono w Tab. 6.1.

**Tablica 6.1.** Wyniki analizy fazowej warstw przejściowych ceramika-stop FeNi42 spajanych lutem aktywnym.

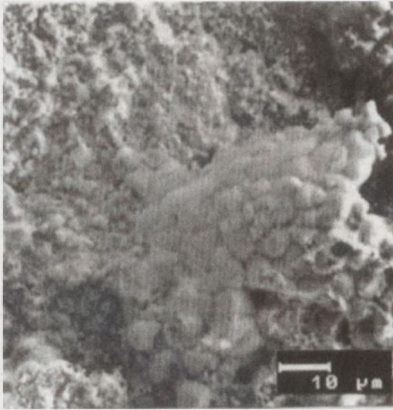
**Table 6.1.** Phase compositions of the ceramics-FeNi42 alloy and Cu transition layers formed in active brazing.

Sposób spajania	Wyniki analizy fazowej
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - FeNi42 stop lut: AgCu19.5In5Ti3 temperatura 1193K (920°C) czas 1 godz. atmosfera 2.66·10 <sup>-3</sup> Pa	Cu <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub> (3CuO·TiO <sub>2</sub> ), Cu <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Cu <sub>2</sub> O·2TiO <sub>2</sub> ), Cu <sub>3</sub> TiO <sub>4</sub> (Cu <sub>2</sub> O·CuO·TiO <sub>2</sub> ), Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (2FeO·TiO <sub>2</sub> ), Ni <sub>3</sub> Ti, AlFe, FeO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - FeNi42 stop lut: AgCu26Ti2.4 temperatura 1193K (920°C) czas 1 godz. atmosfera N <sub>2</sub> ≈10 ppm O <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> TiO <sub>4</sub> (Cu <sub>2</sub> O·CuO·TiO <sub>2</sub> ) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Ti

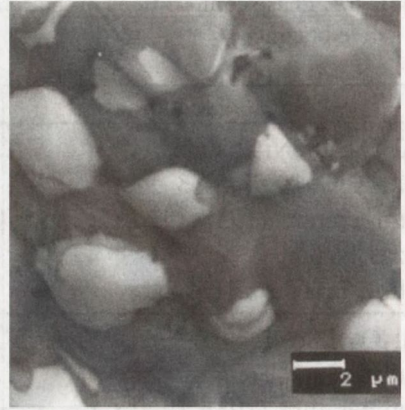
Zaobserwowano pewne różnice składu fazowego w warstwach przejściowych. W próżni zidentyfikowano następujące związki złożone: tytanian miedziawy, tytanian miedziowy, tytanian miedziawo-miedziowy oraz tytanian żelazowy. Ponadto zaobserwowano obecność AlFe, FeO i Ni<sub>3</sub>Ti. W atmosferze azotu stwierdzono jeden złożony związek - tytanian miedziawo-miedziowy, który występuje także w warstwach przejściowych wykonanych w atmosferze próżni. Również niezależnie od rodzaju atmosfery w obu warstwach przejściowych występują związki międzymetaliczne Ni<sub>3</sub>Ti.

W warstwach przejściowych wytworzonych w atmosferze azotu stwierdzono występowanie tlenków Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i TiO<sub>2</sub>. Utlenienie tytanu i żelaza prawdopodobnie powoduje ograniczenie syntezy złożonych związków miedziowo i żelazowo-tytanowych. Zdaniem autorów pracy [6.2] obecność związków TiO poprawia zwilżalność ceramiki przez stop lutowniczy. Mikrostrukturę spajanych powierzchni ceramiki i stopu FeNi42 po rozerwaniu złącza przedstawiono na Rys. 6.2-6.3.

(a)



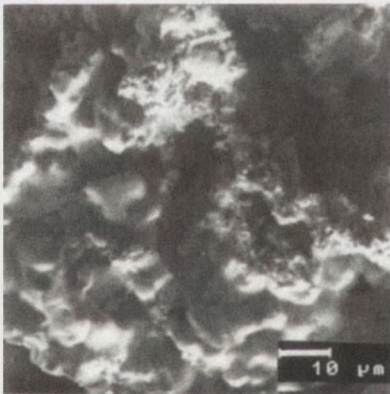
(b)



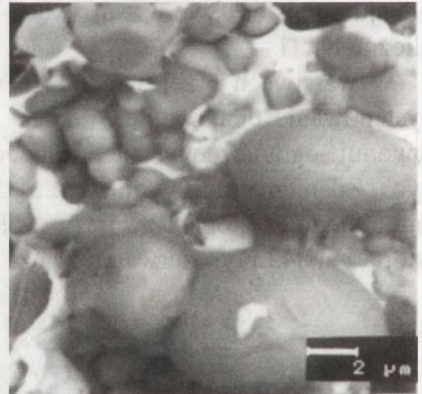
**Rys. 6.2.** Mikrostruktura powierzchni FeNi42 po rozerwaniu złącza spajanego w próżni (lut CB-1); w warstwie lutu (a) widoczny oderwany fragment ceramiki, w węzłach międzyziarnowych korundu, (b) wydzielona faza metaliczna ( $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , AlFe), OPTON, SEM, 1000x, 5000x.

**Fig. 6.2.** Microstructure of ceramic-FeNi42 surface in a vacuum brazed ceramic-FeNi42 alloy joint after rupture, (a) showing the braze and brake out piece of ceramics. At the intergranular sites of ceramics we can see new metallic phase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , AlFe, (b). OPTON, SEM, 1000x, 5000x.

(a)



(b)

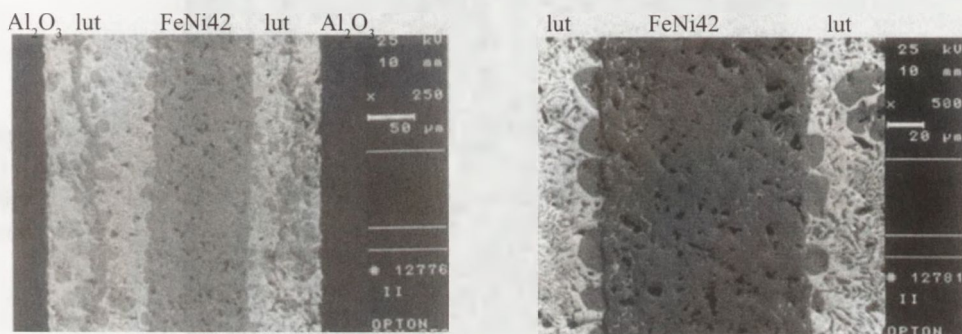


**Rys. 6.3.** Mikrostruktura powierzchni ceramiki po zerwaniu złącza spajanego w próżni (lut CB-1), w jasnej warstwie lutu (a) widoczne skupiska nowej fazy (b), prawdopodobnie  $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$ . OPTON, SEM, 1000x, 5000x.

**Fig. 6.3.** Microstructure of ceramic surface in a vacuum-brazed joint after rupture, showing the braze (a) – while spots and aggregates of the new oxide phase  $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$  (b), OPTON, SEM, 1000x, 5000x.



W wyniku zachodzących zjawisk dyfuzyjnych powstają zmiany mikrostruktury spajanych materiałów. Zmiany te przedstawiono na zglądach metalograficznych przekrojów poprzecznych złączy. Po procesie spajania w warstwie lutu pojawiają się wydzielenia fazy metalicznej ze stopu FeNi42. Wydłużenie czasu wygrzewania powoduje przemieszczanie się tych wydzielań do powierzchni ceramiki. Powstająca w procesie spajania wysoka porowatość stopu FeNi42 może być również odpowiedzialna za nieszczelność złączy. Mikrostrukturę złącza ceramika-stop FeNi42-ceramika spajanego w atmosferze azotu przedstawiono na Rys. 6.4. Przedstawione złącze ma konstrukcję symetryczną: między dwoma płytkami ceramicznymi (ciemne skrajne pola na zdjęciu) zlutowana jest płytka z FeNi42 (środkowy pasek na zdjęciu) poprzez warstwę lutu CB-1 (dwa symetryczne jasne paski między ceramiką i stopem FeNi42). W warstwie lutu widoczne są znaczne ilości wydzielań nowych faz powstających ze stopu żelazo-nikiel, przemieszczających się w kierunku ceramiki.



**Rys. 6.4.** Mikrostruktura złącza ceramika-stop FeNi42-ceramika po wygrzewaniu przez 20 min w temperaturze 1193K w atmosferze azotu, OPTON, SEM, 250x,500x.

**Fig. 6.4.** Microstructure of ceramic-FeNi42 alloy- ceramic joint after annealing at a temperature of 1193K in a nitrogen atmosphere for 30 min, OPTON, SEM, 250x, 500x.

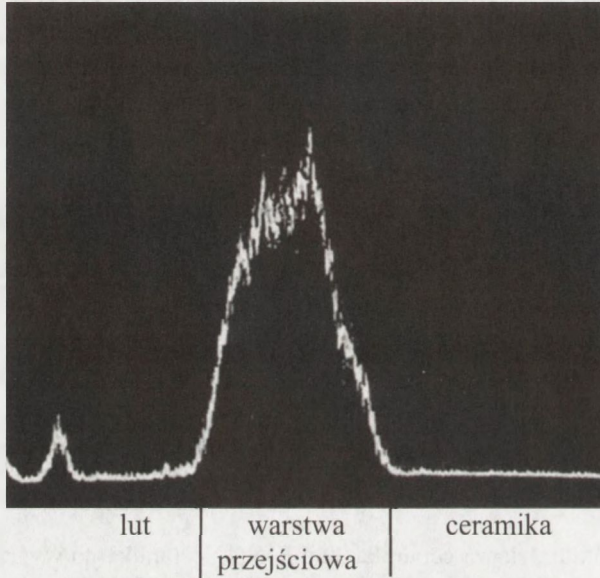
Już po 20 min. wygrzewania w temperaturze 1193K (920°C) w stopie FeNi42 widoczne są pory powstałe w wyniku dyfuzji składników stopu do lutu. Wydłużenie czasu wygrzewania sprzyja dyfuzji lutu po granicach ziaren do wnętrza stopu, ale pory pozostają w całej warstwie metalu. Dyfuzję aktywnego składnika stopu lutowniczego Ti jak również Fe i Ni opisano na podstawie profilu koncentracji pierwiastków na przekroju poprzecznym złącza (Rys. 6.1) wykonanym za pomocą sondy elektronowej EDX przy powiększeniu 2000x [6.5-6.6].

Współczynniki dyfuzji oszacowano dwoma metodami w zależności od charakteru stężeń badanych pierwiastków. W przypadku przesunięcia warstwy stężenia dyfundującego pierwiastka np. z lutowia do warstwy przejściowej, jak pokazano na Rys.6.5 obliczenia wykonano wg wzoru:

$$X=2(Dt)^{1/2} \quad (6.1)$$

gdzie:  $D$  - współczynnik dyfuzji [ $m^2/s$ ],  
 $T$  - czas procesu dyfuzyjnego [s],  
 $X$  - średnia droga dyfuzji [m].

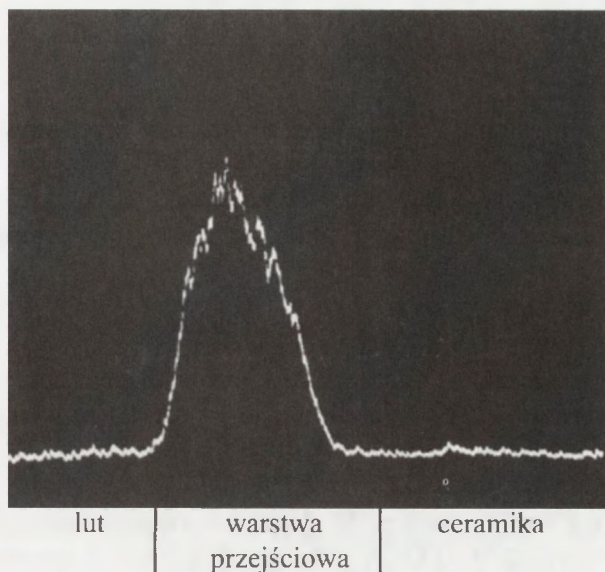
Jako drogę dyfuzji w takich przypadkach przyjęto przesunięcie pików stężenia badanego pierwiastka w stosunku do źródła dyfuzji. Przesunięte warstwy stężenia stają się automatycznie wtórnymi, pośrednimi źródłami dyfuzji jak na Rys. 6.5, gdzie Ti z warstwy przejściowej staje się źródłem dyfuzji do ceramiki.



**Rys.6.5.** Rozkład stężenia Ti w próbce: ceramika-warstwa  $AgTi_3$ -stop  $FeNi_{42}$ , temperatura wygrzewania 1093K, czas 60 min, SEM 2000X.

**Fig. 6.5.** Linear distribution of Ti in the joint: ceramics- $FeNi_{42}$  alloy brazed with filler  $AgTi_3$ , temp. 1093K, 60 min, SEM,2000x.

Podobnie dla żelaza, które ze stopu przez warstwę lutu dyfundowało do warstwy przejściowej (Rys. 6.6) i stworzyło warstwę stężenia, która stała się źródłem dyfuzji Fe z tej warstwy do ceramiki korundowej.



**Rys. 6.6.** Rozkład stężenia Fe w złączu ceramika - lutAgCu19,5Ti3 - stop FeNi42, temp. 1173K, 60 min, SEM 2000X.

**Fig. 6.6.** Linear distribution of Fe in the joint: ceramics-FeNi42 alloy brazed with filler Ag-Cu19,5Ti3, temp. 1173K, 60 min, SEM,2000.

Do obliczeń stosowano metodę wg [6.6-6.7] oraz wzór:

$$c(x,t) = c_0 \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.2)$$

gdzie:

$c$  - koncentracja dyfundującego składnika na głębokości  $x$  po czasie dyfuzji  $t$ ,  $c_0$  - koncentracja odpowiadająca maksymalnej rozpuszczalności dyfundującego składnika dla określonej temperatury dyfuzji,  $x$  - droga dyfuzji od pozycji na Rys. 6.5-6.6, którą traktuje się jako źródło dyfuzji,  $D$  - współczynnik dyfuzji [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

Dla wybranych przypadków wyznaczono energie aktywacji dyfuzji  $Q_d$  i czynnik częstościowy dyfuzji  $D_0$  ze wzoru Arrheniusa:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (6.3)$$

gdzie:  $D$  - współczynnik dyfuzji dla określonej temperatury [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $D_0$  - „czynnik częstościowy” dyfuzji [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $Q_d$  - energia aktywacji dyfuzji [kcal/mol],  $T$  - temperatura dyfuzji [K],  $R$  - stała gazowa [cal/mol\*K].

$$Q_d = \frac{2.3(\lg D_2 - \lg D_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \times R \quad (6.4)$$

Dyfuzja tytanu ze stopu lutowniczego do warstwy przejściowej na ceramice umożliwia reakcje chemiczne w złączu.

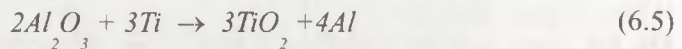
Oszacowany współczynnik dyfuzji tytanu z lutowia Ag72,5 Cu19,5 Ti<sub>3</sub> In<sub>5</sub> do warstwy przejściowej na ceramice po wygrzewaniu próżniowym w temperaturze 1093 K wynosi:

$$D_{\pi} = 3,16 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$$

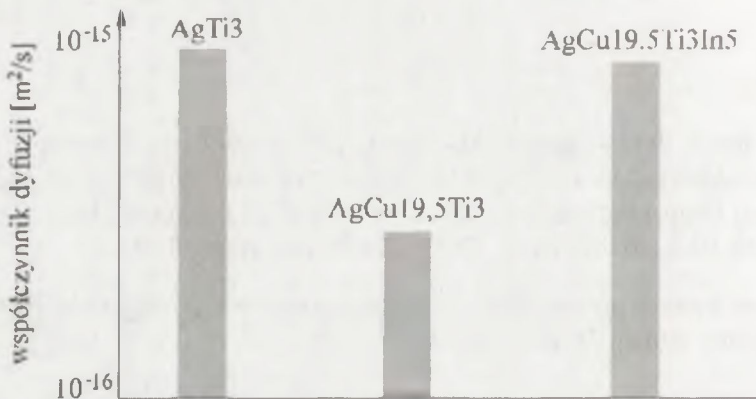
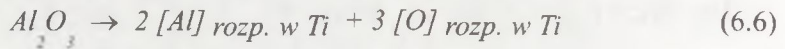
Natomiast współczynnik dyfuzji tytanu z tego samego stopu, w tych samych warunkach wygrzewania z fazy przejściowej w głąb ceramiki wynosi:

$$D_{\pi} = 9,96 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

Utlenianie tytanu wg C. Peytour [6.5] podczas wykonywania złączy w próżni zachodzi w wyniku redukcji Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i powoduje zmiany w mikrostrukturze ceramiki. Przebieg zachodzących reakcji jest następujący:



Jak twierdzą autorzy [6.5] warunkiem zachodzenia tej reakcji jest rozpuszczenie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w Ti:



**Rys. 6.7.** Histogram współczynników dyfuzji Ti z różnych lutowi do ceramiki korundowej wygrzewanych w próżni w temperaturze 1273K.

**Fig. 6.7.** Histogram of the Ti diffusion coefficients (at 1093K) from the braze to the transition layer for joints with alumina annealed at 1273K.

Na Rys. 6.7 przedstawiono współczynniki dyfuzji Ti do ceramiki wyznaczone dla różnych stopów lutowniczych w złączach wygrzewanych przez 60 min w temperaturze 1273K.

Podczas spajania ceramiki korundowej ze stopem FeNi42 następuje równocześnie bardzo intensywna dyfuzja Fe i Ni do stopu lutowniczego i dalej do ceramiki.

Temperaturową zależność współczynnika dyfuzji tytanu do warstwy przejściowej dla lutowia  $AgCu_{19,5}Ti_3In_5$  oszacowano na:

$$D = 1,882 \cdot 10^{-11} \exp - 21,05 \text{ kcal/mol/RT} [m^2/s]$$

zaś z warstwy przejściowej do ceramiki na:

$$D = 3,18 \cdot 10^{-13} \exp - 14,5 \text{ kcal/mol/RT} [m^2/s]$$

Energię aktywacji dyfuzji dla pierwszego przypadku oszacowano na  $Q_d = 21,05$  kcal/mol, dla drugiego na 14,5 kcal/mol.

Współczynnik dyfuzji żelaza do lutowia  $Ag_{72,5}Cu_{19,5}Ti_3In_5$  podczas wygrzewania w próżni w temperaturze 1093 K wynosi:

$$D_{Fe} = 9,45 \times 10^{-13} m^2/s$$

Natomiast współczynnik dyfuzji niklu z tego samego stopu do lutowia w tych samych warunkach wygrzewania wynosi:

$$D_{Ni} = 8,9 \times 10^{-13} m^2/s$$

Współczynniki dyfuzji żelaza i niklu w tych samych warunkach są zbliżone. Dyfuzja do warstwy przejściowej umożliwia powstanie związków  $FeTiO_2$  (tytanian żelaza) oraz FeNi (taenit).

Współczynniki dyfuzji Ti, Fe i Ni z warstwy przejściowej do ceramiki są również zbliżone do siebie i wynoszą w temperaturze 1093K:

$$D = 9,96 \times 10^{-16} m^2/s$$

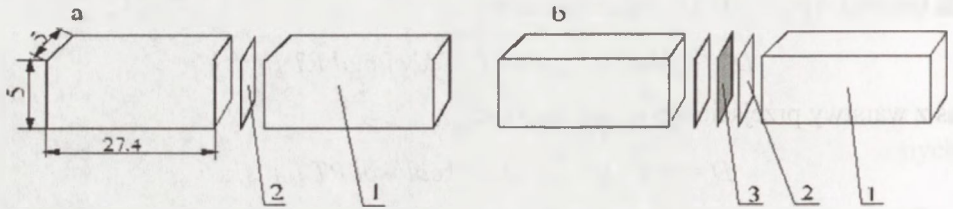
$$D^{Ti} = 7,93 \times 10^{-16} m^2/s$$

$$D_{Fe}^{Ni} = 7,03 \times 10^{-16} m^2/s$$

Konsekwencją tych procesów może być zmniejszenie plastyczności warstwy lutu, a zatem niższa wytrzymałość mechaniczna złączy, nieszczelność i przypadkowe, katastrofalne uszkodzenia złączy. Wykonano porównawcze badania wytrzymałości mechanicznej i próżnioszczelności złączy spajanych w próżni i w atmosferze azotu.

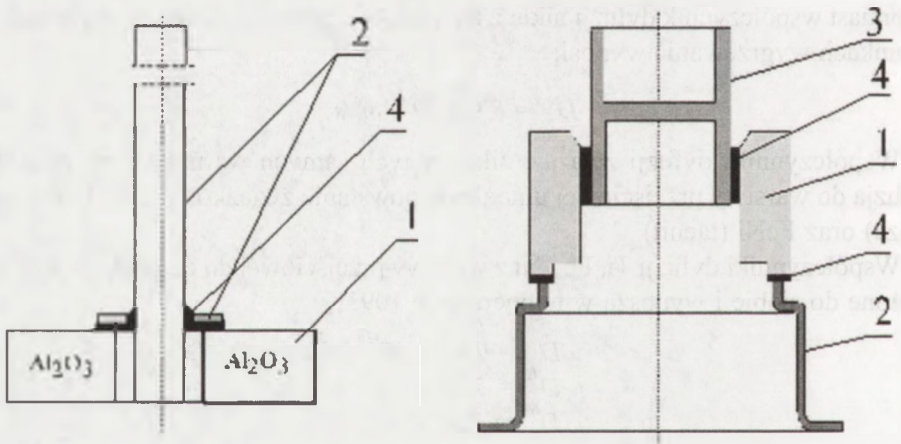
Badano wytrzymałość mechaniczną na zginanie i wytrzymałość mechaniczną na rozrywanie. Wytrzymałość na zginanie oznaczono metodą trójpunktową natomiast wytrzymałość na rozrywanie metodą *push test*. Wytrzymałość na zginanie oznaczono dla złączy ceramika-ceramika i ceramika-metal-ceramika na próbkach wg Rys. 6.8. Badania wytrzymałości mechanicznej metodą *push test*, próżnioszczelność złączy oraz odporność na szoki temperaturowe wykonano na złączach wg Rys. 6.9. Do badań

stosowano ceramikę korundową o zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 98\%$  wytworzoną w ITME. Spajano powierzchnie czołowe beleczek ceramicznych o wymiarach  $5 \times 5 \times 27.4$  mm. Stop FeNi42 stosowano w postaci płytek o wymiarach  $5 \times 5 \times 0.3$  mm, natomiast lut  $\text{AgCu}_{19.5}\text{In}_5\text{Ti}_3$  (oznaczony CB-) lub  $\text{AgCu}_{26}\text{Ti}_{2.4}$  (oznaczony CB-4) w postaci płytek  $5 \times 5 \times 0.1$  mm.



**Rys. 6.8.** Próbkki do badań wytrzymałości na zginanie: a) złącze ceramika-ceramika, b) złącze ceramika-metal-ceramika, 1 - ceramika korundowa, 2 - lut aktywny, 3 - stop FeNi42.

**Fig. 6.8.** Samples for bending strength tests: a) ceramic-ceramic joint, b) ceramic-metal-ceramic joint; 1 - alumina ceramics, 2 - active braze, 3 - FeNi42 alloy.



**Rys. 6.9.** Próbkki do badań szczelności i odporności na szoki termiczne: a) złącza spajane w próżni, b) złącza spajane w azocie; 1 - ceramika korundowa, 2 - stop FeNi42, 3 - miedź, 4 - lut.

**Fig. 6.9.** Samples for testing the thermal shock resistance of the joints: a) joints bonded under vacuum; b) joints bonded in nitrogen; 1 - alumina ceramics, 2 - FeNi42 alloy, 3 - copper, 4 - active braze.

Złącza spajano w próżni  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  Tr ( $2.66 \cdot 10^{-3}$  Pa) w temperaturze 1193K ( $950^\circ\text{C}$ ) oraz w atmosferze azotu o zawartości tlenu  $\sim 10$  ppm w temperaturze 1123K ( $850^\circ\text{C}$ ). W próżni wykonano następujące próbkki: beleczki spajane stopem AgCu-

$_{199}\text{In}_5\text{Ti}_3$  (CB-1) i  $\text{AgCu}_{26}\text{Ti}_{2.4}$  (CB-4) oraz próbki wg Rys. 6.9a spajane stopem CB-1. W azocie zlutowano belecзки stopem  $\text{AgCu}_{28}$  z ceramiką pokrytą wodorkiem tytanu ( $\text{TiH}_2$ ) oraz stopem CB-1, CB-4. Spajanie beleczek i złączy w próżni wykonano w temperaturze 1193K (920°C), natomiast w azocie belecзки spajano w temperaturze 1123K (850°C), a złącza w temperaturach od 1093K do 1153K (820°C, 830°C, 840°C, 850°C, 860°C oraz 880°C).

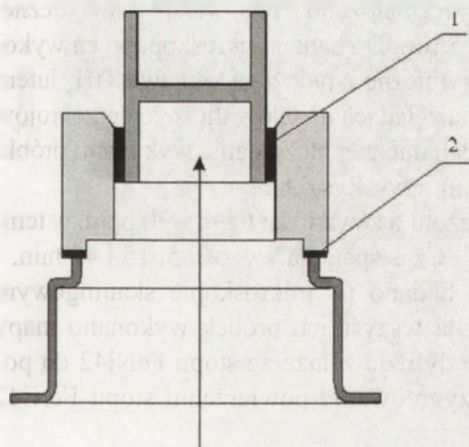
Po spajaniu belecзки poddano zginaniu trójpunktowemu na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick, zachowując następujące warunki badań: rozstaw podpór 36 mm, szybkość obciążania 0.1 mm/min. Wyniki badań przedstawiono w Tab. 6.2.

Wytrzymałość złączy ceramika-ceramika spajanych w próżni jest nieznacznie niższa od złączy spajanych w azocie. W przypadku lutu CB-1 różnica ta wynosi ~ 5%, zaś dla lutu CB-4 ~ 10%. Wytrzymałość mechaniczna złączy z przekładką FeNi42 niezależnie od rodzaju atmosfery jest znacznie niższa niż złączy ceramika-ceramika. Różnica ta w obu przypadkach wynosi ~ 30%. Badanie wytrzymałości mechanicznej na rozrywanie metodą *push test* wykonano na złączach wg Rys. 6.9. Kierunek działania siły oznaczono na Rys.6.10. Badanie wykonywano na maszynie wytrzymałościowej w następujący sposób: wszystkie złącza obciążano siłą 150 KG, na próbkach które nie uległy uszkodzeniu wykonywano helowy test szczelności (naciek graniczny  $1.33 \cdot 10^{-9} \text{ Pam}^3\text{s}^{-1}$ ) i obciążano złącza do zerwania.

**Tablica 6.2.** Wytrzymałość na zginanie złączy.

**Table 6.2.** Mechanical strength of joints brazed using active brazes.

Warunki spajania		AgCu19.5In5Ti3		AgCu26Ti2.4	
		$10^{-3} \text{ Pa}$	$\text{N}_2$	$10^{-3} \text{ Pa}$	$\text{N}_2$
ceramika-ceramika	MPa	126.7	129.1	123	131.1
ceramika-stop FeNi-ceramika	MPa	100.5	108	82	102.5



**Rys.6.10.** Badanie wytrzymałości mechanicznej na rozrywanie metodą *push test*: 1- złącze miedź-ceramika, przy obciążeniu pracuje na ścinanie, 2- złącze stop FeNi42 lub stal-ceramika, przy obciążeniu pracuje na rozrywanie.

**Fig. 6.10.** Testing the tensile strength by the *push - test* method: 1 - copper-ceramics joint, sheared under load, 2 - FeNi42 alloy – ceramics joint or steel-ceramics joint under tensile load.

Niezależnie od rodzaju lutowia ze wzrostem temperatury maleje ilość złączy próżnioszczelnych, natomiast wzrasta wytrzymałość mechaniczna z wyjątkiem złączy lutowanych lutowiem (CB4) AgCu26Ti2.4. Analiza uszkodzeń badanych złączy (~ 200 szt.) wykazała, że:

- 1) złącza ceramika-miedź były w 100% szczelne, a w wyniku działania siły następowało odkształcenie i zerwanie ścianki tulejki miedzianej przy obciążeniu 200 KG do 220 KG,
- 2) wszystkie nieszczelności występowały w złączu stop FeNi42-ceramika, a w wyniku działania siły zerwanie złącza następowało przez ceramikę niezależnie czy destrukcję powodowała siła 20 czy 200 KG.

Wykonano również badania nad:

- 1) ograniczeniem natężenia dyfuzji składników spajania aby uzyskać zmniejszenie ilości defektów mikrostruktury spajanych materiałów,
- 2) poprawą plastyczności warstwy przejściowej na ceramice.

Założono, że wytworzenie na stopie FeNi42 bariery w postaci powłoki metalicznej z miedzi lub z niklu spowoduje spowolnienie, bądź ograniczenie procesów dyfuzyjnych odpowiedzialnych za zmiany w mikrostrukturze spajanych materiałów. Oczekiwano poprawy właściwości złączy, przede wszystkim wzrostu wytrzymałości mechanicznej.

Przedstawiono wyniki badań wpływu warunków technologicznych procesu (temperatury i czasu) na przebieg procesów dyfuzyjnych podczas spajania w warstwie przejściowej złącza ceramika korundowa-stop FeNi42 i wytrzymałość mechaniczną złączy

Do badań stosowano następujące materiały:

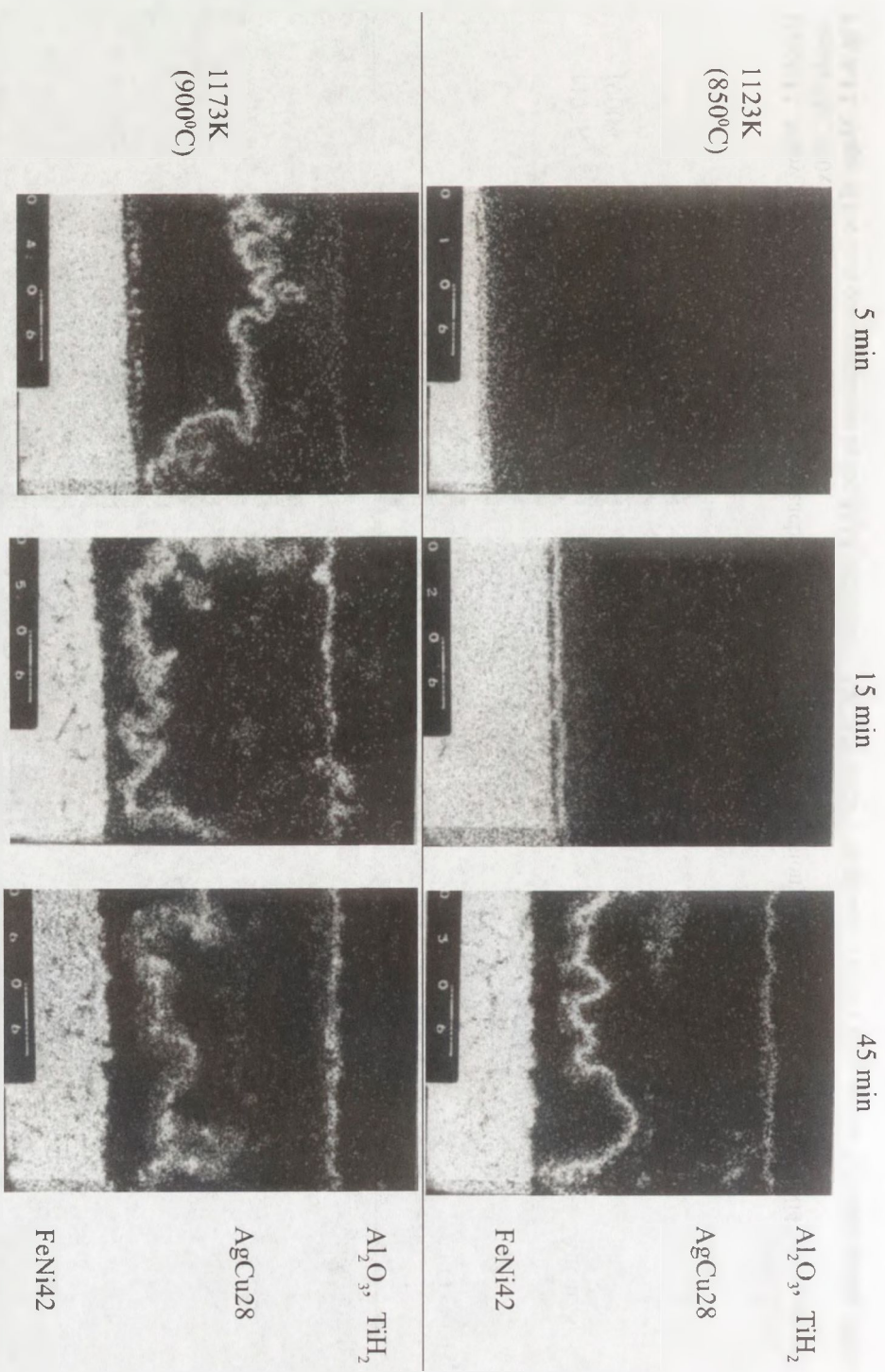
- ceramikę korundową o zawartości ~ 97.5%  $Al_2O_3$ , w postaci płytek i beleczek,
- stop FeNi42 w postaci płytek o grubości 0.25 mm.

Na powierzchnię ceramiki przed spajaniem nakładano wodorek tytanu zawieszony w lepiku organicznym. Płytki ze stopu FeNi42 o wymiarach 4.8 x 5 mm wykonano metodami trawienia chemicznego i galwanicznej, nałożono na nie warstwy metaliczne: miedzi, niklu i miedzi z niklem o grubości ~ 5  $\mu m$ . Do badań mikroskopowych wykonano złącza płaskie tzn. lutowano płytki ceramiczne z nałożoną warstwą  $TiH_2$  lutem eutektycznym AgCu28. Badania wykonano na złączach metalograficznych przekrojów poprzecznych. Do badań wytrzymałości mechanicznej na zginanie wykonano próbki w postaci beleczek o wymiarach 5 x 5 x 25 mm wg Rys.6.8.b.

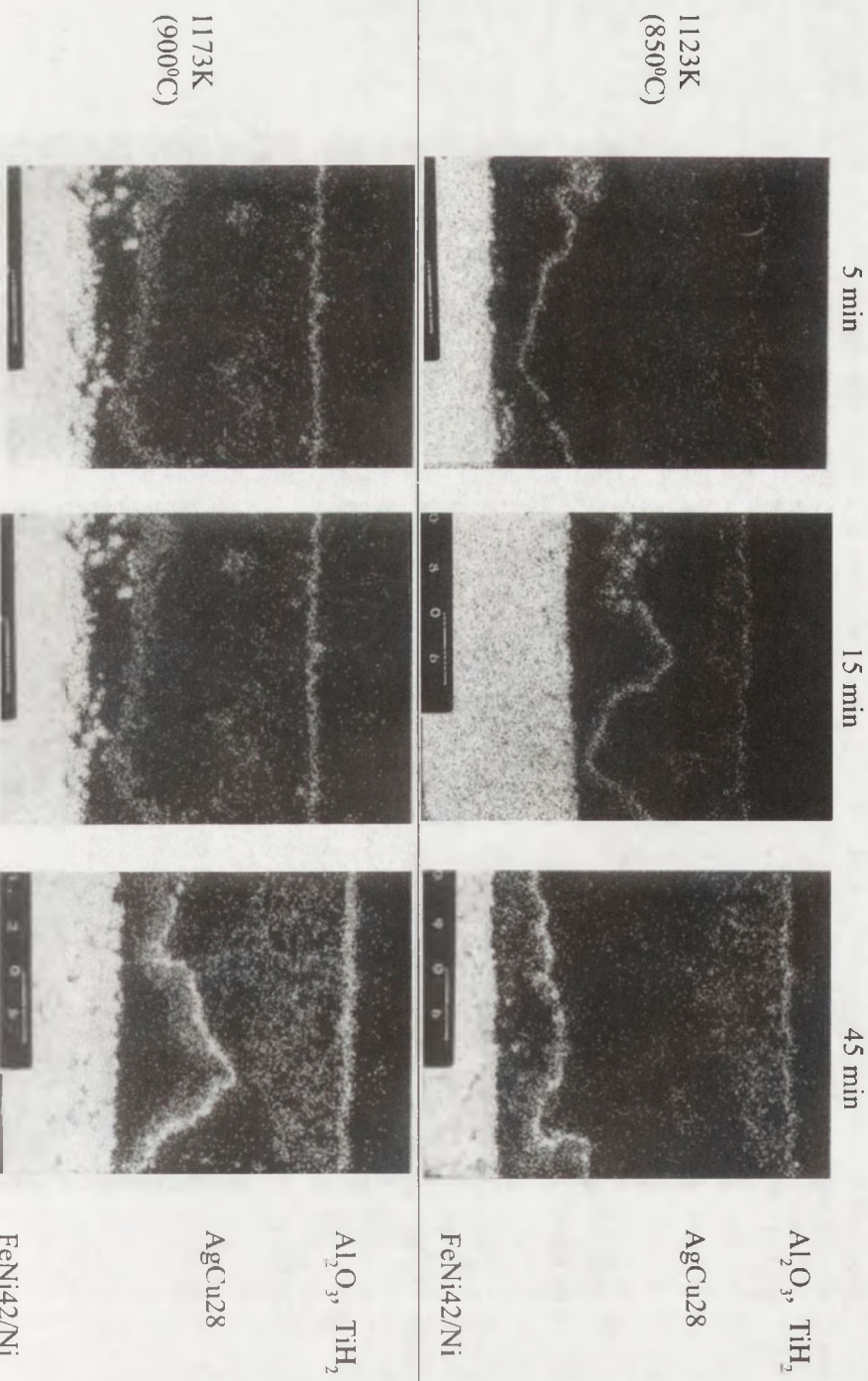
Wszystkie złącza spajano w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 30 ppm, w temperaturach 1123K (850°C) i 1173K (900°C). Czas spajania wynosił 5, 15 i 45 min.

Mikrostrukturę warstw przejściowych badano na mikroskopie skaningowym OPTON i na sondzie elektronowej SEI. Dla wszystkich próbek wykonano mapy stężeń żelaza i tytanu. Zaobserwowano, że dyfuzja żelaza ze stopu FeNi42 do powierzchni ceramiki zależy od sposobu przygotowania powierzchni stopu FeNi42 oraz od temperatury i czasu spajania.



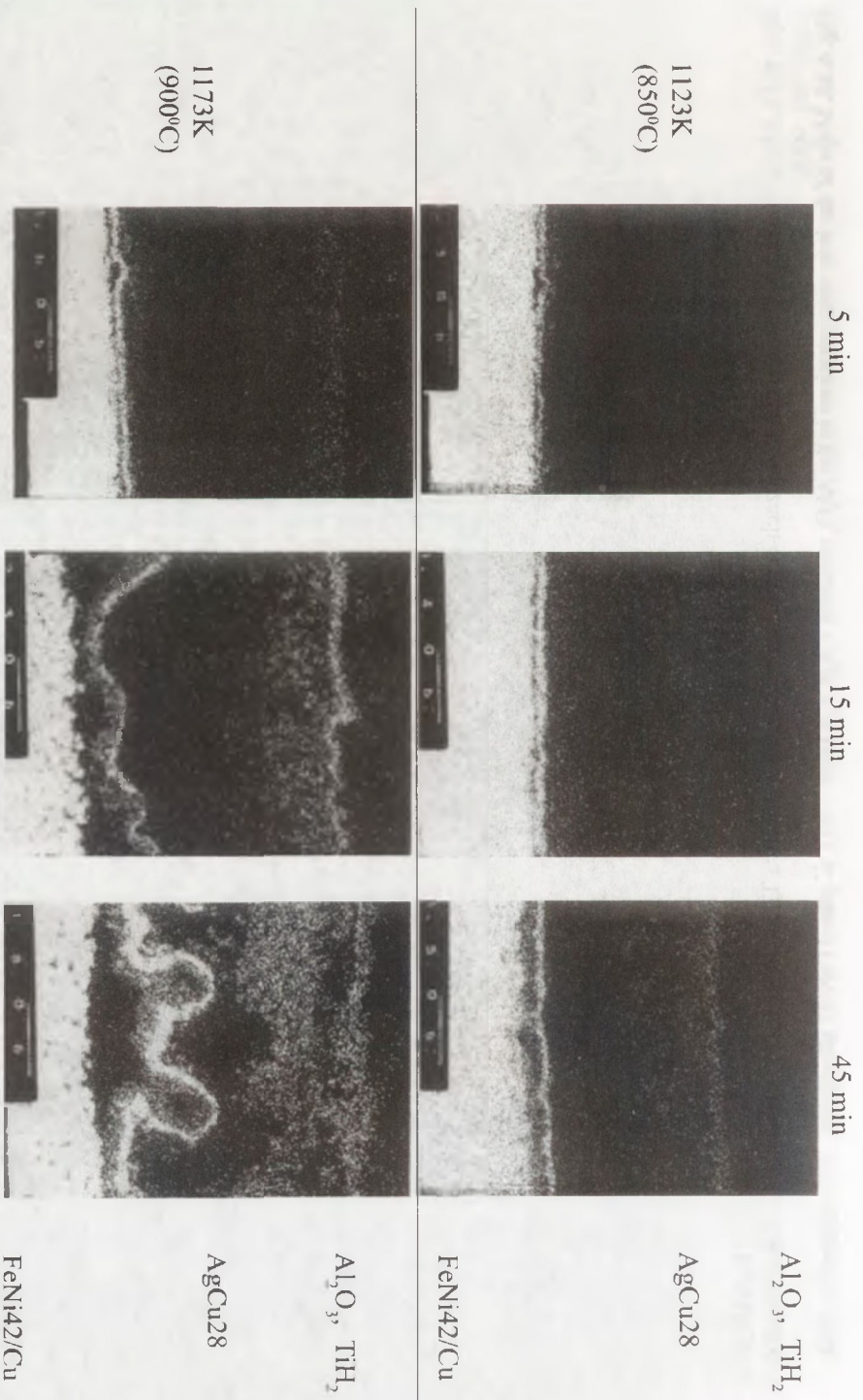


71 Rys. 6.11 Mapy rozkładu stężeń żelaza w złączach: ceramika korundowa z naniesionym  $TiH_2$ -lut AgCu28-stop FeNi42. sonda SIE, 900x.  
Fig. 6.11. Maps of the iron concentrations in: the  $Al_2O_3$  ceramics – AgCu28 braze – FeNi42 alloy joints, SIE microprobe, 900x.

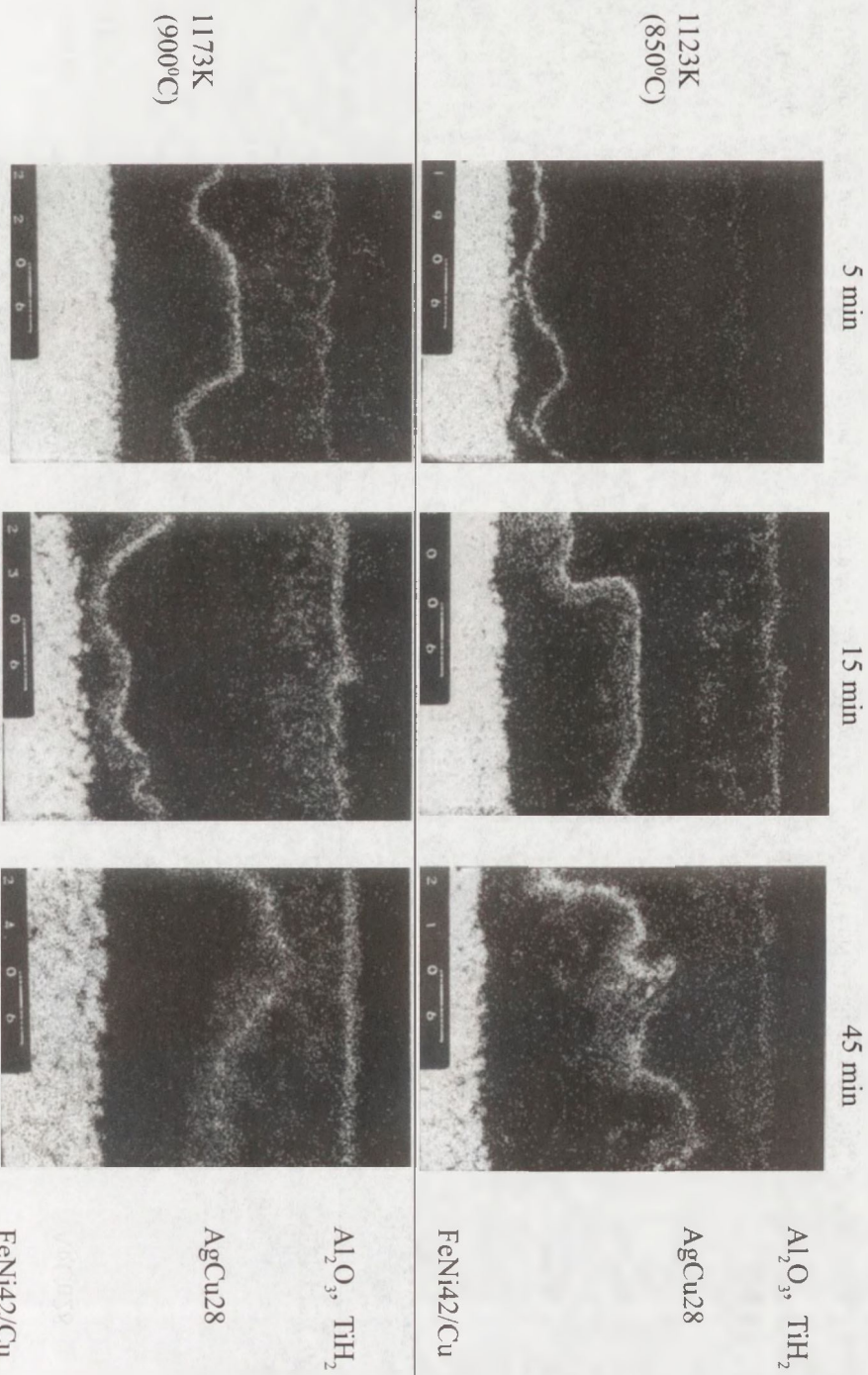


**Rys.6.12.** Mapy rozkładu stężeń żelaza w złączach ceramika korundowa z naniesionym TiH<sub>2</sub>-lut AgCu28-stop FeNi42 z warstwą Ni, sonda SIE, 900x.

**Fig. 6.12.** Maps of the iron concentrations in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics – AgCu28 braze – Ni-plated FeNi42 alloy joints, SIE microprobe, 900x.



Rys. 6.13. Mapy rozkładu stężeń żelaza w złączach ceramika korundowa z warstwą  $TiH_2$ -lut AgCu28- stop FeNi42 z warstwą Cu, sonda SIE, 900x.  
Fig. 6.13. Maps of the iron concentrations in the  $Al_2O_3$  ceramics – AgCu28 braze – Cu-plated FeNi42 alloy joints, SIE microprobe, 900x.



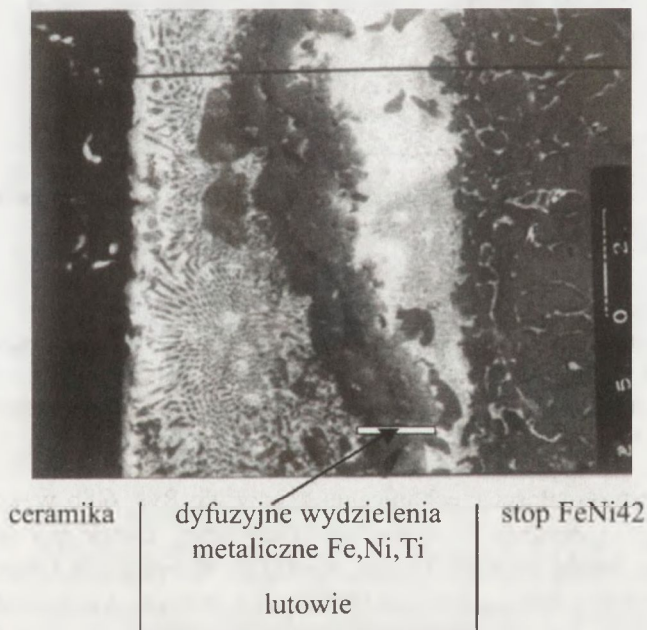
**Rys. 6.14.** Mapy rozkładu stężeń żelaza w złączach ceramika korundowa z warstwą  $\text{TiH}_2$  - lut AgCu28, stop FeNi42/ z warstwą Cu, Ni, sonda SIE, 900x.

**Fig. 6.14.** Maps of the iron concentrations in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics - AgCu28 braze - Ni,Cu-plated FeNi42 alloy joints, SIE microprobe, 900x.

W przypadku stopu FeNi42 dyfuzję żelaza do warstwy lutu obserwuje się już po 5 min spajania w temperaturze 1123K (850°C), a po 45 min żelazo przemieszcza się aż do powierzchni ceramiki. Ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu spajania proces ten ulega znacznej intensyfikacji (Rys. 6.11). Warstwa niklu na powierzchni stopu FeNi42 intensyfikuje proces dyfuzji żelaza do lutu i ceramiki (Rys. 6.12), natomiast warstwa miedzi wpływa na znaczne ograniczenie dyfuzji żelaza do ceramiki (Rys. 6.13).

Jedynie w przypadku warstwy miedzi nałożonej na stop FeNi42 obserwuje się znacznie mniejszą dyfuzję żelaza ze stopu do ceramiki. Wydaje się, że żelazo rozpuszcza się w miedzi i nie migruje dalej do ceramiki nawet w temperaturze 1173K i przy długich czasach wygrzewania (Rys. 6.13). Dyfuzja żelaza do lutu w złączach ze stopem FeNi42 z nałożonymi warstwami miedzi i niklu (Rys. 6.14) jest porównywalna do przypadku złączy ze stopem FeNi42 pokrytym warstwą niklu.

Mapy stężeń żelaza, tytanu i niklu pokrywają się. Wydzielenia tych pierwiastków w warstwie lutu układają się w ciągłą warstwę (~ 2 μm), która ze wzrostem czasu i temperatury przemieszcza się do ceramiki (Rys. 6.15).

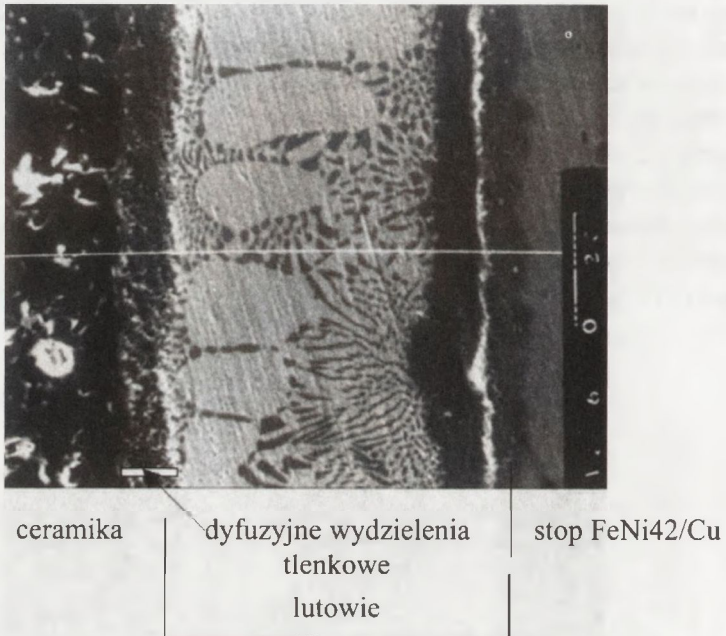


**Rys. 6.15.** Mikrostruktura złącza ceramika- lut AgCu28- stop FeNi42, spajanego w temperaturze 1173K (900°C) przez 45 min, sonda SEI 900x.

**Fig. 6.15.** Microstructure of a ceramic- braze-FeNi42 alloy joint brazed at a temperature of 1173K for 45 min, SEI microprobe, 900x.

Dyfuzja składników metalicznych w warstwie lutu powoduje również pewną segregację składników lutowni, od strony stopu FeNi42 lut jest bogaty w srebro, a od strony ceramiki występuje srebro z miedzią. Srebro dyfunduje również na znaczną głębokość do stopu FeNi42.

Obecność miedzi na powierzchni stopu FeNi42 sprzyja ograniczeniu dyfuzji żelaza i niklu. Warstwa lutu nie zawiera widocznych wydzielen w całym przekroju (Rys. 6.16).



**Rys.6.16.** Mikrostruktura złącza: ceramika - lut- stop FeNi42/Cu z naniesioną warstwą miedzi, spjanego w temperaturze 1173K (900°C) przez 45 min, sonda SEI, 900x.

**Fig.6.16.** Microstructure of a ceramic- braze-FeNi42/Cu joint brazed at a temperature of 1173K for 45 min, SEI microprobe, 900x.

Badania wytrzymałości mechanicznej złączy wg Rys. 6.8b wykonano metodą trójpunktową na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick typ 1450. Rozstaw podpór podczas badań wynosił 36 mm, szybkość obciążenia 0.1 mm/min. Wyniki podano w Tab. 6.3, zamieszczono w niej wartości średnie z pięciu pomiarów złączy spajanych w czasie 5 min, w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 30 ppm.

**Tablica 6.3.** Wytrzymałość mechaniczna złączy.**Table 6.3.** Mechanical strength of the joint.

Sposób przygotowania powierzchni stopu	Temperatura spajania			
	1123K (850°C)		1173K (900°C)	
	$\delta_{bc}$ [MPa]	$K_{Ic}$ [MPa m <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{bc}$ [MPa]	$K_{Ic}$ [MPa m <sup>1/2</sup> ]
FeNi42	68.1	2.94	79.9	3.19
FeNi42/Ni	64.9	2.71	91.0	4.14
FeNi42/Cu	90.0	3.90	79.7	3.01
FeNi42/Cu, Ni	47.7	2.13	59.2	2.53

Współczynnik  $K_{Ic}$  wyliczono wg ASTM 399-90. Wytrzymałość na zginanie  $\delta_{bc}$  oraz współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  zależą zarówno od rodzaju warstwy wierzchniej na stopie FeNi42, jak również od temperatury spajania. W temperaturze 1123K (850°C) najwyższą wytrzymałość mechaniczną mają złącza spajane ze stopem FeNi42 z nałożoną warstwą miedzi. Wytrzymałość tych złączy jest o ~ 30% wyższa niż złączy ze stopem FeNi42 i stopem FeNi42 z warstwą Ni, i ~ 50% wyższa niż ze stopem FeNi42 z warstwami miedzi i niklu. Ze wzrostem temperatury, przy zachowaniu czasu spajania 5 min, wytrzymałość mechaniczna złączy wzrasta o ~ 15% z wyjątkiem złączy spajanych ze stopem FeNi42 z nałożoną warstwą miedzi. W tym przypadku następuje obniżenie wytrzymałości o ~ 12%. Wydłużenie czasu spajania do 15 min powoduje duży spadek wytrzymałości mechanicznej. Średnie z trzech próbek spajanych w temperaturze 1173K (900 °C) są następujące: stop FeNi42 - 68.5 MPa, stop FeNi42/Ni - 45.3MPa, stop FeNi42/Cu - 59.7 MPa.

Wnioski z przeprowadzonych badań są następujące:

1. Mikrostruktura warstwy przejściowej w złączach ceramika-stopFeNi42 zależy od sposobu przygotowania powierzchni stopu FeNi42, temperatury spajania oraz czasu procesu. Najmniejszą ilość wydzieleni dyfuzyjnych żelaza ze stopu FeNi42 do warstwy lutu obserwuje się dla niższej temperatury spajania tj. 1123K, krótkiego czasu - 5 min oraz warstwy buforowej z miedzi nałożonej na powierzchnię stopu FeNi42.
2. Podwyższenie temperatury i wydłużenie czasu spajania powoduje wzrost stężenia żelaza w warstwie lutu i na powierzchni ceramiki. Dla warstwy buforowej wykonanej z miedzi dyfuzję żelaza do warstwy lutu obserwuje się tylko w wysokiej temperaturze (1173K) przy długich czasach spajania, tzn. 15 i 45 min. Intensywność tych wydzieleni jest jednak znacznie mniejsza niż w przypadku stopu FeNi42 bez warstw powierzchniowych, bądź z warstwami niklu i miedzi z niklem.
3. Stwierdzono, że wytrzymałość mechaniczna złączy zależy od mikrostruktury warstwy przejściowej lutu oraz warstwy powierzchniowej ceramiki. Najwyższe wytrzymałości mechaniczne mają złącza w których w warstwie przejściowej

nie stwierdzono intensywnych wydzieleni żelaza na powierzchni ceramiki. Są to przypadki:

- złącze stopu FeNi42 bez warstw wierzchnich w temperaturze spajania 1173 K,
  - złącze stopu FeNi42 z warstwą Ni w temperaturze spajania 1173K,
  - złącze stopu FeNi42 z warstwą Cu w temperaturze spajania 1123K.
4. Rentgenowskie badania identyfikacyjne wydzieleni do warstwy lutu [1] wykazały, że mogą to być związki metaliczne  $\gamma$ -FeNi (taenit),  $Ni_3Ti$ , AlFe.
5. Dyfuzja żelaza i tytanu do powierzchni ceramiki powoduje znaczny spadek wytrzymałości złączy. Może to być wywołane degradacją korundu przez tytan, ponieważ na powierzchni ceramiki zidentyfikowano związek AlFe [6.1] oraz zmniejszeniem plastyczności warstwy lutu spowodowanej wydzieleniami innych faz.

Zbadano również wpływ miedzi nakładanej bezpośrednio na ceramikę w złączach lutowanych aktywnie za pomocą stopu AgCu28 w atmosferze azotu. Do badań wykorzystano ceramikę korundową o zawartości  $Al_2O_3$  99.5% wytworzoną w ITME w postaci beleczek o wymiarach 5 x 5 x 27.4 mm. Na powierzchnie czołowe beleczek 5 x 5 mm przed spajaniem nakładano pasty metaliczne przygotowane z proszku miedzi i wodorku tytanu w następujących proporcjach wagowych:

1.  $TiH_2$                       2.  $TiH_2 : Cu = 1:1$                       3.  $TiH_2 : Cu = 1:3$

Spajanie złączy wykonano lutem konwencjonalnym AgCu28 w atmosferze azotu o zawartości tlenu  $\sim 10$  ppm i punkcie rosy 203K ( $-70^\circ C$ ) w piecu taśmowym firmy BTU. Temperatura spajania wynosiła 1193K. Próbkę do badań wytrzymałości wykonano wg Rys. 6.8a.

Po lutowaniu beleczki poddano badaniom wytrzymałości na zginanie. Badanie wykonano metodą trójpunktową na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick typ 1450. Rozstaw podpór podczas badań wynosił 36 mm, szybkość obciążenia 0.1 mm/min. Wyniki badań przedstawiono w Tab. 6.4.

**Tablica 6.4.** Wytrzymałość mechaniczna na zginanie.

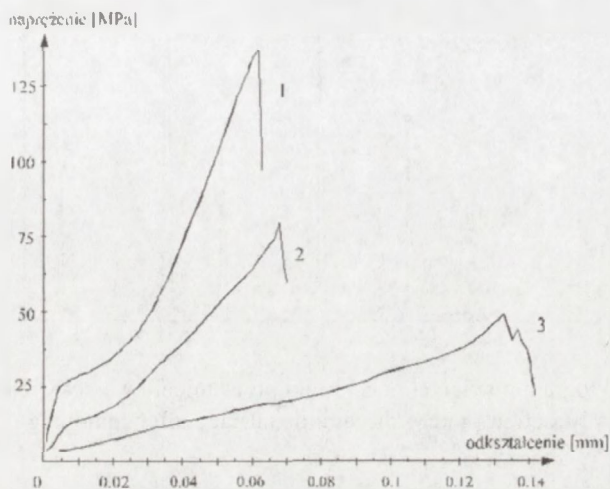
**Table 6.4.** Bending strength of ceramics-metal joints.

Nr	Rodzaj warstwy reakcyjnej	$\sigma_{bc}$ , MPa	$K_{Ic}$ , MPa m
1.	$TiH_2$	112.5	4.45
2.	$TiH_2 : Cu = 3 : 1$	58.2	3.35
3.	$TiH_2 : Cu = 1 : 1$	64.2	3.52

Współczynnik  $K_{Ic}$  wyliczono wg ASTM 399-90. W Tab. 6.4 podano wartości średnie z pięciu pomiarów. Wytrzymałość na zginanie  $\sigma_{bc}$  oraz współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  zależą od rodzaju warstwy reakcyjnej nałożonej na ceramikę. Najwyższą wytrzymałość mają złącza spajane lutem AgCu28 z ceramiką z warstwą  $TiH_2$  ( $\sim 130$  MPa). Wzrost ilości miedzi w warstwie reakcyjnej powoduje obniżenie



wytrzymałości na zerwanie z równoczesną zmianą charakteru odkształcenia złącza. Jednocześnie obserwuje się znaczną powtarzalność wyników (rozrzut wartości ~ 5%). Odkształcenie złącza podczas obciążania przedstawiono na Rys. 6.17.



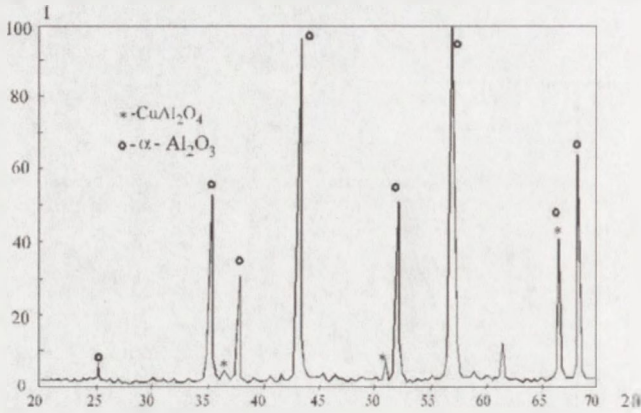
**Rys. 6.17.** Odkształcenie złącza podczas zrywania w zależności od rodzaju warstwy reakcyjnej: 1 - ceramika z warstwą  $\text{TiH}_2$ , 2 - ceramika z warstwą reakcyjną  $\text{Cu50TiH}_2\text{50}$ ; 3 - ceramika z warstwą reakcyjną  $\text{Cu75TiH}_2\text{25}$ .

**Fig. 6.17.** Strain-stress relationships for the joint with a different reaction layers: 1 -  $\text{TiH}_2$ , 2 -  $\text{Cu50TiH}_2\text{50}$ , 3 -  $\text{Cu75TiH}_2\text{25}$ .

Zerwanie złącza spajanego z ceramiką z warstwą  $\text{TiH}_2$  przebiega w sposób charakterystyczny dla materiałów kruchych. Wprowadzenie miedzi do warstwy reakcyjnej powoduje zmianę charakterystyki odkształcenia. Złącza podczas obciążenia odkształcają się półplastycznie przy czym nachylenie krzywej maleje ze wzrostem zawartości miedzi w warstwie reakcyjnej. Nieznacznie maleje siła niszcząca złącza.

Badania zmian fazowych na powierzchni ceramiki wykonano w następujący sposób: na płytki ceramiczne nałożono takie same warstwy reakcyjne jak na beleczki. Warstwy te wyżarzono w warunkach spajania złącza, tzn. w temperaturze 1193K (920°C) w atmosferze azotu. Badania identyfikacyjne wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Philips PW 1846 z promieniowaniem  $\text{CuK}_\alpha$ . Na powierzchni warstwy metalicznej po wygrzewaniu mieszaniny  $\text{Cu75TiH}_2\text{25}$  zidentyfikowano szereg związków międzymetalicznych:  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Ti}$ ,  $\text{CuTi}$ ,  $\text{CuTi}_2$ ,  $\text{CuTi}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}_2$ ,  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3$ , spinel glinowo-miedziowy  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), związki tlenowe z układu Cu-Ti-O- stechiometryczne  $\text{Cu}_2\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2)$ ,  $\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2)$ ,  $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$  ( $\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ ) oraz niestechiometryczne związki  $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$   $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ . Po usunięciu metalicznej warstwy reakcyjnej na powierzchni ceramiki zidentyfikowano tylko spi-

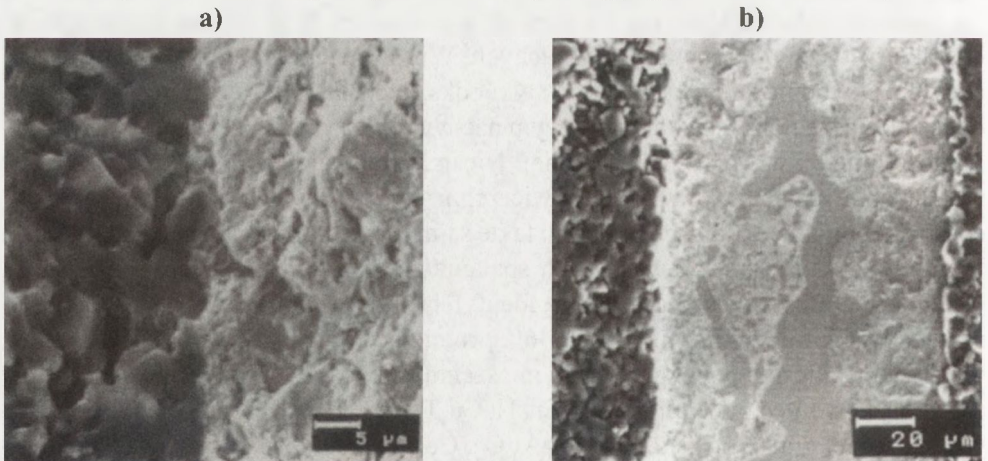
nel glinowo-miedziany  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dyfraktogram powierzchni ceramiki po usunięciu metalicznej warstwy reakcyjnej przedstawiono na Rys. 6.18.



**Rys. 6.18.** Dyfraktogram powierzchni ceramiki po usunięciu warstwy reakcyjnej  $\text{Cu} - \text{TiH}_2$ .  
**Fig. 6.18.** X-ray diffraction picture of ceramic surface after removing of reaction layer of  $\text{Cu} - \text{TiH}_2$ .

Badaniom rentgenowskim poddano również powierzchnie po zerwaniu złączy ceramiki korundowej z warstwą reakcyjną wykonaną z wodoru tytanu, spajanych lutem AgCu28. W tym przypadku zidentyfikowano niestechiometryczne związki międzymetaliczne  $\text{M}_6\text{O}$ . Miedź dyfundowała w warstwę lutu, tym samym podwyższyła jego plastyczność.

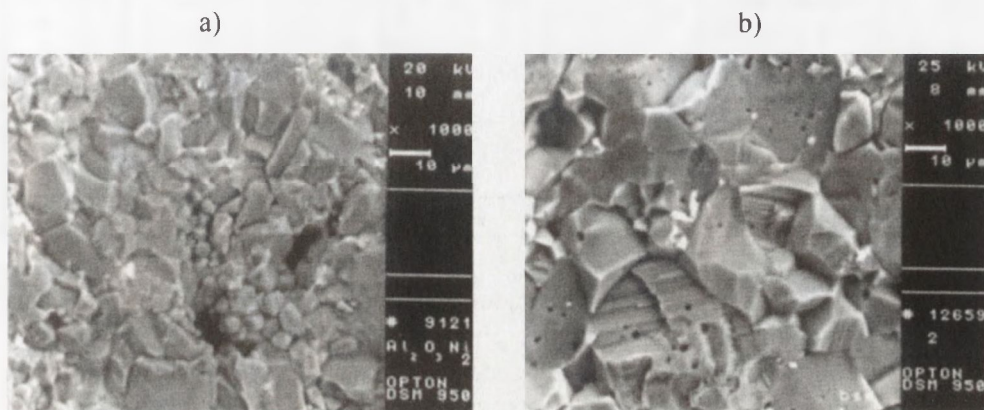
Obrazy mikroskopowego złącza z warstwą reakcyjną przedstawiono na Rys. 6.19.



**Rys. 6.19.** Obraz złącza ceramika-warstwa reakcyjna  $\text{Cu} - \text{TiH}_2$ : a) - przełom, b) - zgląd metalograficzny), OPTON, SEM, 2000x, 500x.

**Fig. 6.19.** Microstructure of reaction layer  $\text{Cu} - \text{TiH}_2$  adjacent to ceramics substrate, SEM, 2000x, 500x.

Mikrostrukturę ceramiki po oderwaniu części metalowej złącza przedstawiono na Rys. 6.20. Podczas spajania ceramiki lutem aktywnym CB-1 ze stopem FeNi42 (Rys. 6.20a) stwierdza się rozpuszczanie ziaren korundu, które nie występuje w procesie lutowania przez warstwę reakcyjną z miedzią. Na Rys. 6.20b widoczna jest znaczna porowatość korundu, zerwanie złącza następuje również poprzez ziarna. Na granicach ziarnowych obserwuje się nieznaczne ilości fazy metalicznej.



**Rys. 6.20.** Mikrostruktura ceramiki po zerwaniu złącza: a) spjanego lutem CB-1 ze stopem FeNi42 w próżni ( jak na Rys. 6.2), b) spjanego przez warstwę reakcyjną 50% wag. Cu-50% wag. TiH<sub>2</sub> lutem AgCu28 z miedzią w atmosferze azotu (jak na Rys. 6.19), OPTON, SEM, 1000x

**Fig. 6.20.** Microstructure of alumina-ceramics after failure of the joint a ceramics-copper bonding In nitrogen atmosphere (a), a ceramics-FeNi42 alloy bonded in vacuum the CB-1 braze (b), OPTON SEM,1000x [Fig.6.19].

Podczas spajania ceramiki z warstwami reakcyjnymi z TiH<sub>2</sub> i Cu zidentyfikowano spinel glinowo-miedziany oraz związki międzymetaliczne typu M<sub>6</sub>X tzw. *fazy Nowotnego*, tj. Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O i Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O .

Właściwości związków M<sub>6</sub>X badali Girish P. Kelkar i Altaf H. Carim [6.2] oraz K.S. Bang i S. Liu [6.5]. Właściwości typowych materiałów złączowych oraz związków międzymetalicznych M<sub>6</sub>X przedstawiono w Tab. 6.5.

Porównanie wyników procesów prowadzonych w próżni i w atmosferze azotu pozwala na stwierdzenie, że obecność śladowych ilości tlenu nawet ~ 10 ppm podczas spajania ceramiki korundowej z metalami lutami aktywnymi wpływa na zmianę składu fazowego warstw przejściowych. W atmosferze azotu pojawiają się związki tlenowe TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, natomiast ograniczona zostaje w porównaniu z próżnią synteza podwójnych związków tlenowych z układu Cu-O-Ti.

**Tablica 6.5.** Właściwości związków typu  $M_6X$  z układu Ti-Cu-O [6.2] i właściwości  $Al_2O_3$ , FeNi42 oraz Cu.

**Table 6.5.** Property values of the  $M_6X$  type compounds in the Ti-Cu-O [6.2] system and property of the  $Al_2O_3$ , FeNi42, Cu.

Nr	Właściwość	$Ti_4Cu_2O$	$Ti_3Cu_3O$	$Al_2O_3$	FeNi42	Cu
1	Współczynnik rozszerzalności cieplnej. ( $10^{-6}K^{-1}$ )	12.8±0.2	15.1±0.3	6.5÷8.1	7	17.7
2	Moduł Younga [GPa]	184±2	177±4	350	214	130
3	Liczba Poissona	0.284	0.306	0.25	0.24	0.37

Nieszczelność złączy ceramika korundowa-stop FeNi42 może być spowodowana przede wszystkim dużymi zmianami w mikrostrukturze stopu FeNi42 i warstwy wierzchniej ceramiki spowodowanymi znaczną dyfuzją żelaza i niklu. Wytworzona w wyniku procesów dyfuzyjnych warstwa przejściowa w warstwie wierzchniej ceramiki jest niepodatna na odkształcenia pod wpływem obciążeń mechanicznych i powoduje przypadkowe, katastroficzne uszkodzenia złączy.

Warstwy przejściowe na ceramice o podwyższonej plastyczności zawierające fazy  $M_6O$  zapobiegają powstawaniu efektu katastrofalnych uszkodzeń złączy przy niskich obciążeniach mechanicznych.

## LITERATURA

- [6.1] Olesińska W.: Opracowanie technologii bezpośredniego spajania ceramiki korundowej z metalami z zastosowaniem spoiw typu AgCuTi, Sprawozdanie z grantu: Nr 7S 201 006 05
- [6.2] Girish P. Kelkar, Carim H.: Synthesis, properties and ternary phase stability of  $M_6x$  compounds in the Ti-Cu-O system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (1993), 7, 1818-1820
- [6.3] Bień A., Buda M., Olesińska W.: Diffusion effects into alumina ceramics during active brazing, *Solid State Phenomena*, 41, (1995), 277-284
- [6.4] Peytour C., Barbier F., Revcolevschi A.: Characterization of ceramic/TA6V titanium alloy brazed joints, *J. Mater. Res.* 5, 1, (1990), 127-135
- [6.5] Bang K.S., Liu S., Interfacial reaction between alumina and Cu-Ti filler metal during reactive metal brazing, *Welding Research Supplement*, March (1994), 54-60
- [6.6] Buda M.: *Mater. Elektron.*, 22, (1994), 2, 48-60

## 7. WYTWARZANIE WARSTW BARIEROWYCH PODCZAS AKTYWNEGO SPAJANIA CERAMIK NIETLENKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM Ti

Spajanie ceramiki z AlN i z SiC miedzią w atmosferze azotu okazało się niemożliwe ani z wykorzystaniem techniki CDB, ani z zastosowaniem techniki lutów aktywnych, konieczne okazało się wytworzenie na powierzchni ceramiki warstwy barierowej dobrze zwilżanej przez wytworzone podczas spajania fazy, ograniczającej jednocześnie dyfuzję aktywnych składników spajania do ceramiki i jej dekompozycję. Do wykonania tej warstwy wykorzystano Ti. Założono, że utworzony TiN z azotem uwalnianym podczas utleniania AlN do  $Al_2O_3$  będzie sprzyjać wytwarzaniu warstwy barierowej dobrze zwilżanej również przez eutektykę miedzianą. Wykonane badania wykazały, że utworzenie warstwy barierowej w procesie CDB z wykorzystaniem tytanu na ceramice zawierającej dodatek  $Y_2O_3$  jest bardzo utrudnione przez wysoką aktywność chemiczną tego tlenku. Podobnie, w przypadku ceramiki z SiC, wytworzona warstwa węgla była niewystarczająca do wytworzenia warstwy barierowej [3.9]

Tytan na powierzchni ceramiki nakładano dwoma metodami:

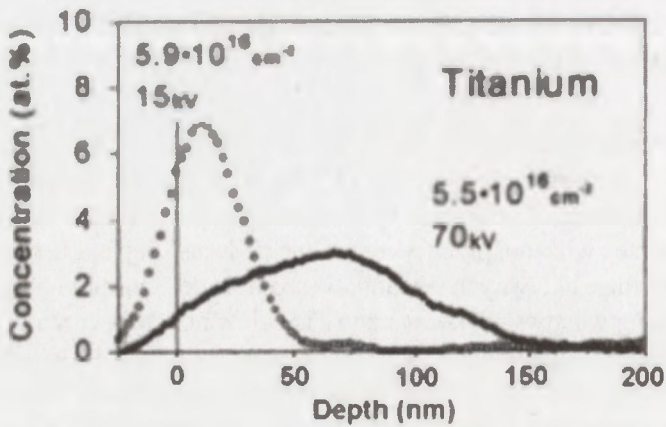
- za pomocą techniki sputteringu – urządzenie firmy ULVAC (RF-13,5MHz, 700W, argon), uzyskana grubość warstwy Ti wynosiła  $\sim 0,35 \mu m$
- metodą implantacji jonów stosując dawki:  $110^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$ ,  $5 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{18}$  jonów/cm<sup>2</sup> (napięcia przyspieszające: 70 i 15kV, azot), tylko dla ceramiki z AlN.

Warstwy Ti wykonane na powierzchni ceramiki z wykorzystaniem techniki sputteringu dla techniki CDB okazały się całkowicie nieprzydatne. Tytan w atmosferze azotu nie był zwilżany przez fazy tlenkowe powstające w procesie CDB. Dla AlN korzystne okazało się wprowadzenie tytanu pod warstwę wierzchnią ceramiki.

Wykonano badania dot. osadzania tytanu różnymi dozami przy zastosowaniu różnych energii. Profile głębokości osadzania badanych jonów tytanu przedstawiono na Rys. 7.1. Obniżenie energii z 70 do 15 kV spowodowało zmianę koncentracji implantowanych jonów. Przy niższej energii uzyskano równomierną koncentrację tytanu tuż pod warstwą wierzchnią ceramiki, tytan implantowany przy energii 70 kV był rozproszony w ceramice na znacznej głębokości.

Podczas spajania ceramiki AlN z miedzią techniką CDB nie uzyskano zwilżalności ceramiki implantowanej jonami tytanu z energią 70 kV. Zmniejszenie energii z 70 do 15 kV skutkowało zmianami na powierzchni ceramiki umożliwiającymi spajanie z miedzią.

Profile rozkładu tytanu w zależności od warunków implantacji oznaczone metodą RBS (*Rutherford Backscattering*) przedstawiono na Rys. 7.1. Badanie wykonano przy wykorzystaniu cząstek  $\alpha$  ( $He^+$ ) o energii 1,7 MeV. Jony rozproszone rejestrowano pod kątem 170°, przy pomocy detektora Si[Li].



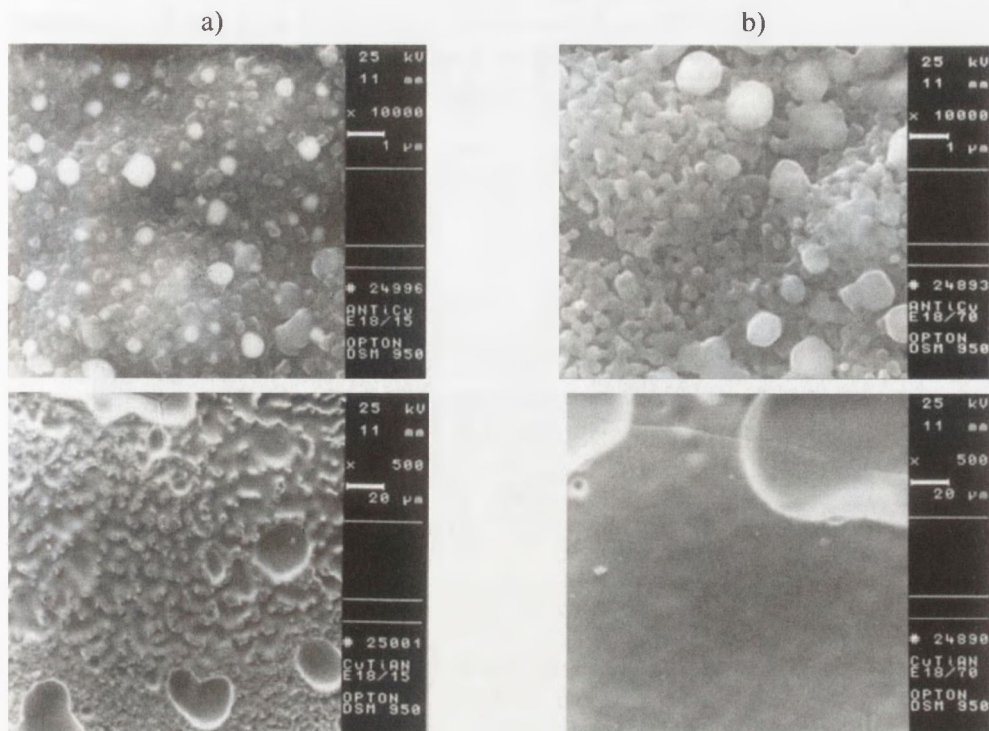
**Rys. 7.1.** Profile rozkładu koncentracji implantowanych jonów tytanu wyznaczone z wykorzystaniem analizy RBS.

**Fig. 7.1.** RBS concentration profiles of the implanted titanium ions.

Obniżenie napięcia z 70 do 15 kV spowodowało zmianę głębokości oraz rozmieszczenia implantowanych jonów. Przy niższym napięciu uzyskano równomierny rozkład jonów tytanu tuż pod warstwą wierzchnią ceramiki, natomiast tytan implantowany przy napięciu 70 kV był nierównomiernie rozproszony w ceramice na znacznej głębokości.

Porównanie dyfraktogramów z powierzchni płytek ceramicznych implantowanych tą samą dawką jonów/cm<sup>2</sup> przy różnym napięciu przyspieszającym, po rozerwaniu złącza wykazało na obu powierzchniach, oprócz podstawowej, heksagonalnej fazy krystalicznej AlN, obecność faz glinianów itru: YAP (romboedryczny) i YAM (jednoskośny), różna była tylko intensywność odpowiadających im pików. Na powierzchni ceramiki implantowanej jonami z napięciem przyspieszającym 15 kV, intensywność pików odpowiadających fazie YAP była pięciokrotnie wyższa od intensywności pików odpowiadających fazie YAM, dla tych samych warunków pomiaru. Na powierzchni implantowanej jonami przy wysokim napięciu przyspieszającym obserwuje się zjawisko odwrotne: intensywność pików YAP jest blisko sześciokrotnie niższa od intensywności pików odpowiadających fazie YAM. Takie proporcje współistnienia faz w zależności od napięcia przyspieszającego występowały również dla wszystkich warunków implantacji.

Na powierzchniach ceramik implantowanych jonami z napięciem przyspieszającym 70 kV można przyjąć z dużym prawdopodobieństwem występowanie wydzieleni krystalicznych roztworu stałego  $Y_xTi_{1-x}O_{1-0,5x}$  i złożonych faz  $Cu_2Ti_4O$ ,  $Cu_3TiO_4$ ,  $Cu_2Ti_2O_5$ ,  $Cu_2TiO_3$ ,  $Cu_3TiO_5$ . Na powierzchni miedzi po spajaniu nie zidentyfikowano żadnych innych faz krystalicznych.



**Rys. 7.2.** Obraz powierzchni ceramiki AlN implantowanej jonami Ti dozą  $1 \times 10^{18}$  i miedzi po zerwaniu złączy: a) napięcie przyspieszające 15 kV, b) napięcie przyspieszające 70 kV.

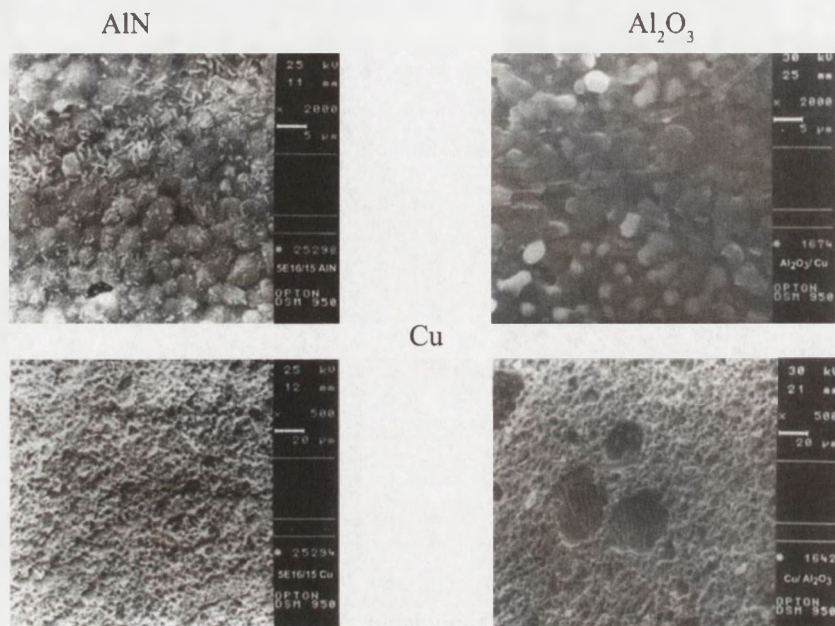
**Fig. 7.2.** Images of the surface of the AlN ceramic implanted with Ti ions at a dose of  $1 \times 10^{18}$  and of the copper after rupture, accelerating voltage: a) 15 kV, b) 70 kV.

Widoczna jest duża różnica rozwinięcia powierzchni miedzi po spajaniu w zależności od napięcia przyspieszającego stosowanego podczas implantacji, a zatem od głębokości *zagrzebania* jonów Ti pod warstwą wierzchnią ceramiki. Przy wysokim napięciu przyspieszającym (złącza najslabsze) powierzchnia miedzi jest gładka, posiada liczne, bardzo głębokie ubytki powstające podczas spajania, które nie mają kontaktu z ceramiką (pory). Powierzchnia miedzi spajanej z ceramiką implantowaną przy niższych napięciach przyspieszających wyglądem przypomina gąbkę przyssaną do ceramiki. Najlepszy kontakt miedzi z ceramiką uzyskano dla ceramiki implantowanej dozą  $5 \times 10^{16}$ , przy napięciu przyspieszającym 15 kV (Rys. 7.3).

Stwierdzono, że duży wpływ na spajalność z miedzią ma napięcie przyspieszające. Nie uzyskano zwilżalności ceramiki implantowanej jonami z energią 70 kV eutektyką miedzianą. Zmniejszenie energii z 70 do 15 kV skutkowało zmianami na powierzchni ceramiki umożliwiającymi spajanie z miedzią (Rys. 7.2).

Na Rys. 7.3 przedstawiono porównawczo mikrostruktury powierzchni złączowych ceramiki AlN-Cu i  $Al_2O_3$ -Cu wykonanych w tych samych warunkach spajania.

Powierzchnia ceramiki AlN implantowana była jonami Ti dozą  $5 \times 10^{16}$ , napięcie przyspieszające wynosiło 15 kV, złącza te miały najwyższą wytrzymałość mechaniczną na ścinanie, porównywalną z wytrzymałością złączy ceramiki korundowej z miedzią.



**Rys. 7.3.** Obraz powierzchni złączowych ceramiki AlN-Cu i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu.  
**Fig. 7.3.** Images of the surfaces of the AlN-Cu and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu joints.

Powierzchnie obu ceramik różnią się wyglądem krystalitów, co wynika z ich składu, ale na obu powierzchniach widoczne są obszary ciągłej warstwy zwilżającej podłoże. Rozwinięcie powierzchni miedzi w obu przypadkach również jest takie samo i świadczy o dobrej zwilżalności ceramiki przez eutektykę tlenkową miedzi. Na powierzchni ceramiki AlN zidentyfikowano tylko fazy glinianów itrowych YAP i YAM różniące się intensywnością występowania, w zależności od sposobu modyfikacji powierzchni AlN. Implantowanie tytanu tuż pod warstwę wierzchnią ceramiki sprzyja powstawaniu fazy YAP. Zwiększenie dozy i energii jonów implantowanego tytanu jest korzystne dla syntezy glinianu itrowego YAM (Rys. 7.4).

Te same fazy glinianów itrowych identyfikowano przy spajaniu ceramiki wstępnie utlenianej, ale nie były one zwilżane przez eutektykę Cu-Cu<sub>2</sub>O w tych samych warunkach spajania. Podobnie implantowanie tytanu w głąb ceramiki nie skutkowało zmianami korzystnymi dla spajania.

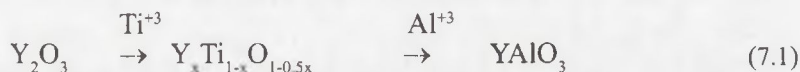
Wyodrębnienie wydzielań krystalicznych roztworu stałego  $Y_xTi_{1-x}O_{1+0,5x}$  na powierzchni ceramiki implantowanej jonami *zagrzebanymi* w ceramice (Rys. 7.4),



wskazuje na prawdopodobny udział tytanu w formowaniu złącza. W obecności aktywnych jonów tytanu ( $Ti^+$ ,  $Ti^{+2}$ ,  $Ti^{+3}$ ) oraz tlenku itru, synteza fazy YAP przebiega nie tylko wg bezpośredniej reakcji z udziałem  $Y_2O_3$  i  $Al_2O_3$ .

Równolegle możliwe są reakcje wbudowywania się tytanu w strukturę tlenku itru. Następnie jony  $Ti^{+3}$  mogą być zastąpione w drodze dyfuzji jonami  $Al^{+3}$  po utlenieniu AlN do korundu w obecności tlenu *in situ nascendi*. Uwolniony tytan w tych warunkach może wiązać azot powstający podczas dekompozycji AlN do TiN.

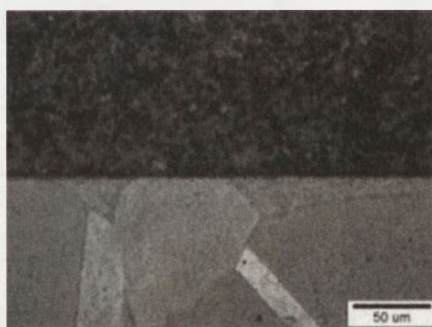
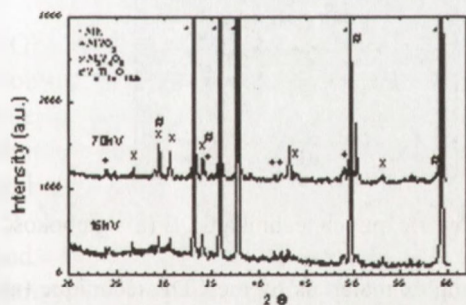
Schematycznie przebieg tych procesów można zapisać następująco:



W złączach o najwyższej wytrzymałości na powierzchni ceramiki intensywność pików identyfikowanego glinianu itru o strukturze perowskitu YAP jest najwyższa. Wprawdzie nie potwierdzono obecności fazy TiN, ale doskonała zwilżalność ceramiki przez tlenkowo - miedziane fazy eutektyczne (Rys. 7.4) i bardzo wysoka wytrzymałość złączy świadczą o jej obecności. Prawdopodobnie rozproszenie niewielkich ilości TiN na powierzchni ziaren ceramiki oraz duże zdefektowanie sieci krystalograficznej uniemożliwiają jednoznaczną jego identyfikację. W celu potwierdzenia tego przypuszczenia wykonano próbki dla których wydłużono trzykrotnie czas spajania. Stosowano ceramikę implantowaną w następujących warunkach: doza  $5 \times 10^{16}$ , 15 kV; doza  $5 \times 10^{17}$ , 15 kV oraz  $5 \times 10^{16}$ , 70 kV. Wydłużenie czasu procesu spowodowało, że badanie identyfikacyjne wykazało obecność fazy osbornitu  $TiN_{0,9}$  na wszystkich

a)

b)



Rys. 7.4. Dyfraktogramy z powierzchni ceramik implantowanych dozą  $1 \times 10^{18}$  jonów o różnym przyśpieszeniu przedstawionych na Rys. 7.2.a oraz mikrostruktura przekroju poprzecznego złącza AlN/Cu. Powierzchnia ceramiki implantowana jonami tytanu dozą  $5 \times 10^{16}$  jonów/cm<sup>2</sup>, 15 kV, jak na Rys. 7.2a (b).

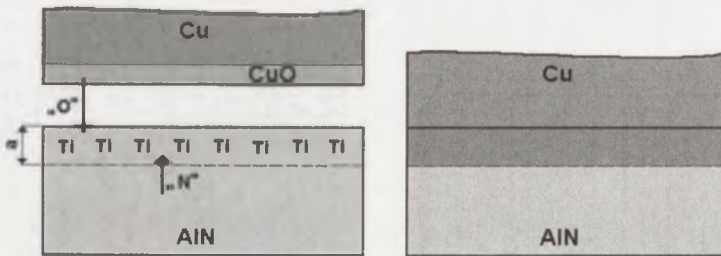
Fig. 7.4. Diffractograms obtained from the ceramic surfach after prolonged-time joining (Fig. 7.2) – (a); microstructure of a cross-section of an AlN/Cu joint. The ceramic surface was implanted with titanium ions at a dose of  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> and energy of 15 kV (Fig. 7.2) – (b).

badanych próbkach. Wyniki tego badania potwierdzają założony przebieg reakcji spajania z udziałem tytanu.

Obecność tytanu w warstwie granicznej powoduje również zmiany na powierzchni miedzi, zidentyfikowane zostały związki  $(\text{Cu}, \text{Ti})_6\text{O}$ , które mogą poprawiać zwilżalność ceramiki eutektyką  $\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{O}$ . Związki te charakteryzuje wysoka plastyczność i niższy od miedzi współczynnik rozszerzalności, obecność ich w warstwie granicznej jest bardzo pożądana [6.2].

Na Rys. 7.4b przedstawiono mikrostrukturę przekroju poprzecznego złącza ceramika  $\text{AlN}/\text{Cu}$  wykonanego techniką CDB, w którym powierzchnia  $\text{AlN}$  była modyfikowana techniką implantacji jonów; doza  $5 \times 10^{16}$  jonów/ $\text{cm}^2$ , napięcie przyspieszające 15 kV (Rys. 7.4). Na przekroju poprzecznym złącza widoczna jest warstwa o grubości  $\sim 1 \mu\text{m}$  utworzona w procesie spajania. Powierzchnia ceramiki  $\text{AlN}$  jest bardzo dobrze zwilżana przez wytworzoną w procesie spajania ciągłą i spójną z obu materiałami warstwę barierową, zawierającą również fazy miedziano-tlenowe.

W przypadku materiałów złożonych zawierających dodatki o wysokiej aktywności chemicznej konieczne jest w procesach spajania ograniczenie reakcji intensyfikujących dekompozycję ceramiki. Uzyskano to poprzez wprowadzenie pod warstwę wierzchnią ceramiki metalu aktywnego wiążącego produkty dekompozycji i jednocześnie ograniczającego dyfuzję tlenu w głąb ceramiki (Rys. 7.3). W celu uzyskania właściwych parametrów spajania konieczne jest jednak określenie głębokości strefy reakcji „ $a$ ” (Rys. 7.5).



**Rys. 7.5.** Model spajania ceramicznych materiałów złożonych techniką CDB ( $a$  – głębokość zagrzebienia jonów tytanu)

**Fig. 7.5.** Schematic model of the joining of complex materials by the CDB technique ( $a$  – penetration depth of titanium ions).

Zawężenie pola wymiany dyfuzyjnej tlenu poprzez zagrzebienie tytanu pod warstwą wierzchnią  $\text{AlN}$  pozwala na wytworzenie warstwy barierowej na ceramice zwilżanej przez eutektykę  $\text{CuCu}_2\text{O}$  w atmosferze azotu o zawartości tlenu  $\sim 1,5$  ppm. Umożliwia ona ograniczenie dyfuzji tlenu w głąb ceramiki i zapobiega dekompozycji  $\text{AlN}$ . Uformowanie jej w procesie spajania umożliwia modyfikacja powierzchni ceramiki  $\text{AlN}$  metodą implantacji jonów tytanu. Obecność powstającej fazy  $\text{TiN}_{0,9}$  w

warstwie barierowej gwarantuje zwilżalność powierzchni ceramiki przez eutektykę  $\text{CuCu}_2\text{O}$  w procesie CDB. Zastosowanie dozy  $5 \times 10^{16}$  jonów/cm<sup>2</sup> przy napięciu przyspieszającym 15kV umożliwia spajanie tak przygotowanej ceramiki AlN (domieszkowanej  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) z miedzią techniką CDB.

Mimo wielu badań wskazujących, że związki tytanu TiN i TiC [7.1] o metalicznym charakterze wiązań powstające przy spajaniu ceramiki AlN i SiC winny być dobrze zwilżane przez metale, nie uzyskano zadawalających wyników dla SiC, którego powierzchnię modyfikowano przy pomocy tytanu [7.2]. Autorzy prac [7.3, 7.7] wnioskują, że związki metaliczne TiN i TiC są łatwo zwilżane przez ciekłe metale tylko wtedy, gdy badana kompozycja wykazuje również charakter hypostechiometryczny.

W procesach spajania aktywnego poza tytanem stosuje się również inne pierwiastki o wysokiej aktywności chemicznej m.in. B, Cr, Mn, V i Zr [7.1]. Autorzy pracy [7.3] stwierdzili, że dodatek chromu do stopów Cu, Cu-Ni, Cu-Si i Cu-Ni-Si powoduje znaczne obniżenie kąta zwilżania przez te luty ceramiki z azotku krzemu. Pozwala to skrócić czas spajania reaktywnego, zatem może mieć wpływ na ograniczenie dekompozycji ceramiki. Spajanie ceramiki SiC lutami aktywnymi z dodatkiem Ti nie gwarantuje powtarzalnej wytrzymałości złączy z metalami z dwu powodów: dużej różnicy współczynników rozszerzalności ( $\alpha_{\text{SiC}} = 4.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ;  $\alpha_{\text{Cu}} = 19.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Cu}} = 1810^{-6}\text{K}^{-1}$ ) oraz braku możliwości formowania się warstwy barierowej umożliwiającej powstanie trwałego złącza. Wykonano badania wpływu modyfikacji powierzchni SiC (w postaci spieku polikrystalicznego i monokryształu) różnymi metalami (Ti, Cr i Cu) na rodzaj wytworzonych faz i spajalność ceramiki SiC z Mo.

Płytki SiC o wymiarach  $\Phi 12 \times 2$  wykonano w Katedrze Ceramiki Specjalnej AGH metodą prasowania izostatycznego z granulatu komercyjnego firmy Saint Gobain. Krążki o średnicy 13,2 mm prasowano osiowo w matrycy z  $\text{ZrO}_2$  pod ciśnieniem 10MPa, spiekanie wykonano w piecu grafitowym w atmosferze argonu w temperaturze 2150°C (gęstość pozorna spieków 3,147 g/cm<sup>3</sup>), powierzchnie płytek do badań polerowano.

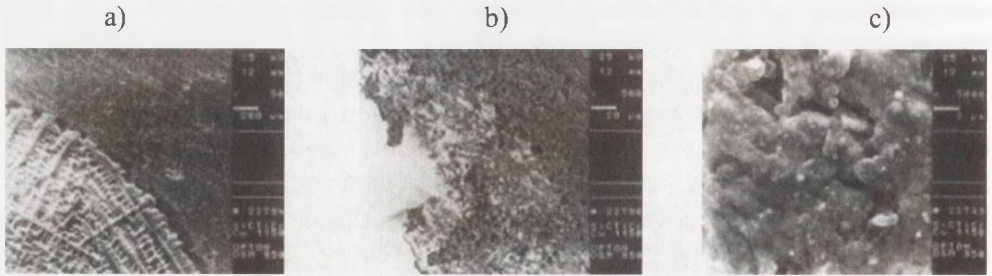
Na powierzchnie płytek nałożono techniką sputteringu warstwy tytanu i warstwy podwójne chromu i tytanu o grubości po 0,35  $\mu\text{m}$ . Dodatkowo na powierzchnię warstw cienkich nakładano metodą elektrochemiczną warstwę miedzi o grubości 2,5  $\mu\text{m}$ . Badano zwilżalność tych warstw przez luty:  $\text{AgCu}_{19,5}\text{Ti}_3\text{In}_5$ , Cu i  $\text{CuMn}_{12}\text{Ni}_3$  i spawalność z molibdenem. Wszystkie próby wykonano w piecu taśmowym w atmosferze azotu o punkcie rosy 203 K.

Płytki z warstwą tytanu poddawano następującym procesom wyżarzania:

- w temp. 1723 K (1450°C) w atmosferze argonu (wytworzenie warstwy TiC),
- w temp. 1273 K (1000°C) w atmosferze powietrza (wytworzenie warstwy TiO).

Warstwa tytanu na powierzchni SiC w atmosferze azotu nie była zwilżana żadnym lutem ani bezpośrednio po nałożeniu, ani po procesach wygrzewania. Zwilżanie

przez lut Cu i CuMn12Ni3 uzyskano dla warstwy Cr,Ti (luty topiły się w półkulę). Na powierzchni próbki widoczne były zmiany fazowe (Rys. 7.6).



**Rys. 7.6.** Mikrostruktura stopionej miedzi na powierzchni SiC/Cr,Ti.  
**Fig. 7.6.** Microstructure of copper of the surface SiC/Cr,Ti.

Na granicy stopionej kropli miedzi Rys.7.6a widoczne rozplýwanie lutu po powierzchni SiC (Rys. 7.6.b-c)

W trakcie dalszych prób na warstwy Ti i Cr,Ti nałożono metodą galwaniczną warstwę miedzi o grubości 2,5  $\mu\text{m}$ . Na warstwach Ti,Cu wykonanych na ceramice SiC po powierzchni rozplýwały się luty CB1 i CuMn12Ni3. Stopiona warstwa metaliczna nie wykazywała żadnej przyczepności, oddzielała się od podłoża. Na powierzchni ceramiki widoczne były różnorodne wydzielienia fazowe i wolny grafit.

Warstwy Cr,Ti,Cu były bardzo dobrze zwilżane przez Cu i CuMn12Ni3 (lut rozplýnął się po powierzchni) były spójne z podłożem, a złącza SiC z Mo lutowane lutem CuMn12Ni3 i Cu miały bardzo wysoką wytrzymałość mechaniczną. Przy rozrywaniu ulegały zniszczeniu przez ceramikę w znacznej odległości od złącza.

Powierzchnie płytek z SiC z warstwami Ti,Cu; Cr,Ti i Cr,Ti,Cu po badaniu rozplýwności lutów: Cu i CuMn12Ni3 badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badanie wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim PW 1840 firmy Philips. Wyniki badań przedstawiono w Tab. 7.1.

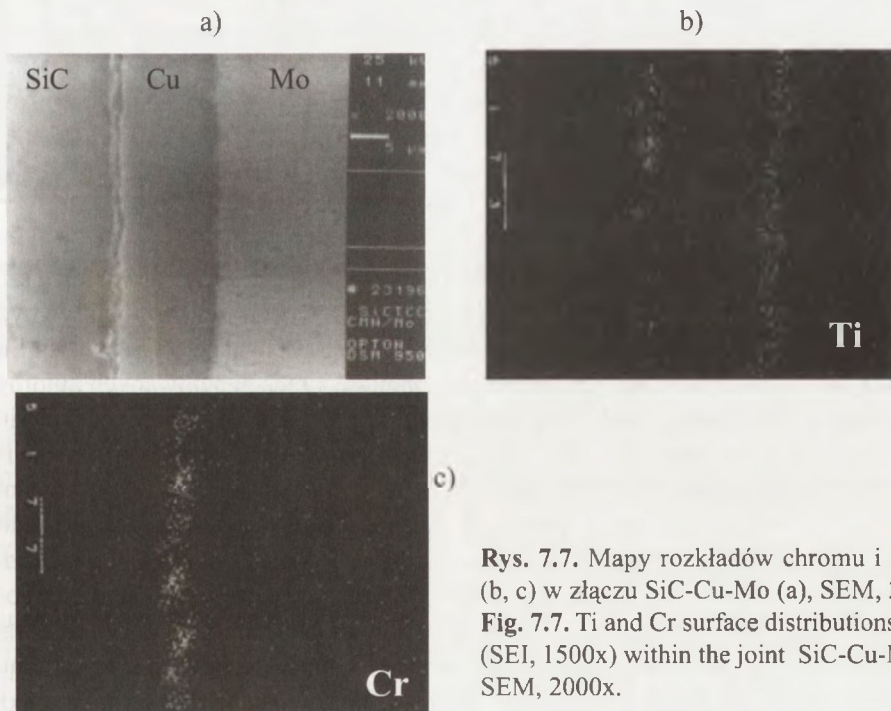
**Tabela 7.1.** Wyniki badań identyfikacyjnych.  
**Table 7.1.** X-ray diffraction phase analyses.

Lp.	Cerami-ka	Warstwa	Lut	Wyniki badań
1	SiC	Ti, Cu	Cu, Mn, Ni	C,TiSi, TiSi <sub>2</sub> , TiC, NiTi, Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> , Cu <sub>4</sub> Si, Cu <sub>3</sub> Ti, Ti <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> , CuNi <sub>2</sub> Ti, NiTiSi, TiSi <sub>2</sub> , MnTi, Mn <sub>3</sub> Ti, Mn <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>
2	SiC	Cr, Ti,	Cu	C,TiC, Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> , CuTi, CuTi <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> C
3	SiC	Cr, Ti, Cu	Cu, Mn, Ni	C,TiSi, TiSi <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> , TiC, Cr <sub>2</sub> C, Cu <sub>4</sub> Si, Cu <sub>3</sub> Ti, Cu <sub>4</sub> Ti, CuTi <sub>3</sub> , CuNi <sub>2</sub> Ti, NiTiSi, NiTi, MnTi, Mn <sub>3</sub> Ti, Mn <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> , Mn <sub>5</sub> SiC, CrSi <sub>2</sub> , Mn <sub>6</sub> Si

Najmniejszą ilość nowych faz zarejestrowano dla SiC z powierzchnią aktywowaną warstwami Cr,Ti na której stopiono miedź. Wolny węgiel zidentyfikowano na wszystkich badanych próbkach. Najwyższą intensywność miały piki grafitu na tych próbkach SiC, na których w preparowanych warstwach nie było chromu (intensywność 20 – 40), nieco mniejszą intensywność (15 do 35) zarejestrowano dla warstw Cr,Ti ze stopioną miedzią, a najniższą intensywność (5 do 10) na próbkach z warstwami Cr,Ti,Cu i stopionym lutem CuMn12Ni3. Na płytkach zawierających Cr zidentyfikowano fazy Cr<sub>2</sub>C i Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. W próbkach lutowanych stopem zawierającym mangan zidentyfikowano oprócz fazy Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> fazę Mn<sub>5</sub>SiC. Obecność Mn znacznie zwiększa reaktywność ciekłego stopu.

Mikrostrukturę przekroju poprzecznego złączy SiC-Mo przedstawiono na Rys. 7.7. Powierzchnia SiC modyfikowana była warstwami Cr,Ti,Cu, złącze wykonano czystą miedzią. Temperatura spajania złączy w atmosferze azotu wynosiła 1393 K (1120°C). Lut równomiernie rozpląwał się po powierzchni ceramiki i molibdenu. Złącza miały spójną strukturę warstwową. Na powierzchni SiC widoczna jest warstwa nowych wydzieleni fazowych o grubości ~ 1 µm. Chrom w złączu stwierdzono tylko na powierzchni Cu – na granicy z ceramiką, natomiast tytan zidentyfikowano na powierzchni ceramiki i od strony molibdenu.

Mapy rozkładów powierzchniowych wykonane z wykorzystaniem sondy elektronicznej przedstawiono na Rys. 7.7.



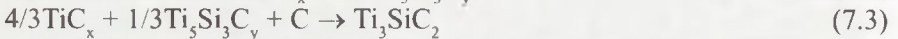
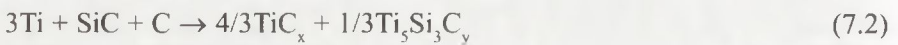
**Rys. 7.7.** Mapy rozkładów chromu i tytanu (b, c) w złączu SiC-Cu-Mo (a), SEM, 2000x.  
**Fig. 7.7.** Ti and Cr surface distributions (b, c) (SEI, 1500x) within the joint SiC-Cu-Mo (a) SEM, 2000x.

Można wnioskować, że na powierzchniach nie zawierających chromu wytworzona warstwa węgla tytanu nie zabezpieczała przed dekompozycją ceramiki z SiC, na powierzchni obserwuje się znaczne ilości wolnego węgla. Podobne zjawisko zaobserwowali autorzy pracy [7.7], zidentyfikowana przez nich warstwa TiC wytworzona w procesie aktywnego lutowania stopem CuTi5 w próżni nie ograniczała dyfuzji miedzi do powierzchni SiC i nie zabezpieczała powierzchni ceramiki przed dalszą dekompozycją.

Poprawa zwilżalności ceramiki przez stopy metaliczne zawierające chrom związana jest zdaniem autorów pracy [7.3] z segregacją skupisk niestechiometrycznych związków Cr na granicy fazy stałej i ciekłej. Zjawisko segregacji chromu na powierzchni lutu stwierdzono także w wykonanych badaniach (Rys. 7.7).

W warstwach metalicznych zawierających chrom i mangan metodą dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono występowanie faz  $Ti_3SiC_2$  oraz  $Mn_5SiC$ . Przyczepność warstw metalicznych zawierających te fazy była wysoka, wysoka była również wytrzymałość mechaniczna spajanych z nimi złączy. Z dyfraktogramów wynika, że w obecności Mn w stopie metalicznym ilość wolnego węgla na badanej powierzchni była najniższa.

Badania wykazały, że fazy Me-SiC odgrywają decydującą rolę przy spajaniu ceramiki SiC z metalami. Potwierdzają to również prace autorów [7.2, 7.5] nad układami Me-Si-C i Me-Si-N. W pracy [7.2] podczas dyfuzyjnego spajania wysokociśnieniowego ceramiki SiC-SiC przez warstwę Ti w temperaturze 1523 K – 1723 K (1250°C - 1500°C) przy ciśnieniu 30 MPa uzyskano ciągłą warstwę składającą się w 90% z  $Ti_3SiC_2$  oraz z  $TiC_{1-x}$ ,  $Ti_5Si_3$  i  $TiSi_2$ . Syntezę związku  $Ti_3SiC_2$  w układzie trójskładnikowym Ti, Si, C w atmosferze argonu autorzy pracy [7.5] opisali równaniami:

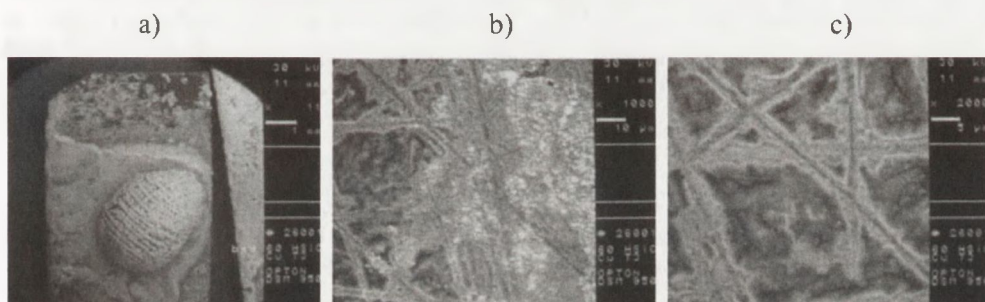


W przypadku badań autorki nad spajaniem ceramiki SiC z Mo w atmosferze azotu, proces zwilżania i spajania przebiegał korzystnie w obecności metali aktywnych Ti, Cr i Mn. Jako fazy wiążące zidentyfikowane zostały związki  $Ti_3SiC_2$ ,  $Mn_5SiC$  uformowane w znacznie niższych temperaturach niż w pracach cytowanych autorów. Wykonane badania fazowe wykazały, że synteza  $Ti_3SiC_2$  przebiega w obecności TiC,  $Ti_5Si_3$  i grafitu, czym można tłumaczyć zmniejszenie ilości C w warstwach zawierających Mn, w których ilość faz Me-Si-C jest największa. W warstwie granicznej obecny jest również  $TiSi_2$ , zdaniem autorów [7.2] faza ta jest krucha. Węglikokrzemek tytanu, w stosowanych warunkach spajania, ma bardzo dobre właściwości plastyczne moduł elastyczności ~ 320 MPa,  $K_C$  powyżej 8 MPam<sup>1/2</sup>, gęstość ~ 4,5 g/cm<sup>3</sup>, twardość ~ 4GPa [7.6]. Uzyskana warstwa o grubości ~1 μm spełnia zatem nie tylko rolę warstwy barierowej, może ona również przenosić naprężenia termiczne towarzyszące procesowi spajania z metalami. Związek ten posiada również bardzo wysoką odpor-

ność na szoki termiczne oraz jest odporny na utlenianie. Właściwości te ułatwiają spajanie w atmosferze azotu oraz podwyższają jakość złączy z metalem.

Podobnie dla SiC w postaci monokryształu stwierdzono korzystny wpływ chromu na ograniczenie jego dekompozycji pod wpływem miedzi. Wykazały to badania warstwy granicznej po stopieniu miedzi na płytkach z monokryształu H-SiC (wytwarzanego w ITME). Miedź stapiano na powierzchni bogatej w węgiel w temperaturach 1100, 1130 i 1160°C w czasie 1 godz. w atmosferze azotu. Powierzchnię monokryształu przygotowywano podobnie jak spiekane węglika krzemu. Na powierzchni płytki od strony bogatej w węgiel nałożono techniką sputteringu warstwy; Cu, Ti,Cu i Ti,Cr,Cu . Grubość metali aktywnych wynosiła po 0.35  $\mu\text{m}$ , grubość miedzi  $\sim 5 \mu\text{m}$ . Wygląd powierzchni i zglądy przekrojów poprzecznych miedzi stopionej na płytce z monokryształu H-SiC badano na mikroskopie optycznym i mikroskopie skaningowym z sondą elektronową.

Na Rys. 7.8 przedstawiono wygląd kropli miedzi na powierzchni monokryształu 6H-SiC po stopieniu w temperaturze 1130°C w atmosferze azotu o zawartości tlenu  $\sim 1,5\text{ppm}$ , czas przebywania w temperaturze wynosił 15 min. Widoczne są bardzo duże zmiany fazowe na powierzchni monokryształu.

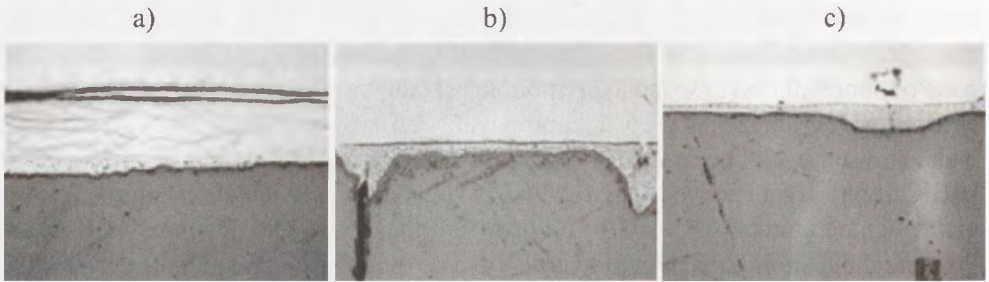


**Rys. 7.8.** Powierzchnia 6H-SiC od strony bogatej w węgiel, wygrzewana z Cu w temp. 1160°C przez 30 min.

**Fig. 7.8.** Surface of 6H-SiC (carbon with surface) after annealed process with copper at temp. 1433K, 30 min.

Na powierzchni płytki z 6H-SiC (Rys. 7.8a) od granicy stopionej kropli miedzi widoczna jest reakcja na całej powierzchni płytki w bezpośrednim kontakcie z miedzią i po granicach wad powierzchniowych (Rys.7.8b- c). Obrazy przekrojów przez warstwę miedzi stopioną na różnie przygotowanych płytkach z monokryształu wykonane z wykorzystaniem mikroskopu optycznego przedstawiono na Rys. 7.9.

Widoczny jest znaczny stopień przereagowania miedzi z podłożem. W warstwie miedzi widoczne są rozpuszczone wydzielienia, widoczna jest również granica podziału faz.



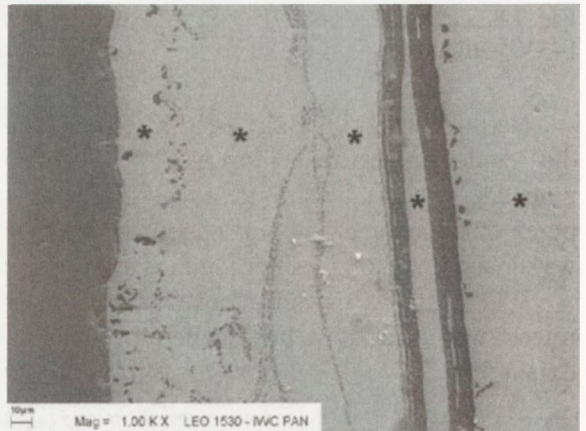
**Rys. 7.9.** Obraz przekroju poprzecznego miedzi stapianej na 6H-SiC w temp. 1130°C w czasie 1 godz.: a) powierzchnia niemodyfikowana, b) powierzchnia z warstwą Ti, c) powierzchnia z warstwą Ti + Cr, mikroskop metalograficzny, 200X.

**Fig. 7.9.** Cross-section of copper drop on 6H-SiC surface (temp.1403K, 60 min); (a) non-modified H-SiC surface, (b) Ti modified surface, (c) Ti+Cr modified ceramic surface, 200x.

Obraz przekroju poprzecznego z powierzchnią modyfikowaną Ti i Cr+Ti (Rys. 7.9b-c) różni się znacznie od obrazu powierzchni niemodyfikowanej (Rys. 7.9). W obecności metali aktywnych rozpuszczanie krzemu w miedzi zostaje ograniczone, na powierzchni monokryształu powstaje cienka warstwa przejściowa i tylko w obecności chromu nie ma na niej wydzielenia węgla od strony miedzi.

Przekroje poprzeczne złączy przedstawione na Rys. 7.9 badano za pomocą detektora z dyspersją energii EDX na mikroskopie skaningowym firmy Zeiss LEO 1530.

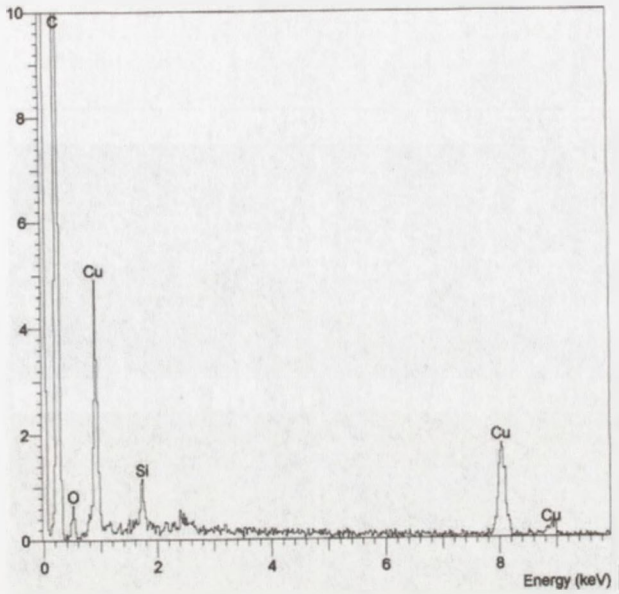
Wygląd przekroju złącza miedź – H-SiC (Rys. 7.9a) przedstawiono na Rys. 7.10. Analizowano obszary zaznaczone punktami. Skład chemiczny w badanych punktach nie różni się zasadniczo. W zaznaczonych punktach w widmie promieniowania rentgenowskiego identyfikuje się Cu i Si, a skład roztworu przedstawia się następująco: 2,72% Si; 2,93% Si; 3,26% Si; 3,11% Si; 2,56% Si. Czarne pole (linia górna) wykazuje obecność głównie węgla (Rys.7.10).



**Rys. 7.10.** Obraz przekroju złącza H-SiC- miedź z oznaczonymi punktami analizy.

**Fig. 7.10.** Cross-section of H-SiC /Cu joint with signed points of analysis.

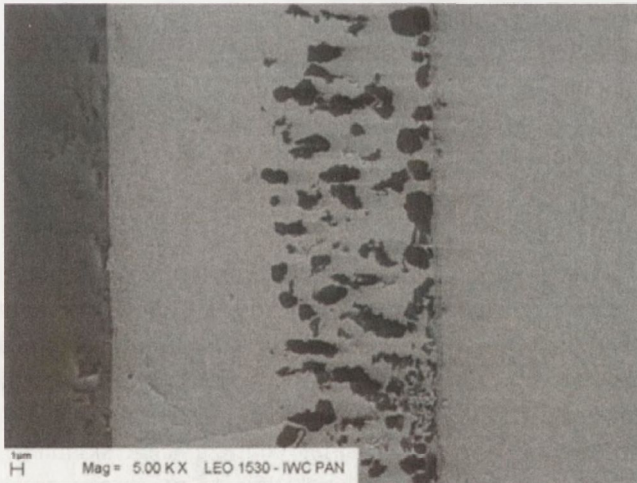




**Rys. 7.11.** Skład chemiczny w obszarze pierwszego czarnego pasa ze zdjęcia Rys. 7.10 (od prawej strony).

**Fig. 7.11.** Chemical composition in first right black layer (in Fig. 7.10).

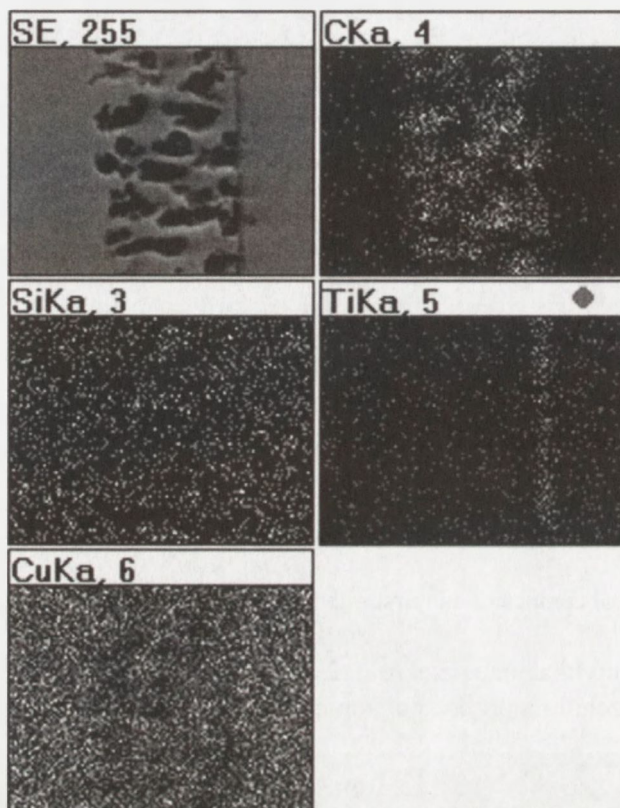
Badanie identyfikacyjne przekroju złącza nie wykazało obecności innych faz niż badanie powierzchni na próbce po stopieniu (Rys. 7.8).



**Rys. 7.12.** Obraz przekroju złącza H-SiC z powierzchnią modyfikowaną Ti-Cu.

**Fig. 7.12.** Cross-section of H-SiC with ceramic surface modified by Ti-Cu.

Obraz badanego przekroju złącza H-SiC z warstwą Ti (Rys. 7.9b) przedstawiono na Rys. 7.12.

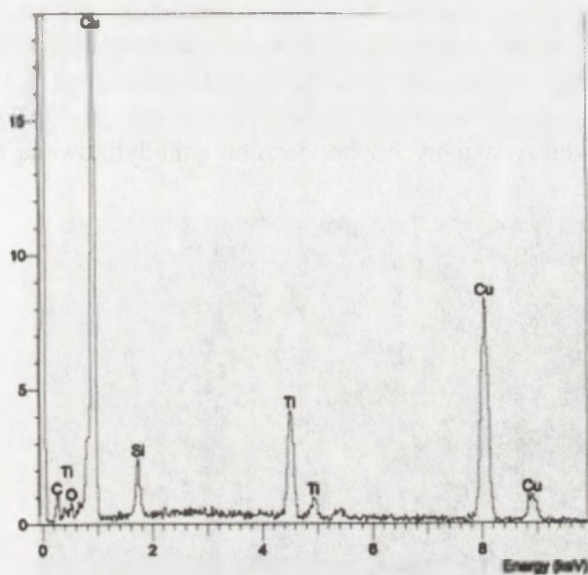


**Rys. 7.13.** Mapy rozkładu pierwiastków w złączu H-SiC z warstwą Ti- miedź.

**Fig. 7.13.** Maps of the concentration Ti, C, Si, Cu of element in H-SiC/Cu joint with Ti interlayer.

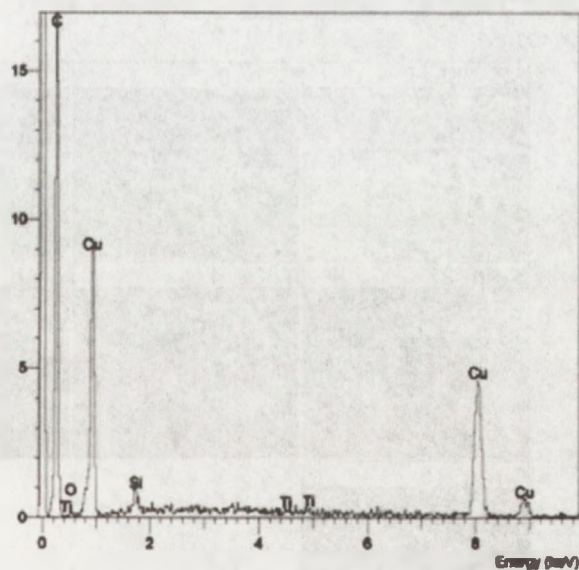
W warstwie miedzi stopionej na powierzchni modyfikowanej Ti w odległości  $\sim 15\mu\text{m}$  od powierzchni monokryształu widoczny jest obszar o innym składzie i budowie niż w poprzednim przypadku. Obserwuje się ciemne pola i pewną segregację pierwiastków widoczną na mapie rozkładu Rys. 7.13. Tytan występuje głównie na granicy zmienionego obszaru i miedzi.

Widma promieniowania rentgenowskiego obrazujące skład chemiczny na granicy warstwy od zewnętrznej strony ciemnych pól i w ich obszarze przedstawiono na Rys.7.14, a widma promieniowania rentgenowskiego przedstawiające skład w obszarze przedstawiono na Rys. 7.15.



**Rys. 7.14.** Skład chemiczny w obszarze zewnętrznej warstwy ciemnych pól od strony miedzi (patrz. Rys.7.13.).

**Fig. 7.14.** Chemical composition in layer directly adjacent to copper (see Fig.7.13).

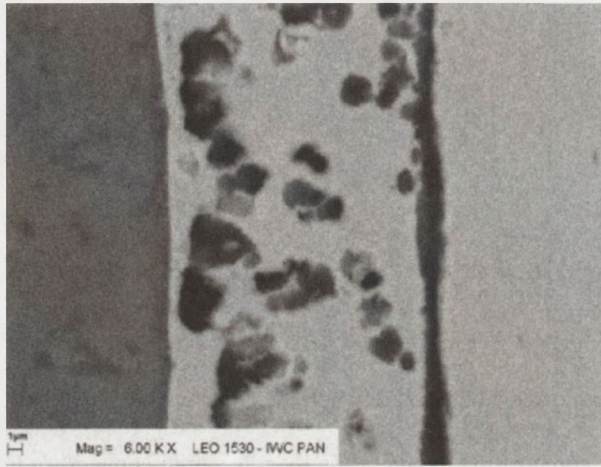


**Rys.7.15.** Skład chemiczny w obszarze ciemnych pól (Rys. 7.12).

**Fig. 7.15.** Chemical composition of black areas (in Fig.7.12).

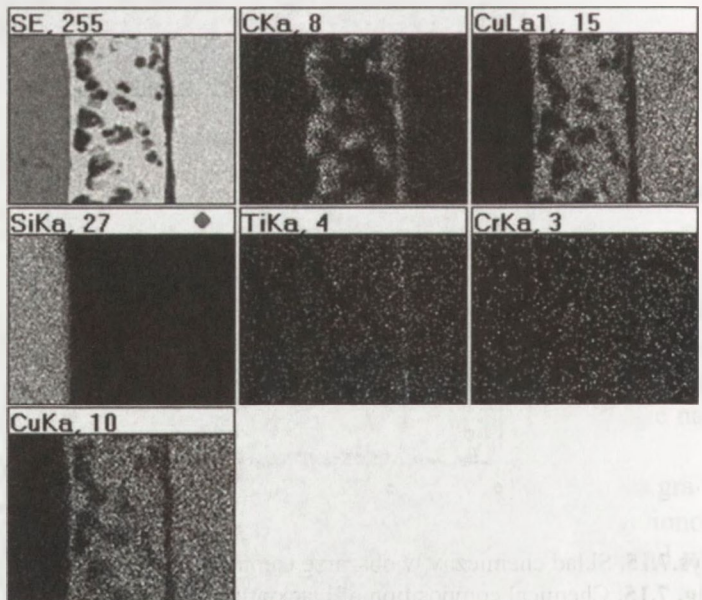
W obecności Ti na powierzchni H-SiC obserwuje się znaczne ograniczenie rozpuszczania Si w Cu, warstwa roztworu Si w miedzi o składzie 4,24% Si i 95% Cu jest znacznie węższa niż na niemodyfikowanej powierzchni monokryształu (Rys. 7.10). W obszarze ciemnych pól występuje głównie węgiel i miedź (Rys. 7.15), natomiast na górnej granicy warstwy zawierającej te pola identyfikuje się Ti (Rys. 7.14).

Wyniki badania złączy spajanych z powierzchnią modyfikowaną Ti i Cr przedstawiono na Rys.7.16-7.17.



**Rys. 7.16.** Przekrój poprzeczny złącza.

**Fig. 7.16.** Cross-section of H-SiC with ceramic surface modified by Ti+Cr,Cu.



**Rys. 7.17.** Mapy rozkładu pierwiastków złącza (Rys. 7.16).

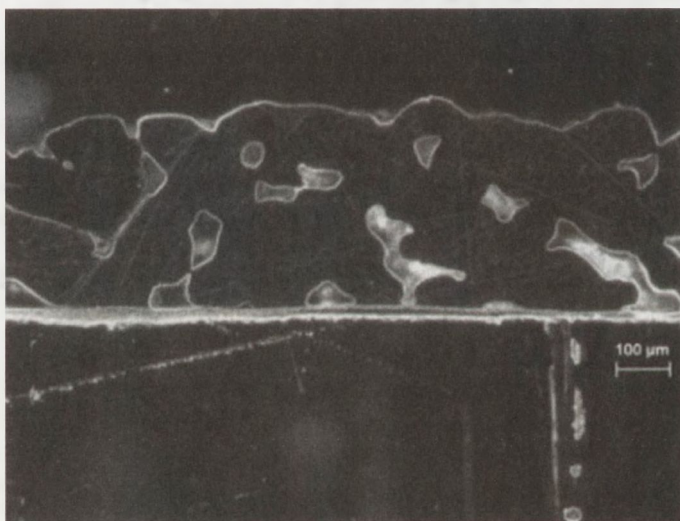
**Fig. 7.17.** Maps of the concentration Ti, Cr, C, Si, Cu of element in H-SiC/Cu joint with Ti+Cr interlayer.

Wprowadzenie chromu do warstwy Ti powoduje dalsze ograniczenie rozpuszczenia Si w Cu. Warstwa miedzi z ciemnymi polami znajduje się bezpośrednio na powierzchni płytki z monokryształu H-SiC.

Na mapach rozkładu pierwiastków, jak zarejestrowano wcześniej, tytan występuje głównie na powierzchni zewnętrznej obszaru miedzi o zmienionym wyglądzie, nie można natomiast zlokalizować chromu. Badanie zwilżalności monokryształu H-SiC od strony węglowej (czystej i po modyfikacji metalami aktywnymi Ti i Cr oraz Ti+Cr) wykazało jednoznacznie wpływ chromu na ograniczenie dekompozycji powierzchniowej.

Aktywowanie powierzchni monokryształu metalami aktywnymi Ti i Ti+Cr powoduje utworzenie w procesie stapiania warstwy granicznej o zbliżonej grubości i budowie wielofazowej. Warstwa Ti nie zabezpiecza powierzchni monokryształu, następuje dyfuzja miedzi do powierzchni i tworzą się roztwory stałe o zawartości ~4% Si. Reakcja rozpuszczania nie przebiega tak intensywnie jak w przypadku czystej miedzi, warstwa roztworów miedzi i krzemu ma grubość ~15  $\mu\text{m}$ .

Badanie mikroskopowe ciemnych pól wykazało, że są to nieciągłości w miedzi (Rys. 7.18), na powierzchni miedzi widoczna jest budowa dendrytowa (Rys. 7.6).



**Rys. 7.18.** Wygląd przekroju miedzi stopionej na H-SiC/Ti,Cr w ciemnym polu, mikroskop metalograficzny.

**Fig. 7.18.** Surface cross-section of copper melted on H-SiC/Ti+Cr substrate.

Aktywowanie powierzchni monokryształu metalami aktywnymi Ti i Ti+Cr powoduje utworzenie w procesie stapiania warstwy granicznej o zbliżonej grubości i budowie wielofazowej. Warstwa Ti nie zabezpiecza powierzchni monokryształu, następuje dyfuzja miedzi do powierzchni i tworzą się roztwory stałe o zawartości

~ 4% Si. Reakcja rozpuszczania nie przebiega tak intensywnie jak w przypadku czystej miedzi, warstwa roztworów miedzi i krzemu ma grubość ~ 15  $\mu\text{m}$ .

Wytworzenie na powierzchni monokryształu warstwy Ti+Cr powoduje całkowite ograniczenie zjawiska rozpuszczania krzemu w miedzi. Mapy rozkładu powierzchniowego pierwiastków nie wykazują umiejscowienia chromu, zmiany w miedzi (Rys. 7.18) wskazują, że występuje on na powierzchni stopionej miedzi i jest rozproszony w całej warstwie. Natomiast tytan, w obu przypadkach znajdował się głównie na granicy wydzielen węgla w miedzi.

## LITERATURA

- [7.1] Li Jian-Guo: Wetting of ceramic materials by liquid silico, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements, *A Review, Ceramics International*, 20, (1994), 391-412
- [7.2] Gottseling B., Gyarmati E., Naoumidis A., Nickel H.: Joining of ceramics demonstrated by the example of SiC/Ti, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 6, (1990), 153-160
- [7.3] Xiao P., Derby B.: The wetting of silicon nitride by chromium-containing alloys, *J.Mater.Sci.*, 30, (1995), 5915-5922
- [7.4] Park C.S., Zheng F., Salamone S., Bordia R.K.: Processing of composites in the Ti-Si-C system, *J.Mater.Sci.* 38, (2001), 3313-3322
- [7.5] Wu E., Kisi E.H., Kennedy S.J., Studer V.: In situ neutron powder diffraction study of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 10, (2001), 2281-88
- [7.6] Chen Da, Shirato K., Barsoum M.W., El-Raghy T., Ritchie R.O.: Cyclic fatigue-crack growth and fracture properties in  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Ceramics at elevated temperatures, *J.Am. Ceram.Soc.*, 84, 12, (2001), 2914-2920
- [7.7] Tillman W., Xu R., Indacochea J.E.: Kinetic and microstructural aspects of the reaction layer at ceramic/metal braze joints, *J. Mater.Sci.*, 31, (1996), 445-452

## 8. APLIKACJA TECHNIK SPAJANIA CERAMIKI Z METALAMI DO WYTWARZANIA ELEMENTÓW ELEKTROIZOLACYJNYCH

Technika spajania różnorodnych materiałów stosowana jest w wielu dziedzinach przemysłowych. Połączenia metali z materiałami ceramicznymi występują zarówno w nowoczesnych kompozytach ceramiczno-metalowych, jak i w różnorodnych elementach konstrukcyjnych stosowanych w przemyśle elektronicznym, elektrotechnicznym, optoelektronicznym, w technikach próżniowych, jądrowych i ciepłych. Trwałe połączenia ceramiki z metalami pozwalają na wykorzystanie jej bardzo dobrych właściwości elektroizolacyjnych, ciepłych, odporności mechanicznej, chemicznej i na radiację.

Istnieje wiele metod spajania ceramiki z metalem, wybór techniki zależy głównie od aplikacji takich materiałów, a w zależności od skali produkcji również od kosztów wytwarzania. Najogólniej można je podzielić według sposobu przygotowania ceramiki do lutowania na metody pośrednie, wymagające wstępnej metalizacji ceramiki i metody bezpośrednie. Najbardziej rozpowszechnione metody wytwarzania warstw metalicznych na ceramice omówione uprzednio, to:

- technika grubowarstwowa, w której na powierzchni ceramiki spieka się warstwy past metalicznych wytwarzanych z proszków metali szlachetnych z dodatkiem szkieł (Ag, Pd, Pt, Au lub ich mieszaniny, a także z Cu i Ni), przeznaczone na ścieżki przewodzące i kontakty do lutowania stopami niskotemperaturowymi wyprowadzeń, stosowana jest w urządzeniach elektronicznych i elektrotechnicznych,
- technika metalizacji proszkowej w której warstwy metaliczne na ceramice wytwarza się z metali trudnotopliwych W lub Mo również z dodatkiem szkieł lub substancji szkłotwórczych [8.1] przeznaczona jest do spajania złączy o bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej, próżnioszczelnych do specjalnych aplikacji elektronicznych oraz w technikach próżniowych i jądrowych. W zmodyfikowanej technice wytwarzania warstw metalicznych z proszków W lub Mo bez dodatków spiekanie przeprowadza się wspólnie z ceramiką. Technika ta nazwana techniką MLC (*Multi Layers Ceramics*) umożliwiła rozwój złożonych systemów elektronicznych,
- technika cienkowarstwowa, w której warstwy metalu uzyskuje się metodą napylania, sputteringu i implantacji jonów, stosowana jest w elektronice do wytwarzania układów oraz jako warstwy do aktywacji powierzchni ceramiki przy spajaniu bezpośrednim.

Metody bezpośrednie spajania nie wymagające wstępnej metalizacji ceramiki to:

- technika lutów aktywnych – spajanie lutami z dodatkiem pierwiastków aktywnych chemicznie np. z Ti, Mn, B, V,
- spajanie szkliwami,
- zgrzewanie dyfuzyjne,

- spajanie przez eutektykę miedzi tzw. technika CDB – opracowane do wytwarzania podłoży ceramiczno-miedzianych, odprowadzających ciepło z układów elektronicznych.

Uzyskanie złączy o wysokiej wytrzymałości mechanicznej (powyżej 80 MPa) i próżnioszczelnych o nacieku helu max.  $1,33 \times 10^{-9} \text{Pam}^3 \text{s}^{-1}$  wymaga wytworzenia na ceramice warstw metalicznych o bardzo dobrej przyczepności. Można to uzyskać poprzez wytworzenie w procesach wysokotemperaturowych tzw. warstw pośrednich na ceramice. Wytwarzanie ich wymaga stosowania warunków technologicznych pozwalających na doprowadzenie do stanu zbliżenia zgodności właściwości chemicznych metalu i ceramiki oraz dopasowania właściwości fizycznych spiekanych wspólnie materiałów. Pierwszy z warunków pozwala uzyskać zwilżalność ceramiki przez metale ciekłe lub szkła, drugi daje możliwość minimalizowania własnych naprężeń termicznych powstających podczas studzenia złącza. Te aspekty spajania omówiono wcześniej w Rozdziale 1. Zgodność chemiczną osiąga się zazwyczaj przez stosowanie w warunkach spajania specjalnych atmosfer ochronnych. W zależności od spajanych materiałów atmosfery gazowe mogą być neutralne (azot, argon), redukcyjne (wodór) oraz utleniająco-redukcyjne (wodór suchy i nawilżany oraz mieszanina wodór-azot). Gazy zawierające tlen w ilości  $\sim 1,5$  ppm posiadają określony charakter chemiczny (neutralny bądź redukcyjny), gazy nawilżone o punkcie rosy 203 K ( $-70^\circ\text{C}$ ) posiadają właściwości utleniająco-redukcyjne. Dobór właściwej atmosfery pozwala na wytwarzanie faz nowych materiałów wiążących ceramikę z metalem [8.9].

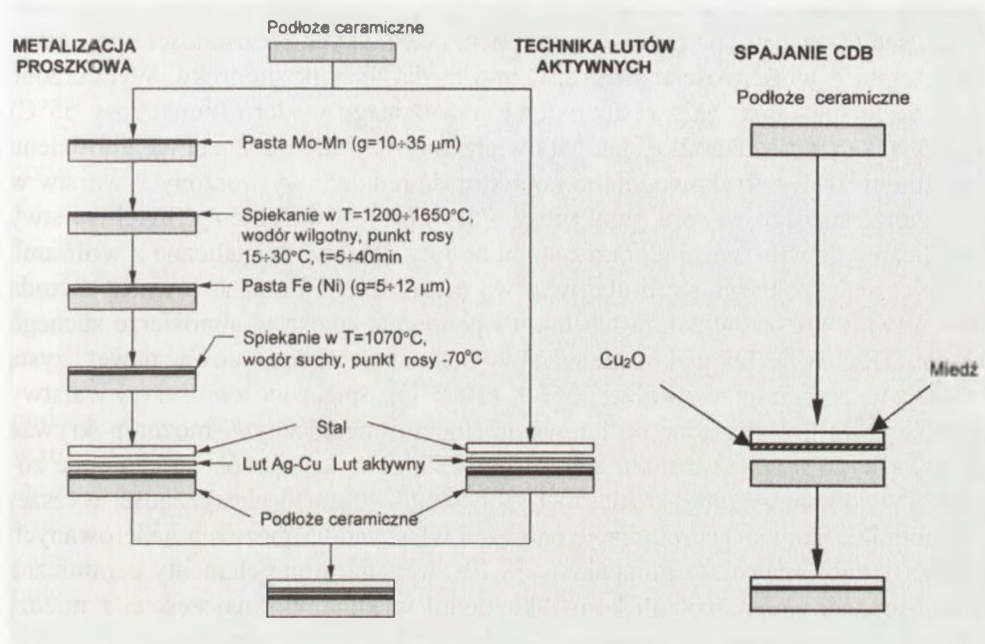
Najszerze zastosowanie w produkcji masowej mają techniki grubowarstwowe, metalizacji proszkowej oraz technika CDB i spajanie poprzez szkła, które realizowane jest w podobnym uproszczonym cyklu. Złącza o złożonej konstrukcji w niewielkich seriach wytwarzane są techniką lutów aktywnych, wadą tej metody jest mało powtarzalna próżnioszczelność złączy i stosunkowo niższa wydajność niż w technikach realizowanych w piecach taśmowych.

W praktyce wytwarzania złączy najbardziej rozpowszechniona jest technika spajania przez warstwy metaliczne wytwarzane na ceramice (technika metalizacji proszkowej lub metalizacji twardej) [1.1, 1.5]. Najważniejsze właściwości fizyczne charakteryzujące warstwę metaliczną to współczynnik rozszerzalności termicznej oraz plastyczność. Złącza ceramika-metal o bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej, spełniające warunek próżnioszczelności wytwarza się z wykorzystaniem warstw metalicznych wytwarzanych z proszków W i Mo. Do aplikacji elektrotechnicznych warstwy metaliczne na ścieżki i pola kontaktowe wykonuje się z zastosowaniem proszków Au, Ag, Pd, Pt oraz Cu i Ni (technika grubowarstwowa lub metalizacji miękkiej). Technika grubowarstwowa jest dobrze rozpoznana i szeroko stosowana, wyspecjalizowane firmy produkują pasty metalizacyjne dla różnorodnych ceramik do nakładania techniką druku sitowego i spiekania w zadanych atmosferach gazowych, zarówno na ceramice wypalanej jak i na niewypalanej. Pasty metaliczne do techniki



metalizacji twardej opracowywane są głównie przez producentów próznouszczelnych złączy ceramika-metal.

Porównanie schematów technologicznych wytwarzania złączy techniką metalizacji proszkowej i technikami bezpośrednimi przedstawiono na Rys. 8.1.



Rys. 8.1. Porównawcze schematy technologii wytwarzania złączy ceramika-metal różnymi technikami.

Fig. 8.1. Comparison of brazing techniques.

Złącza do zastosowań specjalnych (np. obudowy układów półprzewodnikowych i dla technik kosmicznych, jądrowych i prózniowych) wykonuje się przez warstwy metaliczne wykonane z proszków W lub Mo, spiekane na ceramice wysokokorundowej lub azotkowej. Wytwarzanie warstw metalicznych techniką metalizacji proszkowej jest procesem złożonym (Rys. 8.1). Pasty metaliczne wykonane są w 80% z proszków W lub Mo z dodatkami modyfikującymi Mn i składników szkłotwórczych bądź szkielek. Najważniejsze właściwości fizyczne charakteryzujące warstwę metaliczną to współczynnik rozszerzalności termicznej zgodny z ceramiką i plastyczność wyższa od ceramiki. W szerokim zakresie temperatur współczynniki rozszerzalności najdokładniej dopasowane z ceramiką posiadają molibden i wolfram. Na Rys. 8.1 przedstawiono współczynniki rozszerzalności termicznej tworzywa korundowego o zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 95% oraz dla pasty molibdenowej przeznaczonej do spiekania na tej ceramice. W całym zakresie temperatur spiekania obserwuje się znaczną zgodność wydłużenia tych materiałów. Stosowane grubości warstw metalicznych to ~

15  $\mu\text{m}$  dla ścieżek przewodzących i  $\sim 35 \mu\text{m}$  do lutowania złączy. Pasty metaliczne wykonane z proszków metalicznych z dodatkiem lepików organicznych nakłada się pędzlem ręcznie na przyrządach obrotowych, bądź za pomocą sitodruku, w zależności od topografii wzoru metalicznego. Wybór techniki nakładania rzutuje na dobór lepików organicznych do techniki pędzla stosuje się najczęściej lepiki nitrocelulozowe, spalające się w niskich temperaturach, bez żadnych pozostałości i popiołów, bądź lepiki o właściwościach tiksotropowych dla technik sitodruku. Wytworzone w procesie spiekania szkła w atmosferze nawilżonego wodoru (punkt rosy  $55^\circ\text{C}$ ) zwilżają zarówno ceramikę, jak i powierzchniowo utlenione ziarna molibdenu (wolframu) [8.1, 8.9]. Powoduje to konieczność redukcji wytworzonych warstw w atmosferze suchego wodoru (punkt rosy  $-70^\circ\text{C}$ ) przed nałożeniem drugiej warstwy metalicznej dobrze zwilżanej przez stopione luty. Warstwy metaliczne z wolframu po spieczeniu pokrywa się drugą warstwą metaliczną wykonaną również metodą proszkową z proszków żelaza lub niklu i ponownie spieka w atmosferze suchego wodoru (Rys. 8.1). Tak wykonane warstwy metaliczne można lutować nawet czystą miedzią w temperaturze powyżej 1356 K ( $1083^\circ\text{C}$ ). Spieczone z proszków warstwy molibdenowe przeznaczone do lutowania stopami metalicznymi można pokrywać warstwą niklu również metodą elektrochemiczną, w ten sposób na ceramice zostaje wytworzona warstwa o znacznej grubości ( $\sim 40 \mu\text{m}$ ) i plastyczności wyższej od ceramiki, ułatwiająca relaksację naprężeń własnych termicznych generowanych podczas studzenia złączy po spajaniu [8.10]. Metalizowane elementy ceramiczne spaja się z innymi zespołami konstrukcyjnymi wykonanymi najczęściej z miedzi lub stali techniką lutowania stopami metalicznymi w temperaturach od 473-1373 K ( $200 - 1100^\circ\text{C}$ ), zależnie od aplikacji. Generowane w czasie studzenia po spajaniu naprężenia termiczne spowodowane różnicą właściwości fizycznych spajanych elementów ceramiki, metalu i lutu dzięki odpowiedniej konstrukcji ulegają relaksacji w wytworzonych uprzednio warstwach metalicznych. Złącza wytworzone z wykorzystaniem tej techniki z dużą powtarzalnością spełniają najważniejsze parametry eksploatacyjne tzn. mają wysoką wytrzymałość mechaniczną i próżnioszczelność

Technika ta jest szeroko stosowana w procesach wielkoseryjnych. Opracowaną w ITME technologię wdrożono w firmie CEMAT i w latach 70-tych uruchomiono produkcję obudów do półprzewodnikowych diod i tyrystorów. Obecnie do powszechnego zastosowania większość z wdrożonych konstrukcji zastąpiono bardzo tanimi obudowami wykonanymi z wykorzystaniem szkieł zamiast metalizowanej ceramiki korundowej. Proces spajania odbywa się w jednej operacji technologicznej, podobnie jak w technice lutów aktywnych (Rys. 8.1).

Spajanie ceramiki z metalami z wykorzystaniem lutów aktywnych i szkieł przeprowadzić można nawet w jednym cyklu temperaturowym [6.1, 8.8]. Kształtkę ceramiczną, elementy metalowe i lut bądź szkło wygrzewa się razem w próżni, w bardzo czystym wodorze, Ar lub azocie (punkt rosy 203 K ( $-70^\circ\text{C}$ )).

Metal aktywny (Ti lub Zr, V, Cr) w miejsce spajania wprowadza się jedną z trzech metod:

- metodą wodorkową – powierzchnie ceramiki w miejscu łączenia pokrywa się warstwą  $TiH_2$ ,
- metodą bezpośredniego spajania poprzez zgrzewanie dyfuzyjne ceramiki z metalem przez warstwę Ti,
- metodą lutów aktywnych wykorzystującą konwencjonalne spoiwa do lutowania np. AgCu28 wzbogacone metalem aktywnym (Ti, Zr).

Technika lutów aktywnych mimo dość prostej technologii nie jest stosowana powszechnie. Jako najczęstsze ograniczenia wymieniane są:

- niezadowalająca próżnioszczelność złączy,
- przypadkowe, katastrofalne uszkodzenia złączy podczas obciążeń mechanicznych, zwłaszcza rozciągających,
- nieporównywalnie niższa wydajność spajania w próżni w piecach komorowych niż w piecach z atmosferą gazową o ruchu ciągłym.

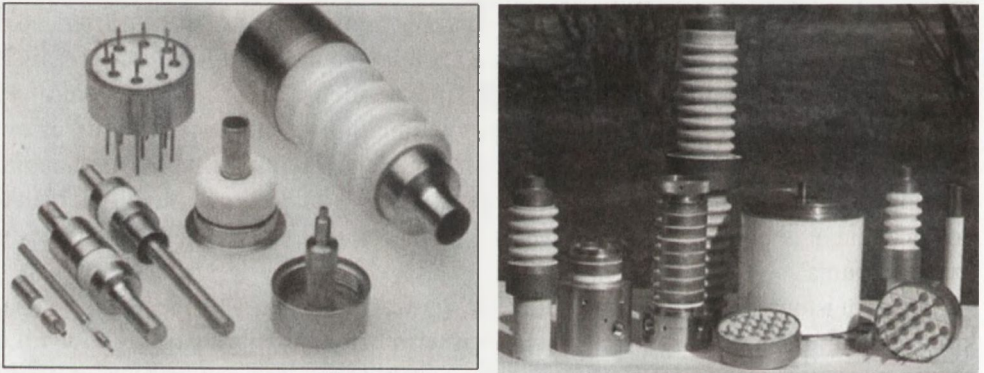
Wpływ procesów dyfuzyjnych zachodzących w próżni i w atmosferze azotu podczas spajania aktywnego w ceramice i w metalu na właściwości złączy opisano w rozdziale [6.1]. Dyfuzja aktywnych składników lutowania niezbędna do spojenia łączonych materiałów prowadzi do silnego zdefektowania ceramiki i stopu FeNi42. Konsekwencją tych procesów może być nieszczelność złączy i przypadkowe, katastrofalne uszkodzenia złączy. Brak gwarancji powtarzalności parametrów powoduje ograniczenia w stosowaniu dość prostej i taniej technologii spajania. Poprawę właściwości można uzyskać przez właściwe przygotowanie powierzchni do łączenia i dobór optymalnych warunków technologicznych tzn. temperatury czasu spajania.

Drugim istotnym czynnikiem w procesie wytwarzania złączy jest ich konstrukcja, która winna umożliwiać redukcję naprężeń termicznych generowanych w wyniku różnic właściwości cieplnych i fizycznych łączonych materiałów podczas procesu studzenia złączy. Złącza ceramika-metal można podzielić w zależności od ich kształtu na cylindryczne, płaskie i ostrzowe [8.2]. Pomocną rolę w doborze konstrukcji złączy z określonych materiałów w celu otrzymania połączenia o wysokim stopniu niezawodności eksploatacyjnej spełniają badania wyznaczania poziomu i koncentracji naprężeń metodą elementów skończonych [8.3]. Wykonanie analizy z wykorzystaniem programów obliczeniowych i weryfikacja obliczeń metodą eksperymentalną pozwalają na modyfikację konstrukcji elementów złączowych w miejscu maksymalnej koncentracji naprężeń własnych [8.4].

Redukcję poziomu tych naprężeń można zawsze osiągnąć stosując materiały o zbliżonych współczynnikach rozszerzalności i przewodności cieplnej. Jeżeli ten warunek nie jest możliwy do spełnienia to przy konstruowaniu złączy należy przestrzegać reguł ogólnych tak, aby ceramika (materiał kruchy o bardzo wysokiej wytrzymałości na ściskanie) poddawana była podczas studzenia naprężeniom ści-

skającym (złącza cylindryczne zewnętrzne). Ponadto elementy metalowe winny być cienkościenne ( $\sim 0,5$  mm) i mieć ukształtowanie umożliwiające odkształcanie się pod wpływem naprężeń [8.2].

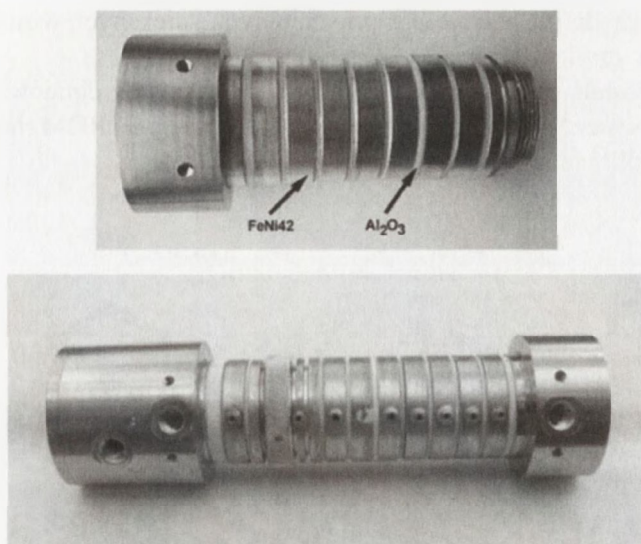
W oparciu o opracowaną w ITME technologię wytwarzania na ceramice warstw metalicznych z proszków trudnotopliwych W i Mo wytwarzane są nadal krótkie serie przepustów elektroizolacyjnych i specjalnych złożonych konstrukcji obudów do próżnioszczelnych przyrządów elektronicznych (Rys. 8.2-8.4) oraz dla technik jądrowych. Na Rys. 8.2-8.3 przedstawione są złącza wykonane w konstrukcji cylindrycznej, przystosowane do łączenia na stałe z aparaturą metodą lutowania lub spawania. Małe gabaryty przeznaczone są na przejścia elektroizolacyjne do 3 kV, duże izolatory (na zdjęciu dolnym) przeznaczone są do pracy przy napięciu do 10 kV i prądzie znamionowym 100 – 600A. Niezależnie od konstrukcji złącza spełniają one warunek próżnioszczelności (naciek helu max.  $1,33 \cdot 10^{-8} \text{Pam}^3 \text{s}^{-1}$ ) również po wielokrotnej, nagłej zmianie temperatury pracy w zakresie  $-65^\circ\text{C} / +200^\circ\text{C}$  w ośrodku gazowym, lub  $0 / +100^\circ\text{C}$  w ośrodku ciekłym, zachowują również szczelność przy pracy w podwyższonej temperaturze.



**Rys. 8.2.** Przepusty elektroizolacyjne i prądowe do zastosowań w aparaturze próżniowej i w aparaturze jądrowej.

**Fig. 8.2.** Ceramic-metal feed-through for high vacuum or high-voltage and nuclear technique apparatus.

Na Rys. 8.2-8.3 przedstawiona jest konstrukcja obudowy spektrometru ruchliwości jonów (w segmentach i jako całość). Obudowa wykonana jest w dwóch podzespołach: jeden to komora dyfuzyjna, drugi to komora spektrometru (Rys. 8.2), każdy z nich składa się z wielu pierścieni ceramicznych izolujących części metalowe np. siatki, elementy elektrozasilające i wzmacniające konstrukcje [8.10].



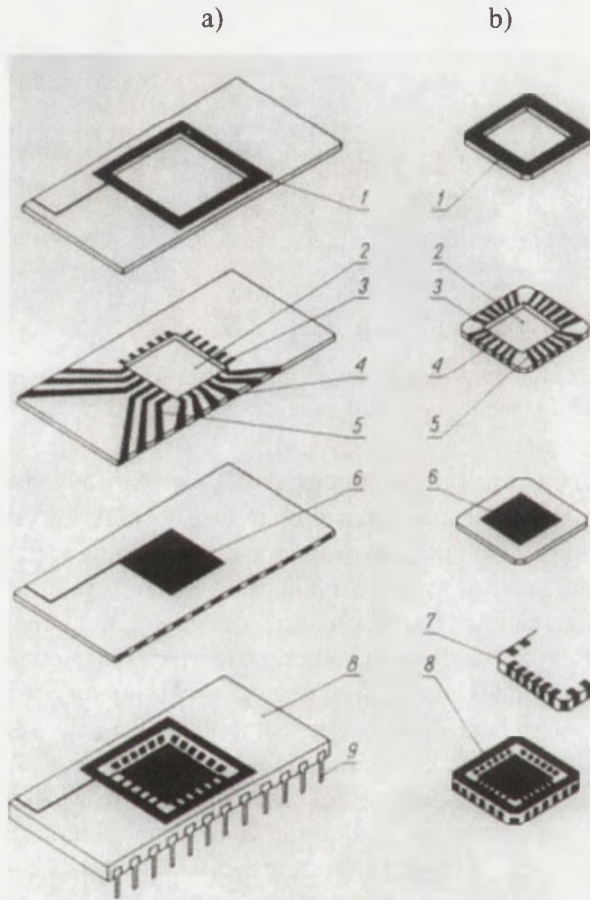
**Rys. 8.3.** Konstrukcja obudowy komory do spektrometru ruchliwości jonów [8.7].

**Fig. 8.3.** Construction of chamber of ionic mobility spectrometer [8.7].

Olbrzymie możliwości wytwarzania bardzo skomplikowanych elementów i podłoży dla potrzeb elektroniki uzyskano w oparciu o technikę wspólnego spiekania warstw metalicznych z ceramiką. Jak wspomniano wcześniej technika ta otrzymała nazwę MLC - *Multi Layers Ceramics* i polega na jednoczesnym spiekaniu warstw metalicznych na ceramice w jednym procesie. Technologia ta rozwinęła się dla potrzeb mikroelektroniki ze względu na konieczność hermetyzacji układów scalonych. Schemat wykonania obudowy układu scalonego i jej miniaturyzacji przedstawiono na Rys. 8.4. Na trzech płytach folii ceramicznej techniką druku sitowego nakłada się warstwy metaliczne spełniające rolę ramki metalicznej do hermetyzacji (1), ścieżek przewodzących (5) i pola do montażu układu (6). Złożony wg wymagań konstrukcyjnych pakiet laminuje się pod niewielkim naciskiem kilku kilogramów, w przypadku folii termoplastycznej w temperaturze  $\sim 50^\circ$ , a następnie spieka w temperaturze  $\sim 1550^\circ\text{C}$ . Następnie drukuje się pola metaliczne standardową metalizacją (np. MoMnFeSi) do lutowania wyprowadzeń bocznych. W podzespole zminiaturyzowanym CCC (*ceramic chip carrier*) zamiast wyprowadzeń metalowych stosuje się metaliczne pola kontaktowe. Cały podzespół przed montażem poddaje się obróbce galwanicznej i pokrywa warstwą złota, która zabezpiecza odporność zarówno na podwyższoną temperaturę przy montażu jak i odporność na wszelkie czynniki atmosferyczne, łącznie z wysoką wilgotnością w podwyższonej temperaturze i słoną mgłą. Jak inne technologie, tak i ta, od lat osiemdziesiątych XX wieku była wciąż modyfikowana, głównie pod kątem eliminacji toksycznych czynników do wytwarzania folii i wprowadzenia tworzyw ceramicznych o znacznie wyższym

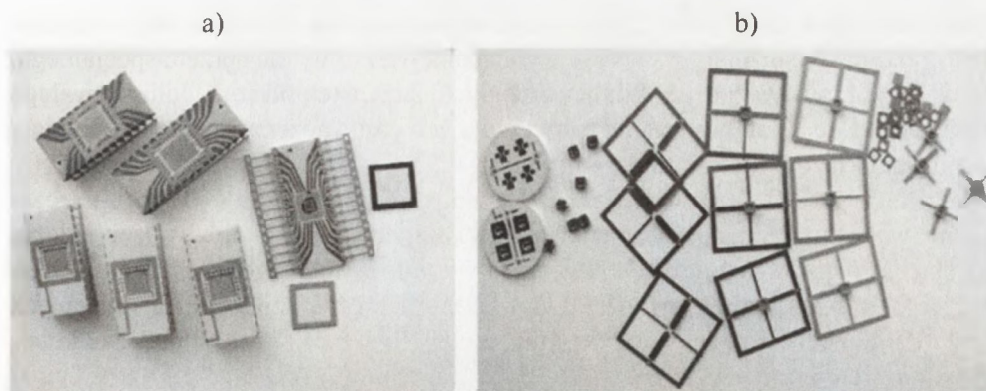
od ceramiki korundowej przewodnictwie cieplnym, spiekanych w niższych temperaturach i nieprzeświecających.

W ITME została opracowana technologia wytwarzania obudów 24-wyprowadzeniowych również w wersji przeznaczonyj do pamięci EPROM, hermetyzowana za pomocą płytki z leukoszafru (Rys.8.4-8.5).



**Rys. 8.4.** Zasada wytwarzania wyrobów z wielowarstwowej ceramiki metalizowanej (z lewej strony przedstawiona jest obudowa z wyprowadzeniami, po prawej zminiaturyzowany element montażowy). 1 - ramka do hermetyzacji, 2 - wnęka montażowa, 3,5 - ścieżki przewodzące, 4 - boczne wyprowadzenia ścieżek, 6 - pole montażowe, 7,9 - zewnętrzne pola kontaktowe lub wyprowadzenia do montażu obudowy, 8 - kompletne obudowy c - m do układów scalonych.

**Fig. 8.4.** Rules of obtaining products from multilayered ceramics.



**Rys. 8.5.** Obudowy układów scalonych (a) i mikrofalowych tyrystorów mocy (b), wykonane techniką wielowarstwową MLC.

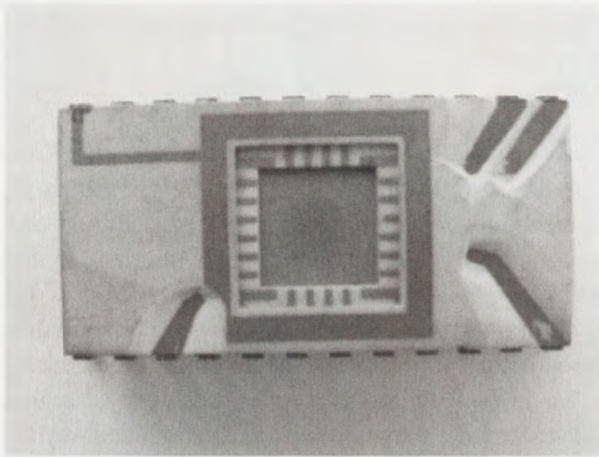
**Fig. 8.5.** A ceramic of integrated package (a) and microwave transistors (b).

Trzy górne obudowy na Rys. 8.5a wykonane są metodą wielokrotnego metalizowania wypalanej płytki ceramicznej. W pierwszej kolejności na płytkę ceramiczną techniką druku sitowego nakłada się ścieżki przewodzące i pola kontaktowe do lutowania wyprowadzeń metalowych wykonane pastą metaliczną Mo80Mn20, następnie ścieżki metaliczne pokrywa się warstwą pasty dielektrycznej w celu odizolowania ramki metalicznej do hermetyzacji wykonanej również z pasty metalicznej MoMn. Każdą warstwę (metaliczną i dielektryczną) spieka się w oddzielnych procesach temperaturowych. Ważne jest aby materiały z poszczególnych warstw nie reagowały między sobą. Układ scalony hermetyzuje się wieczkiem metalowym lub ceramicznym z naniesioną warstwą metalizacji za pomocą lutu niskotopliwego np. AuSn20. Trzy obudowy dolne wykonane są techniką MLC (wg opisanego powyżej sposobu). Obudowy te zostały opracowane do pamięci EPROM, hermetyzowane były metalizowaną płytką z leukosafiru (obok obudowy). Zwiększenie liczby wyprowadzeń z 24 do 48 powoduje wydłużenie ścieżek i znaczny wzrost ich oporności, tym samym opóźnienie sygnału. Kłopoty te wyeliminowano poprzez miniaturyzację i wytwarzanie obudów w postaci czipów. Różne firmy światowe rozwinęły produkcję bardzo złożonych elementów elektronicznych PGA (*Pin Grid Array*), które posiadają powyżej 240 wyprowadzeń szpilkowych oraz przejścia przewodzące pomiędzy poszczególnymi warstwami ceramicznymi. Ceramikę korundową o przewodnictwie cieplnym  $\sim 40$  W/mK zastąpiono ceramiką z azotku glinu i węgla krzemu domieszkowanych BeO, o kilkakrotnie wyższym przewodnictwie cieplnym ( $\sim 200$  W/mK) i współczynnikiem rozszerzalności zbliżonym do krzemu ( $\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ).

Na Rys. 8.5 przedstawiono również (zdjęcie z prawej strony) elementy konstrukcyjne opracowanej w ITME obudowy do hermetyzowania lutem metalicznym AuSn20 tranzystora mikrofalowego stosowanego w zakresie częstotliwości do 5GHz, wykonanej również techniką MLC. Wymiary korpusu ceramicznego 2,5 x 2,5 x 1,25,

średnica wnęki montażowej - 1,9 mm. Oba rodzaje obudów wykonane były z ceramiki korundowej i spełniały wszystkie wymagania wg normy dla sprzętu specjalnego, były więc hermetyczne po działaniu nagłych zmian temperatury, długotrwałego działania wilgoci i podwyższonej temperatury, a wyprowadzenia metalowe spełniały wymagania wytrzymałości mechanicznej.

W technice MLC z uwagi na wysoką temperaturę procesu ( $\sim 1550^{\circ}\text{C}$ ) szczególnie ważna jest zgodność współczynników rozszerzalności i kurczliwości podczas spiekania różnych chemicznie i fizycznie materiałów. Brak zgodności tych właściwości fizycznych może prowadzić do kumulacji naprężeń i zniszczenia spiekanych materiałów wielowarstwowych ceramika-metal (Rys. 8.6) [8.5-8.6]) podczas kolejnych narażeń termicznych.



**Rys. 8.6.** Przykład uszkodzenia korpusu ceramiczno-metalowego pod wpływem zmian termicznych podczas lutowania wyprowadzeń metalowych – w wyniku naprężeń skumulowanych w podzespolu ceramicznym podczas jego wytwarzania, w trzech punktach ceramika oderwała się od ścieżek metalicznych w kolejnym procesie termicznym.

**Fig. 8.6.** Damage of ceramic-metal joint covered by temperature cycles during the brazing metallic elements.

Procesy spiekania i spajania ceramiki z metalami wykonuje się w złożonych atmosferach utleniająco-redukcyjnych umożliwiającą wytworzenie faz gwarantujących zwilżalność jednocześnie korundu i metalu. Procesy zachodzące podczas równoczesnego spiekania warstw metalicznych i ceramiki są złożone, obok procesów spiekania ceramiki zachodzą procesy topienia i migracji faz szklistych z masy ceramicznej do ścieżek metalicznych. Przełom przez ceramikę z warstwą metaliczną przedstawiono na Rys. 8.7.

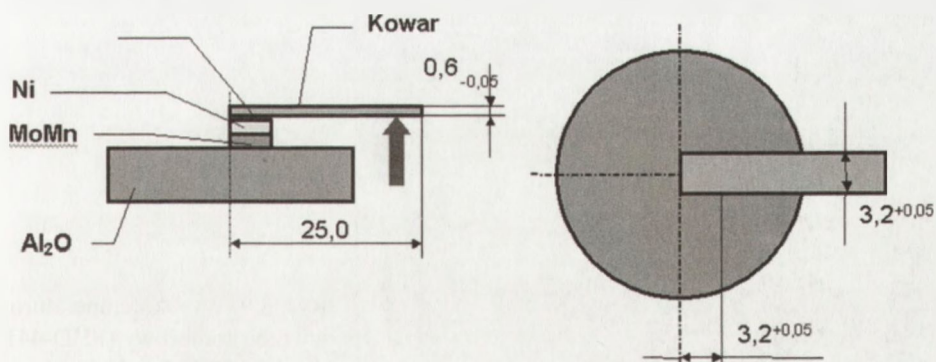




**Rys. 8.7.** Wygląd przełomu ścieżki metalicznej wykonanej z proszku wolframu na ceramice korundowej ( $\sim 92\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) po spieczeniu, SEM 2000x.

**Fig. 8.7.** Fracture of metallic layer sintered from W powder on ceramic substrate (MLC), SEM, 2000x

Warstwy metaliczne i złącza wyprowadzeń metalowych poddawane są badaniom wytrzymałości, próżnioszczelności i odporności na nagłe narażenia termiczne, w zależności od aplikacji. Testy próżnioszczelności wykonuje się na helowym detektorze szczelności, przyjęta wartość progowa nacieku helu wynosi  $1,33 \times 10^{-9} \text{ Pam}^3\text{s}^{-1}$ . Wytrzymałość mechaniczną na zginanie wykonuje się na typowych beleczkach (Rys. 6.5), dla dobrych złączy przyjmuje ona wartości powyżej 70MPa. Wytrzymałość mechaniczną na odrywanie warstw metalicznych i złączy bada się metodą *peel test* wg ASTM DESIGNATION F44-64T. Schemat badania przedstawiono na Rys. 8.8.



**Rys. 8.8.** Próbkę do badania wytrzymałości na odrywanie (*peel test*, wg ASTM Designation F44-64T).

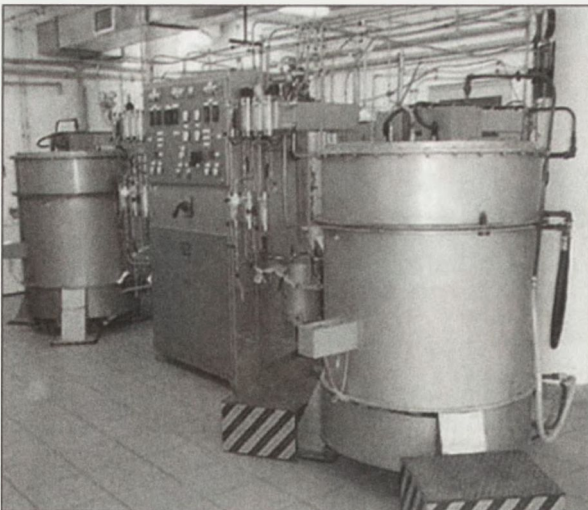
**Fig. 8.8.** Sample for *peel-test* (ASTM Designation F44-64T).

Wytrzymałość mechaniczną na rozrywanie bada się metoda *push test* (Rys. 6.6). Metoda ta pozwala zarówno na badanie wytrzymałości na zrywanie, jak i na obciążanie złączy określoną siłą bez utraty próżnioszczelności. Na próbkach takich można jednocześnie wykonywać badania próżnioszczelności oraz badać odporność na szoki termiczne. Odporność taką określa się najczęściej jako brak utraty próżnioszczelności po nagłych, cyklicznych zmianach temperatury w zakresie  $-55$  do  $+155^{\circ}\text{C}$  (w ośrodku gazowym) lub  $0 - 100$  (w ośrodku ciekłym). Jako najniższe narażenie przyjmuje się trzy cykle przemienne.

Dla określonych zastosowań, w których najważniejszym parametrem w aplikacji jest dobre odprowadzenie ciepła dla ceramiki korundowej opracowano specjalną technikę spajania bezpośredniego z miedzią – CDB (*Copper Direct Bonding*), w której łączenie odbywa się poprzez wytworzoną eutektykę  $\text{CuCu}_2\text{O}$  (Rys. 8.1).

Rosnące wymagania i wzrost gęstości upakowania elementów elektronicznych spowodowały konieczność odprowadzania coraz większych ilości ciepła wydzielanego w trakcie ich pracy. Ceramikę korundową zastąpiono ceramikami nietlenkowymi: ceramiką z azotku glinu, krzemu wreszcie z węgliku krzemu a w technikach laserowych do odprowadzenia ciepła stosuje się diament. Przedstawione podstawowe zasady spajania odnoszą się zarówno do ceramik tlenkowych (korundowej, berylowej), jak i azotkowych ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) i węglkowych ( $\text{SiC}$ , grafit).

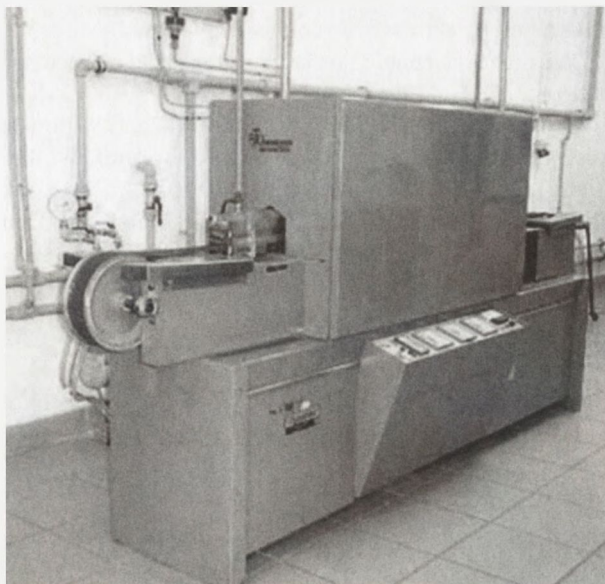
Procesy wysokotemperaturowe wykonuje się w specjalnych atmosferach gazowych albo w próżni. Jako gazy można stosować czysty ( $\sim 1,5\text{ppm O}_2$ ) azot, argon lub wodór. Procesy spiekania, bądź kontrolowanego utleniania – w atmosferze nawilżanego wodoru. W zależności od przeznaczenia piece mają różnorodne konstrukcje. Na Rys. 8.9. przedstawiono piec komorowy przeznaczony do prac z atmosferami redukcyjnymi do temperatury  $1550^{\circ}\text{C}$ . Zawartość tlenu w wodorze regulowana jest przez temperaturę wody nawilżającej.



**Rys. 8.9.** Wysokotemperaturowy piec komorowy (FHD-4412 produkcji F.H.DOWNS Limited, Wielka Brytania).

**Fig. 8.9.** High - temperature chamber furnace (FHD-4412, F.H.Downs Limited, Great Britain).

Piec tunelowy, z taśmą metalową do stosowania atmosfer obojętnych i redukcyjnych do temperatury 1150°C przedstawiono na Rys. 8.10.



**Rys. 8.10.** Piec tunelowo - taśmowy EWP-7 firmy TRANSHEAT BTU, USA.  
**Fig. 8.10.** High - temperature tunnel furnace (Transheat, BTU, USA).

W ITME zostały opracowane technologie spajania z metalami ceramiki korundowej, ceramiki z azotków krzemu i glinu, spiekane węglika krzemu oraz monokryształów korundu i SiC.

## LITERATURA

- [8.1] Olesińska W.: Wpływ rodzaju pasty metalicznej i technologii spiekania na strukturę warstw pośrednich i właściwości złączy ceramika-metal, Rozpr. dokt., 1980, Polit. Warszawska, Wyd. Chemiczny
- [8.2] Włosiński W.K.: The joining of advanced materials, Oficyna Wydawnicza Polit. Warszawskiej, 1999
- [8.3] Olesińska W., Kaliński D., Golański D.: Modelowanie numeryczne naprężeń własnych w wielosegmentowej konstrukcji ceramiczno-metalowej, *Inż.Mater.*, 2, (2003), 66-73
- [8.4] Olesińska W., Golański D., Kaliński D.: Opracowanie metody badań nieniszczących do weryfikacji złożonych konstrukcji ceramiczno-metalowych. Raport końcowy, Grant KBN Nr 7T08C 021 17, 2001
- [8.5] Chance D.A.: Metal-ceramic constraints for multilayer electronic packages, *Metallurgical Trans.*, 1, 3, (1970), 685-694

- [8.6] Gładki A., Muszkat W., Olesińska W.: Wpływ mikrostruktury proszku wolframu na właściwości wielowarstwowych spieków ceramika-metal, *Mater. Elektron.* 4, 64, (1988), 33-50
- [8.7] Patent: 187470 komora spektrometru ruchliwości jonów
- [8.8] Olesińska W.: Badania nad technologią złączy szkło-metal do zastosowań próżniowych, Sprawozdanie z prac ITME, 2003
- [8.9] Librant Z.M., Muszkat W., Olesińska W.: Effect of Mo and W powders microstructure on mechanical strength of ceramic-metal joints, Ed. by Kraft W., International Conference on Joining Ceramics, 1989, Bad Nauheim (FRG)
- [8.10] Olesińska W., Bień A., Król D.: Zmodernizowana komora spektrometru ruchliwości jonów KSR-2. Dokumentacja konstrukcyjna i technologiczna, 1999





## Wskazówki dla autora

Redakcja czasopisma **Materiały Elektroniczne** prosi o nadsyłanie artykułów pocztą elektroniczną na adres ointe@sp.itme.edu.pl albo na nośnikach magnetycznych lub optycznych w następujących formatach:

Tekst (edytory tekstu)  
**Word 6.0 lub 7.0**

Grafika  
**PCX, TIF, BMP, WFM, WPG**

1. **Grafika** (materiały ilustracyjne) powinny być zapisane w oddzielnych plikach. Każdy materiał ilustracyjny (rysunek, tabela, fotografia itp.) w innym. Pliki mogą być poddane kompresji: **ZIP, ARJ**.
2. **Objętość** do 15 str.
3. **Tekst powinien być pisany w sposób ciągły. Materiały ilustracyjne** (rysunek, tabele, fotografie itp.) powinny być umieszczone poza tekstem. Podpisy do rysunków... itp. w językach: polskim i angielskim, również winny być zapisane w oddzielnym pliku.
4. **Na pierwszej stronie artykułu** powinny znajdować się następujące elementy: tytuł naukowy, imię i nazwisko autora, nazwa miejsca pracy, adres pocztowy, e-mail. Na środku strony tytuł artykułu, również w języku angielskim.
5. **Materiały ilustracyjne, streszczenie, bibliografia, wzory:**
  - Do artykułu należy dołączyć streszczenie nieprzekraczające 200 słów w językach polskim i angielskim.
  - W przypadku **wzorów i materiałów ilustracyjnych**, niebędących oryginalnym dorobkiem autora/ów, należy zacytować ich źródło, umieszczając je w bibliografii.
  - **Wzory** należy numerować kolejno cyframi arabskimi.
  - **Pozycje bibliograficzne** należy podawać w nawiasach kwadratowych w kolejności ich występowania.

### **Przykład na opis bibliograficzny artykułu z czasopisma:**

[1] Tomaszewski H., Strzeszewski J., Gębicki W.: The role of residual stresses in layered composites of Y-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J.Europ.Ceram.Soc. vol. 19, 1990, no. 67, 255-262

### **Przykład na opis bibliograficzny książki:**

Raabe J., Bobryk E.: Ceramika funkcjonalna. Warszawa: Politechnika Warszawska 1997, 152 s.

6. Autora obowiązuje **wykonanie korekty autorskiej**.



**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel.: (4822) 8353041

fax: (4822) 8349003

Główne kierunki działalności Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych – prowadzenie badań naukowych i prac badawczo-rozwojowych dotyczących technologii otrzymywania i efektywnego wykorzystania materiałów elektronicznych.

Działania te dotyczą następujących materiałów i związków półprzewodnikowych: (Si, GaAs, GaP, InAs, InP): epitaksjalne warstwy półprzewodnikowe (Si, GaAs, GaF, InP, GaAsP, InGaAs, InGaAsP, InGaAlP, GaAlAs, InAlAs); materiały laserowe (YAP, YAG: Nd, Er, Pr, Ho, Tm, Cr): epitaksjalne warstwy YAG; materiały elektrooptyczne i piezoelektryczne (kwarc, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>); materiały optoelektroniczne i nieliniowe (CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, boran baru BBO); materiały podłożowe pod wysokotemperaturowe warstwy nadprzewodzące (SrLaGaO<sub>4</sub>, SrLaAlO<sub>4</sub>, CaNdAlO<sub>4</sub>, NdGaO<sub>3</sub>); materiały i kształtki ceramiczne (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>); szkła o zadanych charakterystykach spektralnych i aktywne włókna światłowodowe i obrazowody; kompozyty metalowo-ceramiczne; złącza zaawansowanych materiałów ceramicznych (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN) i kompozytów z metalami; kompozyty metalowe i czyste metale (Ga, In, Al, Cu, Zn, Ag, Sb); pasty do układów hybrydowych oraz zastosowania ich w podzespołach: diody Schottky'ego, tranzystory FET i HEMT, lasery, fotodetektory, filtry i rezonatory z akustyczną falą powierzchniową; maski chromowe do fotolitografii.

Instytut wykonuje usługi w zakresie technologii HI-TECH takich jak: fotolitografia, elektronolitografia, osadzanie cienkich warstw, obróbka termiczna oraz charakteryzacja materiałów (spektrometria mas i Mössbauera, FTIR, EPR, ICP RBS, spektrometria IR i UV, absorpcja atomowa, wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska, fotoluminescencja, DLTS, PITS, mikroskopia optyczna i elektronowa; charakteryzacja podzespołów elektronicznych: pomiary impedancyjne i pomiary widm promieniowania i szumów).