

Andrzej OLSZYNA, Katarzyna PIETRZAK, Władysław RIEDL,
Władysław K. WŁOSIŃSKI

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

Spajanie ceramiki korundowej z miedzią

WSTĘP

W poszukiwaniu nowych materiałów konstrukcyjnych spełniających funkcje mechaniczne i cieplne technolodzy coraz częściej opracowują tworzywa złożone z metali dobrze odprowadzających ciepło i z tlenków, azotków lub węglików charakteryzujących się np. elektroizolacyjnością, wysoką odpornością na ścieranie lub też dobrą żaroodpornością. Przykładem kombinacji takiej pary materiałów jest ceramika korundowa $/Al_2O_3/$ i miedź, stosowane ostatnio na podłoża w mikroukładach i jako podłoża montażowe w zintegrowanych blokach mocy złożonych z kilku tyrystorów i diod mocy. Aby osiągnąć prawidłową charakterystykę diod i tyrystorów zmontowanych na jednym dużym podłożu, podłoże to musi z jednej strony zapewnić dobrą izolację elektryczną, a z drugiej strony musi szybko odprowadzać ciepło od pracujących półprzewodników mocy. Oczywiście funkcję tę może spełnić z powodzeniem ceramika berylowa BeO , która jednak jest silnie toksyczna i z tego względu trudnodostępna. Dobrym substytutem ceramiki berylowej może być tworzywo wielowarstwowe $Cu-Al_2O_3$. W niniejszej pracy chcemy podać stan zagadnienia wg dostępnej literatury, ogólne podstawy fizykochemiczne procesu spajania oraz dane doświadczalne i badawcze z prac własnych.

x/ Praca jest finansowana z funduszu Problemu Międzyresortowego
MR I-21.

1. STAN BADAŃ

Dostępne dane literaturowe nie są zbyt liczne i można je sprowadzić do streszczenia paru podstawowych pozycji.

Dickson zajmuje się w swojej pracy [1] chemicznymi i metalurgicznymi zjawiskami występującymi przy bezpośrednim spajaniu Cu z Al_2O_3 . Wykorzystuje się tu układ podwójny miedź-tlen. Jak wiadomo temperatura topnienia czystej miedzi wynosi $1083^{\circ}C$, a eutektyki miedź-tlen przy zawartości tlenu 0,39% wagowych wynosi $1065^{\circ}C$. Po chemicznym utlenieniu folii miedzianej / Cu_2O / do koloru niebiesko-szarego następuje spajanie w wielostrefowych piecach podobnych do tych, które stosuje się w produkcji układów grubowarstwowych przy maksymalnej temperaturze w piecu wynoszącej $1065+1083^{\circ}C$. Proces bezpośredniego spajania następuje wskutek wystąpienia fazy ciekłej i uformowania się warstwy pośredniej typu $Cu-Cu_2O-Al_2O_3$. Ten rodzaj spajania autor wykorzystuje zarówno do spajania podłoży montażowych, jak też do hermetyzacji układów hybrydowych na podłożach korundowych zamykanych miedzią. Również ta metoda służyć może do hermetycznego mikromontażu, tzw. chip Carrier, gdzie utleniona taśma miedzi jest taśmą montażową dla innych elementów. Z podobnych przesłanek fizykochemicznych wychodzili już wcześniej Burgess i współautorzy [2] z tym, że proces spajania realizowali w piecu taśmowym z maksymalną temperaturą $1063 > T < 1085^{\circ}C$, z atmosferą gazu obojętnego, argonu lub azotu, z niewielką ilością tlenu. Przy ciśnieniu cząstkowym O_2 wyższym od $1,5 \times 10^{-6}$ atm^{x/} powstaje eutektyka $Cu - Cu_2O$ i następuje spajanie Cu z Al_2O_3 przez warstwę pośrednią Cu_2O , jak opisano poprzednio. Wytrzymałość złącza autorzy ci określili na $1400 \text{ kg/cm}^{2 \text{xx/}}$. Sugerują, że można z powodzeniem wykorzystać istnienie eutektyk występujących w innych metalach z niemetalami /tabela 1a/.

Inną metodę wykorzystania wysokiego przewodnictwa miedzi proponuje Kužel i współautorzy w pracy [3]. Zastosowali oni emaliowanie taśm lub płyt miedzianych specjalnie wykonanymi pastami ceramicznymi. Pasty ceramiczne, w których 10+50% wag. stanowi Al_2O_3 , po nałożeniu na podłoża miedziane są następnie spiekane z podłożem w temperaturach $800+1000^{\circ}C$ przez 1+10 min. Otrzymane podłoża charakteryzują się gęstością warstwy ceramicznej $0,80 \text{ g/cm}^2$, przewodnością cieplną przy

x/ $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ /przeliczenie dotyczy całego artykułu/

xx/ $1 \text{ kg/cm}^2 = 0,980665 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ /przeliczenie dotyczy całego artykułu/

Zestawienie eutektyki metali z niemetalami

Rodzaj eutektyki	Temperatura eutektyki	Zawartość niemetalu	Temperatura topnienia metalu
	$^{\circ}\text{C}$	% wag.	$^{\circ}\text{C}$
Miedź-tlen	1065	0,39	1083
Żelazo-tlen	1523	0,16	1535
Nikiel-tlen	1438	0,24	1452
Kobalt-tlen	1451	0,23	1480
Miedź-siarka	1067	0,77	1083
Srebro-siarka	906	1,8	960
Chrom-siarka	1550	2,2	1615
Srebro-fosfor	878	1,0	960
Nikiel-fosfor	714	11,0	1452
Miedź-fosfor	714	8,4	1083
Molibden-krzem	2070	5,5	2625
Aluminium-krzem	577	11,7	660

200°C ok. $0,36 \text{ cal}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ ^{x/}. Jako główne zastosowanie tak wykonanych podłoży miedzianych z warstwami ceramicznymi autorzy podają podłoża do półprzewodnikowych elementów mocy i warstwy izolacyjne w kriostatach. W przypadku konieczności zastosowania tego materiału do wyższych temperatur należy zamiast Cu zastosować Mo, który również łatwo można pokrywać pastami ceramicznymi.

Chaklander A.C.D. i współautorzy w pracy [4] podają wyniki badań warstw pośrednich pomiędzy szafirem a płynnym stopem Cu-O₂. Autorzy ci stwierdzili w warstwie pośredniej związek CuAlO₂ będący wynikiem reakcji Al₂O₃ z Cu₂O.

Dubininn i współautorzy [5] zajmowali się adhezją między stopami miedzi z manganem a ceramiką. W wyniku badań stwierdzili, iż miedź czysta wykazuje adhezję do Al₂O₃ równą 130 Pa i kąt zwilżania $\theta = 138^{\circ}$, a przy zawartości 3% Mn w miedzi wykazuje ona adhezję do Al₂O₃ równą 151 Pa i kąt graniczny zwilżania 95° . Istnieje również metoda produkcji podłoży Al₂O₃-Cu przez spiekanie past miedzianych na podłożu

^{x/} $1 \text{ cal}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K}) = 0,41868 \cdot 10^3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ /przeliczenie dotyczy całego artykułu/

z ceramiki korundowej. Pastę nakłada się na podłoże metodą sitodruku /siatka 325 mesh./ i po osuszeniu w temperaturze $140\pm 150^{\circ}\text{C}$ spieka się w wielostrefowym piecu z atmosferą ochronną w temperaturze $850\pm 900^{\circ}\text{C}$, w czasie 5+7 min [6].

Zasygnalizowane pozycje literaturowe, chociaż bardzo nieliczne, wskazują na aktualność tej tematyki oraz na możliwość rozwiązania problemu różnymi sposobami. Wydaje się jednak, że w każdej technologii, której zamierzeniem jest otrzymanie wytrzymałego połączenia pomiędzy Al_2O_3 -Cu, warunkiem koniecznym jest uformowanie warstwy pośredniej w wyniku reakcji chemicznej i dyfuzji. Mangan w tym procesie obok tlenku odgrywa rolę znaczącą.

Biorąc pod uwagę powyższe badania i wcześniejsze prace [7] krajowe na temat reakcji w warstwach pośrednich i segregacji pierwiastków przy spajaniu stopów metalicznych z Al_2O_3 , postanowiono szczegółowo zająć się tymi zjawiskami.

2. FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY PROCESU SPAJANIA

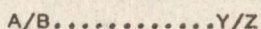
2.1. Zdolność do spajania

Utworzenie mocnego złącza między dwoma różnymi materiałami zależy od ich zdolności do wzajemnego wnikania w siebie, a ściślej od zdolności do utworzenia mikrostruktury, wspólnej dla obu tych materiałów /choćby na małej grubości/. Jest to tym łatwiejsze, im bardziej się do siebie zbliżone geometrie krystalograficznych komórek elementarnych. Np. składniki o strukturach izomorficznych, mające geometrię niemal identyczną, krystalizujące w tym samym układzie i klasie krystalograficznej, tworzą roztwory stałe w całym zakresie stężeń. W miarę wzrostu różnic tych geometrii pojawia się ograniczona rozpuszczalność w fazie stałej, która obejmuje coraz większy przedział stężeń, dalej występuje rozpuszczalność jedynie w dwóch małych przedziałach, jeden odpowiadający prawie 100% składnika A, drugi prawie 100% składnika B, w końcu ma miejsce całkowity brak rozpuszczalności, czyli brak jakiegokolwiek zdolności do utworzenia wspólnej mikrostruktury. Dysponowanie odpowiednim wykresem fazowym dla układu obu składników dostarcza informacji dla oceny tej zdolności. Przy braku wykresu fazowego za przybliżoną regułą można uważać, że tworzenie roztworów stałych jest możliwe, gdy różnica objętości molowych lub atomowych wynosi mniej niż 15%.

Przy obniżaniu temperatury ograniczenie rozpuszczalności powiększa się. Stąd pochodzi zjawisko "odmieszania się" roztworu stałego po ochłodzeniu i upływie długiego czasu. Zjawisko to jest groźne dla wytrzymałości złącza.

Zdolność do spajania wiąże się też z występowaniem sił przyciągania bliskiego zasięgu. Jeśli są one większe między cząsteczkami A-A i B-B aniżeli A-B, rozpuszczalność oraz zwilżanie są utrudnione. Operowanie tymi siłami i prowadzenie za ich pomocą obliczeń dla uzyskania wyników nadających się do praktycznego stosowania w technologii jest znacznie bardziej skomplikowane aniżeli posłużenie się gotowymi wykresami fazowymi i dlatego wspomniano o nich jedynie dla uświadomienia tej zależności.

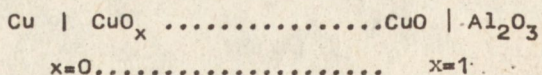
Jeśli spełniony jest warunek zdolności do tworzenia wspólnej mikrostruktury przez dwa różne materiały, to nie ma większych trudności z ich spajaniem. Natomiast problem występuje wówczas, gdy warunek ten nie jest spełniony, a pomimo tego chcemy otrzymać dostatecznie wytrzymałe złącze. Gdyby utworzyć ciąg składników



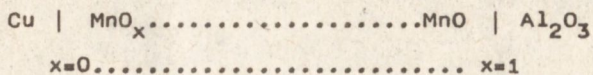
taki, że na każdej granicy sąsiadujących ze sobą składników /faz/ zostanie spełniony warunek do tworzenia wspólnej mikrostruktury, otrzyma się spojenie nie sąsiadujących bezpośrednio ze sobą składników A-Z niezdolnych do wytworzenia wspólnej mikrostruktury za pośrednictwem składników B.....Y. Czasem wystarcza jeden składnik pośredni, niekiedy trzeba ich więcej.

Praktyczna realizacja może polegać na dobraniu odpowiednich par składników na podstawie wykresów fazowych, tak aby na każdej granicy A/B, B/C, C/D..... występowało możliwie jak najmniejsze ograniczenie rozpuszczalności. Wobec zbliżonych geometrii i charakterów struktury, metale mogą łatwiej tworzyć wspólną strukturę z metalami /nie z wespstkimi/, a np. tlenki z tlenkami. Trudności w bezpośrednim spajaniu metalu i ceramiki tlenkowej wynikają więc z różnic geometrii komórki elementarnej metalu i ceramiki tlenkowej, z czym wiąże się brak wzajemnej rozpuszczalności w fazie stałej. Przez "bezpośredni" należy rozumieć, że metal styka się bezpośrednio z ceramiką, a nie za pośrednictwem swego tlenku, chociażby wtórnie utworzonego. Zgodnie z dotychczasowymi rozważaniami należałoby: 1/ dobrać odpowiedni ciąg składników, którego pary na każdej granicy tworzyłyby wspólną mikrostrukturę, 2/ na granicy z metalem, który należałoby spoić, powinien wystąpić metal, a na granicy z ceramiką tlenkową - tlenek tego metalu, co dałoby szansę spojenia pod warunkiem niezbyt różniących się geometrii.

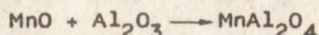
Przykładem może być następująca trudność spojenia miedzi z ceramiką Al_2O_3 . W najprostrzym przypadku nasuwa się utworzenie ciągu:



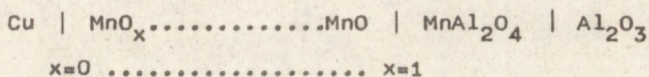
lecz jak się okazuje, schemat ten /z wyjątkiem zastosowanie specjalnych warunków/, nie doprowadza do utworzenia wytrzymałego złącza, prawdopodobnie wskutek trudności w utworzeniu wspólnej mikrostruktury dla CuO i Al₂O₃. Ich objętości molowe wynoszą kolejno 12,27 i 25,55 g/cm³, czyli tlenek glinu ma objętość molową przeszło dwukrotnie większą niż tlenek miedzi, co uniemożliwia utworzenie wspólnej mikrostruktury. Wprowadzenie dodatkowego składnika - manganu powoduje utworzenie ciągu:



Ze względu na duży spadek energii swobodnej Gibbsa podczas reakcji:



na granicy MnO | Al₂O₃ powstaje spinel, czyli ciąg składników

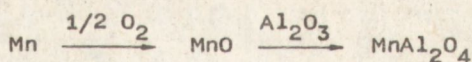


spełniający warunek tworzenia wspólnej mikrostruktury na wszystkich granicach Cu | Mn, MnO | MnAl₂O₄, MnAl₂O₄ | Al₂O₃.

W rezultacie powstaje spójenie Cu z Al₂O₃, znaczenie wzmacnione przez chemiczne związanie MnO z Al₂O₃ na skutek utworzenia spinelu.

Z postulatu wzajemnego przenikania się składników "na granicy" wynika, że granica ta musi wykazywać pewną grubość, w obrębie której następuje zmiana stężeń obu składników, cieńsza lub grubsza, zależnie od gradientu stężeń. Faza między tymi granicami wykazuje ciągłą zmianę stężeń.

Jak wspomniano, tworzeniu spinelu



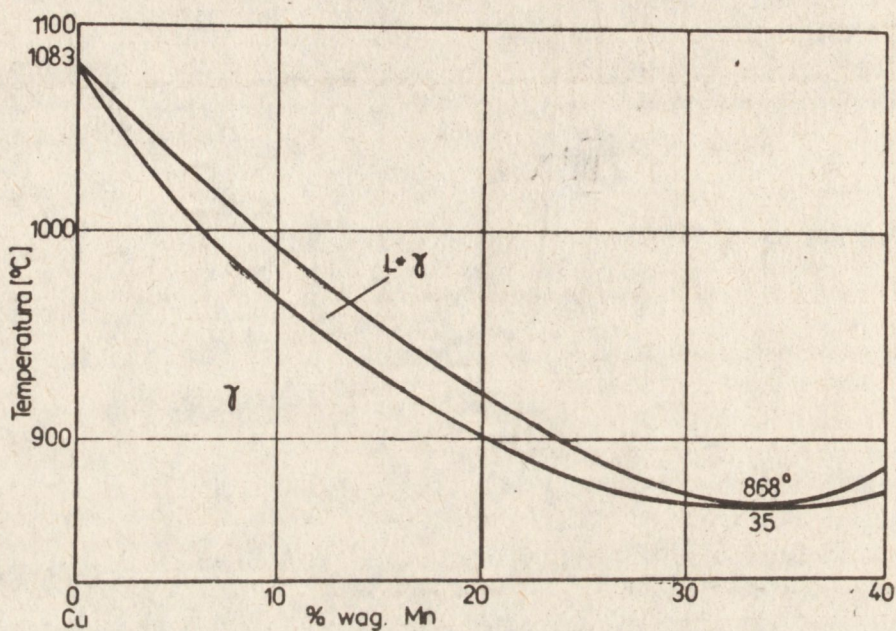
towarzyszy duży spadek energii swobodnej Gibbsa. Kierunek dyfuzji odbywa się zawsze w kierunku tego spadku /niekoniecznie w kierunku spadku stężenia/, stąd wynikiem dyfuzji jest zmiana rozkładu stężeń takie, że więcej metalicznego Mn wystąpi przy Cu, a wyższe stężenie tlenu /w spinelu/ przy ceramice Al₂O₃.

W rezultacie metaliczny mangan tworzy roztwór stały Mn+Cu, a MnO wiąże się z Al₂O₃. Obydwa te zjawiska wzmacniają połączenie miedzi z ceramiką Al₂O₃.

Ze względu na bardzo zbliżoną objętość molową miedzi i manganu, różniącą się o 4%, mangan tworzy z miedzią roztwory stałe.

W przedziale 0+35% Mn zwiększenie stężenia Mn powoduje obniżenie temperatury równowagi, która osiąga minimum 868°C dla składu

35% wag. Mn + 65% Cu. Krzywe solidus i liquidus wykazują stosunkowo mały odstęp /rys. 1/. Mangan jest zatem składnikiem łatwo tworzącym wspólną mikrostrukturę z miedzią.



Rys. 1. Fragment wykresu fazowego układu Cu-Mn

Wyjaśniona rola manganu jest zgodna z obserwacjami eksperymentalnymi, według których czysta folia miedziana poniżej temperatury topnienia miedzi nie spaja się z ceramiką Al_2O_3 , natomiast stop miedzi i manganu, zawierający powyżej 3% Mn spaja się w atmosferze utleniającej /wodór zawierający nieco pary wodnej, która utlenia Mn kosztem zawartego w niej tlenu nawet w obecności wodoru/.

2.2. Równowagi metali z tlenem

2.2.1. Podstawy termodynamiczne

Zgodnie z przytoczonymi rozważaniami, jednym z możliwych sposobów spojenia metalu z ceramiką tlenkową jest wykorzystanie w procesie wytworzonej warstewki tlenku metalu pomocniczego. Dla technologii ważne jest zatem określenie warunków powstawania takiego tlenku w atmosferze utleniającej. Warunki te wynikają ze statyki /równowagi/ oraz z szybkości przebiegu procesu. W niniejszym akapicie ograniczymy się do statyki, która określa równowagowe prężności tlenu /lub pary wodnej/ w atmosferze otaczającej próbkę; wszystkie większe prężności

niż równowagowe prowadzą do utlenienia metalu, mniejsze do redukcji jego tlenku. Wartości te dla różnych metali są różne.

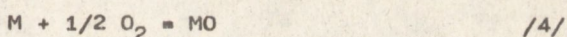
Wychodząc z równań stałej równowagi K_p dla metali jednowartościowych:



$$K_p = \frac{a_{M_2O}}{a_M^2 p_{O_2}^{1/2}} \approx p_{O_2}^{-1/2} \quad /2/$$

$$K_p = \exp \left[- \frac{G_{M_2O} - 2 G_M - 1/2 G_{O_2}}{RT} \right] \quad /3/$$

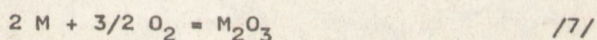
dla metali dwuwartościowych:



$$K_p = \frac{a_{MO}}{a_M p_{O_2}^{1/2}} \approx p_{O_2}^{-1/2} \quad /5/$$

$$K_p = \exp \left[- \frac{G_{MO} - G_M - 1/2 G_{O_2}}{RT} \right] \quad /6/$$

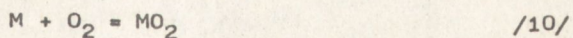
dla metali trójwartościowych:



$$K_p = \frac{a_{M_2O_3}}{a_M^2 p_{O_2}^{3/2}} \approx p_{O_2}^{-3/2} \quad /8/$$

$$K_p = \exp \left[- \frac{G_{M_2O_3} - 2 G_M - 3/2 G_{O_2}}{RT} \right] \quad /9/$$

dla metali czterowartościowych:



$$K_p = \frac{a_{MO_2}}{a_M p_{O_2}} \approx p_{O_2}^{-1} \quad /11/$$

$$K_p = \exp \left[- \frac{G_{MO_2} - G_M - G_{O_2}}{RT} \right] \quad /12/$$

W przytoczonych równaniach "a" z indeksami oznaczają aktywności, "G" z indeksami - molową energię swobodną Gibbsa dla czystego składnika, niezależnie od występowania w układzie faz czystych lub mieszanym. Jeżeli występują fazy czyste, wówczas wartości "a" są równe jedności i obowiązuje wyrażenie stałych równowagi przez wartości ciśnienia cząstkowego tlenu p - równania /2/, /5/, /8/, /11/. Obliczenie wartości K_p jako funkcji temperatury opiera się na równaniach znanych z termodynamiki.

$$\text{Z definicji: } G_1 = H_1 - T S_1 \quad /13/$$

H_1 - entalpia molowa składnika 1,

S_1 - entropia molowa składnika 1,

G_1 - molowa energia swobodna Gibbsa składnika 1.

W temperaturze T:

$$H_1/T = H_1/298/ + \int_{298}^T C_{p1}/T/ dT \quad /14/$$

$$S_1/T = S_1/298/ + \int_{298}^T \frac{C_{p1}/T/}{T} dT \quad /15/$$

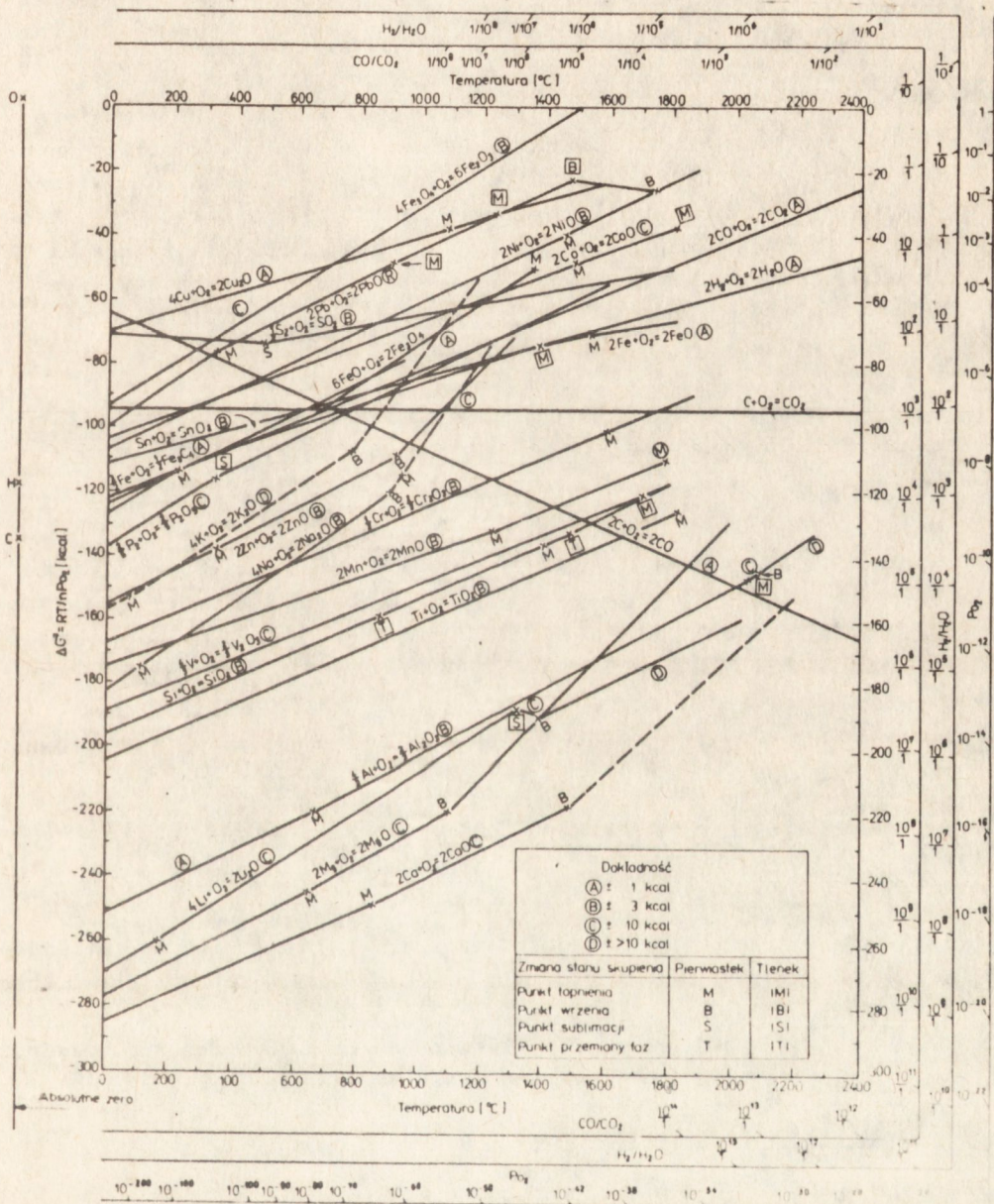
Dla temperatury standardowej $T = 298$ K są podane w tabelach wartości H_1 oraz S_1 .

Ciepła molowe C_{p1} są podawane w tabelach najczęściej w postaci:

$$C_{p1}/T = a_1 + b_1 T + c_1 T^2 + d_1 T^{-2} \quad /17/$$

Dane w tabelach zawierają współczynniki a_1, b_1, c_1, d_1 .

Wstawiając wyrażenie /17/ do równań /14/ i /15/, a po scałkowaniu wstawiając do równania /13/ otrzymujemy wartość molowej energii swobodnej Gibbsa w temperaturze T dla składnika 1. Powtarzając tę operację dla wszystkich składników i wstawiając interesujące nas temperatury otrzymujemy wartości liczników w równaniach /3/, /6/, /9/, /12/, a stąd stałe równowagi K_p w różnych temperaturach, a na podstawie równań /2/, /5/, /8/, /11/ - równowagowe ciśnienia cząstkowe tlenu, który jest zazwyczaj rozcieńczony. Krzywe obliczone na tej podstawie przedstawiono na rys. 2, połączonym z nomogramem. Jego skale są umieszczone na prostych po prawej stronie i u dołu rysunku i pozwalają odczytywać równowagowe stosunki $H_2/H_2O/$ także $CO/CO_2/$



Rys. 2. Energia swobodna tworzenia tlenków w funkcji temperatury

oraz p_{O_2} . Odczytywanie p_{O_2} odbywa się przez przyłożenie prostej linijki do punktu "O x" po lewej stronie rysunku oraz do przecięcia krzywej równowagi z izotermą określającą żadaną temperaturę. Wynik odczytuje się na skali p_{O_2} po prawej stronie rysunku. Analogicznie postępuje się odczytując stosunki H_2/H_2O lub CO/CO_2 , korzystając z punktów "H x" lub "C x".

Na rysunku 2 widać, że krzywa tworzenia Cu_2O przebiega wyżej niż H_2O , a więc para wodna nie może utleniać miedzi, natomiast może utleniać mangan. Stąd wilgotny wodór stanowi dla manganu atmosferę utleniającą, dla tlenku miedzi redukującą, a zatem jest selektywnym utleniaczem manganu nie utleniającym miedzi, co dla spajania miedzi z ceramiką tlenkową jest korzystne. Podobnie tlenek metalu "1", którego tworzenie opisuje krzywa położona wyżej, zetknięta z metalem "2", którego krzywa przebiega niżej, daje w wyniku reakcji czysty metal "1" oraz tlenek metalu "2", czyli przejście tlenu od "1" do "2".

2.2.2. Zawartość pary wodnej w wodorze

Na podstawie równania Clausiusa-Clapeyrona wyprowadzono dla pary wodnej równanie równowagi pary i cieczy dla zakresu temperatur $0+60^{\circ}C$:

$$\log p_{H_2O} \text{ [atm]} = 7,637865 - \frac{2691,86}{T} \quad /18/$$

T - temperatura absolutna w punkcie rosy,

p_{H_2O} - prężność cząstkowa pary wodnej w wodorze w temperaturze T.

Jeżeli utlenianie następuje zarówno w tlenie jak i parze wodnej występującej w gazach, należy uwzględnić tlen całkowity, tj. zarówno pod postacią O_2 jak i H_2O :

$$p_{O_2} = p'_{O_2} + 1/2 p_{H_2O} \quad /19/$$

p'_{O_2} - cząstkowe ciśnienie tlenu w gazach pod postacią O_2 .

Porównując wartość p_{O_2} z wartościami wynikającymi z równowag utleniania /rys. 2/ można ocenić, czy wartość p'_{O_2} została dobrana prawidłowo i ewentualnie ją skorygować.

Jeżeli dany metal nie jest utleniany przez parę wodną, np. miedź, należy jedynie uwzględnić $p_{O_2} = p'_{O_2}$ bez H_2O .

2.3. Wprowadzenie do układu metalu pomocniczego

2.3.1. Rozważania ogólne

W celu wykorzystania własności metalu pomocniczego do utworzenia tlenku, który reaguje z ceramiką tlenkową, należy metal ten do układu

wprowadzić przez utworzenie stopu /np. Cu + Mn/ lub przez naniesienie go w postaci warstwy. Pierwszy sposób jest mniej kłopotliwy i może być stosowany z powodzeniem wszędzie tam, gdzie udział metalu pomocniczego nie zmienia na tyle własności metalu spajanego, że może być użyty do konkretnego zastosowania. Eksperymenty wykazały, że stop miedzi zawierający ponad 3% Mn spaja się z ceramiką Al_2O_3 bez większych trudności [6]. Jeżeli dalsze zastosowanie wymaga metalu spajanego bez domieszek w całej jego masie /np. ze względu na przewodnictwo cieplne/, można zastosować sposób drugi, tj. wytworzenie warstwy przez:

- naparowanie w próżni,
- galwaniczne pokrycie,
- proces CVD /Chemical Vapor Deposition/.

Wybór jednej z trzech wymienionych metod zależy od rodzaju metalu przeznaczonego na warstwę. W przypadku manganu trzecia metoda nie nadaje się, pierwsza wymaga wysokiej próżni przy bardzo małym nacieku dokładnie kontrolowanym, co sprawia trudności i dlatego najodpowiedniejsza wydaje się metoda galwaniczna. Elektrolizę należałoby prowadzić w silnie kwaśnym roztworze. Ze względu na utlenianie się soli manganowych przy anodzie z wytworzeniem różnych niepożądanych związków, należy przestrzeń katodową oddzielić od przestrzeni anodowej za pomocą porowatej przegrody ceramicznej. Anoda powinna być wykonana z materiału nie zanieczyszczającego roztwór, np. z platyny, grafitu. Roztwór w przestrzeni katodowej powinien być mieszany za pomocą mieszadła lub przez wtłaczanie powietrza. Gęstość prądu i stężenia roztworów należy dobrać doświadczalnie.

2.3.2. Ocena dyfuzji metalu pomocniczego do spajanego

Jeśli zanieczyszczenie metalu spajanego metalem pomocniczym jest niepożądane ze względu na jego późniejsze zastosowania, konieczna jest ocena dyfuzji. Ocenę taką przeprowadzono na przykładzie dyfuzji manganu do miedzi.

Zależność współczynnika dyfuzji od temperatury [2] podaje równanie:

$$D \text{ [cm}^2\text{/s]} = 10^7 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad /20/$$

R - stała gazowa, T - temperatura bezwzględna

Energia aktywacji wynosi 383 kJ/mol, $R=8,3147 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, stąd dla stosowanej w eksperymentach temperatury $980^\circ\text{C} = 1253 \text{ K}$

$$D = 1,08 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{/s} \quad /20a/$$

Jeżeli przez C oznaczyć stężenie Mn w odległości x od źródła,

C_s - stężenie Mn w źródle,

C_0 - stężenie Mn w odległości nieskończenie wielkiej od źródła,

dla warunków brzegowych: $C = C_0$ dla $t = 0$ $0 < x < \infty$

$C = C_s$ dla $x = 0$ $0 < t < \infty$

otrzymujemy:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad /21/$$

gdzie t oznacza czas.

Traktując nałożoną warstwę manganu jako źródło płaskie, $C_s = 100\%$,

$C_0 = 0$, wówczas:

$$C = 100 \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] [\%] \quad /21a/$$

Ponieważ dla 980°C $\rightarrow D = 1,08 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ dla czasu 3600 s otrzymujemy:

$$C = 100 \left[1 - \operatorname{erf} /253,57x/ \right] \quad /21b/$$

Dla oceny wpływu temperatury analogiczne obliczenie wykonano również dla temperatury o 90°C wyższej, czyli 1070°C /1343 K/. Wartość współczynnika dyfuzji na podstawie równania /20/ wynosi wówczas

$D = 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, stąd na podstawie równania /21/:

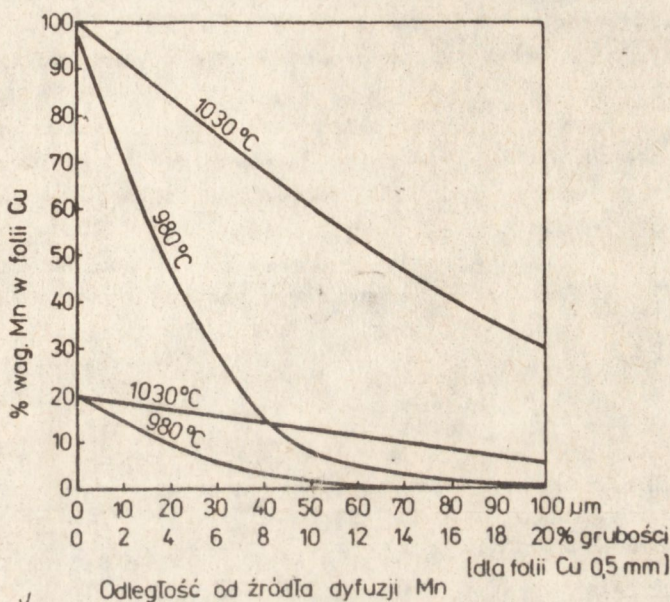
$$C = 100 \left[1 - \operatorname{erf} /73,96 x/ \right] [\%] \quad /21c/$$

Rozkład manganu w folii miedzianej opisany w równaniach /21b/ i /21c/ zamieszczono w tabeli 1 oraz przedstawiono na rys. 3, wyrażając również odległość dyfuzji w procentach grubości folii, dla folii miedzianej o grubości całkowitej 0,5 mm.

Tabela 1

Dyfuzja Mn \rightarrow Cu ze źródła płaskiego 100% Mn

Odległość od źródła		t = 980°C	t = 1070°C
[cm]	% grubości dla folii 0,5 mm	Stężenie Mn [% wag.]	
0,001	2	72,0	91,7
0,002	4	47,3	83,4
0,003	6	28,2	75,4
0,004	8	15,1	67,6
0,005	10	7,3	60,1
0,010	20	0,033	29,6



Rys. 3. Dyfuzja manganu do miedzi

Jak wynika z tabeli 1 i rys. 3, przebieg krzywej, choć znacznie korzystniejszy dla 980°C niż dla 1070°C, z punktu widzenia zanieczyszczenia miedzi manganem jest jeszcze niezadawalający, ponieważ 10% grubości folii zawiera około 40% Mn w miedzi, co poważnie obniża przewodnictwo cieplne i dlatego wykonano obliczenia również dla źródła będącego stopem 20% Mn+80% Cu. Użycie go 5-krotnie obniży na identycznych odległościach zanieczyszczenie manganem. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Dyfuzja Mn — Cu ze źródła płaskiego o składzie 20% Mn + 80% Cu

Odległość od źródła		Stężenie Mn [% wag.]	
[cm]	% odległości dla folii 0,5 mm	t = 980°C	t = 1030°C
0,001	2	14,4	18,3
0,002	4	9,5	16,7
0,003	6	5,6	15,1
0,004	8	3,0	13,5
0,005	10	1,5	12,0
0,010	20	0,007	5,9

W przypadku temperatury 980°C rozkład stężeń można uznać za korzystny. Izotermy dyfuzji dla obu temperatur przedstawia rys. 3.

Wytworzenie warstwy 20% Mn + 80% Cu można uzyskać przez jednoczesne naniesienie miedzi i manganu metodą galwaniczną, po eksperymentalnym dobraniu stężeń roztworu. Z użycia mieszaniny metali wynikają dwie dodatkowe korzyści:

- łatwiejsze opanowanie elektrolizy dzięki nadmiarowi miedzi,
- zabezpieczenie przed utworzeniem na powierzchni miedzi tlenku manganu /bez metalicznego manganu/ podczas procesu utleniania, co utrudnia połączenie spajane.

Wydaje się, że 20% Mn powinny wystarczyć dla umożliwienia spajania, ponieważ stopy miedzi zawierające już powyżej 3% Mn wykazywały tę zdolność. Eksperymenty wykażą, czy można sobie pozwolić na dalsze obniżenie stężenia Mn w warstwie, co byłoby korzystne dla przewodnictwa cieplnego.

2.4. Utlenianie w układzie przepływowym

Wytwarzanie tlenku metalu pomocniczego odbywa się w wyniku utleniania przy przepływie gazów. Powierzchnia, którą należy utlenić spoczywa równolegle do kierunku przepływu wodoru /zawierającego parę wodną/ lub azotu /zawierającego tlen/.

Para wodna lub tlen przenikają przez laminarną warstewkę graniczną stawiającą, pomimo małej grubości, największy opór transportowi.

Dla kontroli dyfuzyjnej oraz przepływu laminarnego [9] współczynnik przenoszenia masy pary wodnej lub tlenu opisuje równanie:

$$Sh = a Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad /22/$$

stąd współczynnik przenikania masy k_{ci} :

$$k_{ci} = a \frac{\bar{w}}{d}^{1/2} \frac{\gamma}{\eta}^{1/6} D_1^{2/3} \quad /23/$$

$$k_{pi} = k_{ci} \frac{P}{RT} \quad /24/$$

Szczegóły wyprowadzenia i uzasadnienia znaleźć można w pracy Riedla [10].

Dla przepływu burzliwego [9, 10]:

$$Sh = a Re^b Sc^{0,5} \quad /25/$$

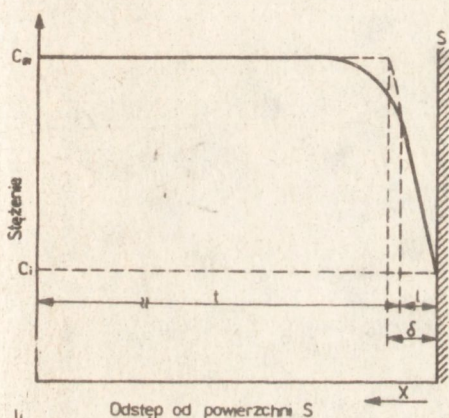
$$k_{ci} = a d^{b-1} \bar{w}^b \frac{\gamma}{\eta}^{b-0,5} D_1^{0,5} \quad /26/$$

Sh - bezmianowa liczba Sherwooda,

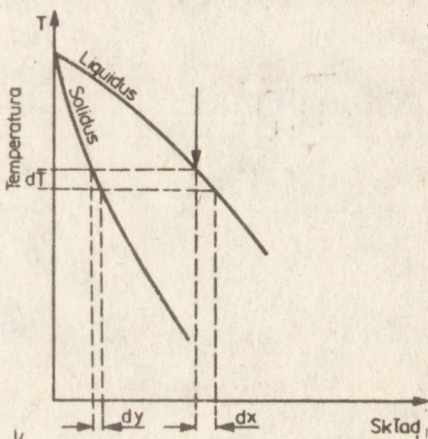
Re - bezmianowa liczba Reynoldsa,

- Sc - bezmianowa liczba Schmidta,
 d - średnia liniowa prędkość gazu,
 γ - gęstość gazu,
 η - lepkość gazu,
 D_1 - współczynnik dyfuzji składnika 1,
 a - współczynnik proporcjonalności / $a \approx 2/3$ /,
 b - stała wyznaczana doświadczalnie.

Transport masy /pary wodnej lub tlenu/ jest zatem proporcjonalny do $D^{2/3}$ w przepływie laminarnym oraz do $D^{1/2}$ w przepływie burzliwym. Zmiana wykładnika potęgowego następuje niemal wyłącznie w niewielkim obszarze zmiany charakteru przepływu, tak więc przyjęcie wykładników $2/3$ i $1/2$ dla obu przepływów jest dostatecznie dokładne.



Rys. 4. Rozkład stężeń w sąsiedztwie stałej powierzchni S przy burzliwym ruchu płynu
 x - odstęp od powierzchni S,
 l - szerokość warstewki laminarnej, t - obszar ruchu burzliwego, δ - grubość warstewki zastępczej /efektywnej/



Rys. 5. Wyjaśnienie segregacji
 T - temperatura, x - ułamek wagowy składnika wyżej krzepnącego w fazie ciekłej, y - ułamek wagowy składnika wyżej krzepnącego w fazie stałej

2.5. Segregacja stopu dwuskładnikowego

Przy wytwarzaniu złącza metalu z ceramiką czasem doprowadza się do stopienia metalu lub stopu metalicznego, a następnie układ poddaje powolnemu chłodzeniu. W przypadku stopu występuje wtedy zjawisko segregacji.

Podstawą do wyprowadzenia zależności jest wykres fazowy, którego część przedstawiono na rys. 5.

Obniżenie temperatury o dT powoduje wydzielenie dm masy fazy stałej o składzie y oraz zmianę składu fazy ciekłej o dx , stąd równanie

różniczkowe ma postać

$$y \, dm + \frac{m-dm}{y-x} \, dx = x \, m \quad /27/$$

faza stała + faza ciekła = cały układ

m oznacza łączną masę fazy ciekłej i stałej.

Z równania /27/:

$$y \, dm + m \, x - m \, dx - x \, dm + dm \, dx = x \, m \quad /28/$$

Po rozdzieleniu zmiennych otrzymujemy:

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x} \quad /29/$$

Definiując stopień krystalizacji /zestalenia/ jako:

$$Z = 1 - \frac{m}{m_0} \quad /30/$$

otrzymujemy:

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = \ln \frac{m}{m_0} = \ln /1-Z/ \quad /31/$$

Podstawiając równanie /31/ do /29/ otrzymujemy:

$$Z = 1 - \exp \int_{x_0}^x \frac{d \cdot x}{y-x} \quad /32/$$

Oznaczając średni skład fazy stałej wydzielonej od x_0 do x przez

$Y_Z \Big|_{x_0}^x$, tworzymy bilans:

$$Y_Z \Big|_{x_0}^x \cdot Z + x /1-Z/ = x_0 \quad /33/$$

faza stała + faza ciekła = skład początkowy cieczy równy składowi całego układu

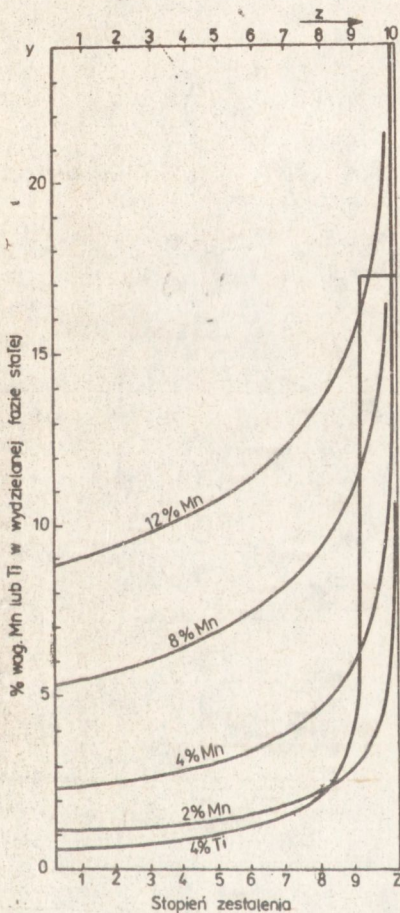
z równania /33/ wynika

$$Y_Z \Big|_{x_0}^x = x + \frac{x_0 - x}{Z} \quad /34/$$

Obliczenie kolejnych wartości całek w równaniu /32/ za pomocą komputera wymaga znajomości zależności $y = f/x$, która może być określona z dwuskładnikowego wykresu fazowego. Ze względu na operację sumowania przy obliczaniu całek, przyrosty $dx \approx \Delta x$ powinny być jak najmniejsze /nie większe niż 1%/ , w przeciwnym razie odbywa się sumowanie zbyt dużych błędów. Z tego też względu należy stosować metodę trapezów.

Wyniki segregacji manganu i tytanu w stopach z miedzią zamieszczono w tabeli 3 i przedstawiono na wykresach /rys. 6/ w postaci krzywych

$y = f(z)$, określających rozkład stężenia manganu lub tytanu w miedzi, dla stopów zawierających 2, 4, 8, 12% Mn, 4% Ti, w miarę ich krzepnięcia /czyli rozkład spowodowany wyłącznie segregacją, mierzony prostopadle od powierzchni na której rozpoczęło się zestalanie/.



Rys. 6. Segregacja Mn i Ti w stopach z Cu /na krzywych zaznaczono zawartość wyjściową w stopie/

Zjawisko segregacji może być dla spajania szkodliwe lub pożyteczne. Druga ewentualność zachodzi, gdy w jej wyniku otrzymuje się wzbogacenie stopu w mangan lub tytan /metale łatwo utleniające się/ w sąsiedztwie powierzchni ceramiki, a zubożenia - przy powierzchni miedzi. Należałoby zatem stworzyć takie warunki stygnięcia, aby wektor gradientu temperatury był skierowany w kierunku miedzi, gdy jest odwrotnie - zjawisko segregacji stanie się szkodliwe dla spajania.

Tabela 3

Segregacja Mn i Tl w Cu

2% Mn		4% Mn		8% Mn		12% Mn		4% Tl	
Z	y	Z	y	Z	y	Z	y	Z	y
0	1,1	0	2,35	0	5,3	0	8,8	0	0,55
0,609	1,7	0,425	3,0	0,301	6,1	0,267	9,75	0,230	0,70
0,804	2,35	0,640	3,7	0,502	7,0	0,460	10,7	0,378	0,90
0,887	3,0	0,763	4,5	0,641	7,9	0,601	11,7	0,482	1,05
0,929	3,7	0,839	5,3	0,739	8,8	0,704	12,6	0,558	1,25
0,953	4,5	0,887	6,1	0,808	9,75	0,780	13,6	0,615	1,40
0,968	5,3	0,920	7,0	0,859	10,7	0,835	14,55	0,661	1,52
0,978	6,1	0,942	7,9	0,896	11,7	0,876	15,5	0,697	1,7
0,984	7,0	0,958	8,8	0,923	12,6	0,907	16,5	0,726	1,88
0,989	7,9	0,969	9,8	0,942	13,6	0,930	17,45	0,751	2,05
0,992	8,8	0,977	10,7	0,957	14,55	0,947	18,5	0,772	2,2
0,994	9,75	0,983	11,7	0,968	15,5	0,960	19,5	0,790	2,4
0,996	10,7	0,9875	12,6	0,9757	16,5	0,970	20,5	0,806	2,6
0,9967	11,7	0,9907	13,6	0,9817	17,45	0,978	21,5	0,819	2,8
0,9975	12,6	0,9930	14,6	0,9862	18,5	0,983	22,55	0,831	3,0
								0,842	3,3
								0,851	3,5
								0,860	3,73
								0,868	3,95
								0,875	4,2
								0,887	4,65
								0,897	4,8
								0,904	17,3
								1,000	17,3

3. SPAJANIE CERAMIKI KORUNDOWEJ Z MIEDZIĄ

3.1. Skład chemiczny, postać oraz sposób przygotowania materiałów użytych do eksperymentu

Wykonując złącze ceramika korundowa z miedzią, posłużono się materiałami o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 4.

Ceramika korundowa używana do spajania miała postać płytek o wymiarach 30x50x0,7 mm.

Miedź miała postać folii o wymiarach odpowiednich do wymiaru płytek z ceramiki korundowej i o grubościach wynoszących odpowiednio:

MOGB - 0,05 mm

Cu4T1 - 0,20 mm

Cu₁₂Mn₃Ni - 0,30 mm
 Cu₃Cr - 0,30 mm
 Cu₃Mn - 0,20 mm
 Cu - 0,90 mm + 10+50 μm Mn

Tabela 4

Skład chemiczny tworzyw spajanych w eksperymencie

Nazwa materia- łu	Skład chemiczny w % wagowych											
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Cu	Ti	Mn	Ni	Cr	Bi	Pb
Ceramika korundowa Al19	97,2	1,6	0,8	0,3	0,1							
Miedź MOOB						99,9					0,002	0,005
Miedź Cu4Ti						96,0	4				0,002	0,005
Miedź Cu ₁₂ Mn ₃ Ni						85,0		12	3		0,002	0,005
Miedź Cu ₃ Cr						97,0				3	0,002	0,005
Miedź Cu ₃ Mn						97,0		3			0,002	0,005

W części prób folia miedziana typu MOOB była pokrywana Mn. Metal ten nanosząco dwoma metodami: próżniowo /tabela 2/ oraz galwanicznie przy użyciu kąpielii siarczanowych /tabela 5, nr próbki 32-3 próby/.

Wszystkie materiały przed procesem były odpowiednio przygotowane:

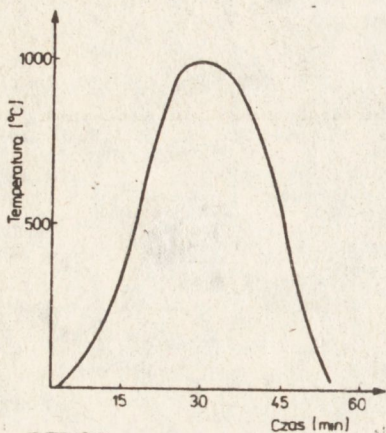
- ceramika korundowa była odtłuszczana w acetonie, następnie trawiona w mieszaninie HCl+HNO₃, płukana w H₂O /destylowanej/ i wyżarzana w powietrzu w temperaturze 900°C przez 1 h;
- tworzywa metaliczne były odtłuszczane w acetonie, trawione w HCl, płukane w H₂O /destylowanej/ i suszone.

3.2. Warunki procesu spajania ceramiki korundowej z metalem

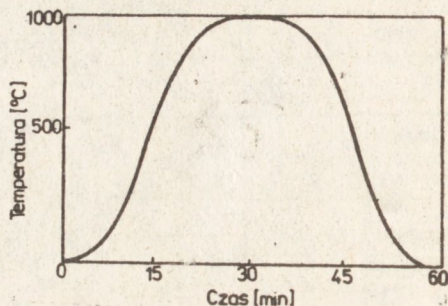
Spajania omówionych w poprzednim punkcie materiałów dokonywano w trzech różnych typach pieców, były to:

- piec taśmowy do lutowania firmy BTU z atmosferą suchego H₂ /punkt rosy -25°C/;
- piec rurowy firmy Carbolitte z atmosferami ochronnymi: wilgotnym H₂, mieszaniną H₂ /suchy/ + N₂ = 10:1, N₂,
- piec próżniowy /p = 10⁻⁵ Tr/.

Rozkład temperatur dla pieca taśmowego i rurowego przedstawiają kolejno rysunki 7 i 8.



Rys. 7. Rozkład temperatury /900-1000-900°C/ w funkcji czasu grzania, w piecu firmy BTU



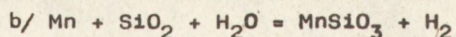
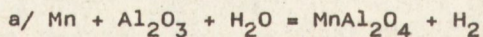
Rys. 8. Rozkład temperatury /1000°C/ w funkcji czasu grzania, w piecu firmy Carbolitte

3.3. Badania uzyskanych złączy ceramika korundowa-miedź

Warunki procesu spajania poszczególnych tworzyw metalicznych z ceramiką korundową, a także uwagi dotyczące otrzymywanych złączy zawiera tabela 5.

W celu lepszego poznania mechanizmów spajania ceramiki korundowej ze stopami Cu-Mn przeprowadzono obliczenia potencjałów termodynamicznych, niektórych prawdopodobnych reakcji chemicznych, przebiegających w warunkach spajania.

W obliczeniach wykorzystano znane metody, z uwzględnieniem danych Kubaschewskiego-Evansa:



Z obliczeń /tab. 6/ wynika, że spinel manganowo-glinowy jest związkem termodynamicznie trwałym w roboczym zakresie temperatur. Reakcją konkurencyjną może być tutaj tylko tworzenie się krzemianu manganowego MnSiO_3 , między tlenkiem manganowym /powstałym przez utlenienie metalicznego manganu/ i dwutlenkiem krzemu SiO_2 .

x/ $\text{Tr} \approx 1,333 \cdot 224 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ /przeliczenie dotyczy całego artykułu/

Tabela 5

Warunki procesów spajania tworzyw metalicznych z ceramiką korundową

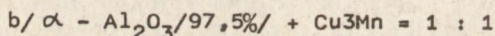
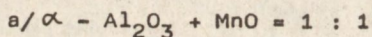
Lp. = numer próbki	Liczba prób	Metal spajany	Temperatura spajania [°C]	Atmosfera ochronna	Prędkość przesuwu taśmy lub czas spajania	Uwagi
1.	3	Cu	1080	H ₂ suchy	1"/min	brak roztopienia . skupienie się roztopionej folii w postaci kulki
2	3	Cu	1100	H ₂ suchy	1"/min	
3	2	Cu/TiH ₂	1000	H ₂ suchy	1"/min	złącza punktowe; TiH ₂ naniesiony w postaci pasty na ceramikę; TiH ₂ naniesiony w postaci pasty na ceramikę
4	2	Cu/TiH ₂	1100	H ₂ suchy	1"/min	
5	3	Cu4Ti	950	próżnia	30 min	złącza punktowe
6	3	Cu4Ti	1000	10 ⁻⁵ Tr	30 min	
7	3	Cu4Ti	1050	p=10 ⁻⁵ Tr	30 min	silne złącze
8	3	Cu4Ti	1080	H ₂ suchy	1"/min	silne złącze
9	3	Cu4Ti	1100	H ₂ suchy	1"/min	brak złącza
10	3	Cu4Ti	1120	H ₂ suchy	1"/min	utlenienie powierzchni folii
11	2	Cu4Ti	1150	H ₂ suchy	1"/min	roztopienie rdzenia miedzi; brak złącza
12	2	Cu4Ti	1165	H ₂ suchy	1"/min	brak złącza
13	3	Cu12Mn3N1	980	H ₂ suchy	0,05"/min	dobre złącze
14	3	Cu12Mn3N1	980	H ₂ suchy	0,10"/min	
15	3	Cu12Mn3N1	980	H ₂ suchy	0,20"/min	skupienie się roztopionej folii
16	3	Cu12Mn3N1	990	H ₂ suchy	1,00"/min	
17	3	Cu12Mn3N1	990	H ₂ suchy	1,2"/min	1 h
18	3	Cu12Mn3N1	1000	H ₂ suchy	0,1"/min	
19	3	Cu12Mn3N1	1000	H ₂ suchy	0,5"/min	utlenienie powierzchni folii; brak złącza
20	3	Cu12Mn3N1	1010	H ₂ suchy	1"/min	
21	3	Cu12Mn3N1	1060	H ₂ suchy	1"/min	1 h
22	3	Cu12Mn3N1	1065	H ₂ suchy	1"/min	
23	3	Cu12Mn3N1	1080	H ₂ suchy	1"/min	utlenienie powierzchni folii; brak złącza
24	3	Cu12Mn3N1	1120	H ₂ suchy	1"/min	
25	2	Cu12Mn3N1	990	N ₂	1 h	1 h
26	2	Cu12Mn3N1	990	H ₂ wilgotny	1 h	
27	2	Cu12Mn3N1	990	H ₂ suchy + + N ₂ = 10:1	1 h	
28	2	Cu3Cr	1080	H ₂ suchy	1"/min	brak złącza
29	2	Cu3Cr	1090	H ₂ suchy	1"/min	roztopienie i skupienie się folii
30	7	Cu3Mn	1050	H ₂ suchy	0,5"/min	b. dobre złącza
31	3	Cu/Mn-10 μm	1050	H ₂ suchy	0,5"/min	Mn napyłany próżniowo; brak złącza
32	3+x	Cu/Mn-30 μm	1050	H ₂ suchy	0,5"/min	Mn nanoszony galwanicznie; b. dobre złącze

Tabela 6

Wielkości potencjałów termodynamicznych ΔG°

ΔG° w tempe- raturze	Reakcja $Mn+Al_2O_3+H_2O=MnAl_2O_4+H_2$	$Mn+SiO_2+H_2O=MnSiO_3+H_2$
1000	-39,618	-32,052
1300	-38,586	-31,406
1500	-38,411	-31,212

W celu dokładniejszego wyjaśnienia mechanizmu powstawania złącz ceramika korundowa-metal, poza obliczeniami potencjałów termodynamicznych wykonano również szereg badań rentgenostrukturalnych. W tym celu przygotowano próbki z proszków złożonych z tlenków glinu, tlenków manganu i proszków miedzi. Pastylki wykonane z tych proszków miały następujące składy chemiczne:



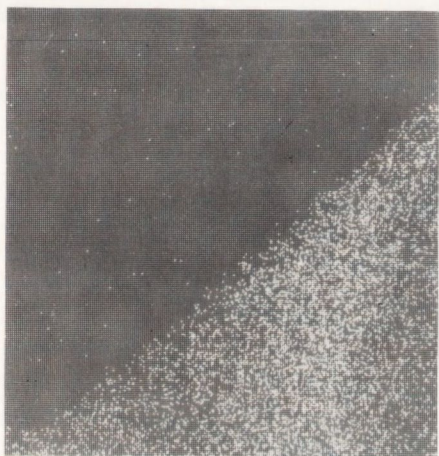
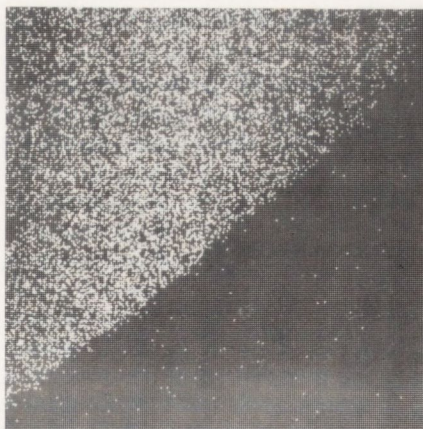
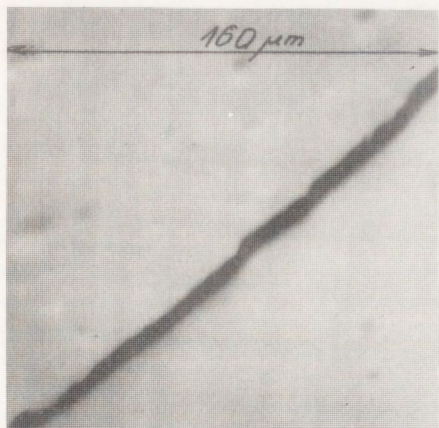
Układ a/ miał dostarczyć informacji o syntezie spinelu manganowo-glinowego, a układ b/ był zbliżony do układu rzeczywistego. Próbki wykonane z obu układów proszkowych były spiekane w piecu taśmowym, przy następujących parametrach:

- $T = 950^{\circ}C - 1050^{\circ}C - 1000^{\circ}C$,
- posuw taśmy - $0,5"/min$,
- atmosfera - H_2 suchy.

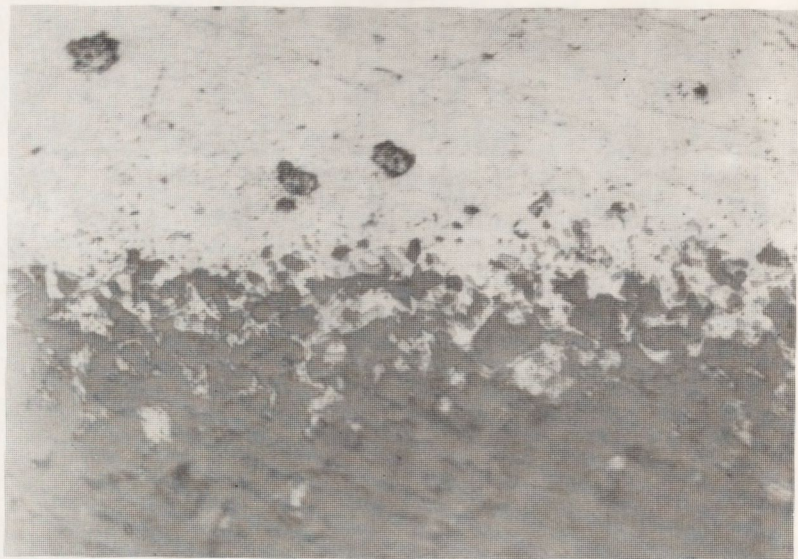
Wyniki badań rentgenowskich dla obu układów proszkowych wykazały występowanie w strukturze spieku spinelu glinowo-manganowego. Układy proszkowe posłużyły jako wytyczne przy projektowaniu procesu bezpośredniego spajania folii miedzianych z ceramiką korundową /próbki nr 30+32, tab. 5/.

Ocena wytrzymałości mechanicznej wszystkich wykonanych złączy Al_2O_3-Cu polegająca na odrywaniu folii miedzianej od podłoża korundowego wykazała, że najwyższą wytrzymałością mechaniczną i jak należy sądzić wystarczającą do przyszłych zastosowań charakteryzują się próbki nr 30 i nr 32 /z tab. 5/, również próbki nr 3, 7 i 8 wykazywały wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Badania strukturalne warstw pośrednich przeprowadzone za pomocą mikroskopu metalograficznego oraz mikros sondy elektronowej całkowicie potwierdziły technologiczne próby rozrywania złączy i badania rentgenostrukturalne. Przy braku wytrzymałości albo przy bardzo małej



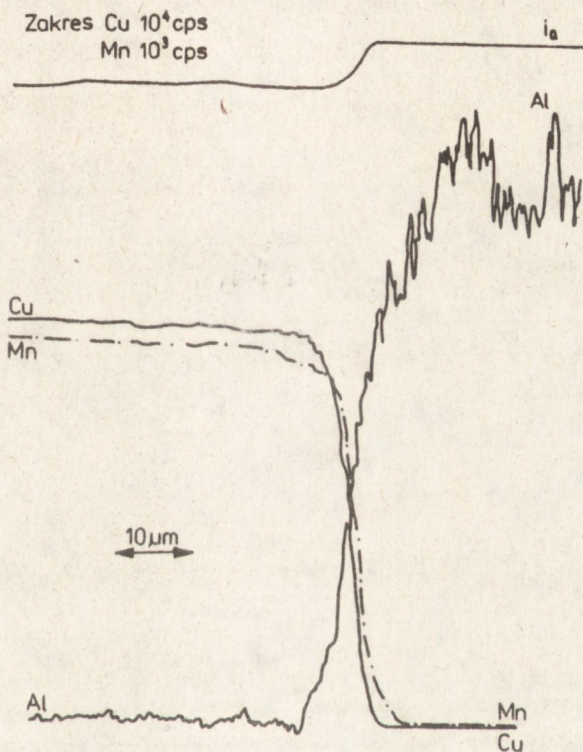
Rys. 9. Próbka o złej wytrzymałości mechanicznej
a) relief powierzchni, b) Al, c) Mn, d) Cu



Rys. 13. Mikrostruktura złącza $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Widoczne drobne ziarna spinelu manganowo-glinowego w warstwie pośredniej (powiększenie 400 x)

wartości tej wytrzymałości nie obserwuje się warstwy pośredniej o odmienniej strukturze od spajanych materiałów /rys. 9/.

Próbki Cu3Mn wykazują w złączu wyraźną warstwę pośrednią, wynoszącą ok. 10 μm grubości, o wyraźnej dyfuzji Mn do Al_2O_3 /rys. 10/. Również wyraźną warstwę pośrednią o grubości ok. 10 μm wykazywały złącza Al_2O_3 -Cu z warstwą manganu nałożonego galwanicznie /próbka nr 32 z tabl. 5/, rys. 11.

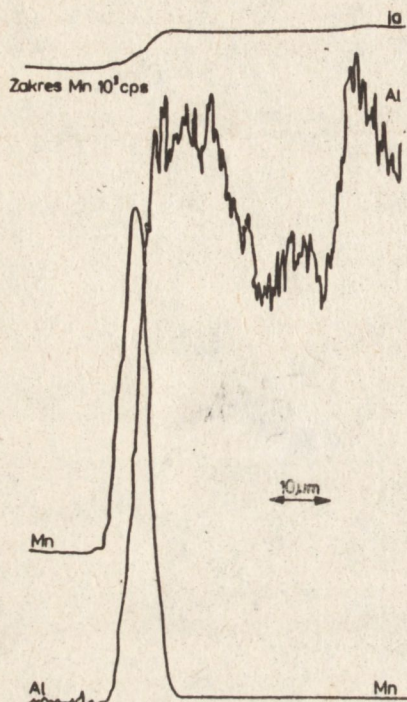


Rys. 10. Rozkłady liniowe Al i Cu w próbce zawierającej 3% Mn

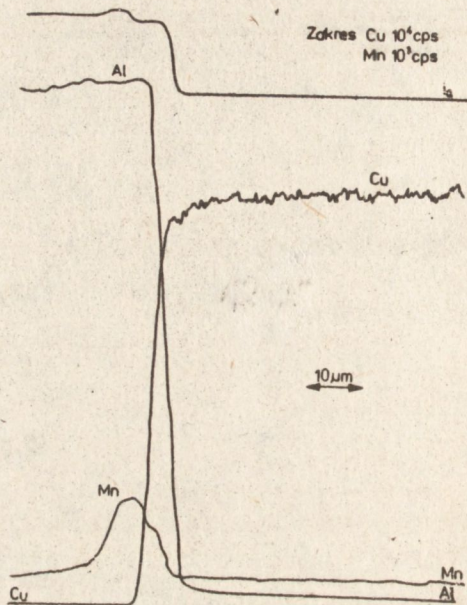
Badania mikroskopowe potwierdziły wyniki dotyczące więzi dyfuzyjnej w złączu, uzyskiwane za pomocą mikrosondy elektronowej. Natomiast przy powiększeniu 600x nie zdołano ustalić istnienia odrębnej fazy strukturalnej w warstwie pośredniej spinelu, co nie jest wynikiem ostatecznie rozstrzygającym.

Dla porównania wykonano badania strukturalne próbki Al_2O_3 -Cu pochodzenia zagranicznego /rys. 12 i 13/. Na rys. 12 jest widoczna wyraźna warstwa pośrednia pomiędzy Cu i Al_2O_3 , a na rys. 13 można w tej warstwie zauważyć różnicującą się fazę spinelu manganowo-glinowego.

Badania strukturalne zostały wykonane w Zakładzie Badań Strukturalnych Z1-ITME.



Rys. 11. Rozkłady liniowe Mn i Al w próbce z taśmą miedzianą pokrytą warstwą Mn



Rys. 12. Rozkłady liniowe Al, Cu, Mn w próbce o dobrej wytrzymałości mechanicznej

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych analiz teoretycznych i prac eksperymentalnych ze spajaniem ceramiki korundowej z miedzią można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W przypadkach, w których obydwa materiały wykazują zdolność do tworzenia wspólnej mikrostruktury, co można ocenić na podstawie dwuskładnikowego wykresu fazowego, nie natrafia się na zasadnicze trudności w ich spajaniu.
2. Jeżeli spajanie wymaga utworzenia międzywarstwy z pomocniczego materiału, wówczas dobranie go powinno opierać się na zdolności do tworzenia wspólnej mikrostruktury z dwoma spajanymi materiałami.
3. Jeżeli mają być spajane materiały o zasadniczo różnej budowie, np. metalu z ceramiką tlenkową, oraz jeżeli tlenek tego metalu wykazuje zdolność do utworzenia wspólnej mikrostruktury z ceramiką,

należy prowadzić proces spajania w atmosferze utleniającej dla wytworzenia tego tlenku.

4. Jeżeli tlenek, o jakim mowa wyżej, nie wykazuje zdolności do tworzenia wspólnej mikrostruktury z ceramiką, należy użyć metalu pomocniczego tak dobranego, aby jego tlenek utworzył wspólną mikrostrukturę z ceramiką lub reagował z nią chemicznie z utworzeniem podwójnych tlenków, np. spinelu.
5. Dobranie metalu pomocniczego, spełniającego warunek 4 powinno opierać się na jego zdolności do reagowania z tlenem lub parą wodną. Jako kryterium służy przebieg krzywej równowagi /rys. 2/ poniżej aktualnego ciśnienia cząstkowego tlenu lub pary wodnej.
6. Wprowadzenie metalu pomocniczego do układu może polegać na użyciu jego stopu z metalem spajany, lub na nałożeniu go w postaci warstwy gdy jego obecność w całej masie metalu jest niepożądana, np. ze względu na obniżenie przewodnictwa cieplnego.
7. Nałożenie w postaci warstwy może odbywać się:
 - przez naparowanie w próżni,
 - galwanicznie,
 - z fazy gazowej w procesie CVD.
8. W przypadku nakładania warstwy konieczna jest rachunkowa ocena rozkładu stężeń /wynikającego z dyfuzji w temperaturze i czasie prowadzenia procesu spajania/ metalu pomocniczego w metalu spajany.
9. Jeżeli ocena powyższa wypadnie niekorzystnie, tj. gdy zbyt wysokie stężenie metalu pomocniczego wystąpi w metalu spajany, należy zamiast czystego metalu pomocniczego nałożyć warstwę jego stopu z metalem spajany.
10. Transport tlenu do próbki zależy od współczynników przenoszenia mas, a te z kolei od geometrii i dynamiki przepływu oraz od takich własności gazów, jak współczynniki dyfuzji, gęstości i lepkości w danych warunkach. Geometria zależy przede wszystkim od średnicy i długości rury pieca, dynamika przepływu - dodatkowo od prędkości liniowej gazu. Równania określające te zależności dla kontroli dyfuzyjnej, zarówno dla przepływu laminarnego jak i burzliwego, podano w niniejszej pracy.
11. Na podstawie pktu 10 należy starannie dobrać skład atmosfery drogą rachunkową, biorąc pod uwagę treść podrozdziału 2.2., a warunki utleniania - treść podrozdziału 2.4. W przeciwnym razie przebieg utleniania może prowadzić do wyników niepożądanych.
12. W przypadku, gdy spajany metal wspólnie z metalem pomocniczym /w postaci użytego stopu/ zostaje stopiony, przy powolnym ostygnięciu zachodzi segregacja składników.

13. Dysponując odpowiednim dwuskładnikowym wykresem fazowym i obliczając całość równania różniczkowego przedstawionego w podrozdziale 2.5, można za pomocą komputera wyznaczyć zależność składu fazy stałej $/y/$ od stopnia zestalenia $/Z/$, a więc rozkład składnika dodatkowego, oraz średni skład $/y_z/$ wydzielanej fazy stałej.
14. Zjawisko segregacji może być dla spajania szkodliwe lub pożyteczne. Zależy to od zwrotu wektora gradientu temperaturowego podczas stygnięcia. Na zwrot wektora można wpływać przez odpowiednie dobranie warunków spajania /szczegóły w rozdziale 5/.
15. Dla uzyskania wytrzymałego złącza pomiędzy ceramiką korundową a miedzią konieczne jest chemiczne utlenienie folii miedzi do Cu_2O , utlenienie folii miedzianej w piecu w czasie spojenia [2] lub też zastosowanie metalu pomocniczego, np. Mn w formie domieszki do Cu lub w formie dodatkowo nałożonej warstwy, co zostało udowodnione w niniejszej pracy.

/Tekst dostarczono 1985.08.15./

LITERATURA

1. Dickson I.F., "Direct bond copper technology: materials, methods, applications", International Journal for hybrid mikroelectronics, Vol. 5, No 2 /1982/, str. 103-109.
2. Burgers I.F., Neugebauer C.A., Flangan G., Moore R.E., "The direct bonding of metals to ceramics and application in electronics", Electrocomponent Science and Technology 1976, Vol. 2, str. 233-240.
3. Kuzel R., Broukal I., Bouse V., Votruba Z., "Ceramic-Coated Copper Substrates for Hybrid Circuits", Hybrid Circuits Nr 4/1984.
4. Chaklader A.C.D., Armstrong A.M., Misra S.K., "Wetting of Sapphire by liquid Copper-Oxygen Alloys", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 51, No 11/1968, str. 630-633.
5. Dubinin E.L., Mielnikin I.I., Pawłowa M.A., Adgezija i pajka materiałów, Nr 4/1980.
6. Materiały z konferencji - Londyn 1984. The British Association for Brazing and Solidering.
7. Włosiński W., Połączenie ceramiczno-metalowe, PWN, Warszawa, 1984.
8. D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1967.
9. Bennett C.O., Myers J.E., Momentum, mass and heat transfer, Mc Graw-Hill, New York 1962.
10. Riedl W.J., Thermodynamic approach to diffusion controlled chemical vapor deposition in multicomponent flow systems... in: Advances in Epitaxy and Endotaxy, Akademia Kiado, Budapest and Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, New York, 1976.