

# Физическая аппаратура и её элементы

УДК 537.5; 537.9

## Высокоскоростное ионно-плазменное магнетронное распыление для металлизации керамических теплоотводов мощных СВЧ-транзисторов (обзор)

Ф. И. Высикайло, В. С. Митин, А. В. Митин, Н. Н. Краснобаев, В. В. Беляев

*Обобщены экспериментальные и теоретические исследования механизма адгезии металлического покрытия к керамической подложке на примере оксида бериллия. Предложенный механизм адгезии основывается на увеличении концентрации структурных дефектов (вакансий) и электронно-обменном взаимодействии пары металл-оксид бериллия при температурной активации процесса. Аналитически и экспериментально для различных металлов обоснованы и рекомендованы оптимальные режимы осаждения покрытия (температура и время осаждения, энергия активации) с максимальным значением адгезии металлического покрытия.*

PACS: 62.20.Qp; 66.30.Lw

*Ключевые слова:* мощные СВЧ-устройства, диффузия вакансий, механизм и кинетика образования адгезии, силовой слой.

### Введение

Важнейшая роль в реализации задач интенсивного инновационного развития и коренной модернизации технико-технологической базы принадлежит физике плазмы и твёрдого тела. Оказывается, явления в столь разных средах, как показано в [1, 2], имеют много общего и подчиняются общим законам формирования переходных слоёв в композиционных 3D-материалах, т. е. в сложной системе заряженных частиц с различными массами, стянутых кулоновскими силами и силами поверхностного натяжения, которые исследованы в указанных работах.

Высикайло Филипп Иванович, ведущий научный сотрудник<sup>1</sup>.

Митин Валерий Семёнович, начальник лаборатории<sup>2</sup>.

Митин Алексей Валерьевич, ведущий инженер<sup>2</sup>.

Краснобаев Николай Николаевич, ведущий инженер<sup>2</sup>.

Беляев Виктор Васильевич, заведующий кафедрой<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Московский радиотехнический институт РАН.

Россия, 117519, Москва, Варшавское шоссе, 132.

E-mail: filvys@yandex.ru

<sup>2</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А. А. Бочвара».

Россия, 123098, Москва, ул. Рогова, 5а.

<sup>3</sup>Московский государственный областной университет.

Россия, 105005, Москва, ул. Радио, 10а.

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2015 г.

© Высикайло Ф. И., Митин В. С., Митин А. В., Краснобаев Н. Н., Беляев В. В., 2015

Целью данной работы является обобщение проведенных комплексных экспериментальных и теоретических исследований механизма адгезии металлического покрытия к керамической подложке на примере оксида бериллия в интересах достижения максимального значения адгезии металлического покрытия.

### Теоретические и практические основания

В работе особая роль отводится композитным 3D-материалам, состоящим из системы слоёв различных металлов, специально подобранных для их эффективной функциональной работы в единой слоистой конструкции. Так, в современных конструкциях корпусов мощных СВЧ-устройств, лазерных полупроводниковых приборов и интегральных схем в качестве теплоотводов в виде прокладок, оснований, установочных и базовых элементов, радиаторов, плат и других корпусных деталей широко используется металлизированная керамика из оксида бериллия, нитрида алюминия, карбида кремния, кубического нитрида бора и алмаза, обладающих наибольшей теплопроводностью среди диэлектриков. Это позволяет максимально рассеивать тепловую мощность от активной структуры полупроводникового элемента и тем эффективней, чем выше степень интеграции этой структуры. Исключительно важное значение,

как отмечено ещё в [3], приобретает проблема отвода тепла от активной структуры полупроводниковых приборов, имеющих мощность выше 100 Вт и работающих на частотах  $10^9 \div 10^{10}$  Гц.

В связи с этим нами в работе [4] были сформулированы основные требования к керамическому основанию—теплоотводу и к покрытию на нем. По этим требованиям, покрытие должно выполняться из чистого металла, имеющего теплопроводность, близкую к теплопроводности керамики; адгезию на уровне прочности керамики, а также иметь высокие физико-химические и механические свойства, в т. ч. низкую степень шероховатости поверхности и вакуумную плотность. Нами, на базе работ [1, 2], выдвигается гипотеза, что адгезия слоёв различных материалов во многом определяется последовательной близостью характерных размеров кристаллических решёток, используемых слоёв переходных материалов или близкими свойствами ферми-газов (их давлений —  $P_e$ , характеризующихся  $\lambda_e$  — длиной волны де Бройля;  $P_{e1}(\lambda_{e1})$ ;  $P_{e2}(\lambda_{e2})$ ) и т. п. Получение покрытий с требуемыми свойствами возможно с использованием вакуумного метода металлизации. Экспериментальные исследования, проведенные в работах [5, 6], подтвердили сформулированные требования и выдвинутую гипотезу.

Следует отметить также ряд работ, в которых определены и обсуждены некоторые свойства материалов, применяемых в корпусах мощных полупроводниковых приборов для теплоотвода и термокомпенсирования [3, 7], а также свойства самих металлических и керамических покрытий [8]. Сравнительный анализ преимуществ и недостатков электрофизических методов осаждения покрытий, проведенный в работе [4], позволил определить среди них наиболее перспективную группу, а именно: ионно-плазменное магнетронное распыление [9], вакуумно-дуговое распыление и электронно-лучевое испарение и конденсация [10]. Метод ионной имплантации [11], как наименее промышленно разработанный, пока может рассматриваться только в перспективе, хотя этим методом, исходя из его возможностей, по-видимому, можно получать покрытие с требуемой топологией рисунка в слое, используя пассивную маску. Вакуумно-дуговое распыление и электронно-лучевое испарение и конденсация уже внедрены в промышленность для металлизации керамики из оксида бериллия и нитрида алюминия, а метод высокоскоростного ионно-плазменного магнетронного распыления (ВИПМР) отработывается для промышленного внедрения [4].

Современное состояние разработки ВИПМР показывает, что использование (при распылении

материалов) высокой плотности мощности разряда, а именно, в интервале 40—500 Вт/см<sup>2</sup>, существенно повышает скорость распыления и осаждения, а также и степень ионизации потока распылённых атомов. Это позволяет существенно повысить производительность магнетронного распыления, что особенно важно при промышленном производстве. Помимо высоких технико-экономических показателей, ВИПМР обеспечивает высокое качество получаемых покрытий из различных материалов: металлов, многокомпонентных сплавов, композитов, карбидов, нитридов, оксидов и др. [5, 6, 12, 13].

Для обеспечения сцепления металлических слоёв с керамикой в работах [5, 6] использован оригинальный подход на основе механизмов электронно-обменного взаимодействия атомов разнородных материалов. Для реализации этого механизма был использован ВИПМР, основной особенностью которого, как отмечено выше, является комплексное сочетание генерации атомарного потока высокой плотности и энергии атомов. Метод по указанным параметрам не имеет мировых аналогов и применён для решения этой задачи впервые в 1986 г. Соответствующий метод аналитического моделирования процессов адгезии металлических слоёв к керамике предложен нами в [4]. От качественной адгезии покрытия к керамической подложки зависит не только механическая прочность всей конструкции, на которую монтируются полупроводниковые структуры с металлическими токоподводами—выводами, но и уровень теплопередающего контакта, обеспечивающий установленный режим работы транзистора в целом в СВЧ-диапазоне.

В теоретической работе [4] нами были определены граничные температурные условия ( $T_n = 1230 \pm 10$  К) образования прочной связи атомов металла покрытия с атомами керамики подложки из оксида бериллия. При этой температуре достигается максимальное расчётное значение адгезии — 60 МПа, т. е. можно считать, что практически все свободные связи, образовавшиеся на поверхности подложки при данной энергии активации  $E_a$ , были «захвачены» атомами металла. Отметим, что это условие достигается, согласно аналитической модели, предложенной в [4], при энергии поступающего атома с энергией больше 0,2 эВ в условиях высокоскоростных процессов испарения и распыления. При осаждении на реальные подложки (см. рис. 1—2) максимальное значение адгезии достигается при более высоких температурах, например, для титана это температура порядка  $1380 \pm 30$  К (рис. 1).

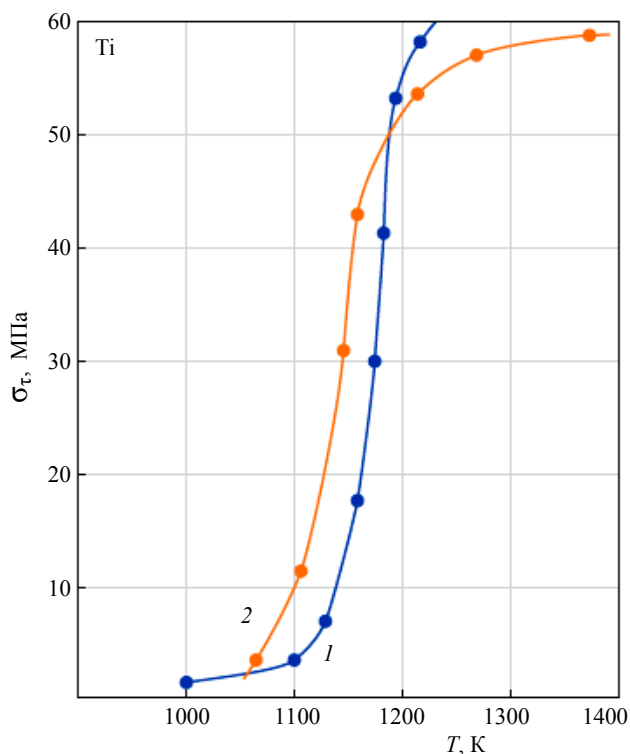


Рис. 1. Расчётная (1) и экспериментальная (2) зависимости величин адгезии  $\sigma_t$  для титана от температуры подложки  $T$  при его нанесении

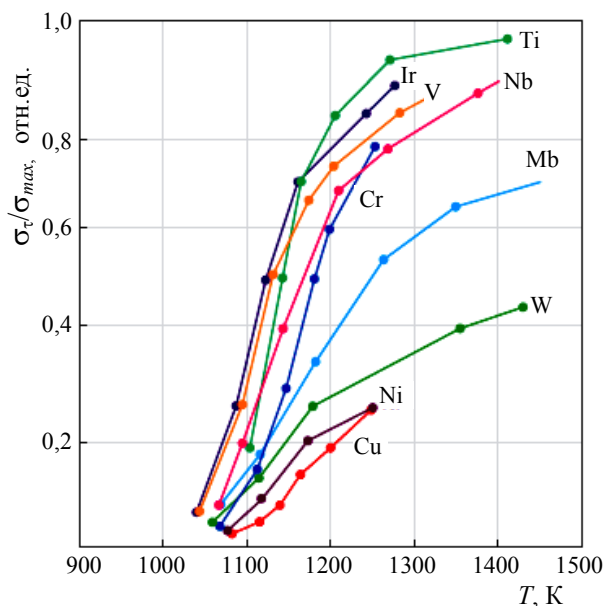


Рис. 2. Зависимость относительной величины адгезии  $\sigma_t/\sigma_{max}$  от природы материала покрытия (ряда металлов) и температуры подложки  $T$  при его нанесении

### Методики экспериментальных исследований

Экспериментальные работы по нанесению покрытий на образцы из оксида бериллия проводились на установках с высокоскоростным ионно-плазменным магнетронным распылением (ВИПМР). Образцы для исследований изготавливали из низ-

кобуженного (температура обжига 1475 К), виброуплотненного оксида бериллия с содержанием основного вещества 99,5 % вес. Для вакуумной металлизации отбирали образцы с плотностью 2850—2900 кг/м<sup>3</sup> и открытой пористостью порядка 0,5—1,5 %. При изготовлении образцов для испытания на прочность сцепления производили пайку мягкими припоями типа ПОС-61 (ГОСТ 1499-54) и твердыми — ПСР-72 (фольга — 0,05, ГОСТ 8190-56; проволока мм  $\varnothing$  0,1 мм ГОСТ 7222-54). Исследование микроструктуры покрытий проводились по стандартной методике [14] на металлографических микроскопах МИМ-7, МИМ-8, ММР-5. Для этого готовили специальные шлифы покрытий в сечении. Для более детального изучения граничных зон готовили косые шлифы. Прочность сцепления покрытия с подложкой из керамики определяли по двум методикам (ТУ 95-29-77): 1 — отрыв бобышки, 2 — отрыв штырьков и полосок. Первая методика позволяет количественно и качественно оценить адгезию. Для этого к металлизированным пластинам, шайбам или штабикам (покрытие наносилось на торцевую поверхность) припаивали бобышки из стали или меди. Испытания проводили на разрывной машине МР-05-1. Расчетным путем определяли величину прочности сцепления. На каждую точку испытывали от 15 до 20 образцов. Ошибка в экспериментальном измерении прочности сцепления составляла 1,5 %.

По второй методике проводили определение относительной прочности сцепления покрытия с подложкой. Фиксировали характер разрушения при испытании на отрыв штырькового и полоскового выводов на реальных изделиях. Выводы — штырьки  $\varnothing$  0,5 мм из никеля и полоски шириной 1,5÷3,0 мм, толщиной 0,1 мм из никеля, кобальта и меди — припаивались к полям металлизации твердыми припоями и испытывались в специальных приспособлениях на машине МР-05-1.

Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры покрытий, граничных зон и поверхности (в том числе и поверхности подложки) проводили на электронном просвечивающем микроскопе (ПЭМ) типа JEM-2000 FX11 (JEOL) при ускоряющем напряжении 80 кВ, а также на электронном растровом микроскопе (РЭМ) LEO-1430 с приставкой для электронно-эмиссионной спектроскопии (ЭДС) SAPHIRE (фирма Cambridge Instruments Ltd, Англия). Для исследования на просвет готовили двухступенчатые пластмассово-углеродные реплики. Исследование на РЭМ проводили непосредственно на образцах. Для снятия статического заряда поверхность образцов из керамики покрывали тонким слоем (~0,01 мкм) зо-

лота, серебра или меди. При просмотре угол наклона образца изменяли от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ .

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на анализаторе РЭМ при напряжении 20 кВ и размере электронного зонда около 1 мкм. Для исследований готовили по стандартной методике шлифы из образцов — керамических пластин с покрытием в сечении. На поверхность шлифа с исследуемым образцом напыляли тонкий слой меди (толщина слоя — 0,001 мкм). Этот слой не препятствовал проникновению зонда к основе и предотвращал его размытие за счет снятия заряда при переходе на чистую керамику.

### Основные параметры, влияющие на адгезию металлического покрытия к подложке из оксида бериллия

Как показывает анализ результатов, опубликованный в работах [4—6, 12, 13], в реальных условиях прочность сцепления (адгезия) покрытия с подложкой зависит от следующих основных факторов:

- природы материала покрытия,
- температуры подложки при нанесении слоя покрытия,
- толщины слоя покрытия,
- химического состава и структуры подложки,
- температуры и длительности последующего после нанесения покрытия отжига.

### Природа металла и температура подложки при его нанесении

Исходя из теоретических предположений [4], для экспериментального опробования в качестве материала покрытия был выбран ряд металлов с высоким химическим сродством к кислороду, а именно: титан, цирконий, ванадий, хром, ниобий; с менее высоким сродством: молибден, вольфрам, а также металлы, традиционно используемые при вакуумной металллизации: никель, медь, алюминий. Нанесение этих материалов осуществлялось в диапазоне температур, определяемых из условий формирования качественной структуры и максимальной адгезии (см. [4]) конденсата к подложке, т. е. в интервале температур  $(0,3—0,5) \cdot T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления наносимого металла. Для металллизации использовались керамические подложки с исходной поверхностью после шлифовки (шероховатость  $R_A = 2,5 \div 5,0$  мкм) и полированные ( $R_A = 0,16 \div 0,25$  мкм). Толщина покрытия в данном случае выбиралась, исходя из условий получения сплошного слоя на относительно шероховатой поверхности, и составляла  $5 \div 10$  мкм.

На рис. 1 и 2 приведены значения прочности сцепления (величины адгезии) для покрытий из указанного выше ряда металлов и отношение  $\sigma_\tau/\sigma_{max}$ , где  $\sigma_{max}$  соответствует среднему значению  $\sigma_b = 58$  МПа для поликристаллического оксида бериллия [15].

Исследование прочности сцепления металлических покрытий, осажденных на подложку в указанном выше интервале температур, подтверждает высказанные ранее предположения о степени химического взаимодействия ряда металлов с подложкой. Из зависимости, представленной на рис. 2, видно, что наибольшей адгезией к подложке из оксида бериллия обладает титан, наименьшей — медь. Величина прочности сцепления возрастает по мере роста температуры. Только у металлов с высоким химическим сродством к кислороду и количеством электронов на  $d$ -уровне, меньшим 5, отмечены признаки химического взаимодействия на границе контакта покрытие-подложка при температурах выше  $1173 \pm 10$  К. Косвенное подтверждение этому — изменение характера разрушения контакта при испытании на прочность. В данном случае разрушение идет по материалу покрытия, спая и керамике с отрывом отдельных её участков. У остальных металлов разрушение происходит по границе контакта без видимых следов взаимодействия, т. е. с «голым» отрывом покрытия от керамики.

### Обсуждение экспериментальных результатов

По полученным экспериментальным данным, используя предложенную модель механизма образования связи [4], проведен расчет энергии активации образования связи между покрытием и подложкой из оксида бериллия [4]. Результаты расчета представлены в таблице, а для титана сравниваются построенные расчетная и экспериментальная зависимости прочности сцепления от температуры (рис. 1). При расчете этой зависимости в качестве исходных данных были взяты значения  $E_a = 83$  ккал/моль при  $T_{пл} = 1173$  К и  $\sigma_\tau/\sigma_{max} \sim 0,88$ . Расчетная оценка показывает следующее.

I. Предложенная в [4] модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными исследованиями. Для химически активных металлов и особенно для титана расхождение значений прочности сцепления, экспериментально полученных и расчетных, в диапазоне температур подложки 1100—1200 К до значений  $\sigma_\tau/\sigma_{max} \sim 0,7$  (у титана 0,9, а у циркония — 0,8), практически незначительное, как видно из рис. 1 и 2.

II. Энергия активации образования связи для химически активных металлов близка по значению при  $\sigma_\tau/\sigma_{max} \approx 0,83—0,88$  и лежит в интервале

83—95 ккал/моль. Это приблизительно соответствует  $\frac{1}{2}\Delta H$  — энтальпии сублимации для оксида бериллия и на 20—30 % меньше энергии активации и образования и движения вакансий кислорода в оксиде бериллия —  $E_a = 65,5$  ккал/моль [15].

III. Некоторое расхождение экспериментальных данных с расчетными связано, по-видимому, с кристаллическим строением, состоянием поверхности подложки, особенностями, формирования конденсатов, их структурой и т. п.

Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры границы контакта подтвердили причины различия в характере его разрушения. Покрытие из более химически активного материала, например, из титана имеет более плавную границу перехода к керамике, чем у менее активного материала, например, молибдена (рис. 3). При этом в первом случае переход осуществляется через зону с мелкозернистой двухфазной структурой. Образование этой переходной зоны связано, по-видимому, с началом химического взаимодействия атомов титана с поверхностно активными атомами оксида бериллия. Взаимодействие осуществляется в тонком приповерхностном слое (ширина переходной зоны 0,5—2 мкм), в результате чего отмечается появление диффузионной зоны.

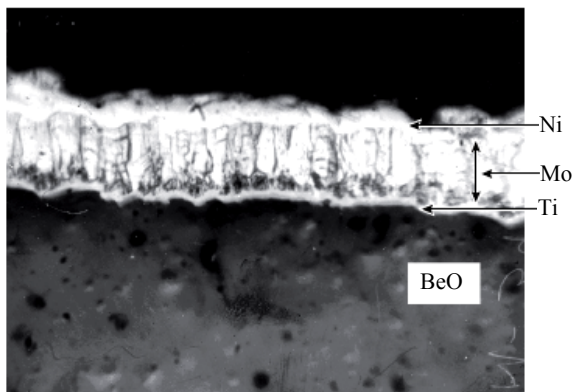


Рис. 3. Микроструктура покрытия Ti–Mo–Ni на подложке из BeO,  $\times 1350$  (поперечный шлиф, микроструктура покрытия после химического травления)

Микрорентгеноспектральный анализ показал диффузию титана на границе контакта с подложкой из окиси бериллия. Анализ кривых интенсивности распределения титана и молибдена показывает, что в случае титана спад идет под меньшим углом и наблюдается переходная зона. Спад кривой интенсивности для молибдена более крутой, а зона перехода практически отсутствует, что и приводит к меньшей адгезии молибдена по сравнению с титаном. Полученные экспериментально данные в [5, 6] хорошо согласуются с основными теоретическими предположениями, относительно

механизма образования прочной связи металл—керамика, сформулированные в [4]. Химически активные к кислороду материалы (титан, цирконий, ванадий и т. п.) могут вступать при определенных условиях термической активации в электронно-обменное взаимодействие с атомами оксида бериллия, причем преобладающими факторами здесь являются следующие.

1. Температура подложки, с ростом которой повышается энергия активации атомов оксида бериллия, что приводит к статистическому росту количества нескомпенсированных связей. По-видимому, это в первую очередь сказывается на количественном росте значений прочности сцепления практически для всех исследуемых металлов (см. рис. 2).

2. Степень нестроенности ( $1/nN$  [4]), дефектность  $d$ -электронных подуровней является критерием для вступления разнородных атомов в электронно-обменное взаимодействие с образованием химической связи, приводящей к росту прочности сцепления покрытий из титана или циркония, ванадия, ниобия.

#### Толщина слоя покрытия

При исследовании зависимости влияния толщины слоя покрытия на прочность сцепления с керамической подложкой из оксида бериллия наносили ряд металлов — титан, молибден, вольфрам, никель при температуре подложки  $0,5 \cdot T_{пл}$ . Коэффициент термического расширения (КТР) в исследуемом ряду металлов изменяется в диапазоне температур 273÷373 К от  $4,59 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для вольфрама до  $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для никеля, а степень химической активности по отношению к оксиду бериллия от максимальной для титана до нейтральной у никеля и меди. Шероховатость керамической подложки соответствовала 2,5÷5,0 мкм.

Было показано, что в диапазоне исследуемых толщин покрытия от 0,1 до 5 мкм с ростом толщины слоя прочность покрытий из титана и молибдена растет быстро и достигает максимального значения, а для вольфрама и никеля рост более плавный, причем максимум сдвинут в сторону больших толщин. Это связано, по-видимому, с тем, что увеличивается время напыления, т. е. пребывание подложки при высокой температуре, а кроме того, с ростом толщины увеличивается сплошность слоя и растет площадь контакта покрытия с керамикой. Это подтверждает предположение, сделанное в работе [4] об образовании связи за счёт релаксации энергии осажденных атомов на II стадии процесса.

При дальнейшем увеличении толщины слоя для металлов, КТР которых близок к КТР оксида бериллия, величина прочности сцепления практи-



чески не меняется (молибден, вольфрам), а с КТР, бóльшим в  $1,5 \div 3$  раза, чем у оксида, прочность сцепления падает. Таким образом, в этом случае можно предположить, что возникающие внутренние напряжения в конструкции покрытие-керамика релаксируются на границе раздела, разрывая образовавшиеся связи металл—оксид. В более согласованных по КТР парах металл—керамика влияние остаточных внутренних напряжений сказывается меньше.

Отрицательное влияние на прочность сцепления остаточных напряжений выявляется при исследованиях тонкой структуры границы контакта. При толщинах, бóльших 15 мкм, наблюдаются участки разрыва (отслаивания покрытия) по границе контакта.

### *Химический состав и структура подложки*

Исследование влияния химического состава и структуры подложки проводили применительно к молибденовому покрытию толщиной 10—15 мкм, нанесенному при оптимальной температуре 1453 К (см. рис. 2). В результате исследований адгезии установлено, что введение в оксид бериллия оксидов алюминия, магния, иттрия, диоксида циркония до 5 % по весу снижает в той или иной мере прочность сцепления покрытия с подложкой. Это объясняется, по-видимому, следующими обстоятельствами.

1. То количество оксидов, которое вводили (максимально до 5 % вес), недостаточно для снижения в целом химической инертности оксида бериллия.

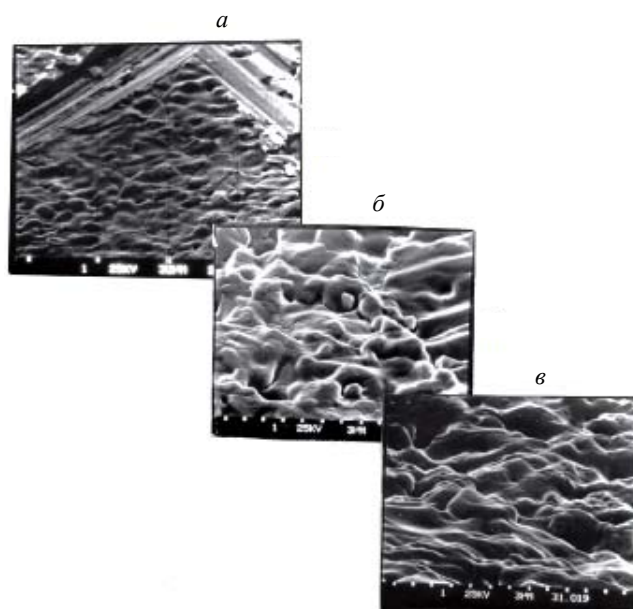
2. Введение небольших количеств оксидов с высоким химическим сродством к кислороду, например, магния, циркония, иттрия, стехиометрия которых строго не контролировалась, может привести к перераспределению связей внутри самого оксида бериллия и блокировать движение дефектов (вакансий), повысив химическую инертность оксида бериллия. Это подтверждается характером отрыва покрытия от подложки (отрыв «голый»).

Исследование прочности сцепления в зависимости от размера зерна показало, что эта величина практически не меняется в диапазоне  $25 \div 75$  мкм и колеблется от среднего размера 40 МПа в ту или другую сторону на 5 МПа. После отжига при 873 К в течение часа в вакууме ( $p = 10^{-2}$  Па) происходит стабилизация значений прочности на максимальном уровне 45 МПа. По-видимому, низкотемпературный отжиг снимает напряженное состояние в покрытии, связанное с величиной зерна.

### *Поверхность керамических подложек*

В работе [16] показано, что в процессе механической обработки, т. е. при шлифовке и полировке, на поверхности керамики от воздействия абразива формируется поверхностно-нарушенный слой (ПНС), в котором появляются дефекты в виде трещин, микротрещин, сколов, внедренных кусочков абразива и т. п., глубина и размер которых зависят от режимов механической обработки и могут достигать десятков мкм. Наличие ПНС снижает адгезию покрытия к керамике, и практически нельзя добиться стабильной прочности сцепления на уровне требований. С уменьшением степени шероховатости (глубины ПНС) величина прочности сцепления растет, кроме того, уменьшается разброс её значений.

При плазменной металлизации величина адгезии покрытия и её разброс зависят от шероховатости поверхности керамики. Максимальное значение прочности и минимальный разброс её величины отмечается при минимальной шероховатости керамики, т. е. при переходе от шлифовки к полировке. Исследование тонкой структуры поверхности керамики (см. рис. 4) после механической обработки подтверждает наличие вышеперечисленных дефектов в ПНС, а также качественный характер их изменений в зависимости от температуры отжига.



*Рис. 4. Микроструктура рельефа поверхности керамики (РЭМ): а — после шлифовки,  $\times 700$ ; б — шлифовка и отжиг при 1773 К, 1 час,  $\times 2000$ ; в — шлифовка и отжиг при 1800 К, 1 час,  $\times 2000$*

Попытка вывести дефекты и снизить глубину ПНС химическим травлением не дала положительных результатов на шлифованной керамике.

Обработка керамики после полировки в травителе (HF в течение 1—2 мин) приводит к частичному удалению загрязнений и абразивной пыли, вследствие чего прочность сцепления увеличивается до 65—70 МПа. Более длительная выдержка в кислоте огрубляет рельеф полировки. Таким образом, химическое травление может использоваться только в сочетании с полировкой, когда глубина ПНС (поверхностно нарушенный слой) небольшая.

Для улучшения структуры поверхности и снижения глубины ПНС и его дефектности в [5, 6] был исследован способ термического травления в вакууме при высокой температуре, когда интенсивно идет процесс массопередачи вещества на поверхности. При этом с поверхности удаляются загрязнения, а с острых кромок материал, испаряясь, конденсируется во впадинах и трещинах, залечивая последние. Для травления (отжига) был выбран интервал температуры 1773—2073 К, продолжительность времени 1—5 ч, вакуум  $1,5 \cdot 10^{-2}$  Па ( $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.). Отжигались образцы из керамики после шлифовки и полировки. Замер шероховатости  $R_a$  проводили на профилографе—профилометре и растровом электронном микроскопе.

После отжига шлифованной поверхности  $R_a$  снижается от  $1,0 \div 1,5$  мкм до  $0,8 \div 0,95$  мкм ( $T_{отж} = 1873$  К, 1 час); полированной поверхности от  $0,2 \div 0,5$  мкм до 0,2 мкм. При этом меняется характер профилограмм. После отжига на профилограммах поверхности исчезает высокочастотная составляющая («шум») от мелких сколов, трещин, царапин, абразивной пыли. Остается развитый профиль, связанный с огранкой зерен, а также с частичным растравливанием границ. Таким образом, отжиг, так же как и полировка, сглаживает микрорельеф, связанный с воздействием абразива. На рис. 4 показано, как изменяется рельеф поверхности при высокотемпературном отжиге керамики. Максимальное значение прочности сцепления металлического покрытия с керамикой достигается при отжиге поверхности керамики (рис. 5) при температуре 1800° К и длительности 1—2 часа, причем длительность отжига уменьша-

ется при снижении глубины ПНС. Например, для глубины ПНС до 1—2 мкм достаточно провести отжиг в течение  $0,5 \div 1$  часа при оптимальной температуре.

#### Температура и длительность отжига нанесенного слоя

Низкотемпературный отжиг стабилизирует прочность сцепления покрытия с керамикой, снижая уровень внутренних напряжений на границе покрытие—подложка.

Высокотемпературный отжиг металлизированной керамики должен повысить прочность сцепления. При завершении процесса осаждения покрытия не все атомы покрытия на границе контакта успевают вступить в обменное взаимодействие с атомами подложки. Поэтому последующий высокотемпературный отжиг должен инициировать дальнейшее взаимодействие, приводящее в конечном итоге к химическому взаимодействию и взаимной диффузии контактирующих материалов.

Экспериментально установлено, что с увеличением температуры отжига молибденового покрытия и времени выдержки прочность сцепления с подложкой растет и достигает, максимального значения 62,5 МПа при температуре 1873 К и длительности 3 ч. Далее с увеличением выдержки при максимальной температуре адгезия снижается.

Сопоставляя значения адгезии до и после отжига можно сделать следующие выводы.

1. Отжиг способствует дальнейшему образованию прочной связи. Молибден, диффундируя по дефектам ПНС и границам зерен, заполняет их и тем самым увеличивает площадь контакта молибдена с керамикой. Химического контакта не отмечено.

2. Снижение прочности сцепления при длительной выдержке связано, очевидно, с заполнением дефектов, микротрещин углублений, пор и их «расклиниванием». Приложение растягивающих нагрузок к такому соединению вызывает раскрытие микротрещин и скалывание кристаллов керамики.

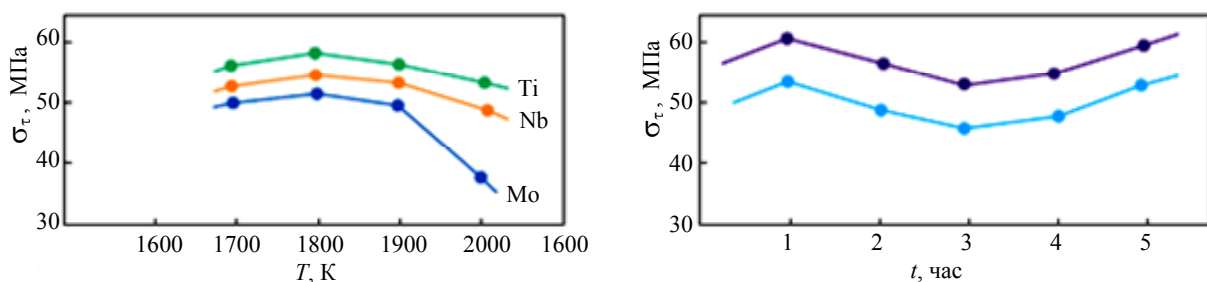


Рис. 5. Влияние режимов отжига поверхности керамики на прочность сцепления  $\sigma_\tau$ : слева — зависимость от температуры  $T$ , справа — от продолжительности отжига при  $T = 1800$  К

3. Для химически более активных металлов, например, титана и ниобия наблюдается несколько иная картина при высокотемпературном отжиге. С увеличением температуры и длительности отжига происходит диффузия металла в керамику. По данным микрорентгеноспектрального анализа, по мере повышения температуры и длительности отжига, растет глубина переходной зоны. При этом прочность титанового покрытия вначале: растет до 70—75 МПа, а затем падает до исходного уровня.

4. У ниобия наблюдается тенденция при отжиге к падению прочности сцепления. Такое поведение химически активных металлов, связано, очевидно, не только с процессами диффузии, но и с процессами химического взаимодействия с оксидом бериллия с образованием новых фаз. Попытка идентифицировать при помощи рентгеноструктурного анализа эти фазы не дала результатов, т. к. взаимодействие происходит в очень тонком слое и методически сложно выделить его границы.

### Анализ результатов

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующий вывод: для рассматриваемого ряда металлов отжиг целесообразен до тех температурных и временных пределов, пока он существенно не затрагивает структуры керамики и не инициирует химическое взаимодействие с образованием фаз с новой кристаллической структурой.

Благоприятными факторами для формирования качественного покрытия на подложке из оксида бериллия являются высокая химическая чистота керамики, гладкий рельеф поверхности и отсутствие поверхностно-нарушенного слоя (ПНС), высокая температура подложки при нанесении покрытий и последующий низкотемпературный отжиг.

Для металлизации изделий из оксида бериллия наиболее предпочтительно использовать покрытия из титана и ниобия, которые обеспечивают наиболее высокие значения адгезии. В менее ответственных случаях можно применять молибден с дополнительным высокотемпературным отжигом после плазменной металлизации.

Однако первые два металла в чистом виде применимы, если пайка ведется в вакууме, либо в инертной атмосфере. При пайке твердыми припоями в водороде, которая в основном применяется при сборке полупроводниковых приборов, титан и ниобий в чистом виде гидрируются. Поэтому были проведены исследования по применению титана и ниобия в виде тонких подслоев под основной слой покрытия. В результате для промышленного внедрения рекомендованы следующие составы покрытий для керамики из ВеО:

– Титан толщиной 0,5÷2 мкм в качестве переходного подслоя.

– Молибден толщиной 5÷20 мкм в качестве основного слоя.

– Никель толщиной 2÷5 мкм в качестве слоя под пайку.

Отметим, что характерные размеры кристаллических решёток в этих металлах по сравнению с оксидом бериллия формируют следующую слабо возрастающую последовательность размеров кристаллических решёток ВеО (гексагональная решётка —  $a = 0,26979$  нм,  $c = 0,43772$  нм [17]);  $\alpha$  — Ti (гексагональная решётка —  $a = 0,2951$  нм,  $c = 0,4697$  нм [17]); Mo (кубическая решётка —  $a = 0,3147$  нм [17]); Ni (кубическая гранцентрированная решётка —  $a = 0,3524$  нм [17]). Это подтверждает качественно выдвинутую нами гипотезу, что адгезия слоёв различных материалов во многом определяется последовательной близостью характерных размеров кристаллических решёток, используемых слоёв переходных материалов, или близкими свойствами ферми-газов (их давлений —  $P_e$ , характеризующих  $\lambda_e$  — длиной волны де Бройля;  $P_{e1}(\lambda_{e1})$ ;  $P_{e2}(\lambda_{e2})$  и так далее). Микроструктура такого сложного покрытия представлена на рис. 3.

Под эти составы покрытий отработана вакуумная металлизация керамических изделий из оксида бериллия и других керамических материалов (лейкосапфира, нитрида алюминия) с требуемой геометрией рисунка в слое покрытия для мощных СВЧ-устройств, а также для ПЗС (приборов с зарядовой связью) и многоэлементных лазерных полупроводниковых приборов.

### Заключение

Приведенные в обзоре результаты экспериментальных и теоретических исследований по выявлению основных закономерностей формирования металлического покрытия на подложке из оксида бериллия показали следующее.

1. Максимальной прочностью сцепления с подложкой из оксида бериллия обладают металлы с высоким химическим сродством к кислороду — титан, ниобий, цирконий, ванадий. При этом величина прочности сцепления близка к прочности основного материала на растяжение, а характер химического взаимодействия на требуемом уровне достигается уже в процессе нанесения покрытия без дополнительного отжига.

2. Так как молибден, вольфрам, никель и медь имеют более слабое сродство к кислороду (по сравнению с ниобием и титаном), то покрытия из этих металлов имеют слабую адгезию к подложке из оксида бериллия. Они практически не вступают в химическое взаимодействие с ней как при нане-



сении покрытия, так и при последующем высоко-температурном отжиге, который хотя и повышает прочность сцепления, но не приводит к изменению качественной картины взаимодействия.

3. Предложенный механизм адгезии основывается на увеличении концентрации структурных дефектов (вакансий) и электронно-обменном взаимодействии пары металл-оксид бериллия при температурной активации процесса. Аналитически и экспериментально для различных металлов обоснованы и рекомендованы оптимальные режимы осаждения покрытия (температура и время осаждения, энергия активации) с максимальным значением адгезии металлического покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Высикайло Ф. И. // Успехи прикладной физики. 2015. Т. 3. № 3. С. 226.
2. Высикайло Ф. И. // Успехи прикладной физики. 2015. Т. 3. № 5. С. 471.
3. Моряков О. С., Куцко О. С. // Обзоры по электронной технике. Серия 2. Полупроводниковые приборы. 1978. № 3. С. 538.
4. Vysikaylo P. I., Mitin V. S., Mitin A. V., et al. // Plasma Science. IEEE Transactions. 2015. V. 43. Issue 3. Part: 2. P. 892.
5. Vysikaylo P. I., Mitin V. S., Mitin A. V., et al. // Plasma Science. IEEE Transactions. 2015. V. 43. Issue 4. P. 1088.
6. Vysikaylo P. I., Mitin V. S., Mitin A. V., et al. // Plasma Science. IEEE Transactions. 2015. V. 43. Issue 5. P. 1901.
7. Сидоров В. Н. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2007. № 4. С. 77.
8. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. — М.: «Мир», 2000.
9. Митин А. В., Митин В. С., Краснобаев Н. Н. и др. // Нанотехника. 2004. № 1. С. 63.
10. Карташкин Б. А., Чадов А. Н., Шоршоров М. Х. // Физика и химия обработки материалов. 1970. № 3. С. 45.
11. Пикро Т., Пирси П. // В мире науки. 1985. № 5. С. 50.
12. Василяк Л. М., Высикайло Ф. И., Митин В. С. и др. // Нанотехника. 2011. № 2 (26). С. 15.
13. Высикайло Ф. И., Денисов В. Н., Митин В. С. и др. // Нанотехника. 2010. № 4 (24) С. 10.
14. Криммер Б. И., Панченко Е. В., Шишко Л. А. Лабораторный практикум по металлографии и физическим свойствам металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1966.
15. Беляев Р. А. Окись бериллия. — М.: Госатомиздат, 1980.
16. Хрульков В. А., Иванов В. А., Сипайлов В. А. // Алмазы и сверхтвёрдые материалы. 1983. № 9. С. 8.
17. Лякишев Н. П. (ред.) Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 томах. — М.: Изд. Машиностроение. 2001. (<https://ru.wikipedia.org/wiki/>).

## Using the high-speed ion plasma magnetron sputtering to metallization of ceramic heatsinks in cooling devices of the powerful microwave transistors (a review)

P. I. Vysikaylo<sup>1</sup>, V. S. Mitin<sup>2</sup>, A. V. Mitin<sup>2</sup>, N. N. Krasnobaev<sup>2</sup>, and V. V. Belyaev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Moscow Radiotechnical Institute of Russian Academy of Sciences  
132 Varshavskoe shosse, Moscow, 117519, Russia  
E-mail: filvys@yandex.ru

<sup>2</sup>High-Technology Research Institute of Anorganic Materials  
5a Rogov str., Moscow, 123098, Russia

<sup>3</sup>Moscow Region State University  
10a Radio str., Moscow, 105005, Russia

Received November 5, 2015

*We have summarized the experimental and theoretical study of the mechanism of adhesion of the metal coating to the ceramic substrate as an example of beryllium oxide. The proposed mechanism of adhesion is based on increasing the concentration of structural defects (vacancies) and electron exchange interaction pairs of metal beryllium oxide when the temperature activation process. Analytically and experimentally for various metals is justified and recommended the optimal mode of deposition coating (heating temperature, deposition time, the activation energy) with a maximum adhesion of the metal coating.*

PACS: 62.20.Qp; 66.30.Lw

*Keywords:* high-power microwave devices, diffusion of vacancies, mechanism and kinetics of adhesion, strength layer.

## REFERENCES

1. P. I. Vysikaylo, *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **3**, 226 (2015).
2. P. I. Vysikaylo, *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **3**, 471 (2015).
3. O. S. Moryakov and O. S. Kutsko, *Obzor. Elektron. Tekhnik. Ser. 2*, No. 3, 538 (1978).
4. P. I. Vysikaylo, V. S. Mitin, A. V. Mitin, et al., *Plasma Science. IEEE Transactions* **43** (3), Part 2, 892 (2015).
5. P. I. Vysikaylo, V. S. Mitin, A. V. Mitin, et al., *Plasma Science. IEEE Transactions* **43** (4), 1088 (2015).
6. P. I. Vysikaylo, V. S. Mitin, A. V. Mitin, et al., *Plasma Science. IEEE Transactions* **43** (5), 1901 (2015).
7. V. N. Sidorov, *Elektronika: Nauka, Tekhnologia, Biznes*, No. 4, 77 (2007).
8. M. Hoking, V. Vasantary, and P. Sidky, *Metallic and Ceramic Coatings* (Mir, Moscow, 2000) [in Russian].
9. A. V. Mitin, V. S. Mitin, N. N. Krasnobaev et al., *Nanotekhnika*, No. 1, 63 (2004).
10. B. A. Kartashkin, A. N. Chadov, and M. Kh. Shorshorov, *Fizik. Khim. Obrab. Mater.*, No. 3, 45 (1970).
11. T. Pikro and P. Pirsì, *V Mire Nauki*, No. 5, 50 (1985).
12. L. M. Vasilyak, P. I. Vysikaylo, V. S. Mitin, et al., *Nanotekhnika*, No. 2 (26), 15 (2011).
13. P. I. Vysikaylo, V. N. Denisov, V. S. Mitin, et al., *Nanotekhnika*, No. 4 (24), 10 (2010).
14. B. I. Krimer, E. V. Panchenko, and L. A. Shishko, *Laboratory Practical Work on Metallography* (Metallurgiya, Moscow, 1966) [in Russian].
15. P. A. Belyaev, *Beryllium Oxide* (Gosatomizdat, Moscow, 1980) [in Russian].
16. V. A. Khrul'kov, V. A. Ivanov, and B. A. Sipailov, *Diamonds and Ultra-Hard Materials*, No. 9, 8 (1983).
17. *Diagrams of Double Metallic Systems States. Handbook*. Ed. by N. P. Lyakishev (Mashinostroenie, Moscow, 2001) [in Russian].

\* \* \*