

ВЫСОКО АДГЕЗИОННАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ КЕРАМИКИ ПЛЕНКАМИ ОКСИДА ТИТАНА ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ ПО ТОЛЩИНЕ СОСТАВА *

Ceramic metallization by magnetron sputtered titanium oxide layers due to the creation of a transitional layer with the gradually changing composition is proposed. The chemical formula of the composition is changed from TiO_2 to the pure Ti. The controlled reactive magnetron sputtering technology is used to form such a layer. The Auger-spectral analysis results for the Ti - TiO_x - TiO_2 - substrate structures are considered. The influence of thermal annealing on the concentration allocation profiles of elements involved in these structures as well as on the electrical and physical properties (surface resistance, adhesion) is discussed. The adhesion strengths of the Ti - TiO_x - TiO_2 - substrate structures are compared with the data obtained for vacuum-arc, thermal and magnetron sputtering of metals on ceramics and silicon.

Широкий спектр применения керамики требует формирования на ее поверхности металлических слоев. Структуры керамика - металл используются в электротехнике и сильноточной электронике при изготовлении приборов и электронных компонент, гибридных ИС, носителей с высокой плотностью разводки для БИС и СБИС, микросборок и других изделий, которые производятся по гибридно-пленочной технологии. Качество и надежность соединения металла с керамикой во многих случаях (особенно при больших рассеиваемых мощностях в проводящих структурах и дискретных элементах) являются неудовлетворительными из-за разнородности природы межатомных связей этих материалов.

В процессе нанесения металлических пленок на керамику довольно распространенным методом вакуумного термического испарения [1,2] выявлено, что величина адгезии пропорциональна ширине переходного слоя между пленкой и подложкой, значительная ширина которого препятствует локализации механических напряжений на их границе. Предложенный в [3] метод имплантации в керамику атомов металлов и применение ионного перемешивания нанесенной на нее металлической пленки [4] позволяют получить переходные слои толщиной от 30 до 80 нм. Методом вакуумной плазменно-дуговой металлизации керамики получены переходные слои толщиной в сотни нанометров [5]. Однако присутствие в осаждаемом потоке жидкокапельной фазы существенно сокращает области использования метода, в частности при изготовлении керамических плат с высокой плотностью разводки, когда ширина дорожек лежит в интервале 10÷100 мкм. Технология вакуумного термического испарения по адгезионной прочности металлов на керамике уступает другим методам [3-5], причем величина адгезии зависит как от материала пленки и подложки, так и от ряда особенностей проведения процесса.

В данной работе предлагается способ металлизации керамики путем создания между металлической пленкой и поверхностью керамики относительно толстого переходного слоя с плавно изменяющимся составом от стехиометрического оксида титана TiO_2 до чистого титана.

Методика и результаты

В отличие от широко известного магнетронного распыления [6] нами использована управляемая технология реактивного распыления [7], позволяющая формировать пленочные покрытия сложного химического состава. Осаждение пленок с изменяющимся по толщине составом проводилось в аргон-кислородной среде на вакуумной установке магнетронного распыления, оснащенной контроллером расхода газов [7]. В качестве подложек использовались: ситалл, алюминоксид, кремний и стекло. Держатель обеспечивал возможность нанесения пленок на подложки как при начальной комнатной температуре, так и при

* Авторы статьи - сотрудники кафедры физической электроники.

любой заданной до 700 °С с последующей термообработкой покрытия. Перед его нанесением подложку очищали потоком ионов аргона с энергией 1,5 кэВ.

Основная методическая особенность формирования пленок с изменяющимся по толщине составом заключалась в следующем.

С помощью контроллера расхода газов магнетронный распылитель выводился на режим осаждения стехиометрического оксида TiO_2 . Химический состав покрытия задавался

с помощью сигнала оптического датчика контроллера, величина которого пропорциональна потоку атомов титана на подложку. В результате, меняя величину сигнала, можно осаждать пленки с составом TiO_x , где x изменяется от 2 до 0. Задаваемая временная зависимость сигнала оптического датчика может быть произвольной формы без резких колебаний. Наличие обратной связи между оптическим датчиком и натекателем кислорода позволяет поддерживать необходимый для осаждения пленки TiO_x расход кислорода.

Один из вариантов временного изменения характеристик процесса при реализации указанной методики представлен на рис. 1. Здесь t - время осаждения пленки ($t = 0$ соответствует введению подложки на позицию осаждения), кривая 1 - задаваемый с помощью контроллера сигнал оптического датчика (поток атомов титана на подложку). Интервал времени $0 < t < t_1$ соответствует осаждению стехиометрического TiO_2 . Кривая 2 показывает динамику концентрации атомарного кислорода в разрядной камере, полученную путем регистрации интенсивности спектральной линии ОI 777,3 нм с помощью спектрометра. Ход кривых 1 и 2 на стадии нанесения пленки ($t_1 < t < t_2$) свидетельствует о плавном изменении соотношения кислорода и титана в осаждаемом потоке. Кривая 3 показывает расход кислорода, величина которого управлялась контроллером, что согласуется с известными представлениями о физических процессах в системе распыляемая мишень - плазма - подложка [8].

Минимальное время осаждения переходного слоя, следовательно, его минимальная толщина достигается отключением подачи кислорода в вакуумную камеру в процессе нанесения стехиометрического оксида. Для типичной мощности разряда 2 кВт оно составляет около 10 с, что соответствует минимальной толщине переходного слоя ≈ 15 нм. Толщина переходного слоя оценивалась как произведение средней скорости осаждения пленки на время осаждения. Максимальная его толщина ограничена лишь разумной длительностью процесса осаждения, т. е. задаваемой скоростью изменения сигнала оптического датчика.

На рис. 2 представлены результаты Оже-спектрального анализа состава пленки, нанесенной на поверхность ситалла в соответствии с временной диаграммой (см. рис.1), при мощности магнетронного разряда 1,8 кВт и начальной температуре поверхности подложки 20 °С. Время осаждения - 7,5 мин. Для $t > 6$ мин осаждался титан.

В качестве координаты в глубь подложки использовано время травления t структуры пучком ионов аргона с энергией 3 кэВ. В первом приближении t пропорционально глубине. Заменить временную координату на геометрическую некорректно из-за того, что скорость травления переходного слоя TiO_x за-

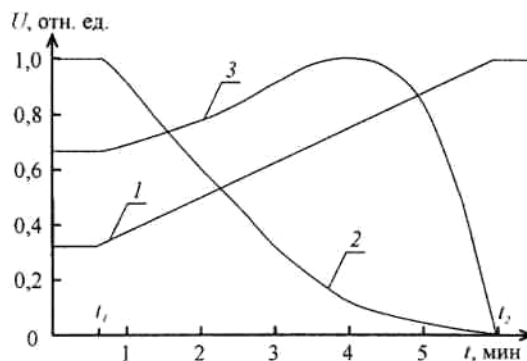


Рис. 1. Зависимость сигнала оптического датчика (1), интенсивности атомной линии кислорода ОI 777,3 нм (2) и расхода кислорода (3) от времени осаждения пленки

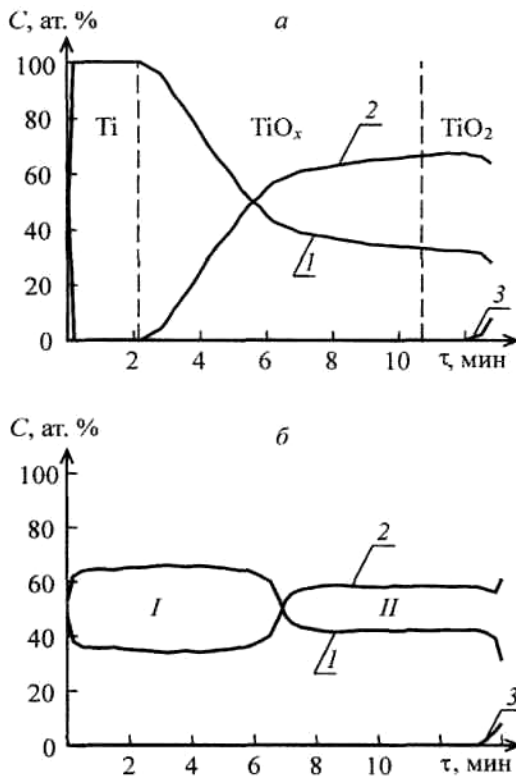


Рис. 2. Распределение концентрации элементов по глубине структуры Ti – TiO_x – TiO₂–ситалл: а – без термообработки, б – после термообработки; 1 – Ti; 2 – O; 3 – Si

области перехода от TiO₂ к ситаллу не образуется резкая граница между этими материалами, что характерно и для пленок Ti, нанесенных на ситалл. Оже-спектр для $\tau = 12,5$ мин фиксирует наличие характерных как для пленки, так и подложки элементов: O, Ti, Ar, Si, Ca, Al, Mg.

Существенно меняется картина распределения элементов в структурах Ti – TiO_x – TiO₂, подвергнутых в течение 20 мин термообработке (рис. 2 б) при температуре 650 °С в аргоне и давлении 0,4 Па в вакуумной камере с применением магниторазрядной откачки. В результате в структуре образовались два участка (I и II) с почти равномерными профилями концентрации, а переходная область между ними уменьшилась почти в 4 раза. Различие профилей может быть связано с перераспределением концентраций элементов за счет химического взаимодействия титана и кислорода в нанесенной структуре. Осажденный в поверхностном слое Ti, а также Ti и O переходного слоя TiO_x могут находиться как в химически не связанном состоянии, так и входить в состав низших оксидов в виде соединений Ti_xO_y (TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅). По данным [9], нагрев пленок, содержащих низшие оксиды титана, в бескислородной среде при температуре 500 °С в течение 30 мин приводит к изменению фазового состава пленок в связи с образованием высшего оксида TiO₂ и перераспределением химически не связанного Ti.

На изменение профилей концентрации при термообработке может влиять кислород остаточной атмосферы, о чем свидетельствуют результаты Оже-спектроскопии покрытия Ti-ситалл. После термообработки по всей толщине пленки Ti был обнаружен кислород с концентрацией около 20 ат. %. Кроме этого, в результате термообработки структуры Ni — Ti — TiO_x - TiO₂ - ситалл (рис. 3) произошло не только диффузионное размытие слоев Ni и Ti, но и

висит от значения x . Для структуры на рис. 2 а толщина слоев Ti и TiO₂ равна 0,2 и 0,06 мкм соответственно, а толщина слоя TiO_x - около 0,5 мкм. Указанные данные получены по предварительно определенной скорости осаждения пленок TiO_x при значениях x , равных 0, 1 и 2.

На рис. 2 а четко видно наличие между металлической пленкой и подложкой относительно толстого слоя с плавно изменяющимся составом. Спад кривой 1 и подъем кривой 2 при близком к нулю времени травления указывает на образование тонкого поверхностного слоя естественного оксида за временной интервал от напыления структуры до проведения анализа. Моментам времени $\tau > 12$ мин соответствует травление подложки. Отсутствие резкого обрыва концентрации титана (кривая 2) и появления кремния (кривая 3) свидетельствуют о том, что даже в

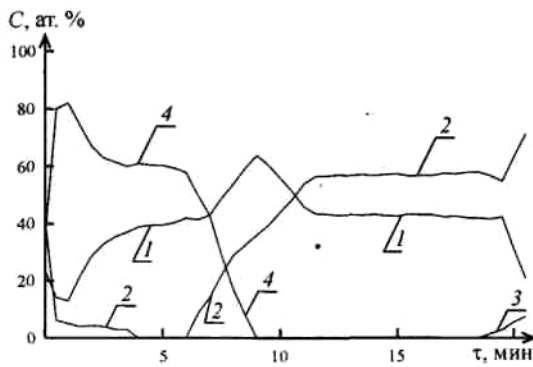


Рис. 3. Распределение концентрации элементов по глубине структуры Ni – Ti – TiO_x – TiO₂ – ситалл после термообработки: 1 – Ti; 2 – O; 3 – Si; 4 – Ni

танной структуры Ti – TiO_x – TiO₂, нанесенной на ситалловую, алюмооксидную и кремниевую подложки, позволяют сравнить влияние кислорода пленки и подложки на изменение профилей концентрации. Установлено, что для этих подложек профили распределения концентрации качественно не меняются. Однако для оксидсодержащих подложек толщина области I (см. рис. 2 б) в 1,5 раза больше по сравнению с Si-подложкой, а различие концентраций кислорода и титана в области II уменьшается, что свидетельствует об определяющей роли кислорода пленки в изменении профилей при термообработке. Это подтверждается также тем фактом, что термообработка структуры Ni – Ti – ситалл не привела к заметному появлению кислорода в металлических слоях, а лишь явилась причиной практически полного диффузионного перемешивания слоев Ti и Ni. Повышение концентрации кислорода наблюдалось только в прилегающем к подложке слое. Возможная причина – обменные реакции типа $Ti + MeO = Me + Ti_xO_y$, которые термодинамически выгодны при взаимодействии Ti с SiO₂ и MgO, входящими в состав ситалла [10].

Измерения поверхностного сопротивления покрытий показали, что термообработка структур Ti – TiO_x – TiO₂ – ситалл и Ti – ситалл, несмотря на существенное изменение профилей концентраций, не приводит к существенному росту поверхностного сопротивления, величина которого составляла 2—4 Ом/П, а тип проводимости оставался металлическим.

Адгезионная прочность покрытий определялась методом скрайбирования по величине критической нагрузки на иглу, при которой пленка удалялась с поверхности. Метод скрайбирования применен нами с учетом ряда особенностей, связанных с выбором материала иглы, радиуса ее закругления, чистоты поверхности пленки и иглы и др. [2]. Удаление пленки наблюдалось только для структур Ti – Si, Ti – TiO_x; – TiO₂ – Si и Ti – ситалл, которые были нанесены как на холодные подложки, так и на подвергнутые термообработке. Удалить пленочные структуры Ti – TiO_x – TiO₂, нанесенные на ситалл и алюмооксид методом скрайбирования, не удалось, поскольку повышение нагрузки на иглу до 11 Н приводило к разрушению подложки в результате образования трещин и появления сколов в следе от иглы.

По [6], предел прочности ситалла составляет 120 МПа, что позволяет сравнить полученные нами результаты с данными других исследователей, которые использовали для металлизации керамики термическое и вакуумно-дуговое осаждение [1, 2, 5]. Итоговые результаты по определению адгезионной прочности пленочных покрытий представлены в таблице. Видно, что термообработка (отжиг) покрытий резко увеличивает их адгезию при наличии переходного слоя TiO_x, причем максимальную адгезионную прочность имеют структуры, содер-

значительное снижение концентрации кислорода в слое, соответствующем области I (см. рис. 2 б). Поверхностный слой № мог послужить барьером для фазовых превращений в слое Ti и одновременно препятствовать его взаимодействию с кислородом остаточной атмосферы. Пленка Ni была нанесена на рассматриваемую структуру для пайки.

Результаты Оже-спектроскопии термически обрабо-

жащие этот слой, нанесенный магнетронным методом. Близки к ней пленки Ni, нанесенные на корундовую керамику (Al_2O_3) методом вакуумно-дугового осаждения.

Сравнительная адгезионная прочность металлизации, определяемая величиной критической нагрузки F на иглу

Нагрузка		Метод							
		магнетронный				термический	вакуумно-дуговой		
		Ti - Si	Ti - TiO ₂ - Si	Ti - ситалл	Ti - TiO ₂ - ситалл	Ti - ситалл	Ti - AlN, BN	Mo - Al ₂ O ₃	Ni - Al ₂ O ₃
F, Н	без отжига	1,0	0,8	2,1	>11	0,8	5,0	7,5	10,5
	с отжигом	2,2	3,3	5,8	>11	3,8	-	-	-

Таким образом, для получения высокоадгезионных металлических покрытий на керамике предложена методика формирования пленочных структур с плавно изменяющимся по толщине составом - от стехиометрического оксида титана до титана. Полученные покрытия обладают высокой адгезионной прочностью, находящейся на уровне когезионной прочности керамической подложки. Установлено сильное влияние термообработки на профили распределения элементов в таких покрытиях.

1. Чеботаренко В.Я., Матвеев Г.М., Шоршоров М.Х., Рудой Б.Л. // Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 2. С. 254.

2. Углов А.А., Анищенко Л.М., Кузнецов СЕ. Адгезионная способность пленок. М., 1987.

3. Samandi M., Gudze M., Evans P. // Nuclear Instruments in Physics Research B. 1997. Vol. 127-128. P. 669.

4. Senkara J., Kozlowski M., Komarov F., Czopik A. // Elektronika. 1999. Vol. XL. №11. P. 11.

5. Гриченко В.Т., Ивановский Г.Ф., Капралова Н.А. // Вакуумная техника и технологии. 1992. Т. 11. № 4. С. 47.

6. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М, 1989.

7. Бурмаков А.П., Игнатенко И.И., Короткое К.В., Чёрный В.Е. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 4. С. 71.

8. Бурмаков А.П., Зайков В.А., Лабуда А.А., Чёрный В.Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1996. Т. 63. № 6. С. 1049.

9. Нуприенок И.С., Чапланов А.М., Шибко А.Н. // Материалы IV Международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом». Мн., 2001. С. 273.

10. Метелкин И.И., Павлова М.А., Поздеева Н.В. Сварка керамики с металлами. М., 1977.

Поступила в редакцию 12.06.06.

Александр Пантелеевич Бурмаков - кандидат физико-математических наук, доцент.

Василий Николаевич Кулеиов - аспирант. Научный руководитель - А.П. Бурмаков.