

VISOKOVAKUUMSKO TESNI SPOJI MED KERAMIKO IN KOVINO

dr. Lidija Irmančnik Belič, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana

HIGH VACUUM TIGHT METAL TO CERAMIC SEALS

Abstract

The article describes the survey of a high vacuum tight seals between metal and ceramics. A special emphasis is given to the high temperature metallization process. IEVT fabricates the seals made on 96% Al_2O_3 with the mentioned technology. Gained seals properties satisfy conditions for the use in complex optoelectronic devices. Produced seals have the adhesion strength up to 200 MN/m², the ultrahigh vacuum tightness with leaking lower than 10^{-15} mbar l/s and the very high insulation resistivity in the range of 10^{14} Ω cm.

Povzetek

V članku je podan pregled visokovakuumskih spojev med keramiko in kovino. Poudarek je na spojih, narejenih z visokotemperaturno metalizacijo na korundni keramiki. Po tej tehnologiji izdelujemo na IEVT spoje 96% Al_2O_3 keramike s kovino, ki so po vseh lastnostih enakovredni tujim in se uporabljajo v zahtevnih optoelektronskih komponentah. Taki spoji dosegajo natezne trdnosti do 200 MN/m², ultra vakuumsko tesnost - puščanje $< 10^{-15}$ mbar l/s, spoji pa morajo imeti tudi visoko izolacijsko upornost (10^{14} Ω cm).

1 UVOD

Trden, vakuumsko tesen spoj dveh fizikalno in kemično tako različnih snovi, kot sta keramika in kovina, obstojen v širokem temperaturnem področju, predstavlja zanimiv raziskovalni in tehnološki problem. Poleg izenačenega termičnega raztezka je za obstoj trdnega spoja med keramiko in kovino potrebna posebna vezna ali prehodna plast, v kateri fizikalne in kemične lastnosti keramike na majhni razdalji zvezno preidejo v kovinske. Tako strme gradientne omogoča steklasta faza, ki je poleg večinske kristalinične faze (zrna Al_2O_3) bistvena sestavina keramike. V steklasti fazi prehodne plasti so razporejeni kristali kovin - molibdena ali volframa (kermetna struktura).

Glede na način tvorbe vmesne - vezne plasti razlikujemo spoje s predhodno metalizacijo (visoko temperaturna metalizacija - VTM, nizko temperaturna metalizacija - NTM, vakuumski nanos) in direktne spoje (difuzijski in reaktivni spoji).

Pri tvorbi spojev s predhodno metalizacijo poteka postopek le-te in spajkanje kovinskega dela z metalizirano keramiko v ločenih procesih, pri direktnih spojih pa v enem samem. Obstaja več tehnologij predhodne metalizacije keramike. V industriji je najbolj razširjen postopek s sintranjem metalizacijske paste. Poznani pa so tudi postopki metalizacije keramike z vakuumskim nanosom - naprevanje, naprševanje.

Direktne spoje ločimo glede na način metalizacije v dve vrsti: v spoje, pri katerih poteka metalizacija keramike s kovino v trdnem stanju, in v tiste, pri katerih

keramiko metaliziramo s staljeno kovino. Do metalizacije keramike s trdno kovino pride ob tvorbi tki. difuzijskih spojev pod visokim pritiskom /1,2,3/. Reakcija spajanja poteka na temperaturi, ko je kovina v plastičnem stanju, to je cca. 30°C pod tališčem kovine (npr. za Cu pri 1060°C). Pri tem je kovina, ki difundira, lahko kovinski partner spoja ali pa obroč, ki ga vložimo med oba dela spoja.

Direktne spoje, pri katerih metaliziramo keramiko z reaktivno tekočo zlitino, imenujemo reaktivne spoje. Pri njihovi tvorbi imajo bistveno vlogo tki. reaktivne kovine (titan, cirkonij, tantal, niobij), ki delno reducirajo okside v keramiki /4/. Zlitine aktivnih kovin in spajke omočijo keramiko in kovinski kos, istočasno se izvrši metalizacija keramike in povezava s kovinskim partnerjem. V to skupino spada postopek reaktivnega spajkanja s TiH_2 , ki ga nanese na keramiko v obliki suspenzije. TiH_2 odda večino vodika pri temperaturi 650°C. V visokem vakuumu na temperaturi spajkanja 800 do 900°C TiH_2 praktično popolnoma razpade. Zlitina nastalega titana in staljene spajke omoči keramiko in omogoča tvorbo vakuumsko tesnega in trdnega spoja med keramiko in kovino.

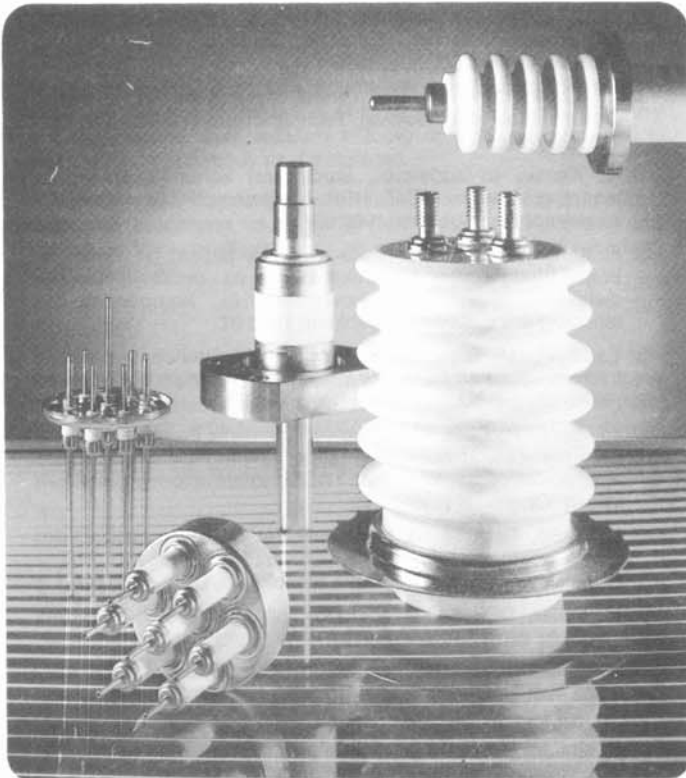
Slaba stran reaktivnih spojev je onesnaženje površine keramike v okolici spojev, kar zmanjšuje možnosti kasnejše uporabe. Pri uporabi spojev v specialnih elektronkah z visokonapetostnim napajanjem vsaka nečistoča na površini pomeni izvor električnih prebojev in plazečih se tokov po površini keramike in zato je tak spoj neuporaben.

V skupino s predhodno metalizacijo spadata VTM in NTM.

Pri NTM lahko že pri sorazmerno nizki temperaturi okoli 1100°C /5/ dosežemo odlično adhezijo metalizacijskega nanosa. Po sintranju je potrebno vrhni metalizacijski sloj odbrusiti, ker ni kompakten, tako da ostane le 0.3 do 0.7 μ m debela metalizacijska plast. NTM zadovoljuje kontrolne teste na vakuumsko tesnost in termično cikliranje, je pa zaradi zahtevne tehnologije in občutljivosti za mehanske obremenitve neprimerna za širšo uporabo, zato smo večino raziskav na IEVT nadaljevali na VTM. Med postopki VTM se je tisti z MoMn pasto izkazal kot tehnološko najprimernejši za zelo zahtevne vakuumске komponente. Z raziskavami tega postopka se na IEVT ukvarjamo že 10 let /6,7/. Po tej tehnologiji smo izdelali spoje keramike s kovino, ki se uporabljajo za slikovne ojačevalnike, prenapetostne odvodnike, prevodnice v vakuumskih sistemih in drugod.

Spoji so narejeni z domačo keramiko (AET Iskra) in metalizirani z VTM pasto, razvito na IEVT. Vzporedno z razvojem tehnologije metalizacije smo razvili in vpeljali celo vrsto metod za karakterizacijo in analizo metalizacijske plasti in spojev keramike s kovino /8/.

Literatura, ki obravnava spoje keramike (izolatorja) s kovino (prevodnikom), je obširna, kar je odsev velikih naporov, ki so bili vloženi v tovrstne preiskave. Brez takih spojev ni mogoče rešiti številnih ključnih konstrukcij v jedrski in vesoljski tehnologiji, v sodobni elektroniki in vakuumski tehniki (sl.1).



Slika 1. Električni prevodniki - primer uporabe vakuumsko tesnih spojev keramike s kovino (iz prospekta firme Friedrichsfeld).

2 Zgradba spoja korundne keramike s kovino

Z delom in raziskavami na spoju keramike s kovino so začeli v zgodnjih štiridesetih letih v Nemčiji. Na področju elektronike so iz obdobja 1934 - 1949 znani Siemensovi /9/ in Telefunkenovi patenti /10/. Prvi postopek izdelave spojev, ki je industrijsko zaživel v proizvodnji elektronke med drugo svetovno vojno, je znan pod imenom "Pulfrichov" postopek. Spoj je bil narejen na steatitni keramiki z nizkotemperaturno metalizacijo.

Kasneje je bila steatitna keramika zamenjana z glinično, ki ima boljše mehanske in električne lastnosti.

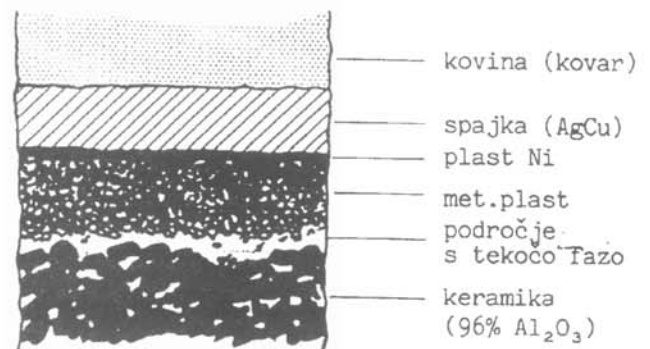
Za dober spoj keramike s kovino so potrebni: kvalitetna metalizirana keramika, kovinski partner, primerna spajka znane sestave in tališča ter tehnologija površinske obdelave in vakuumskega spajkanja. Vse našteje komponente, iz katerih je spoj oziroma keramično kovinski izdelek sestavljen, morajo biti

dimenzijsko zelo natančno obdelane. Posamezni gradniki spoja so med seboj po lastnostih zaradi razlik v razteznostnih koeficientih ponavadi precej različni. Napetosti v takem spoju so zelo velike, vendar niso kritične zaradi majhnih dimenzij sestavnih slojev. Napetosti ublaži plastičnost spajke.

Prerez spoja, ki je narejen z VTM postopkom in s pasto na osnovi MoMn, je prikazan na sliki 2. Spoj je sestavljen iz keramike, metalizacijske plasti, ki je ponikljana in prispajkana na kovinski del. Debelina sintrane metalizacijske plasti v spoju je od 20 do 30 μm , sloj niklja je debel 5 μm , plast spajke pa 10 μm .

Za spoje z VTM se navadno uporablja keramika z 92-98% Al_2O_3 , ostalo je tekoča faza /8/. S čisto korundno keramiko (99%) ne dosežemo kvalitetnega spoja, ker je dvomljiv nastanek vezne plasti. Metalizacijska plast je kermet, sestavljen iz molibdenovih zrn in taline. Talina omogoča adhezijo med molibdenovimi zrni in keramiko ter utrdi metalizacijsko plast z zapolnitvijo por med Mo zrni.

Izvir taline, ki nastane med procesom sintranja visokotemperaturne MoMn metalizacijske plasti, je na fazni meji med keramiko in metalizirano plastjo /8/. Zaradi kapilarnosti taline s fazne meje keramika - metalizacijska plast difundira v delno sintrano porozno metalizacijsko plast. Sočasno s kapilarno migracijo taline v Mo plast poteka tudi intergranularna difuzija nastale taline v keramiko.



Slika 2. Shematski prerez visokotemperaturnega spoja keramika - kovina z MoMn metalizacijsko plastjo /8/.

Plast niklja, ki tvori naslednji sloj v spoju, je nanescena na metalizacijsko plast. Plast niklja ima dvojno vlogo. Omogoča omočenje metalizacijske plasti s spajko in preprečuje vdor spajke v sintrano metalizacijsko plast /11/.

Navadno se pri visokovakuumskih spojih uporabljajo trde spajke (Ag-Cu, Ag-Cu-Pd, Cu-Au-Ni) s tališčem do 1100°C. Osnovni kriterij pri izbiri spajke je njen nizek parni tlak ter dobro omočenje površine niklja v atmosferi suhega H_2 /11/. Za eutektično spajko AgCu (72/28), s katero je bila izdelana večina spojev, je maks. temperatura spajkanja 780°C. Kovinski deli, ki se uporabljajo v spojih, morajo imeti podoben raztez-

nostni koeficient kot keramika in metalizacijska plast (okoli $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$). Odgovarjajoč razteznostni koeficient ima vacon 10 (28Ni- 18Co-Fe).

3 Pregled materialov in postopkov za izdelavo metalizacijske plasti in spoja keramike s kovino pri visokotemperaturni MoMn metalizaciji

Izhodne komponente: (96% Al_2O_3 , VTM pasta, NiO pasta, lotni obročki iz AgCu spajke, globoko vlečeni deli iz vacona)

Tehnološki postopki:

- čiščenje keramike (z detergentom, v vreli HNO_3 , v destilirani vodi, žarjenje na zraku na 950°C)
- nanos VTM paste (nanos MoMn paste, debelina nesintrane paste $60 \mu\text{m}$), sušenje met. paste (na zraku 24 ur)
- sintranje met. paste (vlažna redukcijska atmosfera, 1350°C , 30 min)
- nikljanje (nanašanje NiO paste s čopičem, sušenje na zraku, redukcija na 950°C v suhem H_2)
- trdo spajkanje (spajka, spajkanje v suhem H_2 , 780°C)
- testiranje spoja (natezna trdnost, vakuumska tesnost, izolacijska upornost)

Brez natančno definiranih pogojev in ponovljivega tehnološkega postopka ni mogoče izdelati zanesljive spoje, ki bi zadostili visokim zahtevam za uporabo v optoelektronskih komponentah.

4 SKLEP

Za trdo spajkane spoje med korundno keramiko in kovino obstaja več tehnologij. Zahtevne optoelektronske vakuumске komponente na IEVT izdelujemo

po postopku s predhodno metalizacijo - procesu metalizacije sledi v ločenem procesu še spajkanje. Pri procesu VTM uporabljamo doma razvito metalizacijsko pasto na osnovi MoMn. Naši spoji ustrezajo vsem standardom za visokovakuumske spoje.

5 LITERATURA

- /1/ W. Kraft, Diffusion bonding, Joining Ceramics, Glass and Metal, Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel 1989, 55-147.
- /2/ S.D. Peteves, Designing Interfaces for Technological Applications: Ceramic - Ceramic, Ceramic - Metal Joining, Elsevier Applied Science, 1989
- /3/ J.F. Clarke, J.W. Ritz, E.H. Girard, State of the Art Review of Ceramics - to - Metal Joining, Technical report AFML - TR - 65 - 143, May 1965.
- /4/ E. Kansky in sodelavci, Študij vezi keramika kovina in tehnologija spojev, IEVT, URP: Profesionalizacija elementov za elektroniko, Ljubljana 1980 69.
- /5/ E. Kansky, B. Praček, R. Zavašnik, J. Šetina, L.I. Belič, M. Brejc, Študij spojev keramika kovina oz. molibden oksidni dielektrik, IEVT, URP: Novi materiali, komponente in tehnologije v elektroniki, Ljubljana 1985 67
- /6/ L.I. Belič, M. Stipanov, P. Pavli, The influence of ceramic microstructure on metal - ceramic seal formation, Vacuum, 40 (1990) 55
- /7/ L.I. Belič, P. Pavli, M. Stipanov, Diffusion Process in Al_2O_3 Ceramic - Metal Bond Formation, Joining Ceramics, Glass and Metal, Ed.: W. Kraft, DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel (1989) 213
- /8/ L.I. Belič, Reakcije na fazni meji keramika - metalizacijska plast, Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, FNT - Oddelek za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana 1992.
- /9/ H. Vatter, DRP 645 871 (1935); 682 962 (1939); 106 045 (1938).
- /10/ H. Pulfrich, Ceramic - to - Metal Seals, U.S. Pat.2.163 407; 2.163 408; 2.163 409; 2.163 410 1939 (prioriteta 1937).
- /11/ L.I. Belič, M. Kocmur, S. Jerič, M. Stipanov, Pomen Ni prevlek na sintrani MoMn metalizacijski plasti, Zbornik referatov, XXV. jugoslovanski simpozij o elektronskih sestavnih delih in materialih - SD, Maribor 1989, 187

Nacionalni center za mikrostrukturno in površinsko analizo na Institutu "Jožef Stefan" in Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko

Ministrstvo za znanost in tehnologijo je s sklepom 17.11.1992 zagotovilo del sredstev za ustanovitev in delovanje Nacionalnega centra za mikrostrukturno in površinsko analizo (NCMP), ki sta ga ustanovila Institut "Jožef Stefan" in Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko.

Center je ključnega pomena za raziskave, razvoj in analizo materialov v Sloveniji, saj so sodobni materiali osnova razvoja družbe in uspešnosti njenega gospodarstva. Izredno hiter napredek novih in izboljšanih materialov, ki smo mu priča v zadnjih desetletjih, temelji na vedno novih spoznanjih o strukturi snovi. Slednje omogoča vse bolj dognana, računalniško podprta instrumentalna oprema.

Namen ustanovitve NCMP je koncentrirati sodobno opremo za mikrostrukturno karakterizacijo materialov ter jo narediti dostopnejšo čim širšemu krogu uporab-

nikov. Center združuje strokovnjake in opremo treh delovnih enot: Laboratorija za mikrostrukturno analizo, ki je v okviru Odseka za keramiko na IJS, Laboratorija za elektronsko mikroskopijo iz Odseka za fiziko trdne snovi na IJS ter Laboratorija za analizo površin in tankih plasti na IEVT.

V okviru Centra so vpeljane metode na osnovi elektronske mikroskopije in spektrometrije za raziskave materialov, površin in delcev. Oprema v Centru je edina te vrste v Sloveniji, nabavljena pa je bila z združenimi sredstvi gospodarskih organizacij, institutov in družbenih fondov (RSS in MZT) ter s prispevki mednarodnih organizacij. Oprema zaenkrat omogoča sodelavcem raziskovalno delo na dovolj visokem nivoju, da lahko uspešno izvajajo zahtevne raziskave in sodelujejo z drugimi podobnimi laboratoriji v svetu.