

T. Gestrich¹, A. Kaiser¹, J. Meinel¹, J. Schilm¹, F. Linseis², S. Seibt², M. Gollner²

Aktivlöten von Keramik: Erhitzungsmikroskopie und komplexe thermische Analyse in hochreinen Atmosphären

KURZFASSUNG

Zur Herstellung von Verbunden aus Kupferfolien und Keramik für die Leistungselektronik finden silberbasierte Aktivlote Verwendung. Die sauerstoffempfindlichen Lotbestandteile (z. B. Titan) oxidieren in herkömmlichen Erhitzungsmikroskopen und verhinderten ein Aufschmelzen des Lotes. In dem Beitrag werden Untersuchungen mit einem neu entwickelten Erhitzungsmikroskop L74 DIL der Firma Linseis diskutiert, das im Hochvakuum (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar) arbeitet und Sauerstoffgehalte

in dynamischen Atmosphären (Normaldruck, ca. 5 l/h Argon) von ca. 0,5 ppm zulässt. Dadurch kann der Schmelzprozess des Lotes und die Benetzung des Keramiksubstrates direkt beobachtet werden.

Der Einsatz von thermoanalytischen Methoden zur komplexen Charakterisierung thermischer Prozesse ist ein geeigneter Weg zur Optimierung von Materialien und technischen Prozessen. Dies wird anhand der Analyse der Prozesse beim Löten von Keramik demonstriert.

1. Einleitung

Aktivlöten ermöglicht die Herstellung temperaturstabiler und gasdichter Keramik-Keramik- und Keramik-Metall-Verbunde [1–3]. Das Verfahren wurde als Alternative zum Löten metallisierter Keramik entwickelt. Aktivlote sind metallische Lote die in geringen Mengen reaktive Elemente wie Ti, Zr oder Hf zur Verbesserung der Benetzung und Haftvermittlung enthalten. Ohne eine Aktivierung durch diese Komponenten kann das schmelzflüssige Lot während des Lötprozesses die keramische Oberfläche nicht benetzen und keinen Lotverbund ausbilden. Der Aktivlötprozess wird im Hochvakuum oder unter Schutzgas (z. B. Argon) durchgeführt, um eine Oxidation von Lotbestandteilen zu vermeiden [4–5].

Moderne thermoanalytische Methoden wie Thermogravimetrie (TGA) und Differenzthermoanalyse (DTA) gekoppelt mit Gasanalyse durch Massenspektrometrie (MS) haben sich hervorragend als Werkzeuge zur Untersuchung der grundlegenden Prozesse beim Aktivlöten wie dem Entbindern und Ausgasen der eingesetzten Pasten sowie der Reaktion von Lotbestandteilen untereinander bzw. mit den zu verbindenden Systembestandteilen (Keramik und Kupfer) bewährt.

Thermogravimetrische Untersuchungen führen zu Informationen über Masseänderungen, die beim Aufheizen durch die Zersetzung organischer oder anorganischer Komponenten oder durch die Reduktion oxidischer Verunreinigungen auf Partikeloberflächen entstehen. In Kombination mit Gasanalyse durch Massenspektrometrie werden die mit dem Masseverlust verbundenen freigesetzten Gase und damit die physikalischen Prozesse oder chemischen Reaktionen bestimmt, welche die Masseänderungen verursachen.

Kalorische Untersuchungen mittels DTA erlauben die Charakterisierung von Prozessen, die mit Wärmeverbrauch oder -entwicklung verbunden sind, z. B. Schmelz- oder Erstarrungsprozesse.

Nicht zugänglich waren bisher Informationen zum Benetzungsverhalten der Keramik durch das verwendete Lot. In den üblicherweise für solche Untersuchungen eingesetzten Erhitzungsmikroskopen, die für die Untersuchung von Gläsern unter Luft entwickelt wurden, können die beim technischen Prozess vorhandenen Bedingungen nicht simuliert werden [6–7]. Dies betrifft vor allem die Einstellung eines sehr geringen Sauerstoffpartialdrucks der Atmosphäre im Erhitzungsmikroskop, bei dem eine Oxidation der Lotbestandteile wie z. B. Titan oder Silber ausgeschlossen ist. Ein neu entwickeltes Erhitzungsmikroskop konnte diese Lücke nun schließen und gewährt Einblick in den temperaturabhängigen Ablauf der Benetzungsprozesse beim Löten.

Probleme beim Aktivlötprozess sind Blasenbildung, Verlaufungen des Lotes und Ablösungen in Randbereichen. Die Untersuchungen liefern Ansatzpunkte zur Optimierung der Prozessbedingungen zur Vermeidung dieser Lötfehler.

2. Experimentelles

Die erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen wurden mit Aktivloten bestehend aus Ag-Cu-Legierungen mit 10, 6 und 2 Masse-% Ti-Hydrid auf AlN und Si₃N₄ durchgeführt. Die Legierungen liegen dabei gegenüber der eutektischen Zusammensetzung im Bereich des Kupfer-Überschusses und besitzen einen Schmelzbereich zwischen ca. 780 und 850 °C.

In dem speziell für Hochvakuum bzw. hochreine Atmosphären entwickelten Erhitzungsmikroskop L74 DIL der Firma Linseis wurden die Benetzungsuntersuchungen mit einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 °C durchgeführt. Dazu wurden Lotpulverpresslinge mit Abmessungen von ca. 1 mm Durchmesser und 1 mm Höhe auf ca. 1 mm dicke Keramikplättchen gesetzt. Die Apparatur wurde vor Versuchsstart dreimal 10 min bis auf ca. 10^{-4} mbar evakuiert und anschließend mit Argon 5.0 gefüllt. Es wurden jeweils Versuche im Hochvakuum und unter dynamischer Argonatmosphäre (5 l/h) durchgeführt.

Um ein umfassendes Verständnis des Lötprozesses zu erarbeiten, wurden Untersuchungen mittels simultaner Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie (STA) gekoppelt mit Massenspektrometrie an Lot-

¹ Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Winterbergstr. 28, 01277 Dresden

² Linseis Messgeräte GmbH, Vielitzer Str. 43, 95100 Selb

pulver und Lotpasten sowie an Modellmischungen aus Lotpulver und Keramikpulvern (Masseverhältnis 1:1) durchgeführt.

Für diese Untersuchungen wurde eine STA 429 der Firma Netzsch gekoppelt mit einem Massenspektrometer QMG 421 der Firma Balzers eingesetzt. Vor den Versuchen wurde diese Apparatur dreimal 10 min bis auf ca. 10^{-2} mbar evakuiert und anschließend mit Argon 5.0 gefüllt. Alle Versuche wurden in Al_2O_3 -Tiegeln unter dynamischer Argonatmosphäre (5 l/h) mit 10 K/min bis 950 °C durchgeführt.

Mittels FESEM (Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop NVision 40, Carl Zeiss SMT) wurde überprüft, ob sich die erwarteten Verbindungen zwischen Lot und Keramik gebildet haben oder ob unerwünschte Oxidationsprozesse stattgefunden haben.

3. Ergebnisse

Die Untersuchungen des Masseänderungsverhaltens beim Aufheizen von Lotpaste mit 10 % Ti-Hydrid zeigen, dass bereits bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 150 °C) eine erste Masseverluststufe auftritt (Bild 1). Anhand der massenspektrometrischen Ergebnisse kann diese Stufe der Freisetzung organischer Binderbestandteile zugeordnet werden. Dies trifft auch auf eine zweite Stufe bei ca. 400 °C zu. Bei der Untersuchung von Lotpulver, das keinen organischen Binder enthält, wird dagegen bis zu diesen Temperaturen praktisch keine Masseänderung festgestellt. Oberhalb von 400 °C ist eine weitere, wenn auch deutlich schwächere Masseverluststufe zu erkennen, die mit Wasserstofffreisetzung verbunden ist und durch die Zersetzung von Ti-Hydrid verursacht wird (Bild 1). Die Zersetzung des Ti-Hydrids erfolgt in mehreren Stufen über einen sehr breiten Temperaturbereich (für das Lotpulver bis ca. 675 °C).

Die Freisetzung großer Mengen an Gasen aus der Lotpaste ist bei der Gestaltung des Zeit-Temperaturprogramms für den Lotprozess zu beachten. Die Wärmebehandlung muss so durchgeführt werden, dass die entstehenden Gase nicht zur Bildung von Blasen zwischen Keramik und Kupfer führen. Innerhalb der kritischen Temperaturbereiche mit hohen Masseänderungsraten muss die Heizrate entsprechend niedrig eingestellt werden. In Temperaturbereichen, in denen keine Masseänderungen auftreten, kann die Heizrate dagegen für eine kostengünstige Prozessführung erhöht werden.

Betrachtet man die thermischen Effekte beim Aufheizen bzw. Erstarren des Lotpulvers, so ist die Ti-Hydrid-Zersetzung im Temperaturbereich von 400 bis 550 °C als mehrstufiger endothermer Prozess zu erkennen (Bild 2). Bei ca. 780 °C tritt ein scharfer endothermer Effekt auf, der dem Aufschmelzen des Ag-Cu-Eutektikums zugeordnet werden kann. Zwischen 825 und 850 °C wird ein weiterer scharfer endothermer Effekt beobachtet. Im binären System Ag-Cu würde man in diesem Temperaturbereich nur einen breiten relativ schwachen endothermen DTA-Peak erwarten. Der scharfe DTA-Effekt spricht dafür, dass im Fall Cu-Ag-Ti Reaktionen von Cu-Ag mit Ti stattfinden, die bei ca. 850 °C beendet sind. Beim Abkühlen ist ein exothermer DTA-Doppelpeak zu erkennen, der die Erstarrung der Lotlegierung beschreibt. Zunächst wird ab ca. 830 °C aus der übereutektischen Schmelze Cu ausgeschieden, bevor bei ca. 780 °C die restliche Schmelze eutektisch erstarrt.

Werden Modellmischungen aus Keramik- und Lotpulver untersucht, treten die endothermen Effekte beim Zersetzen des Ti-Hydrids unverändert auf (Bild 2). Auch das Aufschmelzen des Lot-Eutektikums bei ca. 780 °C wird durch das Keramikpulver kaum beeinflusst. Dagegen hängt

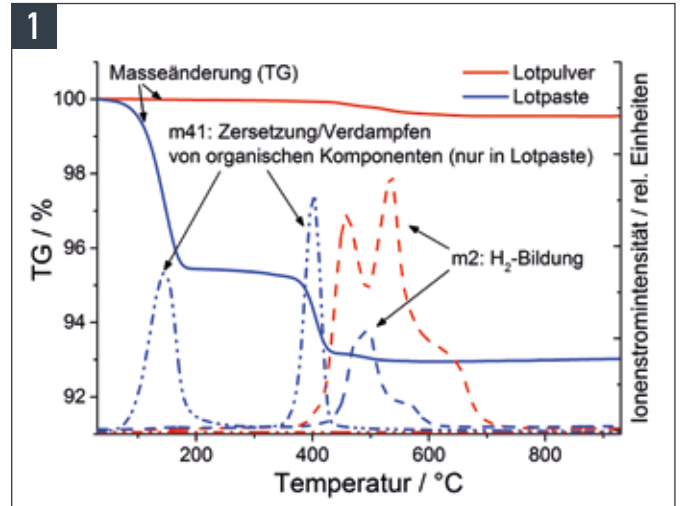


Bild 1 • Masseänderung und Freisetzung von organischen Komponenten und Wasserstoff beim Aufheizen von Lotpulver und Lotpaste

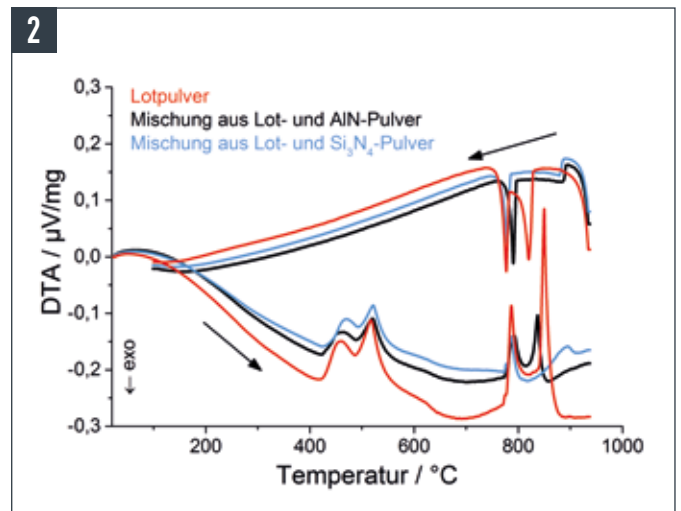


Bild 2 • DTA-Signal (↓ exo) beim Aufheizen und Abkühlen von Lotpulver und Lotpulver-Keramik-Mischungen (10 Masse-% Ti-Hydrid im Lotpulver)

der weitere Verlauf des Aufschmelzens stark von der Art der in der Mischung enthaltenen Keramik ab. Bei der Mischung mit AlN wird ein ähnliches Verhalten wie für das reine Lotpulver beobachtet (scharfer endothermer Effekt zwischen 840 und 880 °C), während für die Mischung mit Si_3N_4 dieser Effekt flacher und zu noch höheren Temperaturen (bis ca. 910 °C) verschoben wird. Dies könnte mit der relativ schnellen Bildung von Siliziden zusammenhängen, die durch eine Reaktion zwischen Ti und Si entstehen. Si und TiN werden durch die Reaktion von Si_3N_4 mit Ti gebildet. TiN wird für eine gute Benetzung der Keramikoberfläche beim Aktivlöten benötigt. Bei der Mischung mit AlN reagiert Ti ebenfalls mit der Keramik unter Bildung von TiN. Das Aufschmelzen des Lots wird jedoch nicht so stark beeinflusst wie bei der Si_3N_4 -haltigen Mischung, da AlN reaktionsträger ist. Beim Abkühlen unterscheiden sich die Mischungen mit AlN und Si_3N_4 nur geringfügig. Bereits ab ca. 875 °C wird der Beginn der Erstarrung als exothermer Prozess nachgewiesen, bevor bei

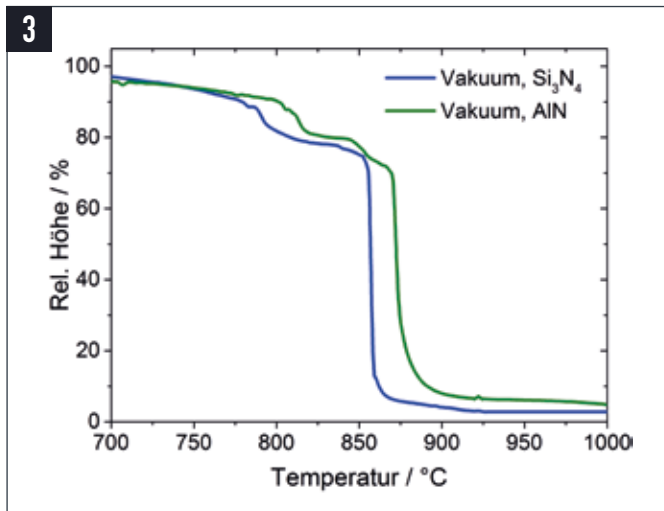


Bild 3 • Vergleich der relativen Höhe der Lotpresslinge (10 Masse-% Ti-Hydrid im Lotpulver) im Erhitzungsmikroskop im Vakuum auf AlN und Si_3N_4

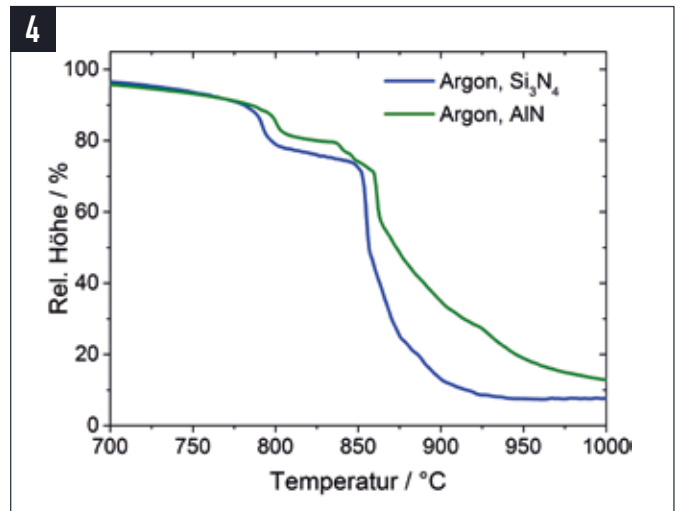


Bild 4 • Vergleich der relativen Höhe der Lotpresslinge (10 Masse-% Ti-Hydrid im Lotpulver) im Erhitzungsmikroskop in Argon auf AlN und Si_3N_4

ca. 780 °C das Lot vollständig eutektisch erstarrt.

Die erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen (Bilder 3 und 4) zeigen, dass kurz nach dem Auftreten der ersten flüssigen Phase bei ca. 780 °C eine geringfügige Schwindung des Lotes zu beobachten ist. Interessant ist, dass dieser Prozess auf AlN bei etwas höheren Temperaturen stattfindet als auf Si_3N_4 . Dies kann auf eine unterschiedliche Reaktion von Ti mit AlN oder Si_3N_4 zurückgeführt werden. Die für die Benetzung notwendige TiN-Schicht wird mit Si_3N_4 bei etwas niedrigeren Temperaturen gebildet als bei AlN. Der Haupteffekt der Benetzung findet nach dem vollständigen Aufschmelzen des Lotes bei ca. 850 °C statt und erfolgt in Hochvakuum in einem sehr engen Temperaturbereich. In Argon (Bild 4) kommt es dagegen nach einem zunächst ebenfalls sehr schnellen Benetzen zu einer Verzögerung, so dass erst bei deutlich höheren Temperaturen (ca. 950 °C) ähnliche Verhältnisse beobachtet werden wie in Hochvakuum. Dies entspricht der Erfahrung, dass in Argon höhere Löttemperaturen erforderlich sind als im Hochvakuum.

Um die Reaktivität des Aktivlots und damit die Gefahr von Lotverläufungen zu verringern, wurden Lote mit reduziertem Ti-Gehalt untersucht. Vergleicht man die Benetzung der Keramik bei ausgewählten Temperaturen, ist ein drastischer Einfluss des Ti-Gehalts auf das Benetzungsverhalten zu beobachten (Bild 5). Einerseits ist die bessere Benetzbarkeit von Si_3N_4 im Vergleich zu AlN zu erkennen. Andererseits nimmt sowohl für AlN als auch für Si_3N_4 die Benetzbarkeit mit sinkendem Ti-Gehalt ab.

Mittels FESEM wurde die Qualität des Lot-Keramik-Verbundes nach der Wärmebehandlung im Erhitzungsmikroskop untersucht. Die Verbunde entsprechen den Erwartungen und zeigen neben dem erstarrten Lot und dem Keramiksubstrat die für die Benetzung notwendige TiN-Schicht (Bild 6). Dies unterstreicht die Eignung des neu entwickelten Erhitzungsmikroskops für die Untersuchung von Lotes mit sehr sauerstoffempfindlichen reaktiven Bestandteilen.

4. Zusammenfassung

Die Prozesse beim Aktivlöten von AlN und Si_3N_4 wurden mittels einer komplexen thermischen Analyse charakterisiert und Möglichkeiten

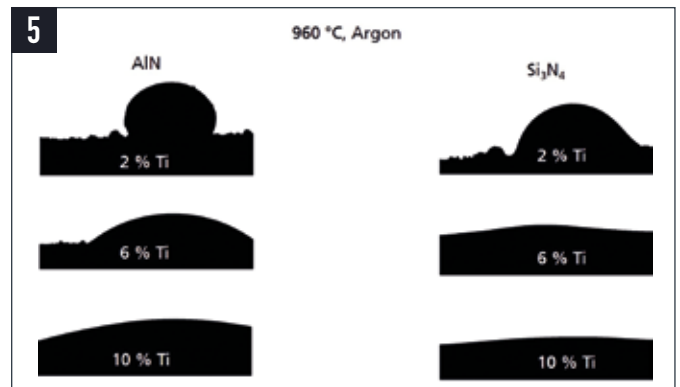


Bild 5 • Vergleich der Schattenrisse von Lotpresslingen (mit 2, 6 und 10 Masse-% Ti-Hydrid im Lotpulver) im Erhitzungsmikroskop bei 850 °C in Argon auf AlN und Si_3N_4

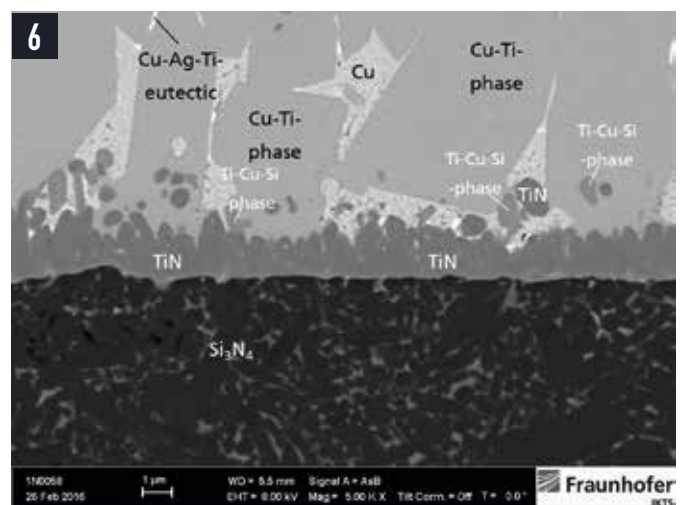


Bild 6 • Gefüge des Lot- Si_3N_4 -Verbundes nach Untersuchung des Benetzungsverhaltens im Erhitzungsmikroskop (10 Masse-% Ti-Hydrid im Lotpulver)

zur Optimierung der Prozesse diskutiert. Eine bisher vorhandene Lücke für eine umfassende Analyse der Prozesse beim Löten war die in situ-Untersuchung des Benetzungsverhaltens bzw. von Aufweitungs- oder Schrumpfungsprozessen, Formänderungen u. ä. von sauerstoffempfindlichen Aktivloten mit reaktiven Bestandteilen wie Titan. Diese Lücke konnte durch ein neu entwickeltes Erhitzungsmikroskop für hochreine Atmosphären bzw. Hochvakuum geschlossen werden.

Danksagung

Bedanken möchten sich die Autoren für die Förderung im „Zentralen Innovationsprogramm Mittelstand“ (Förderkennzeichen KF2087347DF4) über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages, welche die vorgestellten Arbeiten erst ermöglichten.

Literatur

- [1] Pönicke, A., Schilm, J., Triebert, A., Sempf, K., Gestrich, T., Martin, H.-P., Böhm, G., Schnee, D.: Aktivlöten von Kupfer mit Aluminiumnitrid- und Siliziumnitridkeramik. *Keram. Z.* **63** (2011) 334–342
- [2] Fernie, J.A., Drew, R.A.L., Knowles, K.M.: Joining of engineering ceramics. *International Materials Reviews* **54** (2009) 283–331
- [3] Nascimento, R.M. do, Martinelli, A.E., Buschinelli, A.J.A.: Review article: Recent advances in metal-ceramic brazing. *Cerâmica* **49** (2003) 178–198
- [4] Lee, D.B., Woo, J.H., Park, S.W.: Oxidation behavior of Ag-Cu-Ti brazing alloys. *Materials Science and Engineering A* **268** (1999) 202–207
- [5] Moorhead, A.J., Kim, H.-E.: Oxidation behaviour of titanium-containing brazing filler metals. *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 4067–4075
- [6] Boccaccini, A.R., Hamann, B.: Review In Situ High-Temperature Optical Microscopy. *J. Materials Science* **34** (1999) 5419–5436
- [7] Pascual, M. J., Pascual, L., Duran, A.: Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy. *Physics and Chemistry of Glasses* **42** (2001) 61–66