

# Fügen einer beheizbaren Metall-Keramik-Struktur mit eutektischem Au-Ge Lot

## Joining of a heated metal-ceramic structure with an eutectic brazing solder

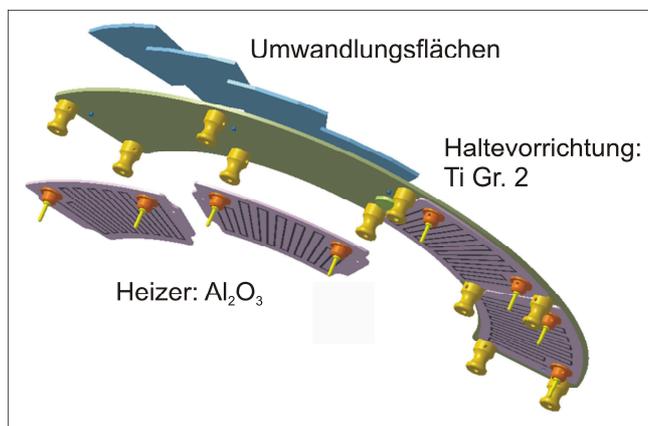
H. R. Elsener, C. Leinenbach, J. Neuenschwander, Dübendorf/CH, und P. Wurz, D. Piazza, Bern/CH

Für die europäisch-japanische Weltraummission BepiColombo zum Planeten Merkur (Start 2014) wurde eine beheizbare Metall-Keramik-Struktur für ein Massenspektrometer entwickelt. Diese Konstruktion ermöglicht eine effektivere Ionisation von energetischen Neutralteilchen mittels beschichteten Umwandlungsplatten.

Aus Gewichts- und Funktionsgründen mussten dünne, unterschiedliche Werkstoffe mit hoher Zuverlässigkeit verbunden werden. Die beheizbare Struktur (bestehend aus Titan und Aluminiumoxidkeramik) wurde mit eutektischem Gold-Germanium Lot im Vakuumofen gefügt. Das Lot wurde aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts und seiner relativ hohen mechanischen Festigkeit ausgewählt. Direktlötung von beschichteten Oberflächen mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten würde zu hohen mechanischen Spannungen führen, die wegen den periodisch auftretenden Heizzyklen, den Verbund nachhaltig schwächen könnten. Die Titanhalterung wurde mit Ni/Au beschichtet, während für die Keramikheizer ein CrNi/TiW/Au Schichtaufbau verwendet wurde. Nebst den Grenzflächenreaktionen während des Lötprozesses wurden die mechanischen Festigkeiten, sowie das Langzeitverhalten des Metall-Keramik Verbundes untersucht. Die Verbunde wiesen Scherfestigkeiten von bis zu 100 MPa auf.

### 1 Einleitung

Im Rahmen der Weltraum-Mission BepiColombo zum Merkur (Start 2014) sorgen beheizbare Umwandlungsplatten, die auf einer halbkreisförmigen Titanvorrichtung (Abb. 1) montiert sind, für eine effiziente Ionisierung von Neutralteilchen an den empfindlichen Oberflächen. Ablagerungen von organischen Stoffen verbunden mit der kosmischen Strahlung würden diese Oberflächen irreversibel schädigen. Durch periodisches Heizen zu Reinigungszwecken soll verhindert werden, dass die Messempfindlichkeit des LENA-Instruments [1] beeinträchtigt wird.



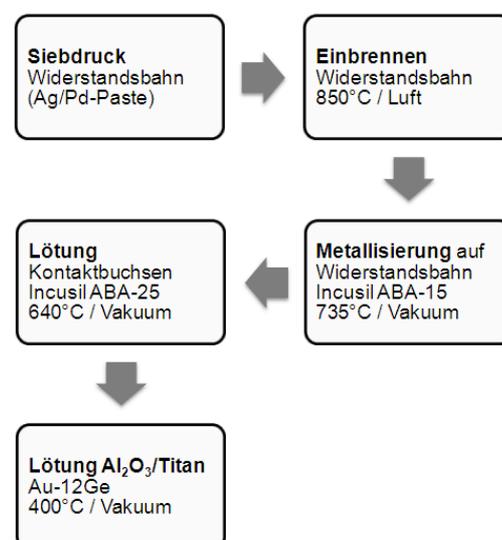
**Abb. 1:** Konzept für beheizbare Umwandlungsflächen mit dem Verbund  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ . ( $\Delta\alpha = 2.6 \text{ ppm/K}$ ).

Das Löten ist die einzige Methode, um unterschiedliche Materialien wie Metall und Keramik zu verbinden, wenn gleichzeitig hohe mechanische Festigkeit, gute Wärmeübertragung und Hitzebeständigkeit erforderlich sind. Aus Gewichtsgründen kann die günstigere Materialkombination Aluminiumoxid / Niob für Heizer und Haltevorrichtung (Abweichung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha = 0.7 \text{ ppm/K}$ ) nicht verwendet werden. Um die Restspannungen im Verbund

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  ( $\Delta\alpha = 2.6 \text{ ppm/K}$ ) zu minimieren, muss der Fügeprozess deshalb bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt werden.

Niedrigschmelzende Goldlegierungen mit Sn, Si oder Ge haben im goldreichen Konzentrationsbereich tiefe Eutektika mit Schmelzpunkten unter  $400^\circ\text{C}$  und weisen gute mechanischen Eigenschaften auf [2]. Diese Legierungen sind geeignet, um goldbeschichtete Bauteile im Vakuum zu fügen [3]. Nicht rostender Stahl und Kupfer kann mit Au-12Ge gelötet werden, wobei mittlere Scherfestigkeiten von 160 MPa erhalten werden [4].

Derart hohe Scherfestigkeiten sind für die beheizbare Metall-Keramik-Struktur ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ ) nicht erreichbar, weil die beschichteten Aluminiumoxid-Keramiken erst mehrere Prozessstufen (Abb. 2) durchlaufen müssen ehe die Lötung mit Au-12Ge erfolgen kann.



**Abb. 2:** Prozessstufen mit beschichteter Substratkeramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit CrNi/TiW/Au).

Für Reddy et. al. [5, 6] sind Ti/W/Au-Beschichtungen für Anwendungen bei höheren Temperaturen erfolgversprechend.

Au-12Ge wurde aufgrund der höheren thermischen Leitfähigkeit (Tab. 1) dem Au-3Si Lot vorgezogen. Bei der Wärmeübertragung von zwei Körpern spielt die Wärmeübergangszahl eine entscheidende Rolle. Diese ist abhängig von den beteiligten Materialien und der Qualität des Kontakts (u.a. Leitfähigkeit der verbindenden Substanzen, Benetzungsverhalten).

**Tab. 1:** Eigenschaften der eutektischen Gold-Basislote [7] und verwendeten Werkstoffe.

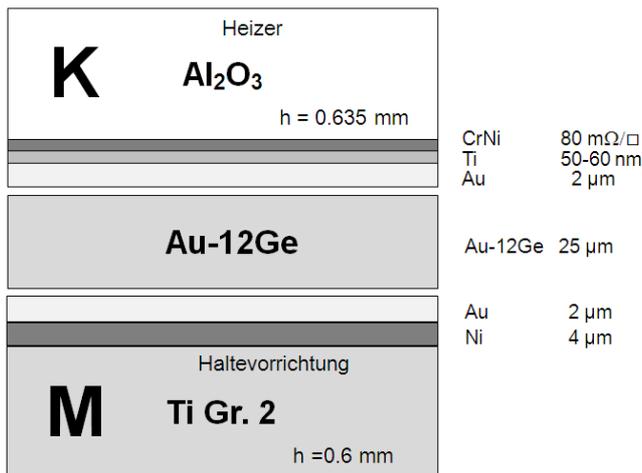
Lot	Smp. °C	Therm. Leitfähigkeit W / (m · K)	CTE (ppm/K) 10 <sup>-6</sup> / K	Streckfestigkeit		E- Modul GPa
				23°C MPa	150°C MPa	
Au-20Sn	280	57	15.9	275	165	
Au-12Ge	356	44	13.3	185	170	63
Au-3Si	363	27	12.3	220	195	
Pb-63Sn	183	51	24.7	35	4	
Werkstoff	Typ			CTE-Bereich		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.6%	28	7.8	20 – 400 °C		375
Ti	Gr. 2	22	10.4	20 – 400 °C		120

## 2 Experimentelles

### 2.1 Material

Heizer und Testplättchen (4 mm x 4 mm) bestehen aus Substratkeramik (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.6%, Kyocera A-493). Die Rückseite der Keramik wurde mehrlagig beschichtet: CrNi (80 mΩ/□) / TiW(50-60 nm) / Au (2 µm). Titanvorrichtung und Testplättchen (10 mm x 10 mm) wurden galvanisch mit Ni (4 µm) und Au (2 µm) beschichtet.

Alle Lötungen wurden mit Au-12Ge Lötfolie (25 µm, Williams Advanced Materials) durchgeführt (Abb. 3).



**Abb. 3:** Material und Lötstruktur

### 2.2 Thermische Vorbehandlung

Die beschichteten Titanproben wurden im Vakuumofen (Cambridge Vacuum Engineering, Model 1218H)

bei 500°C (60 Min.) getempert, um die Hafteigenschaften der Ni/Au-Schicht zu verbessern.

Die Wärmebehandlung der Keramik-Testplättchen (Typ C2 – C5) erfolgte gemäß Tab. 2. Einzelne Testplättchen durchlaufen dabei die gleichen Prozessstufen, welche für die Heizer-Herstellung notwendig sind.

**Tab. 2:** Wärmebehandlung beschichteter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik (Testplättchen) vor dem Lötprozess.

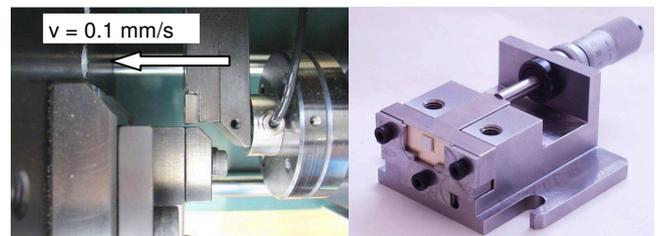
Typ	Beschreibung / Zweck	Temperatur
C1	Ohne Wärmebehandlung (Lieferzustand nach CrNi/TiW/Au-Beschichtung)	
C2	Vorbehandlung im Vakuumofen ⇒ Verbesserung Hafteigenschaft CrNi	950°C/30 Min.
C3	Vorbehandlung im Vakuumofen ⇒ Verbesserung Hafteigenschaft CrNi	850°C/60 Min.
C4	Simulation Heizer-Herstellung C4.1 Vakuumofen = C2 C4.2 Behandlung an Luft (Einbrennen) C4.3 Vakuumofen (Metallisierung) C4.4 Vakuumofen (Lötung Kontakte)	950°C/30 Min. 850°C/10 Min. 640°C/5 Min. 735°C/10 Min.
C4a	Simulation Heizer-Herstellung wie C4, kürzere Vorbehandlung C4.1	950°C/10 Min.
C5	Simulation Heizer-Herstellung (Abb. 2) wie C4, aber ohne Vorbehandlung C4.1	

### 2.3 Lötprozess

Sämtliche Proben wurden im Vakuumofen bei 400°C (10 Min.) gelötet ( $p = 2 \cdot 10^{-4}$  Pa). Prozessbedingt waren die Proben während insgesamt 50 Min. einer Temperatur zwischen 360 und 400°C ausgesetzt (inkl. 30 Min. beim Abkühlen).

### 2.4 Scherversuche

Die mechanische Festigkeit der Lötverbindungen wurde mittels Scherversuchen an gelöteten Testplättchen ermittelt. Das Scherprüfgerät nach EN 15340 (STM Serie, walter+bai ag, CH-8224 Löhningen), das ursprünglich entwickelt wurde, um die Festigkeit von Beschichtungen (Dicke > 0.15 mm) zu testen, wurde dazu verwendet. Der angepasste Probenhalter (Abb. 4), ermöglicht eine exakte Fixierung und Ausrichtung der Probe, ohne dass sich diese während der Messung bewegt. Die Scherfestigkeit wurde von der ersten Maximallast der Kraft-/Wegkurve bestimmt.



**Abb. 4:** Schervorrichtung mit Probenhalter für Testplättchen 10 mm x 20 mm / 4 mm x 4 mm.

Zusätzlich wurden die Bruchflächen mit Stereomikroskop und REM untersucht.

## 2.5 Zerstörungsfreie Prüfung

Am Schluss wurde die Qualität der gelöteten Metall-Keramik-Struktur mittels Ultraschallverfahren [8] überprüft.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Scherfestigkeit von Ti-Ti und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Damit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Au-12Ge zuverlässig auf Titan gelötet werden kann, müssen beide Werkstoffe entsprechend beschichtet sein. Die Temperung von beschichteten Ti-Blechen im Vakuumofen (500°C/60 Min.) erhöht die Scherfestigkeit des Ti-Ti - Verbunds um einen Faktor 4 (Tab. 3).

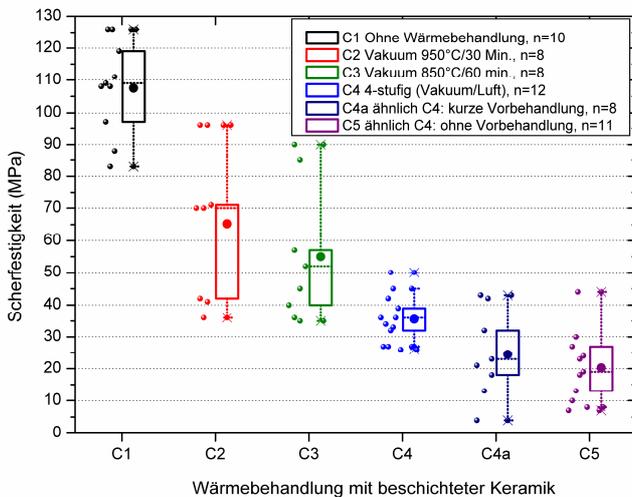
Die Temperung beschichteter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Plättchen reduziert die Haftfestigkeit der CrNi/TiW/Au - Beschichtung zwar deutlich ( $\Delta\tau$ : -44%), aber dadurch wird die Schicht beständiger gegenüber Luft ( $T > 700^\circ\text{C}/3 \text{ Std.}$ ).

**Tab. 3:** Einfluss der Temperung auf die Beschichtung.

Ti-Testblech 10x20x0.6 (mm) Ni (4µm)/Au (2µm)	Ti-Testblech 4x4x0.6 (mm) Ni (4µm)/Au (2µm)	Scherfestigkeit MPa	n
getempert (500°C)	Lieferzustand	25 ± 6	4
getempert (500°C)	getempert (500°C)	111 ± 19	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Testplättchen 10x20x0.635 (mm) CrNi/TiW/Au	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Testplättchen 4x4x0.635 (mm) CrNi/TiW/Au		
C1: Lieferzustand	C1: Lieferzustand	130 ± 16	8
C2: getempert 950°C	C2: getempert 950°C	73 ± 25	8

### 3.2 Scherfestigkeit des Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Verbunds

Die Scherfestigkeit des Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Verbunds hängt von der Wärmebehandlung und den Prozessbedingungen der beschichteten Keramik ab (Abb. 5).



**Abb. 5:** Scherfestigkeit des Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Verbunds in Abhängigkeit der Wärmebehandlung.

Wie erwartet wurden die höchsten Scherfestigkeiten mit unbehandelter Aluminiumoxid-Keramik (C1) erreicht (108 ± 15 MPa). Die niedrigsten Scherfestigkeiten resultierten mit Keramikplättchen, die *ohne zusätzliche Vorbehandlung* direkt an Luft behandelt wurden (gem. Abb. 2). Nach Ablauf aller Prozessschritte für die Heizer-Herstellung (C5) sinkt die Scherfestigkeit auf 20 MPa (s=11). Bei längerer Behandlung an Luft wird die CrNi/TiW/Au Beschichtung teilweise zerstört, wobei die Haftschrift (CrNi) an die Au-Oberfläche gelangt.

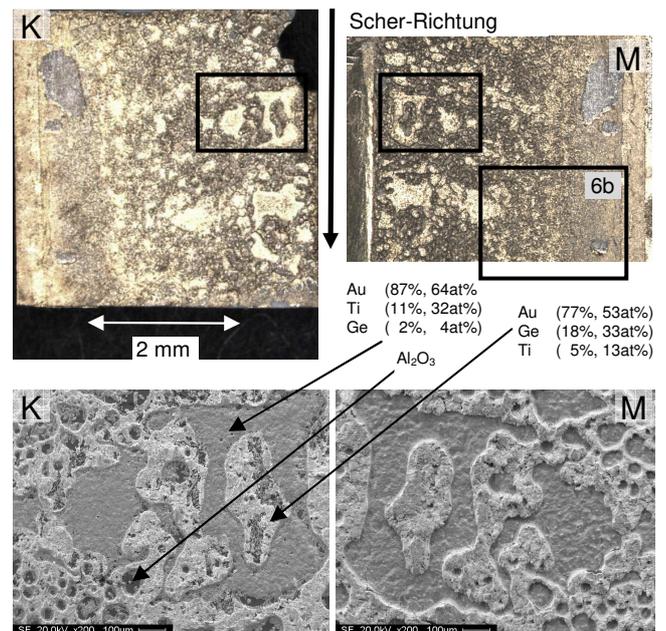
Die thermische Vorbehandlung im Vakuumofen (C2) führte über alle Prozessstufen (C4) gesehen zu signifikant festeren Verbindungen (36 ± 7 MPa).

Diese Vorbehandlung trägt ebenfalls zur Schwächung des Verbunds bei, so dass die Vorbehandlungszeit im Vakuumofen (950°C) von 30 auf 10 Minuten reduziert wurde. Die kürzere Vorbehandlung ergab jedoch deutlich niedrige Festigkeiten (C4a: 25 ± 14 MPa) und eine grössere Streuung.

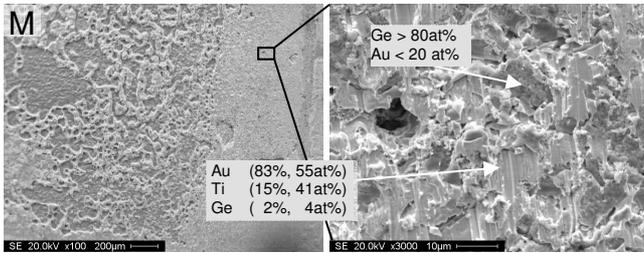
Längere Vorbehandlungszeiten (950°C/60 Min.) ergaben Scherfestigkeiten von 73 ± 13 MPa (n=16) mit deutlich geringeren Streuungen im Vergleich zu C2 und C3.

### 3.3 Fraktographie / REM

Kohäsiver Bruch wurde einzig im Verbund mit unbelasteter Keramik (C1) beobachtet (Abb. 6). Der Bruch geht durch die Lotschicht, wobei die Beschichtungen (keramik- und metallseitig) grösstenteils intakt bleiben. Auf der Keramikbruchfläche konnten zwei goldreiche Zonen detektiert werden. Bei der dunklen Zone (REM-Bild) mit dem höheren Titangehalt handelt es sich um die ursprüngliche Beschichtung (CrNi/TiW/Au). Die hellere Zone (Au-12Ge Lot) ist relativ porös und macht rund 60% der gelöteten Fläche aus.

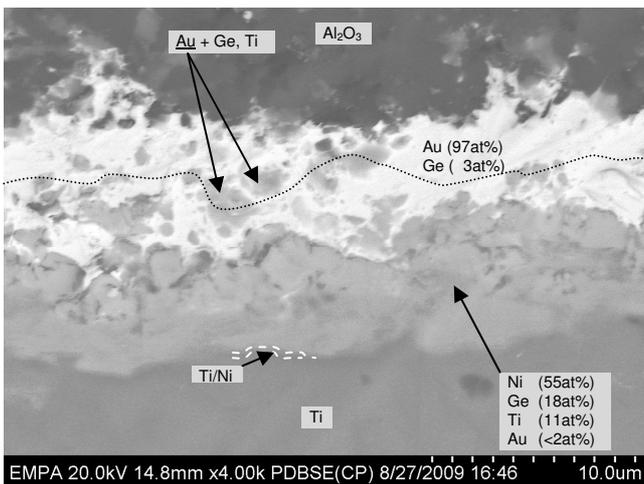


**Abb. 6a:** Kohäsiver Bruch mit unbehandelter Keramik (C1;  $\tau = 109 \text{ MPa}$  [ca. 60% Streckfestigkeit]).

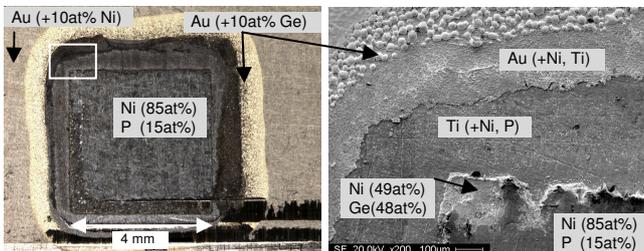


**Abb. 6b:** Randbereich der metallischen Bruchfläche mit deutlich erkennbaren plastischen Verformungen.

Metallseitig wurden Randbereiche mit einem höheren Belegungsgrad des Au-12Ge Lotes (Abb. 6b) festgestellt. Deutlich erkennbar sind die plastisch verformten Gebiete mit erhöhten Au- und Ti-Gehalten, sowie germaniumreichen Stellen, die beim Schervorgang freigelegt wurden. Im Querschnitt (Abb. 7) ist ersichtlich, dass Ge in Richtung Ni-Schicht diffundiert ist. In beiden Bruchflächen (Abb. 6a) ist der Ni-Gehalt sehr gering (<1 at%), da der Bruch durch die Lotschicht erfolgt und die Interdiffusion von Ni/Au möglicherweise wegen der Bildung von  $Ni_xGe$  ( $x=1, 2, 3$ ) bzw.  $Ni_5Ge_3$  gehindert ist.



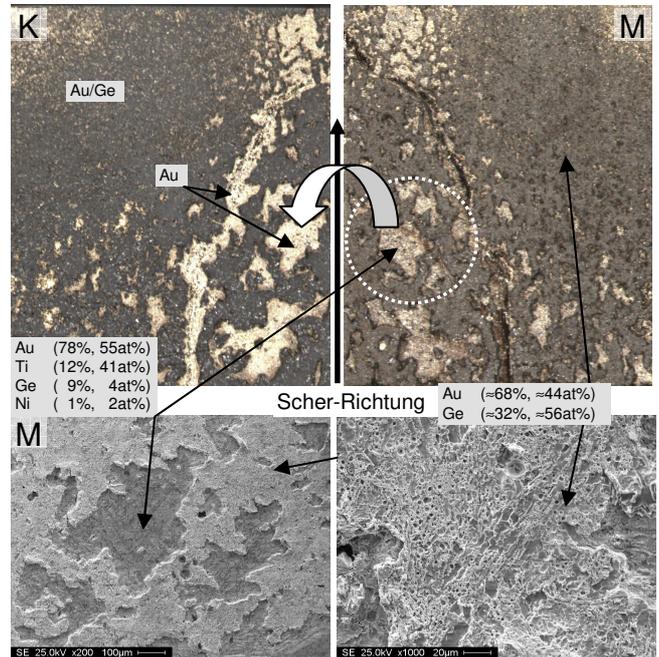
**Abb. 7:** Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C1) - Verbund gelötet mit Au-12Ge bei 400°C. Die Bruchzone (.....) geht grösstenteils durch die Lotschicht.



**Abb. 8:** Ti-Ti - Verbund nach Schertest ( $\tau=26$  MPa). Delaminierung des Ti-Blechs (4mmx4mm) erfolgte aufgrund fehlender Temperung.

Bei nicht getemperten Ti-Proben ist die Haftung der Au/Ni-Schicht zu gering, so dass die Beschichtung vollständig abgeschert wird (Abb. 8). Dank vorgängiger Temperung bei 500°C reagiert der Nickelflash

(chemisch Ni/P) mit Ti. Die bessere Haftung bewirkt, dass die Delaminierung nicht mehr metallseitig, sondern – teilweise – an der Keramik (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Typ C2-C5) erfolgt. Einzig bei ungetempelter Keramik (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Typ C5) wird die Beschichtung vollständig abgeschält, was niedrige Scherfestigkeiten für solche Metall-Keramik - Verbindungen (20 MPa) ergibt.



**Abb. 9:** Kohäsiv-adhäsiver Bruch mit vorbehandelter Keramik (C2;  $\tau = 70$  MPa). Die Ti-Oberfläche ist zu ca. 80% mit einer porösen Au/Ge-Schicht belegt. Die Au-Schicht auf der Keramik stammt vom beschichteten Ti-Blech.

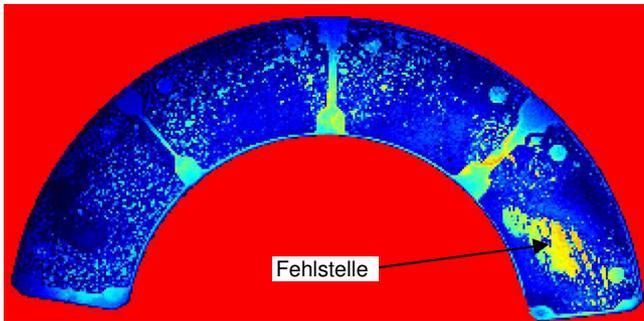
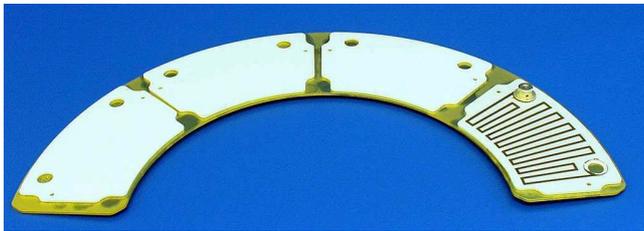
Mit vorgetemperten Keramikproben (950°C/Vakuum) erfolgt der Bruch grösstenteils in der Lotschicht. Die Bruchflächen sind sehr porös und weisen einen sehr hohen Ge-Anteil (>50 at%) auf. Trotz dieser schwammigen Struktur haftet das Lot ausgezeichnet an der Keramik, so dass an einigen Stellen die Goldbeschichtung des Ti-Blechs abgelöst wird (Abb. 9).

Mit den zusätzlichen Wärmebehandlungen (Einbrennen der Widerstandspaste und Lötungen) verschiebt sich die Bruchstelle näher zur Keramik hin. Im Gegensatz zu ungetempertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Typ C5) sind auf der Keramik (Typ C4) zumindest noch Beschichtungsreste erkennbar, was ein Indiz für die höhere Scherfestigkeit (36 MPa) ist.

### 3.4 Ultraschallprüfung

Im Echo der Lotschicht (Abb. 10) ist die gute Benetzung, die mit dem Au-12Ge Lot erzielt werden kann, zu erkennen. Ebenfalls sichtbar sind Poren, die schon bei der Fraktographie festgestellt wurden. Bei diesen handelt es sich nicht um Fehlstellen, im Gegensatz zum grösseren hellen Bereich (Heizer).

Die Erkenntnisse aus der Ultraschallprüfung wurden ebenfalls zur Prozessoptimierung verwendet, indem der Anpressdruck beim Löten erhöht wurde.



**Abb. 10:** Versuchsteil für die Ultraschallprüfung (oben) und Echo der Lotschicht (unten).



**Abb. 11:** Beheizbare Metall-Keramik – Struktur / Prototyp (gelötet mit Au-12Ge): Thermozyklische Tests und Vibrationstest bestanden.

#### 4 Zusammenfassung

Au-12Ge ist zum Fügen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Ti bei  $400^\circ\text{C}$  geeignet. Dazu müssen beide Werkstoffe entsprechend beschichtet sein. Die Festigkeit des Verbunds hängt u.a. vom Beschichtungsaufbau und von der Geschichte der Fügepartner ab.

Die Ermittlung von Scherfestigkeiten an geometrisch einfachen Proben dient zur Prozessoptimierung und kann zur Qualitätssicherung herangezogen werden. Auf diese Weise können beschichtete Substrate rasch auf ihre Eignung untersucht werden.

Bei den Lötungen mit Au-12Ge wurden Scherfestigkeiten bis zu 130 MPa registriert, was rund 70% der Streckfestigkeit (Tab. 1) ist.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik mit CrNi/TiW/Au-Schichtaufbau ist hitzebeständiger an Luft ( $850^\circ\text{C}$ ), wenn vorgängig eine Wärmebehandlung im Vakuum ( $950^\circ\text{C}/30\text{-}60\text{ Min.}$ ) durchgeführt wird.

#### Literaturverzeichnis

- [1] Y. Kazama, S. Barabash, A. Bhardwaj, K. Asamura, Y. Futaana, M. Holmström, R. Lundin, R. Sridharan, P. Wurz. Energetic neutral atom imaging mass spectroscopy of the Moon and Mercury environments. *Adv. Space Research* **2006**, *37*, 38-44.
- [2] J.H. Lau (ed.). *Chip on Board Technologies for Multichip Modules*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1994.
- [3] D.M. Jacobsen, G. Humpston, Gold coatings for fluxless soldering. *Gold Bull.* **1989**, *22*, 9-18.
- [4] F.M. Hosking, J.J. Stephens, J.A. Rejent. Intermediate temperature joining of dissimilar metals. *Weld. J.* **1999**, *78*, 127-136.
- [5] V.R. Reddy, T.-Y. Seong. Electrical and structural properties of Ti/W/Au ohmic contacts on n-type GaN. *Semicond. Sci. Technol.* **2004**, *19*, 975-979.
- [6] N.R. Reddy, V.R. Reddy, C.-J. Choi. Microstructural properties of thermally stable Ti/W/Au ohmic contacts on n-type GaN. *Microelectr. Eng.* **2006**, *83*, 1981-1985.
- [7] J.Y. Tsai. Study of the microstructure of Au<sub>20</sub>Sn solder in the optoelectronic packaging, Ph D Thesis, Chungli/Taiwan, 2004.
- [8] J. Neuenschwander, Th. Lüthi, A. Satir-Kolorz, P. Wyss, M. Conrad. Zerstörungsfreie Prüfung von Keramik-Metall-Verbunden. *DVS Berichte* **1998**, *192*, 170-173.