

Ti 薄膜与 AlN 陶瓷的界面反应^{*}

王佑祥 岳瑞峰 陈春华

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083;

中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(1997 年 5 月 7 日收到)

用 X 射线衍射分析、二次离子质谱、卢瑟福背散射谱、俄歇电子能谱等表面分析技术, 研究了 Ti 膜与 AlN 陶瓷衬底的界面固相反应. 在高真空中用电子束蒸发的方法在抛光的 200 ℃ AlN 陶瓷衬底上淀积 200 nm 的 Ti 膜, 并在真空恒温炉中退火. 实验表明, 退火中 Ti 膜与 AlN 界面发生了扩散与反应. 650 ℃, 1 h 退火已观测到明显的界面反应. 界面反应产物主要是钛铝化物及 Ti-N 化合物. 铝化物是 Ti-Al 二元化合物和 Ti-Al-N 三元化合物, 850 ℃, 4 h 退火后则主要由 Ti₂AlN 组成.

PACC: 6848; 7360D; 8130

1 引 言

与目前电子工业中应用最广泛的 Al₂O₃ 陶瓷封装材料相比较, AlN 陶瓷因具有热导率高、介电常数小、热膨胀系数与 Si 相近等特点, 近几年受到普遍关注, 是高密度、大功率、高可靠电子封装中代替 Al₂O₃ 的一种新型衬底材料^[1]. 在电子封装工艺中, 如何使陶瓷衬底与金属形成牢固黏结是至关重要的, 并在很大程度上直接决定着产品质量和可靠性. 黏结强度取决于许多因素, 其中最主要的是界面扩散与反应. 金属-陶瓷的界面反应是表面科学与材料科学的一个重要领域, 而 Ti 是一种广泛使用的金属化材料, 通常在多层金属化工艺中作为黏结层首先淀积到衬底表面^[2], 因此研究 Ti-AlN 界面反应具有十分重要的实用价值和科学意义.

目前, 对 Ti-AlN 界面反应已有一些报道^[2-11], 但是关于界面反应中界面产物的组成与各组分分布如何随退火温度和时间变化尚无一致看法. 为此我们利用表面分析技术对其进行系统研究. 二次离子质谱(SIMS)分析技术, 在深度剖析中具有检测灵敏度高、动态范围大、能分析绝缘体的优点. 近几年来, 在 Cs⁺ 一次离子轰击下检测 MCs⁺ 型二次离子(M 为待分析的物种)的 MCs⁺-SIMS 技术得到迅速发展, 已成为 SIMS 领域的主要发展方向之一^[12]. 与通常检测 M⁺ (或 M⁻) 型二次离子的 M[±]-SIMS 技术相比较, MCs⁺-SIMS 技术可以对痕量杂质与基体组分同时进行分析, 同时也适于界面分析. 我们曾将 MCs⁺-SIMS 技术成功地应用于 Ti-Al₂O₃ 的界面研究中^[13].

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实验方法

AlN 陶瓷衬底系以高纯 AlN 粉为主成分, 添加 3.5% 的 Dy_2O_3 和 CaO, 在 1850 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h 烧结而成. 对其表面进行了精细研磨抛光处理和丙酮、酒精及去离子水超声波清洗. 样品是在瑞士 Balzers UTT400 超高真空镀膜机中电子束蒸发淀积 200 nm Ti 到 200 $^{\circ}\text{C}$ AlN 衬底上制备的. Ti 源的纯度为 99.99%, 蒸发前真空度为 1.4×10^{-6} Pa, 蒸发时为 2×10^{-5} Pa, 蒸发速率为 0.2 nm/s. 镀膜后在恒温炉中真空退火, 温度/时间分别为 450 $^{\circ}\text{C}$ /1 h, 650 $^{\circ}\text{C}$ /1 h, 850 $^{\circ}\text{C}$ /1 h 和 850 $^{\circ}\text{C}$ /4 h, 真空度小于 1.6×10^{-4} Pa. SIMS 分析在法国 Riber MIQ-156 二次离子质谱仪上进行, 分析室真空度为 2×10^{-7} Pa. 采用 Cs^+ 为一次离子, 束流为 0.12 μA , 束能为 10 keV, 入射角为 45° , 束扫描面积为 $0.48 \text{ mm} \times 0.29 \text{ mm}$, 检测的二次离子信号来自占扫描面积 5% 的中心部位. 在样品上加 +16 V 偏压以提高 MCs^+ 二次离子的检测灵敏度, 减小质量干扰. 分析时利用 ACE 576 N 型电子中和枪来克服 AlN 绝缘衬底的荷电效应, 使用灯丝电流调制模式, 电子能量为 2 keV. X 射线衍射 (XRD) 分析在 Dmax-RB 衍射仪上采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 扫描速率为 $4^{\circ}/\text{min}$. 卢瑟福背散射 (RBS) 分析在 $2 \times 1.7 \text{ MV}$ 串列静电加速器上进行, 采用能量为 2.023 MeV 的入射 He^+ 离子, 探测的背散射粒子与入射粒子方向夹角为 165° . 俄歇电子能谱 (AES) 分析在 PHI-550 多功能电子能谱仪上进行, 采用 3 keV, 4 μA , 与样品表面 30° 入射的电子束. 深度剖析采用 3 keV, 20 mA 的 Ar^+ 束, 分析室真空度优于 8×10^{-7} Pa.

3 实验结果

3.1 MCs^+ -SIMS 深度分析

在 MCs^+ -SIMS 深度剖析中, 横坐标为溅射刻蚀时间, 可作为材料溅射深度的一种量度; 纵坐标为质量分析器收集到的二次离子信号强度 (cps), 可视其与样品中相应组分浓度成正比. 为了得到样品中 Ti, Al, N 和 O 元素的分布状态, 选取在 Cs^+ 轰击下从样品中溅射出的 TiCs^+ , AlCs^+ , NCs^+ 和 OCs^+ 原子团离子为检测信号. 对于刚淀积未退火样品, 从图 1(a) 可以看出, 一方面, Ti 膜内除 TiCs^+ 信号外, 其他信号强度都很弱, 基本上为各自的本底噪声, 表明 Ti 膜纯度很高; 另一方面, 未退火样品的界面很陡峭. 450 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火 (图 1(b)) 后, 界面附近的 Ti 膜中 AlCs^+ 的信号明显增强, 由本底噪声增加到 4×10^2 , 说明衬底中的 Al 开始向 Ti 膜中扩散, 界面变宽, 但总体变化不大. 650 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火 (图 1(c)) 后, 界面区发生较大变化. 一方面, Ti 膜内 AlCs^+ 的信号达到 8×10^3 , 同时 NCs^+ , OCs^+ 的信号强度有较大幅度提高, 说明 AlN 中 Al, N, O 已明显向 Ti 内扩散. 另一方面 AlCs^+ , NCs^+ , OCs^+ 曲线界面处变平缓, TiCs^+ 信号明显向衬底内移动, 界面明显展宽. 说明在退火过程中 AlN 在 Ti 的作用下已开始分解, 发生了界面相互扩散与反应. 在界面处 Ti 膜一侧 AlCs^+ 曲线已呈台阶形状, 表明有一个富 Al 区域. 850 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火 (图 1(d)) 后, 界面发生了强烈反应. TiCs^+ 信号进一步向衬底内移动. Ti 膜内 AlCs^+ 曲线的台阶处信号

进一步增强,已达到 3×10^4 ,而在表层处仍保持在 1.5×10^3 . OCs^+ , NCs^+ 的信号强度也有增强.对应 Ti 膜中部 AlCs^+ 信号强度高的区域, NCs^+ 信号强度低.对应 AlCs^+ 台阶前靠

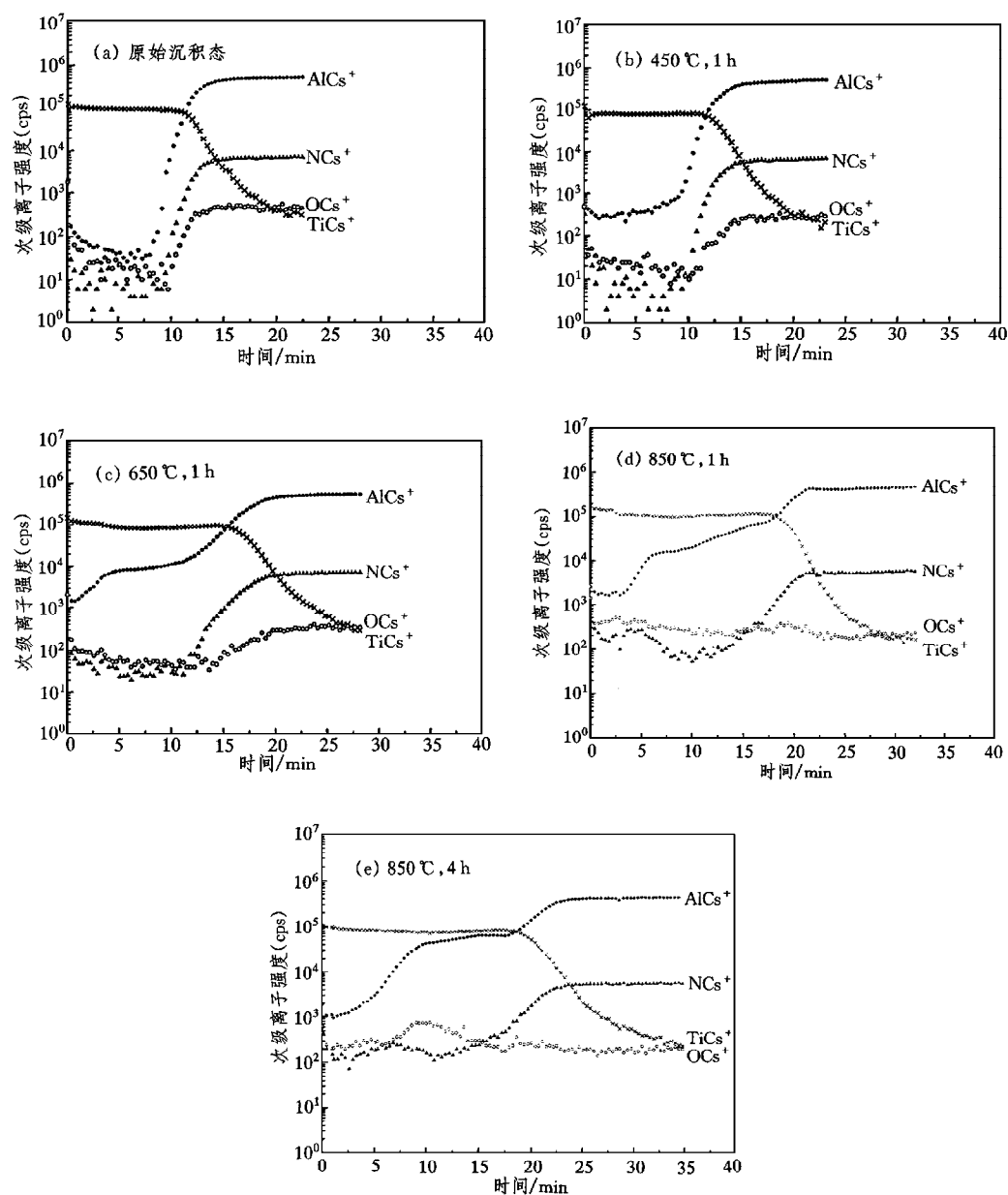


图1 Ti/AlN 样品在不同退火条件下的 SIMS 深度分析

近表面的区域, NCs^+ 信号明显增强,表明存在一个富 N 区域.850 °C, 4 h 退火(图 1(e))后, AlCs^+ 曲线在界面处 Ti 膜一侧明显出现了信号强度高达 7×10^4 的平台区,这表明该处可能有固定化化比的铝化物生成.由于对应 AlCs^+ 平台区中部的 NCs^+ 信号强度有较大

提高, NCs^+ 信号谷变得不太显著. 另外, 在 AlCs^+ 平台前部同时出现了 OCs^+ 信号峰. 由上述实验结果可见, 在 650 到 850 $^{\circ}\text{C}$ 退火过程中 Ti 与 AlN 已发生反应, 从界面向外依次形成富 Al 区域、富 N 区域和富 O 区域(850 $^{\circ}\text{C}$, 4 h).

3.2 RBS 和 XRD 分析

从图 2 所示 RBS 谱可见, 经 650 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火后, 一方面 Ti 谱后沿从道数 331 减少至 324, 整个 Ti 谱明显变矮展宽, 界面向 AlN 一侧移动. 另一方面, AlN 衬底中的 Al 谱和 N 谱的前沿向高道数一侧移动. 表明 Ti 膜与 AlN 衬底已发生了界面扩散与反应. 经过 850 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火后, Ti 谱后沿道数减少至 318, 整个 Ti 谱又有较大幅度变矮展宽, 并且 Al 谱前沿产额进一步提高, N 谱和 O 谱已到达表面, 表明 Ti 膜与 AlN 衬底的界面反应更加激烈. 经过 850 $^{\circ}\text{C}$, 4 h 退火后, 一方面 Ti 谱后沿道数进一步减少至 315, 整个 Ti 谱进一步变矮展宽, 并形成平台, 另一方面 Al 谱前沿呈现一个台阶. 说明 Ti 膜与 AlN 衬底的界面反应已进行得比较充分, 反应产物与衬底相连, 并由一定化合比的铝化物生成. 根据背散射理论^[14]计算, Al 谱台阶处的 Ti 和 Al 的原子比约为 2.75:1.

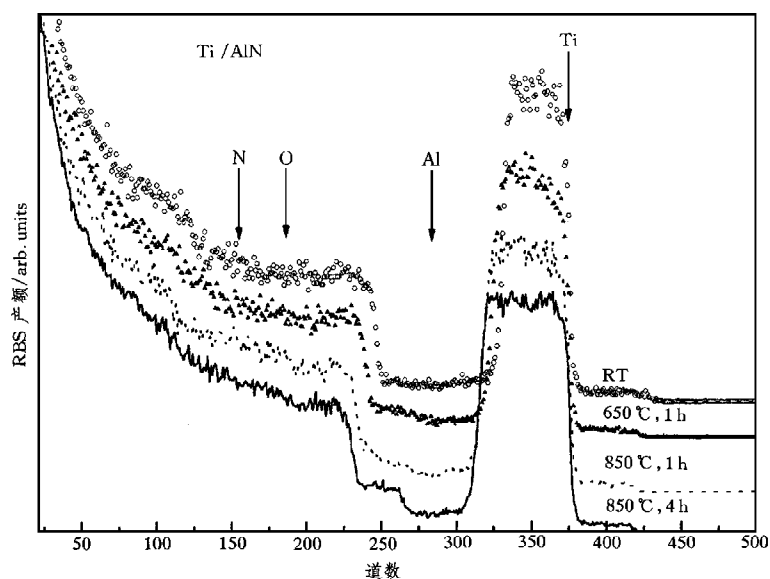


图 2 Ti/AlN 样品的 RBS 谱

本文所用 AlN 陶瓷衬底中除有 AlN 主晶相外, 还有 Al_2O_3 次晶相. 由于 Ti 膜很薄并且采用常规 XRD 分析方法, 衬底衍射形成的本底信号给分析带来一定困难. 对于刚沉积到 AlN 表面的 Ti 膜具有 (002) 择优取向, 其衍射峰与 AlN (101) 衍射峰相近. 450 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火后, Ti (002) 衍射峰强度增加, 峰宽变窄, 说明其结晶度随退火温度的上升而提高. 650 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火后, Ti (002) 衍射峰强度明显降低, 并有较弱的 Ti_3Al (400) 和 $\text{TiN}_{0.3}$ (002) 相衍射峰出现, 说明已经发生了较明显的界面反应. 经过 850 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 退火后, 如图 3(a) 所示, 纯 Ti 的衍射峰完全消失, 出现了 $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$, Ti_2AlN , Ti_3Al , TiAl_3 , TiN , Ti_2N 和强度很高的

TiN_{0.3}相衍射峰.850 ℃,4 h 退火后,如图 3(b)所示,2θ=37.30°处的 TiN_{0.3}(002)衍射峰强度明显减弱,Ti₂AlN(002)衍射峰强度大幅度提高,除上述反应产物外,还有 Ti₂O 相衍射峰出现.另外在所有可能的界面产物中,2θ=13.05°处出现的衍射峰是只属于 Ti₂AlN 的特征峰(002),在 JCPDS18-70 衍射卡片中是 Ti₂AlN 的次强峰(最强峰为 Ti₂AlN(006)).

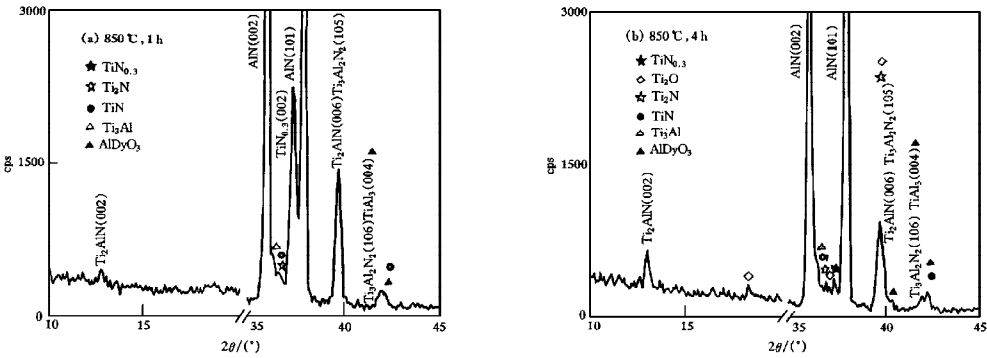


图 3 850 ℃退火的 Ti/AlN 样品的 XRD 谱

3.3 AES 深度分析

用 AES 分析 Ti/AlN 时,发现严重荷电效应,而且随退火温度的提高,界面反应产物生成,荷电效应愈加严重.为了减少 AlN 绝缘衬底的荷电效应,我们在用 AES 分析 850 ℃,4 h 退火样品时采用间歇溅射模式,每隔 6 min 取一次谱,通过计算所得深度分析示于图 4.由于 Ti LMM 俄歇发射(387 eV)与 N LVV 俄歇发射峰相重叠,我们在从 Ti+N 信

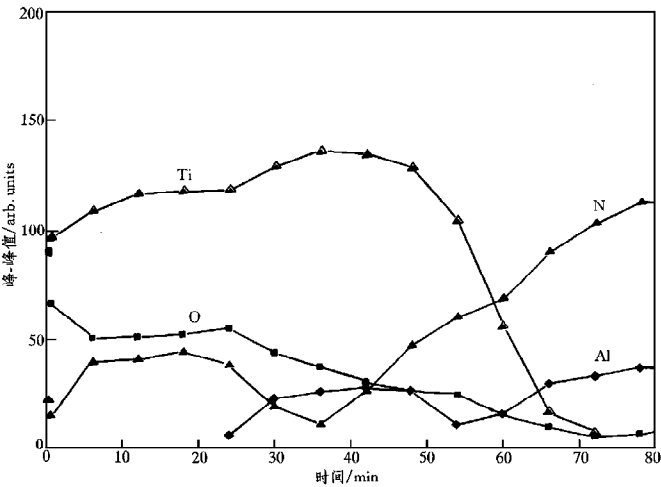


图 4 850 ℃,4 h 退火的 Ti/AlN 样品的 AES 深度分析

号中获得 N 的峰-峰值时,假定 Ti LMM 双峰(419 和 387 eV)之比为 1,因此图 4 的 N 俄歇曲线不够精确.从图 4 可见,与 SIMS 深度分析中 AlCs⁺ 曲线相应 Al 俄歇曲线界面处

Ti 膜一侧有一个“平台”. N 的俄歇曲线表明在 Al 平台与样品外表面之间有一个富 N 区, 说明在 Ti-Al(Ti-Al-N) 化合物之上存在 Ti-N 化合物. 这一事实与 Yasumoto 等^[2] 观测结果一致. 从图 4 还可见到, 在 Ti-Al(Ti-Al-N) 化合物与外表面之间存在富 O 区(Ti 的氧化物).

4 讨 论

综合上述实验可以看出, 退火过程中, Ti 膜与 AlN 界面发生了扩散与反应. 随着退火温度的升高和退火时间的延长, Ti 膜和 AlN 陶瓷的界面反应经历着从不稳定到趋向平衡的发展过程. 650 °C, 1 h 退火已观察到明显的界面反应. 界面反应产物主要是钛铝化物及 Ti-N 反应产物. 钛铝化物有 Ti-Al 二元化合物和 Ti-Al-N 三元化合物, 850 °C, 4 h 退火后则主要由 Ti₂AlN 组成. SIMS 图与 AES 图中界面反应层中富 Al 区(“平台”)应由 XRD 分析观测到的 Ti-Al 二元化合物和 Ti-Al-N 三元化合物组成; 850 °C, 4 h 退火后, XRD 谱(图 3(b))中出现了很强的 Ti₂AlN 相衍射峰, 说明这时 Ti₂AlN 在铝化物中占有较大比例, 总的 Ti 与 Al 的原子比约为 2.75:1, Ti 原子多于 Al 原子.(如果主要是 TiAl₃, Ti 与 Al 的原子比应为 1:3.) SIMS 图与 AES 图中界面反应层中富 N 区应由 XRD 谱观测到的 TiN_{0.3} 等 Ti-N 反应产物形成. 850 °C, 4 h 退火样品中 XRD 谱观测到的 Ti-O 化合物(Ti₂O)则存在于 SIMS 图与 AES 图中界面反应层中富 O 区. 反应层从界面向外依次为钛铝产物、钛氮产物和钛的氧化物.

在热力学中, 根据化学反应生成物和反应物的生成自由能之差 ΔG 的正负, 可以判断反应进行的方向. 如果 ΔG 小于零, 反应就能自发进行. 对界面固相反应而言, 真空气压对自由能的影响很小, 可以忽略不计. 因此, 可用标准大气压下的生成自由能数据来判断反应中自由能的变化. 根据热力学数据^[15] 计算, 即使在室温(298.15 K), 下列反应也是可行的:



从 Gibbs 自由能数据看, 热力学上以(2)式反应最为有利, 但不能解释本文的主要实验结果. 1984 年 Beyers 等^[16,17] 提出对涉及三个元素在几个相中分布的薄膜反应, 可以根据热力学数据计算出三元相图, 并通过已知的有限薄膜反应确定三元相图中稳定相间直达连接线(stable tie line, 简称 STL), 成功地用三元相图预测和解释了 W-Si-O, Ti-Si-O, Ti-Si-N 系统中的薄膜反应. Beyers 等的 Ti-Al-N 三元相图见文献[17]. 根据 Gibbs 相律, 在恒定的任意温度和压力下, 三元系统中达到热力学平衡时的物相最多有三种, 因此在三元相图中不允许两条 STL 交叉, 否则在交叉点处将为四相平衡. 由于该相图中 Ti 和 AlN 之间不存在 STL, 所以他们在 600 °C 相互接触时会变得不稳定, 仅考虑 TiN-TiAl₃-AlN 区域, 发生反应将生成 TiAl₃ 与 TiN. 这个预测与反应式(2)一致. 但 Beyers 等^[17] 的工作也未考虑三元相的存在, 他们指出 Ti-TiN-TiAl₃ 区域内的 STL 还有待于用实验加以确定. 目前大多数关于 Ti 和 AlN 界面反应的文献报道对反应产物进行的分析判断都倾向于

Ti-N 和 Ti-Al 二元化合物,主要是 TiAl_3 与 TiN,而未涉及 Ti-Al-N 三元化合物存在的可能性,结果难以解释某些实验现象.如文献[3,4]在退火样品中除观测到 TiN 和金属态 Al 外,未找到 Ti-Al 二元化合物存在的明显证据.

1990 年, Bhansali 等^[18]在 Beyers 等人工作基础上提出了一个绘制简化四元相图的方法,并考虑三元相的存在,扩展了 Beyers 等人的 Ti-Al-N 三元相图(见文献[18]).从中可见,在 Ti-TiN-TiAl₃ 区域内的 STL 数目既多,分布又很密集,中间还有三个稳定三元化合物: $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$, Ti_2AlN 和 Ti_3AlN .这表明 Ti 与 AlN 的界面反应过程复杂,存在三元化合物界面产物的可能性.通常认为, Ti 与 AlN 的界面反应分以下几步进行:(1) AlN 在 Ti 的作用下还原;(2) 分解出的 Al 与 N 原子向 Ti 中扩散;(3) 相互发生反应形成化合物.由于 Al 和 N 原子在 Ti 膜内扩散速率存在差异,会在扩散方向造成不同的浓度梯度分布.在界面扩散反应的非平衡过程中, Ti-TiN-TiAl₃ 区域内的所有化合物都有可能生成.我们的工作为 Ti 与 AlN 薄膜反应可以生成 Ti-Al-N 三元化合物界面产物提供了一个例证.

5 结 论

1. 低温(450 ℃ 以下)退火,界面组分变化不大. 650 ℃ 退火,界面扩散、反应明显加快.随着退火温度增加到 850 ℃,界面发生强烈反应.

2. Ti-AlN 界面反应生成铝化物及 Ti-N 化合物. 850 ℃, 1 h 退火后 Ti-N 化合物主要是 $\text{TiN}_{0.3}$, 铝化物是 Ti-Al 二元化合物和 Ti-Al-N 三元化合物; 850 ℃, 4 h 退火后铝化物主要由 Ti_2AlN 组成.

3. 界面反应层从界面向外依次为 Ti-Al(N)化合物, Ti-N 化合物, Ti-O 化合物.

4. 利用 MCs^+ -SIMS 技术观测到了 Ti/AlN 界面反应中的组分变化,表明该技术已成为界面分析中一种有效的分析手段.

感谢清华大学材料科学与工程系周和平教授提供 AlN 样品.感谢中国科学院物理研究所梁敬魁院士与作者(岳瑞峰)进行的有益讨论.

- [1] F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tsuge *et al.*, *IEEE Trans. CHMT*, **13**(1990), 313.
- [2] T. Yasumoto, K. Yamakawa, N. Iwase *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jap., Int. Edition*, **101**(1993), 944.
- [3] W. B. Carter, M. V. Papageorge, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(1992), 3460.
- [4] R. K. Brow, R. E. Loehman, A. P. Tomsia *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **7**(1989), 189.
- [5] A. P. Tomsia, R. E. Loehman, *Materials and Manufacturing Processes*, **9**(1994), 547.
- [6] M. G. Norton, J. M. Kajda, B. C. H. Steele, *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 2172.
- [7] A. H. Carim, R. E. Loehman, *J. Mater. Res.*, **5**(1990), 520.
- [8] Dianhong Shen, Changlin Bao, Hua Lu *et al.*, in *Structure and Properties of Interfaces in Ceramics*, ed. by D. A. Bonnell *et al.*, **335**(1995), 35.
- [9] A. D. Westwood, M. R. Notis, *Advance in Ceramics*, **26**(1989), 171.
- [10] K. Takahashi, S. Kouzuma, Y. Takahashi *et al.*, *Vacuum*, **44**(1993), 791.
- [11] 王佑祥、陈 新, 清华大学学报(自然科学版), **36**(S1)(1996), 52.

- [12] 岳瑞峰、王佑祥、陈 新等, 真空科学与技术, **17**(1997), 208.
- [13] X. Chen, Y. X. Wang, *Applied Surface Science*, **89**(1995), 169.
- [14] 朱唯干等, 背散射分析技术, 邹世昌、林成鲁译(原子能工业出版社, 北京, 1986).
- [15] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft, D-6940 Weinheim, 1993.
- [16] R. Beyers, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 147.
- [17] R. Beyers, R. Sinclair, M. E. Thomas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B2**(1984), 781.
- [18] A. S. Bhansali, R. Sinclair, A. E. Morgan, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 1043.

INTERFACIAL REACTION BETWEEN Ti THIN FILM AND AlN CERAMIC

WANG YOU-XIANG YUE RUI-FENG CHEN CHUN-HUA

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083;*

State Key Laboratory of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 7 May 1997)

ABSTRACT

A 200 nm Ti film was deposited on a polished AlN ceramic substrate at 200 °C by electron beam evaporation under high vacuum conditions and annealed in a vacuum furnace. X-ray diffraction measurement and secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering spectrometry, Auger electron energy spectroscopy were used to investigate the solid phase reactions between the titanium thin film and the AlN ceramic substrate during annealing from room temperature to 850 °C. Experimental results showed that after annealing beyond 600 °C, diffusion and reaction took place at the interface of Ti/AlN obviously and the reaction was enhanced with increasing temperature. The titanium aluminides and titanium nitrides as reaction products at the interfaces have been found. The titanium aluminides consist of Ti-Al binary and Ti-Al-N ternary compounds, in which Ti_2AlN is dominant after 4 h annealing at 850 °C. The results have been explained in terms of extended Ti-Al-N ternary phase diagram given by Bhansali *et al.*

PACC: 6848; 7360D; 8130