

# AlN 陶瓷表面状态对 Ti/Ni 金属化薄膜粘结性能的影响

占巧娟, 周灵平<sup>1</sup>, 朱家俊, 李德意, 彭坤

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘要:** 采用电子束蒸发技术在 AlN 衬底上蒸镀 Ti/Ni 双层金属化薄膜, 通过 SEM、EDS 和 AES 等方法分析抛光 AlN 表面状态及与金属化薄膜间的相互作用。结果表明: 离子束清洗可去除 AlN 衬底表面疏松层, 改变 AlN 衬底表面状态, 提高衬底表面能。结合热蒸发原子的作用, 膜基界面处 Al、N 和 Ti 元素之间产生相互扩散现象, AlN 陶瓷和 Ti 膜的附着机制由未清洗前的简单附着改变为扩散附着, 极大提高了金属化薄膜粘结性能, 其拉脱强度达 300 MPa 以上, 且无需后续退火处理。

**关键词:** 氮化铝; 表面状态; 金属化; 粘结性能; 离子束

**中图分类号:** TB43, TN305      **文献标志码:** A

## Influence of AlN ceramic surface state on adhesion of Ti/Ni metallized thin films

ZHAN Yu-juan, ZHOU Ling-ping<sup>1</sup>, ZHU Jia-jun, LI Di-yi, PENG Kun

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Metallized thin films of Ti and Ni on AlN substrate were deposited by E-beam evaporation. AlN ceramic surface state and interaction with metallized thin films were investigated by SEM, EDS and AES. The results indicate that a loosened layer of AlN substrate surface is wiped off by ion beam sputter-cleaning, which can change the state of AlN ceramic surface, and then increase the surface energy. Because of the increasing surface energy and the influence of hot evaporation atoms, the spread among Al, N and Ti exists at the interface, and the adherence mechanism for Ti film and AlN is changed from simple adhesion to spread adhesion during ion beam sputter-cleaning. Thus, the adhesion strength of metallized thin films is improved greatly. So the sample shows a high adhesion strength over 300 MPa and needs no anneal treatment.

**Key words:** aluminum nitride; surface state; metallization; adhesion strength; ion beams

AlN 陶瓷具有高热导率、低介电常数和低介电损耗等优良物理性能, 其膨胀系数和介电性能分别与 Si 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷接近, 是高密度和高性能电子封装领域的一种理想基板材料<sup>[1]</sup>, 但表面金属化是制约其广泛应用的因素之一。一般情况下, 大部分金属与 AlN 陶瓷的润湿性很差, 而在实际应用中, 金属化层粘接牢固及其稳定性是至关重要的。Ti、Ta 和 W 等金属因能与 N 形成高晶格能化合物, 常被选作金属化体系的底层材料<sup>[2-5]</sup>。YASUMOTO 等<sup>[6]</sup>认为在 700~950 °C 退

火时, Ti 与 AlN 发生反应, 并向 AlN 中扩散形成 TiAl<sub>3</sub>, 而 N 扩散到 Ti 膜中形成 TiN, 通过化合结合提高粘结强度。HE 等<sup>[5, 7]</sup>认为 AlN/Ti 体系退火后 Ti 与 AlN 衬底反应生成 TiAl<sub>3</sub>、TiN、Ti<sub>4</sub>N<sub>3-x</sub> 和 Ti<sub>2</sub>N, 形成化合物附着层。金属化薄膜粘结性能及其稳定性取决于界面的附着机制, 而膜/基界面的附着机制除与膜层材料有关外, 还与陶瓷基体表面状态有关。长期以来, 人们主要是通过金属化体系的选择和制备方法的改进来提高薄膜的粘结强度<sup>[8-10]</sup>, 而忽视了 AlN 陶瓷

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50501008)

收稿日期: 2010-02-22; 修订日期: 2010-04-15

通信作者: 周灵平, 教授, 博士; 电话: 0731-88822663; E-mail: lpzhou@hnu.cn

基体表面状态的影响。仅有少数文献研究了高温及化学溶液对 AlN 陶瓷表面金属化薄膜粘结强度的影响<sup>[11]</sup>, 而 AlN 陶瓷基体表面状态对薄膜粘结强度的影响尚未见深入报道。目前, 国内研制的金属化膜层粘结性能不稳定, 其中一个重要的原因就是 AlN 陶瓷表面状态未给予足够重视。AlN 陶瓷基板表面状态一方面受制备和抛光方法的影响, 另一方面受金属化镀膜前清洗方式的影响。因此, 本文作者采用电子束蒸发镀膜的方法在 AlN 衬底上制备 Ti/Ni 双层薄膜, 研究衬底表面状态对 AlN 表面 Ti/Ni 金属化薄膜粘结强度的影响。

## 1 实验

实验所用 AlN 衬底为国内市售产品, 表面抛光, AlN 衬底放入真空室前经乙酸乙酯浸泡、丙酮和酒精超声清洗、120 °C 烘干处理; 镀膜前采用 600 eV、70 mA 的低能离子束对 AlN 衬底表面进行溅射清洗 15 min, 对比样未进行离子束清洗。

使用 ZZS500 型电子束蒸发镀膜机在 AlN 衬底上蒸镀金属化薄膜。本底真空度为  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa。衬底不加热不水冷, 镀膜料为纯度 99.99% 的 Ti 颗粒和纯度 99.99% 的 Ni 颗粒。电子束蒸发参数如下: 工作电压为 6~8 kV, 电子束流为 100~150 mA。在 AlN 衬底上依次蒸镀约 200 nm 厚的 Ti 膜及约 400 nm 厚的 Ni 膜, 镀膜过程中采用 FCM-II 型膜厚控制仪监控膜厚。退火在管式炉中进行, 保护气氛为 Ar 气, 退火温度为 400~550 °C, 保温时间 1 h。

采用 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜和 Quanta 200 型环境扫描电镜测试样品表面形貌和薄膜厚度, 采用 Horiba 7395-H 型能谱仪测试金属化膜层及 AlN

衬底表面成分分布。采用日本 ULVAC-PHI 公司生产的型号 PHI-700 纳米扫描俄歇系统进行 AES 测试, 使用同轴电子枪和 CMA 能量分析器, 电子枪高压为 5 kV, 能量分辨率为 0.1%, 入射角为 30°, 分析室真空度为  $5.2 \times 10^{-7}$  Pa。采用拉脱法测试金属化薄膜粘结性能, 具体方法参照 GB5210—85 执行。

## 2 结果与分析

### 2.1 AlN 陶瓷表面金属化薄膜粘结性能分析

AlN 陶瓷表面 Ti/Ni 金属化薄膜粘结性能采用拉脱强度来表征, 不同表面处理和退火处理的样品拉脱强度测试结果如表 1 所列。由表 1 可以看出, AlN 衬底表面经离子束清洗后, 所沉积的金属化薄膜的粘结性能得到根本改善。当衬底表面未采用离子束清洗时, 样品从真空室中取出数分钟后, 有些样品薄膜直接脱落; 对于薄膜没有脱落的样品, 用尖锐的镊子划破其金属化薄膜时, 膜部分脱落且卷曲, 可清晰看到白色的 AlN 衬底, 其后在很短时间内其他部分膜也脱落卷起, 直至表面所镀 Ti/Ni 双层膜全部卷起脱落。因此, 可以认为其粘结强度几乎为 0。当衬底表面采用离子束清洗时, 情况就大不相同, 使用尖锐的镊子一般无法划破金属化薄膜, 即使尽力刻划也只能见到薄膜表面细小划痕, 没有任何卷曲和脱落。拉脱试验表明, 薄膜被拉脱部分是从 AlN 陶瓷内部剥离的, 其膜层附着力值大于 300 MPa, 远超过对良好金属化膜层附着力(常温大于 150 MPa)的要求<sup>[12]</sup>。因此, 低能离子束清洗通过改变 AlN 陶瓷表面状态可极大地改善金属化薄膜的粘结强度, 这正如文献[13]指出: 离子清洗的重要作用之一是提高薄膜的附着力。

表 1 AlN 陶瓷表面 Ti/Ni 金属化薄膜拉脱强度

Table 1 Stretch strength of Ti/Ni metallized thin films on AlN substrate

Sample No.	AlN substrate surface treatment	Annealing condition	Stretch strength / MPa	Remarks
1	Before ion beam sputter-cleaning	As-deposited	0	Natural peeling
2	After ion beam sputter-cleaning	As-deposited	330	Partly stripping from the inner of AlN ceramics
3	After ion beam sputter-cleaning	Annealing at 400 °C	313	—
4	After ion beam sputter-cleaning	Annealing at 450 °C	310	—
5	After ion beam sputter-cleaning	Annealing at 500 °C	300	—
6	After ion beam sputter-cleaning	Annealing at 550 °C	200	—

经离子束清洗的 AlN 表面所沉积的 Ti/Ni 薄膜样品经过 400~550 °C 的退火, 可以观察到样品表面形态和颜色发生了改变。未退火样品表面呈银灰色镜面; 400 和 450 °C 退火样品表面仍然呈银灰色镜面, 较未退火样品无明显改变; 500 °C 退火样品表面呈银白色, 无镜面; 550 °C 退火样品表面呈灰色, 无镜面, 且样品中间部分颜色较边缘部更深。拉脱试验表明, 经 400~500 °C 的退火处理, 金属化薄膜粘结性能没有明显变化, 但当退火温度达到 550 °C 时, 其粘结强度显著降低。

## 2.2 离子束清洗对 AlN 衬底表面状态的影响

图 1 所示为未经离子束清洗和经离子束清洗的 AlN 衬底表面 SEM 像。由图 1 可以看出: 未经离子束清洗的 AlN 衬底表面较疏松和粗糙(见图 1(a)); 经离子束清洗后 AlN 衬底表面更加平整, 凹坑和突起减少, 去除了表面疏松层, 同时降低了表面粗糙度(见图 1(b))。这一结果也进一步表明本实验所选择的清洗工艺参数对 AlN 衬底有很好的溅射清洗作用。图 2 所示为 AlN 表面沉积 Ti/Ni 金属化薄膜样品的断面 SEM 像, 由图 2 可见: 未经离子束清洗的 AlN 衬底和 Ti 膜

像, 由图 2 可见: 未经离子束清洗的 AlN 衬底和 Ti 膜结合处有一颗粒状物质组成的疏松层(见图 2(a)中箭头标示处), 这与图 1(a)显示结果相对应, 而 AlN 表面经离子束清洗后的膜基界面结合紧密(见图 2(b))。图 3 所示为离子束清洗前后 AlN 表面的 X 射线能谱(EDS)分析结果。由图 3 可知: 未经离子束清洗的 AlN 表面疏松层中 N 含量(摩尔分数)很高, 达 84.72%, 尽管这是一种半定量结果, 但也可判断其 N 与 Al 的原子比严重偏离 1:1。这主要是 AlN 表面采用化学机械抛光引起 Al 原子的流失造成的, 而经离子束清洗后 AlN 衬底表面 N 与 Al 的原子比约为 1:1。由于离子束轰击具有选择性溅射和增强表层原子扩散效应, 不会明显改变衬底表面成分, 因此, 离子束溅射清洗可去除 AlN 表面疏松层而得到新鲜表面。

## 2.3 AlN 衬底表面状态对粘结强度的影响

AlN 表面状态对金属化薄膜粘结性能的影响机制应从其界面相互作用来进行分析。图 4 所示为不同表面状态 AlN 表面沉积的 Ti/Ni 金属化薄膜的 XRD 谱。从图 4 可以看出: 未经离子束清洗的 AlN 表面沉积

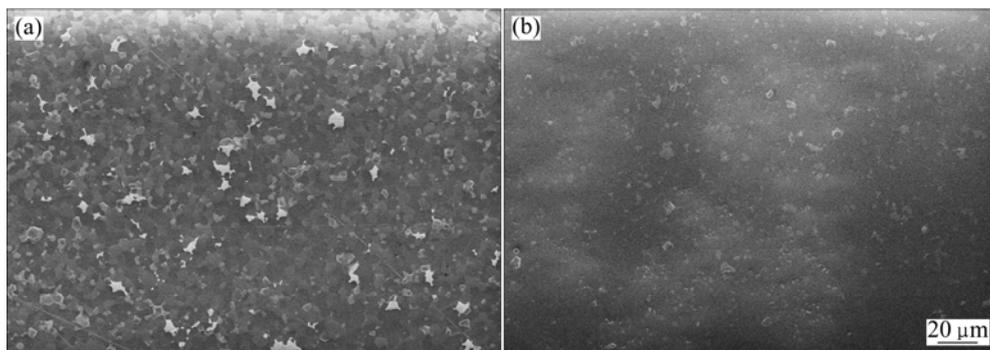


图 1 未经离子束清洗和经离子束清洗的 AlN 衬底表面 SEM 像

Fig.1 SEM images of AlN substrate before ion beam sputter-cleaning (a) and after ion beam sputter-cleaning (b)

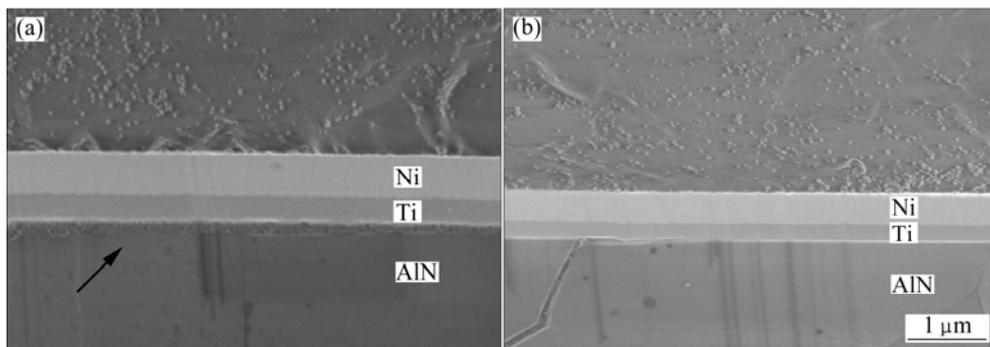


图 2 未经离子束清洗和经离子束清洗的 AlN 表面 Ti/Ni 薄膜样品断面 SEM 像

Fig.2 SEM images of section of Ti/Ni metallized thin films on AlN substrate before ion beam sputter-cleaning (a) and after ion beam sputter-cleaning (b)

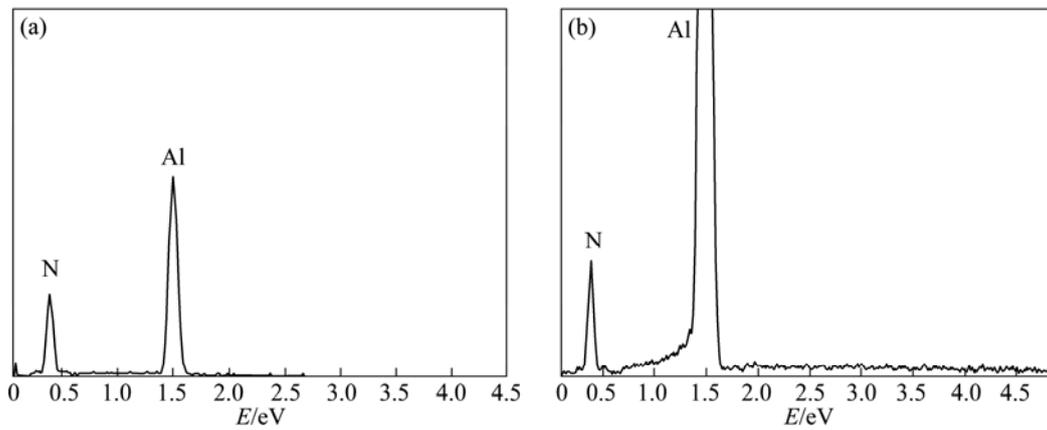


图 3 未经离子束清洗和经离子束清洗的 AlN 表面的 EDS 谱

Fig.3 EDS spectra of AlN substrate before ion beam sputter-cleaning (a) and after ion beam sputter-cleaning (b)

