

用于半导体激光器热沉的金刚石膜/Ti/Ni/Au 金属化体系的研究*

潘存海¹ 李俊岳¹ 花吉珍² 王少岩³

(1 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

(2 电子部第十三研究所, 石家庄 050051)

(3 河北省科学院, 石家庄 050081)

摘要: 提出了一种用于半导体激光器热沉的金刚石膜/Ti/Ni/Au 金属化体系. 采用金属化前期预处理、电子束蒸镀技术和后续低温真空热处理, 金属层和金刚石膜之间获得了良好的结合强度. AES 分析表明 Ti/Ni/Au 金刚石膜金属化体系中, Ni 层起到了良好的阻挡效果; XRD 显示预处理过的金刚石膜, 镀膜后经过 673K, 2h 低温真空热处理, Ti/金刚石膜界面形成 TiO 和 TiC; RBS 分析进一步证实该金属化体系在 673K, 1h 真空加热条件下具有良好的热稳定性. 采用完全相同的半导体激光器结构, 金刚石膜热沉的热阻仅为氮化铝热沉的 40%.

关键词: 金刚石膜; 热沉; 金属化; 半导体激光器

PACC: 7125 EEACC: 017J; 2550

中图分类号: TN304.1¹ 8; O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2003)07-0737-06

1 引言

金刚石膜优异的热导率和良好的电绝缘性能使其在半导体热沉方面的应用研究已经成为热点^[1-3]. 通常选择 Ti/Pt/Au 金属化体系, 采用高能粒子溅射、蒸镀或注入以及后续高温真空热处理^[4]完成金刚石膜表面金属化. 金属化体系选择主要考虑: 打底层金属和具有共价键的金刚石膜之间的结合问题; 中间层金属有一定厚度, 既保证与底层金属和表面具有良好焊接性能的 Au 的结合, 又阻止两者之间严重合金化, 防止多层金属薄膜在高温条件下因严重扩散影响半导体器件的性能^[5]和热沉的良好焊接性能. Meyyappan^[6]采用较低的后处理温度(420~770K)获得了目前国际报道的最大结合强度, 但未提及采用了何种工艺措施. 另外, Katz

等^[7]通过相图, 推测 Ti/Ni/Au 金属化体系比 Ti/Pt/Au 金属化体系更稳定. 但到目前为止, 对此还没有详细研究.

本文采用 Ti/Ni/Au 金属化体系和电子束真空镀膜方法, 通过预处理和后续低温热处理实现了金刚石膜表面金属化. 通过结合强度测试发现预处理对金刚石膜和金属层之间的结合强度影响显著. 利用 AES、XRD 和 RBS 等微观表征手段进一步分析了 CVD 金刚石膜表面金属化后的界面成分分布和相组成. 结果表明: Ti/Ni/Au 金刚石膜金属化体系中, Ni 层起到了良好的阻挡效果; Ti/金刚石膜界面形成 TiO 和 TiC, 界面为化学结合; 并且该金属化体系在 673K, 1h 真空加热条件下具有良好的热稳定性. 采用完全相同的半导体激光器结构, 金刚石膜热沉的热阻仅为氮化铝热沉的 40%.

* 河北省重大科技攻关资助项目(编号: 95-97-06)

潘存海 男, 1964 年出生, 博士研究生, 副研究员, 主要从事电弧等离子体监控以及材料表面改性方面的研究.

李俊岳 男, 1932 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事电弧等离子体监控方面的研究.

花吉珍 男, 1965 年出生, 高级工程师, 主要从事微电子器件的研究.

2002-09-04 收到

2 实验

CVD 金刚石膜机械抛光后, 采用 YAG 激光器切割成一定形状(如 $12\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.25\text{mm}$). 经过严格清洗(沸腾酸煮→碱中和→去离子水超声清洗→酒精超声清洗)后, 按以下顺序处理: 预处理工艺(673~973K, 30min, 箱式炉)、真空镀膜(Ti(50~200nm)/Ni(50~1000nm)/Au(100~1000nm))和低温真空处理(673K, 2h)完成金刚石膜金属化. 在实际应用前还需要电镀增厚.

DMD-450 型电子束镀膜设备的极限真空不低于 $6.6 \times 10^{-4}\text{Pa}$; 本底真空不低于 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$. 采用 MKY-1A 光学厚度控制仪控制膜层厚度, 预处理在普通箱式炉中完成. 真空热处理时本底真空度不低于 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 金属化体系为 Ti/Ni/Au(XRD 分析样品, 仅镀金属钛), 镀膜材料为金(99.99%)、镍(99.9%)和钛(98%).

结合强度采用专门设计的 HKY-01 金属化薄膜垂直结合强度测试仪检测. 拉力范围 0~200N; 位移传感器弹性系数为 3.401N/mm ; 采用螺旋千分尺测量断口横截面直径, 精度为 0.01mm ; 利用 Sn-Pd 焊料将直径为 2.0mm 的特制金属棒垂直焊接在金属化后金刚石膜上, 根据断口截面积和位移即可计算出结合强度.

X 射线衍射仪型号为 D/max-RB, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线(波长 0.15405nm). 为了减少衬底信号的干扰, 特别采用了小角度(3°)衍射, 慢扫描: 每 0.02° 停留 2s.

俄歇电子能谱分析(AES)在清华理学院的 PHI-610/SAM 扫描俄歇电子能谱仪上进行. 采用单通道 CMA 能量分析器, 能量分辨率为 0.3%, 同轴电子枪加速电压为 3.0kV 、电子束入射角为 60° , 分析室真空度优于 $2 \times 10^{-7}\text{Pa}$. 溅射深度剖面用 3keV , 发射电流 $25\mu\text{A}$ 的 Ar^+ 束, 扫描区域为 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$, 溅射速率为 30nm/min , 经热氧化 SiO_2 校准.

RBS/channeling 实验是在北京大学的 $2 \times 1.7\text{MV}$ 静电加速器的专用管线上进行. 实验条件如下: 入射 He 离子的能量为 2.0MeV , 束流垂直于靶面入射, 束斑约为 $1.0\text{mm} \times 1.0\text{mm}$, 探测散射角为 165° . 用来作能量刻度的标准样品为在单晶硅(100)衬底上厚度约为 6nm 的 Au-Ag-Ge 薄膜.

3 结果与讨论

3.1 Ti/Ni/Au 多层薄膜和金刚石膜之间的结合强度

采用 Ti/Ni/Au 金属化体系和电子束真空镀膜方法, 通过预处理工艺(673~973K, 0.5h, 箱式炉)、真空镀膜(Ti/Ni/Au)和低温真空处理(673K, 2h)实现了金刚石膜金属化. 图 1 为是否预处理(其余工艺完全相同)对 Ti/Ni/Au 金属薄膜层和金刚石膜之间结合强度的影响. 图 1(a)为无预处理时金刚石膜金属化样品的结合强度分布, 样本共计 56 个, 平均值为 14.0MPa , 标准方差为 7.0MPa , 标准误差为 0.9MPa . 图 1(b)为经过预处理后, 金刚石膜金属化样品结合强度的分布. 样本共计 60 个, 平均值为 48.9MPa , 标准方差为 14.5MPa , 标准误差为 1.9MPa . 在其它工艺完全相同的条件下, 经过预处理的样品比没有预处理的样品结合强度提高到原来的 2.7 倍, 达到了目前国际报道的结合强度^[6]. 金属层的结合强度对金刚石热沉具有重要意义. 如果结合不牢或中间脱层, 即使金刚石膜本身热导率是铜的 4~5 倍, 最终并不能体现出金刚石热沉的优越性. 以下借助于微观分析进一步寻找预处理提高结合强度的原因.

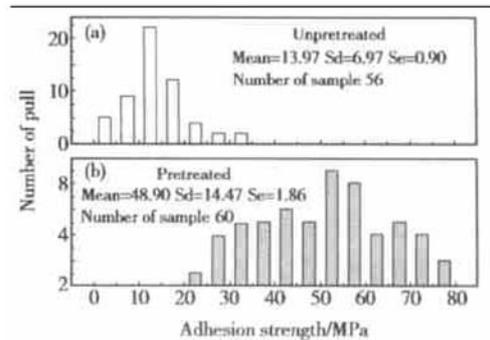


图 1 金属多层薄膜/金刚石膜结合强度

Fig. 1 Adhesion strength between multilayers and diamond film

3.2 Ti/Ni/Au 多层薄膜的 AES 分析

图 2 为 Diamond(C)/Ti/Ni/Au 金属化后样品的 AES 深度剖面谱图, 其中(a)和(b)的区别仅在于有无前期预处理. 为了减少其它影响, 上述两样品是在同一次电子束镀膜和相同后续真空热处理工艺

(673K, 2h) 制备的. 从 AES 深度谱图可以看出, 金属化层的厚度以及各层之间相互扩散或反应情况. 两样品均为多层膜结构, 三层薄膜的厚度分别约为 75nm、180nm 和 150nm. 其中, 表面含有接近 90% 的 Au 和少量 C、O 和 Ni, 这和表面蒸镀后的处理过程和放置期间的表面吸附有关; Ni/Au 界面相互扩散层为 30nm 左右; Ni 层中有 120nm 比较纯的金属镍, 中间隔离效果很好; Ti/Ni 界面相互扩散层为 90nm; Ti 层结构比较复杂, 图 2(a) 和(b) 中, Ti 向金刚石膜中扩散层大约 60nm, 而 C 向 Ti 中扩散层有 150nm 之多, 其中 C 出现了一稳定含量层, 厚度约为 90nm, 经过预处理的图 2(a) C 含量最大约为 10%, 图 2(b) 约为 12%. 说明有确定化学比的反应产物生成, 具体产物还需要和其它微观分析方法共同确定.

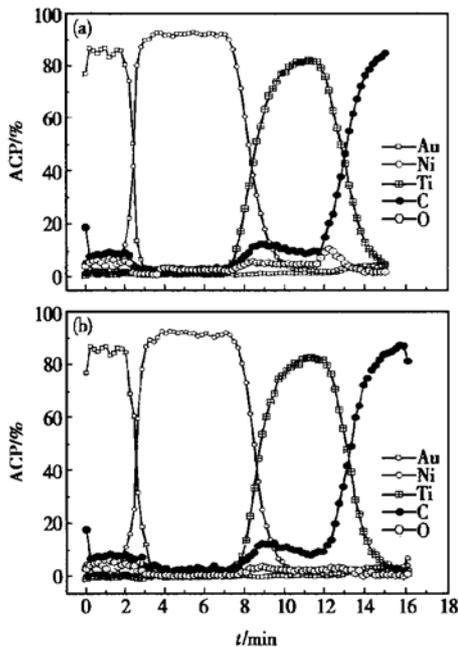


图 2 Diamond(C)/Ti/Ni/Au 样品 AES 深度剖面 (a) 预处理后; (b) 未预处理

Fig. 2 AES depth profile of Diamond(C)/Ti/Ni/Au (a) Pretreatment; (b) Un-pretreated

值得注意的是图 2(a) 和(b) 的 Diamond(C)/Ti 界面处存在明显的区别. 经过预处理的图 2(a) 在该界面处 O 含量增加, 约为 10%. 而图 2(b) 在 Diamond(C)/Ti 界面处没有出现 O, 这是预处理和没有预处理的主要区别. Diamond(C)/Ti 界面处 O 的存在对后续低温真空热处理在此界面的产物的影响见图 3.

总之, Ti/Ni/Au 金属化体系中各层厚度选取合理, 中间 Ni 隔离阻挡效果良好. Diamond(C)/Ti 界面成分分布为进一步分析提供了试验依据.

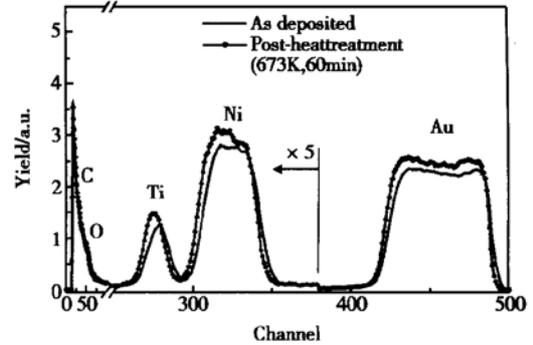


图 3 Diamond(C)/Ti/Ni/Au 原始样品和在真空条件下 673K 退火 1h 后样品的 RBS 图谱

Fig. 3 RBS of the original multilayer sample and the sample annealed in vacuum at 673K for 1h

3.3 RBS 分析

通过卢瑟福背散射 (Rutherford backscattering spectrometry, RBS) 分析可以获得薄膜合金层和过渡层的组分、厚度、杂质分布、结晶品质, 应变及晶轴相对取向等重要信息. 该方法特别适合分析轻基体上的重元素^[8].

图 3 为 Diamond(C)/Ti/Ni/Au 原始样品和在真空条件下 673K, 退火 1h 后样品的 RBS 图谱. 从图 3 可见, 经 673K 1h 真空退火后, Ti 谱后沿从道数 270 减少至 266, 前沿由 286 减少到 282, 整个 Ti 谱明显向金刚石膜(C) 一侧移动, 属扩散过程; Ni 谱后沿道数由 306 减少至 301, 前沿道数变化不明显, 但 Ni 谱前沿产额出现一平台; 相应 Au 的后沿由 425 减少到 421, 并且产额存在突起, 表明 Ni 膜与 Au 界面存在反应. 从总体看 Diamond(C)/Ti/Ni/Au 金属化体系, 经过 673K, 退火 1h 后, Ni 层基本保持了原来的线形, Au 层和 Ti 层没有与 Ni 层形成充分的合金层, Ni 层起到良好的阻挡作用. 一般后续焊接温度低于 673K, 该金属化体系的稳定性满足热沉后续加工工艺的要求.

3.4 XRD 分析

为了进一步了解金刚石膜预处理对 Diamond(C)/Ti 界面结合性能的影响和确定后续处理温度, 采用 XRD 分析了两组样品界面相组成. 一组预处理

理,另一组没有预处理,同一次完成电子束蒸镀,然后采用 523K、673K、973K 和 1173K 不同温度真空热处理 2h,具体结果见图 4. 表 1 为 Ti/Diamond 界面反应产物.

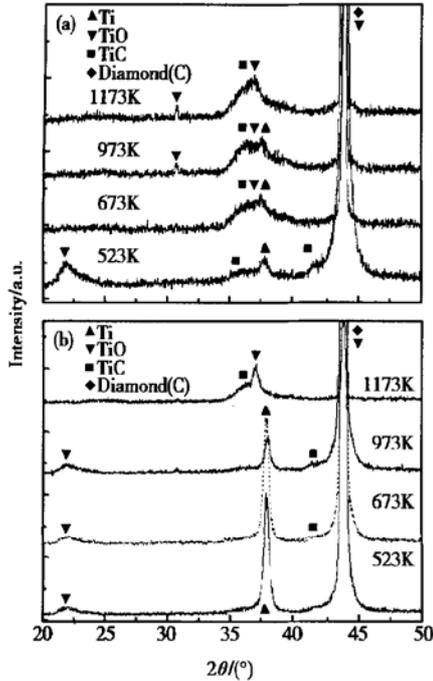


图 4 Ti/Diamond(C) 界面 XRD 衍射图 (a) 预处理; (b) 未预处理

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of Ti/CVD diamond after heat treatment at different temperature (a) Pretreated; (b) Un-pretreated

表 1 Ti/Diamond 界面反应产物的晶面间距计算值与理论值之间的比较

Table 1 Comparison of observed interplanar spacing with reported values

Component	Observed <i>d</i> /nm	ASTM <i>d</i> /nm	(<i>hkl</i>)
TiC	0.2495	0.2500	(111)
TiC	0.2166	0.2166	(200)
TiC	0.1299	0.1305	(311)
Ti	0.2520	0.2557	(010)
Ti	0.2374	0.2342	(002)
Ti	0.2245	0.2244	(011)
TiO	0.4031	0.4140	(120)
TiO	0.2907	0.2948	(111)
TiO	0.2430	0.2443	(131)
TiO	0.2373	0.2391	(211)
Diamond	0.2061	0.2060	(111)
Diamond	0.1265	0.1261	(220)
Diamond	0.1079	0.1075	(311)

因衍射角 $2\theta > 50^\circ$ 时,主要是金刚石的特征谱

线,背景影响较大,而我们所关心的 TiO、TiC 和 Ti 的谱线主要集中在 $2\theta = 20 \sim 50^\circ$, 因此,衍射角 2θ 选 $20 \sim 50^\circ$. 图 4(a) 为预处理样品在后续不同温度真空热处理后界面 XRD 衍射结果. 523K 时主要组成物为 TiO、Ti、和少量 TiC; 随着温度的提高, 673~973K 时 Ti 含量逐渐减少, TiC 和 TiO 数量明显增加; 1173K 时完全转变为 TiO 和 TiC, Ti 峰消失. 图 4(b) 为没有预处理工艺的样品在和图 4(a) 对应温度下真空热处理后界面处 XRD 衍射结果. 523K 时主要组成物以 Ti 为主和少量 TiO, 随着温度的提高, 673~973K 时 Ti 含量减少缓慢, 直到 973K 时仍存在明显的 Ti 峰, TiC 和 TiO 数量增加很慢, 但也逐步出现 TiC 峰; 同样, 温度升高到 1173K 时完全转变为 TiO 和 TiC. 由此可见, 图 4(a) 在 673K 产生 TiO 和 TiC 和图 4(b) 在 1173K 的产物相当. CVD 金刚石膜预处理对其后续真空热处理界面 XRD 衍射结果有明显影响. 因此, 优化工艺选择预处理→蒸镀→后续 673K 真空热处理 2h.

Pask^[9] 在关于金属-珐琅界面大量热力学研究的基础上, 提出了界面结合的过渡层理论. 其基本思想是: 为了获得界面化学结合, 即建立横跨界面连续的原子结构和电子结构, 需要有一个与金属和珐琅都保持平衡的氧化物过渡层, 其金属离子在层内具有离子键或共价键, 同时又与界面另一侧的金属原子保持金属键.

根据 Pask 过渡层理论, 如果具有稳定共价键的金刚石膜和金属之间实现化学结合, 也要设法形成过渡层. 本文通过预处理改变金刚石膜表面状态和后续低温真空热处理的化学过程为过渡层的形成创造了条件. 采用容易被氧化, 同时在适当温度又可以和金刚石形成碳化物的金属钛作为底层的目的是为了在金属化界面形成 TiO 和 TiC.

Boudreaux^[10] 研究金刚石膜金属化中遇到了金刚石膜和金结合非常差的问题. 采用金刚石膜预烧工艺后 (1123K, 10min, 空气), 借助 SEM 观察金刚石膜表面状态时发现: 数微米范围内, 晶界和孪晶等微观缺陷被刻蚀. 并且, 新表面存在大量类金刚石碳, 这种不稳定物质的存在为金刚石膜金属化创造了非常有利的条件. 刘敬明等^[11] 利用 SEM 和 Raman 谱研究 CVD 金刚石膜在空气中加热表面抗氧化性能时发现: 经 1023K, 40min 加热, 金刚石晶界 (存在大量缺陷如: 孪晶、位错、孔洞等) 及少量非金刚石杂质在较低温度首先被氧化. 晶界不断被刻蚀,

孔隙大量增加, 金刚石膜的表面逐渐尖锐化, 形成类似塔尖、锥体的形貌, 但没有发现中间产物. 以上文献尽管对金刚石膜处理后是否形成新产物的结论不同, 但是均证实金刚石膜经过适当预处理可以改变金刚石膜的表面状态.

综合图 2 和图 4, 金刚石膜金属化前, 在金刚石膜开始被氧化的温度短时间加热处理可以改变金刚石膜的表面状态. 一方面增加金刚石膜表面的“粗糙度”和微观缺陷, 增强了机械锚链作用; 另一方面减少非金刚石杂质的污染. 图 2 证实金属化预处理在金刚石膜和 Ti 之间的界面处 O 含量的增加 (10%), 使得电子束镀膜后, 降低了化学结合能, 在低温真空处理更容易形成 TiO 和 TiC (见图 4(a)), 为金刚石膜和金属薄膜层之间的结合创造更有利的条件. 这也正是经过预处理金属薄膜和金刚石膜之间结合强度提高的最主要原因. 相反, 未预处理样品要想获得同样的结果只有进一步提高后续真空热处理的温度. 朱永法 etc 通过 AES 线形分析证明在室温下金属钛/金刚石膜界面可以形成 TiC^[12], 为本实验在较低温度形成 TiO 和 TiC 提供了佐证.

3.5 实际应用效果

图 5 为采用金刚石膜热沉的半导体激光器照片, 大小和一角硬币相当. 利用半导体激光器芯片节点温度的变化 ΔT 和波长漂移 $\Delta \lambda$ 之间的关系, 通过改变准连续激光器功率 ΔP , 准确测量半导体激光

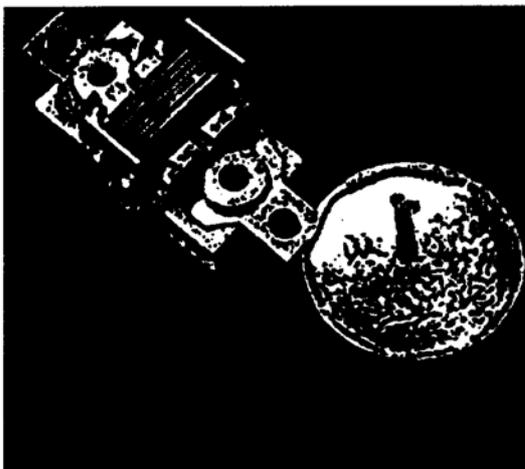


图 5 半导体激光器照片

Fig. 5 Photo of semiconductor lasers

器波长的漂移, 可以计算出节点温度的温升, 进而通过下列关系式计算出半导体激光器的热阻.

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{\Delta P}$$

金刚石膜热沉和氮化铝热沉对比结果如下 (半导体芯片是同一批次, 其它工艺相同): 准连续工作, 200 μ s 脉宽, 100Hz 重复频率, 激光器额定输出功率为 300W, 效率为 38%. 金刚石膜和氮化铝热沉的热阻分别为 2.35 $^{\circ}$ C/W 和 5.77 $^{\circ}$ C/W, 前者热阻仅为后者的 40%.

4 结论

本文提出了一种用于半导体激光器热沉的金刚石膜/Ti/Ni/Au 金属化体系. 采用金属化前期预处理、电子束蒸镀技术和后续低温真空热处理, 金属层和金刚石膜之间获得了良好的结合强度. 预处理对金刚石膜与金属化层之间的结合强度影响显著. 采用 AES、XRD 和 RBS 等微观分析表明: Ti/Ni/Au 金刚石膜金属化体系中, Ni 层起到了良好的阻挡效果; 预处理过的金刚石膜, 镀膜后经过 673K, 2h 低温真空热处理, Ti/金刚石膜界面形成 TiO 和 TiC, 界面为化学结合; 并且该金属化体系在 673K, 1h 真空加热条件下具有良好的热稳定性, 满足后续加工工艺的要求. 采用完全相同的半导体激光器结构, 金刚石膜热沉的热阻仅为氮化铝热沉的 40%.

参考文献

- [1] Brown W D, Beera R A, Naseem H A, et al. Surf Coat Technol, 1996, 86~ 87: 698
- [2] Katz A, Wang K W, Baiocchi F A, et al. Mat Res Soc Sym Proc, 1992, 260: 889
- [3] Pan C H, Xu Y H, Wang S Y, et al. Chinese J Synthetic Crystals, 2000, 29(3): 285
- [4] Gu Changzhi, Jin Zengsun, Lü Xianyi, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1997, 18(11): 840 [顾长志, 金曾孙, 吕宪义, 等. 半导体学报, 1997, 18(11): 840]
- [5] Bachi A, Kolawa E, Vandersande J W, et al. A novel metalization scheme for diamond. 3rd Inter Conf on Application of Diamond Films and Related Materials, Geithersburg (USA), 1995: 157
- [6] Meyyappan H, Malshe A P, Naseem H A, et al. Thin Solid Films, 1994, 253: 407
- [7] Katz A, Lee C H, Tai K L. Materials Chemistry and Physics, 1994, 37: 303
- [8] Qu Xinping, Ru Guoping, Liu Jianhai, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(2): 197 [屈新萍, 茹国平, 刘建海,

- 等. 半导体学报, 2000, 21(2): 197]
- [9] Su Ge, Wen Lishi, Cheng Huiming. Material Science & Technology, 1998, 6(4): 22[苏革, 闻立时, 成会明. 材料科学与工程, 1998, 6(4): 22]
- [10] Boudreaux J. Thermal aspects of high performance packing with synthetic diamond. 3rd Inter Conf on Application of Diamond Films and Related Materials, Geithersburg (USA), 1995: 603
- [11] Liu Jingming, Huang Tianbin, Lu Fanxiu, et al. Tran of Metal Heat Treatment, 2000, 21(4): 1[刘敬明, 黄天彬, 吕反修, 等. 金属热处理学报, 2000, 21(4): 1]
- [12] Zhu Y, Zheng B, Yao W, et al. Diamond and Related Materials, 1999, 6(8): 1073

Investigation of Diamond/Ti/Ni/Au Metallization Scheme Applied in Semiconductor Lasers for Thermal Management*

Pan Cunhai¹, Li Junyue¹, Hua Jizhen² and Wang Shaoyan³

(1 Faculty of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2 The 13th Institute, Ministry of EI, Shijiazhuang 050051, China)

(3 Hebei Science Academy, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract: A novel Ti/Ni/Au diamond metallization scheme applied in semiconductor lasers for thermal management is reported. The good adhesion strength between metal layers and diamond substrates is obtained using optimum pretreated, electron beam evaporation technique, and post-treatment processing. AES analysis shows that the Ni layer of diamond(C)/Ti/Ni/Au plays an important part in diffusion barrier. XRD indicates that the Ti layer reacts with the pre-fire diamond substrates to form TiC and TiO species on the interface during post-deposition annealing at 673K for 2h in vacuum. Further, RBS confirms that diamond(C)/Ti/Ni/Au is of good thermal stability at 673K for 1h in vacuum. Using a same semiconductor laser scheme, the thermal impedance of diamond thermal management is only 40% of AlN thermal management.

Key words: diamond; thermal management; metallization; semiconductor laser

PACC: 7125 **EEACC:** 017J; 2550

Article ID: 0253-4177(2003)07-0737-06

* Project supported by the Key Project of Hebei Province (No. 95-97-06)

Pan Cunhai male, was born in 1964, PhD candidate, associate professor. His research interests include arc plasma monitoring and material surface modification.

Li Junyue male, was born in 1932, professor, advisor of PhD candidates. His research interests focus on arc plasma monitoring.

Hua Jizhen male, was born in 1965, senior engineer. He is engaged in the research on microelectronic devices.

Received 4 September 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics