

Свойства медных проводящих пленок, осажденных методом ионного распыления в магнетронных системах в парах мишени

© М.В. Макарова, К.М. Моисеев

m.v.makarova@list.ru, mkm430@ya.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2-ая Бауманская улица, 5, стр. 1, Москва, 105005, Россия

В работе исследованы свойства пленок меди, осажденных на керамические подложки из нитрида алюминия методом ионного распыления в магнетронных системах в парах мишени. Измерена средняя скорость осаждения пленок, которая составила ~10 мкм/мин на неподвижную подложку, и обнаружена ее невоспроизводимость от процесса к процессу. Проведены измерения шероховатости и твердости полученных пленок. Поверхность образцов исследована на электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором, и определен химический состав поверхностного слоя пленки, в котором обнаружено присутствие материала тигля. Проведен морфологический анализ поверхности образцов методами сканирующей зондовой и растровой электронной микроскопии, в результате чего выявлены характерные дефекты. Обнаружена повышенная стойкость пленок меди к окислению на атмосфере при нагреве вплоть до 180°С и выдержке более 15 минут.

The properties of copper conductive films deposited by ion sputtering in magnetron systems in target vapors. M.V. Makarova, K.M. Moiseev. The properties of copper films deposited on ceramic substrates made of aluminum nitride by ion sputtering in magnetron systems in target pairs are investigated. The average deposition rate of the films was measured, which was ~ 10 μm / min on a stationary substrate, and its non-reproducibility from process to process was found. The measurements of the roughness and hardness of the deposited films were measured. The surface of the samples was examined by an electron microscope with an X-ray microanalyzer, and the chemical composition of the surface layer of the film was determined in which the presence of the crucible material was detected. Morphological analysis of the surface of samples by scanning probe and scanning electron microscopy was carried out, as a result of which characteristic defects were revealed. An increased resistance of copper films to oxidation in the atmosphere is observed when heated up to 180 °C and held for more than 15 minutes.

На сегодняшний день толстые проводящие пленки меди применяются в таких перспективных областях, как термоэлектричество и силовая электроника [1-4]. Основными изделиями являются термоэлектрические охладители, термоэлектрические генераторы энергии, силовые модули и др. Толщина проводящих слоев меди в этих изделиях должна составлять десятки, и даже сотни микрометров [1]. Однако в настоящее

время существует ряд сложностей, связанных с применимостью методов формирования толстых проводящих слоев. Имеющиеся методы являются либо непроизводительными, и время формирования пленок может занимать часы и даже сутки, либо технологически сложными и, соответственно, довольно дорогими, что сказывается на себестоимости изделий, особенно при мелкосерийном производстве [5-7]. Все это свидетельствует о необходимости поиска и применения новых методов, более производительных и простых в реализации.

Одним из таких перспективных методов формирования толстых пленок является метод ионного распыления в магнетронных системах в парах мишени, или иными словами, метод жидкофазного магнетронного распыления (ЖФМР). Данный метод отличается высокими скоростями осаждения, составляющими десятки мкм/мин. Благодаря возможности проведения процесса в глубоком вакууме без рабочего газа, пленки, полученные этим методом, обладают высокой чистотой. Также вследствие наличия ионизированной фазы покрытия обладают отличными показателями адгезии [8-10]. Использование этого метода на производстве, благодаря его особенностям, позволяет значительно сократить время формирования пленки с нескольких часов до нескольких минут, и, тем самым, увеличить общую производительность. Однако не менее важным аспектом являются показатели качества сформированных пленок, которые должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к проводящим покрытиям. К показателям качества здесь относятся: отсутствие дефектов поверхности (проколы, неровности), чистота получаемой пленки, твердость пленки, шероховатость, адгезия пленки к подложке, окисляемость пленки.

На сегодняшний день, данный метод уже используется на ряде предприятий для осаждения толстых проводящих, как правило, медных пленок, однако проведенный обзор публикаций показал, что данных о свойствах и качестве покрытий, получаемых этим методом, нет. Отсутствие этих данных не позволяет сделать вывод о применимости метода жидкофазного магнетронного распыления для той или иной задачи. Нельзя достоверно сказать, будут ли свойства и характеристики получаемых пленок удовлетворять предъявляемым к ним требованиям.

В данной работе проведены исследования, направленные на изучение свойств и характеристик получаемых медных пленок методом ЖФМР.

Условия проведения экспериментов и оценка скорости осаждения. Экспериментально исследовались образцы медных пленок, осажденных на полированную подложку из AlN с шероховатостью Ra 7...9 нм и размерами 60x48 мм. Толщина подложек 0,25 мм, 0,5 мм. Для измерения твердости пленки медь осаждалась на подложки из нержавеющей стали 20Х, толщиной 0,5 мм.

Одной из важных характеристик, определяющей свойства пленки, является ее толщина. При магнетронном распылении толщина, как правило, контролируется по времени, при этом считается, что скорость осаждения является стабильной и постоянной величиной. Поэтому для контроля толщины получаемых пленок по времени осаждения необходимо знать фактическую скорость осаждения материала на подложку. Также важно, чтобы скорость была воспроизводима от процесса к процессу. Для оценки величины скорости и проверки ее воспроизводимости было проведено 15 экспериментов при одних и тех же рабочих параметрах. Осаждение проводилось в вакуумной

камере, остаточное давление в которой перед началом процесса достигало $p = 2 \cdot 10^{-3}$ Па. Мощность, подаваемая с блока питания, составляла $P = 1,4$ кВт. По толщинам, измеряемым микрометром Schut 0-2Т и времени осаждения пленок была определена скорость осаждения (табл. 1).

Таблица 1. Скорости осаждения

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	$v_{ср}$ мкм/мин
v , мкм/мин	9,6	11,2	13,2	11,7	9,9	14,4	12,7	9,6	12,6	9,1	11,9	9,4	8,7	10,3	11,2	11,1±1,3

Как видно из таблицы, скорость осаждения довольно нестабильна, а величина доверительного полуинтервала составляет 9% от среднего значения скорости. В связи с этим, контроль толщины осаждаемых пленок по времени существенно затруднен. Причиной такого разброса скоростей осаждения является нестабильность работы блока питания, и, соответственно, неконтролируемое давление насыщенных паров меди над мишенью, которые провоцируют эффект отражения и рассеивания частиц, движущихся от тигля к подложке.

Для предотвращения этой проблемы необходимо использовать более стабильные и, как следствие, дорогие блоки питания, при работе которых скачки стабилизируемого параметра держатся в пределах $\pm 3\%$ от выставленного значения. Для контроля толщины целесообразно использовать кварцевые резонаторы, или же измерять сопротивление на свидетеле, используя при этом специальную систему экранов.

Шероховатость поверхности. Из 15 полученных образцов были выбраны случайным образом 5, на каждом из которых проведено по 3 измерения (табл. 2). Параметр шероховатости R_a измерялся профилометром Mahr MarSurfPS1. Также была измерена шероховатость 5-ти образцов медных пленок, полученных методом классического магнетронного распыления при следующих параметрах процесса: рабочее давление $p = 2 \cdot 10^{-2}$ Па, поток рабочего газа $Q_{Ar} = 3,5$ л/ч, мощность на магнетроне $P = 2,7$ кВт.

Таблица 2. Значения шероховатости медных пленок

Метод осаждения \ Номер измерения	Жидкофазное магнетронное распыление, нм	Классическое магнетронное распыление, нм
1	57	27
2	68	31
3	91	28
4	98	26
5	91	29
Среднее значение, нм	81±23	28±3

Шероховатость пленок, полученных методом ЖФМР, выше, чем шероховатость пленок, полученных методом классического магнетронного распыления. Этот факт может быть связан с крайне высокой скоростью роста осаждаемой пленки.

Анализ качества поверхности. С помощью сканирующего зондового микроскопа Solver NEXT проведено сканирование поверхности медного покрытия в полуконтактном режиме (рис. 1).

Сканирование различных участков медной поверхности выявило следующие виды дефектов:

- кратеры, глубиной до 1 мкм, диаметром до 10 мкм (рис. 2, а);
- выступы, высотой до 2 мкм, диаметром до 17 мкм (рис. 2, б).

Появление выступов можно связать с периодическим вылетом кластеров меди и их осаждением на поверхность подложки. Кратеры же могут образовываться в ходе слишком быстрого и беспорядочного формирования медного покрытия.

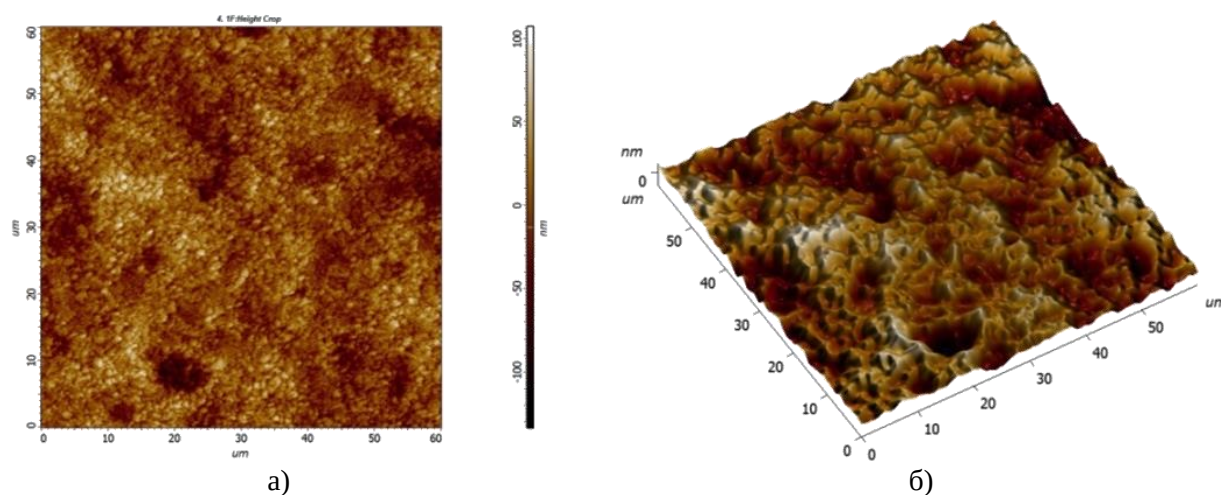


Рис. 1. Изображение поверхности медной пленки: а) – 2D изображение поверхности, б) – 3D изображение поверхности

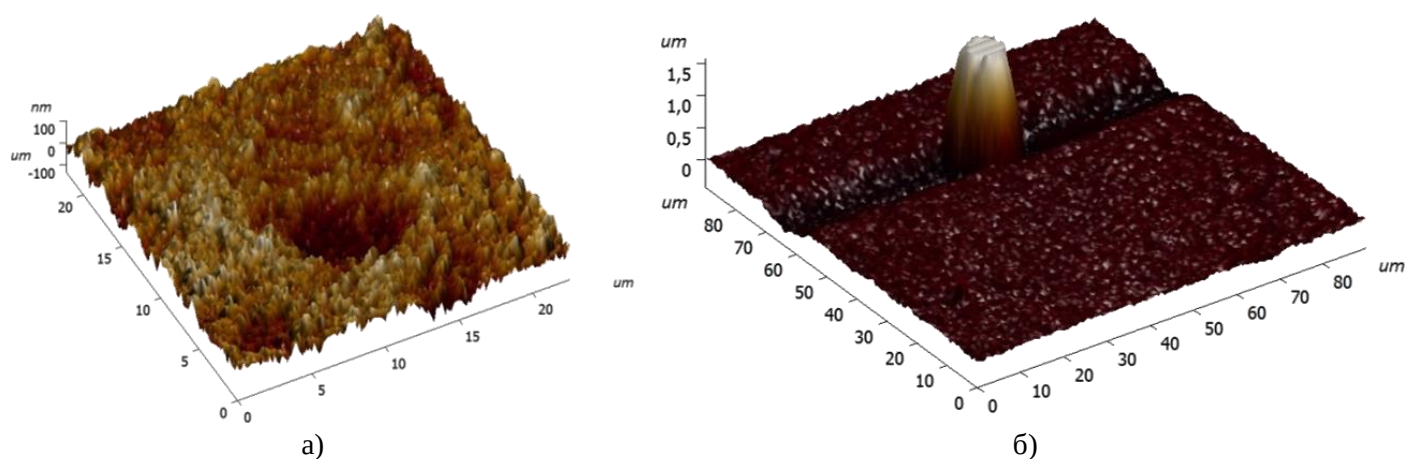


Рис. 2. Дефекты на поверхности медного покрытия, обнаруженные на СЗМ: а) – кратер, б) – выступ

С помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU1510 проведено исследование поверхности пленки меди. Обнаружены два вида дефектов: типа трещин и типа вкраплений (рис. 3). Размеры дефектов варьируются от 5 до 20 мкм. Дефекты

типа трещин, также как и кратеры, могут образовываться из-за очень быстрого и беспорядочного формирования пленки. Вкрапления могут быть обусловлены осаждением кластеров или микрокапель. Вероятно, эти дефекты являются выступами и кратерами, которые обнаружены на СЗМ, но в силу разных принципов работы измерительных устройств на изображениях имеют немного различный вид.

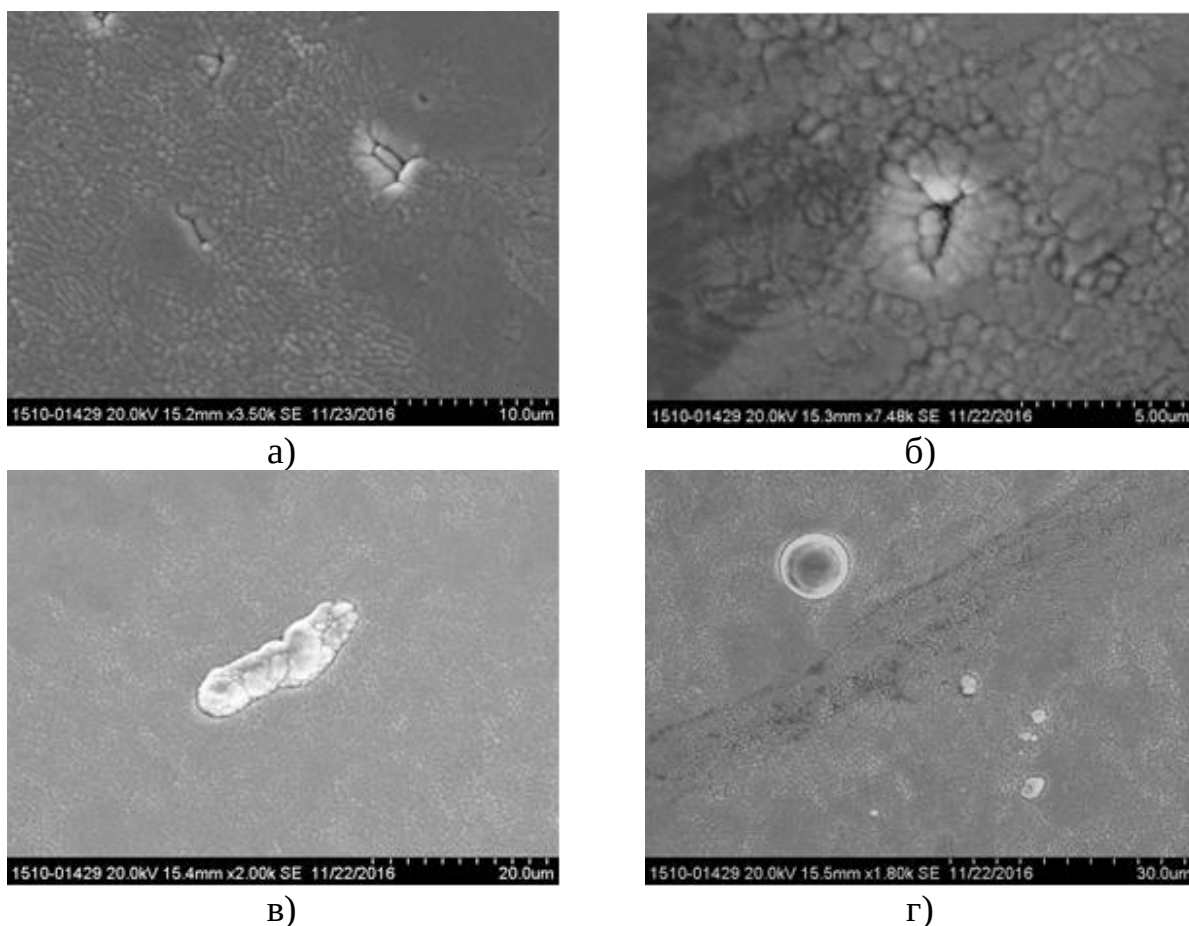


Рис. 3. Дефекты медного покрытия:
а), б) – дефекты типа трещин, в), г) – дефекты типа вкраплений

Рентгенофлуоресцентный анализ поверхности пленки меди. С помощью рентгеновского микроанализатора ThermoScientific для сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU1510 проведен анализ поверхности на химический состав.

В ходе анализа обнаружено, что пленка на поверхности имеет зоны с материалом тигля, в нашем случае, молибдена (рис. 4).

Причина наличия молибдена на медной пленке – распыление материала тигля, когда на завершающей стадии процесса в зоне эрозии жидкой мишени магнетрона периодически образуются локальные области, не заполненные медью. Из этих зон происходит распыление молибдена ионами меди с последующим его осаждением на поверхность медной пленки. Избежать этого можно только имея контроль над уровнем меди в тигле, тем самым исключив возможность оголения зон тигля.

Твердость пленки. С помощью наноиндентора для СЗМ Solver NEXT с измерена твердость медной пленки методом склерометрии. Измерения производились для двух образцов медного покрытия, осажденного на разные подложки: сталь нержавеющей

20X, толщиной 0,5 мм и нитрид алюминия (AlN) полированный, толщиной 0,5 мм. Значения измерений представлены в таблице 3.

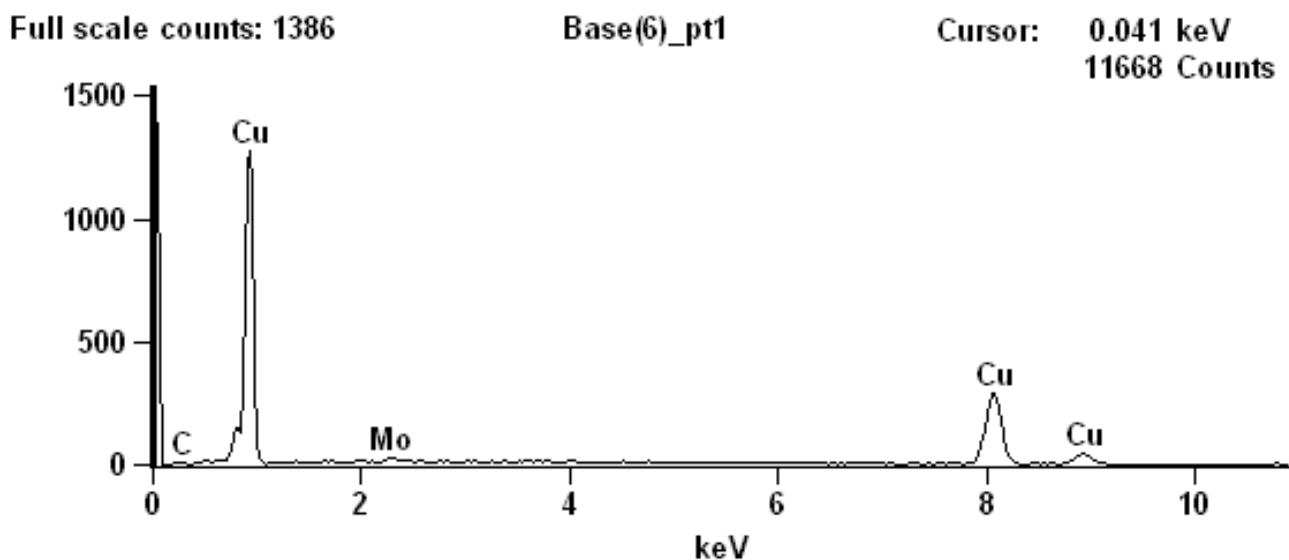


Рис. 4. Спектр материалов, обнаруженных на поверхности пленки

Таблица 3

Значения твердости медной пленки

Образец	20X	AlN
Твердость, ГПа	2,39±0,22	2,12±0,18

Твердость тонких пленок толщиной 0,5 мкм, осажденных методом классического магнетронного распыления, зависит от относительной глубины проникновения индентора, и при относительной глубине проникновения от 0,01 до 0,1 практически не зависит от материала подложки [11]. Твердость тонкой пленки меди при относительной глубине проникновения от 0,01 до 0,1 в среднем, равна ~2,9 ГПа [11]. В связи с этим, можно заключить, что твердость медной пленки полученной методом жидкофазного магнетронного распыления, практически не отличается от твердости медной пленки, полученной методом классического магнетронного распыления.

Окисляемость. В ходе исследования пленок меди, осажденных методом жидкофазного магнетронного распыления, было обнаружено, что при длительном их нахождении на атмосфере (несколько месяцев), в отличие от пленок, осажденных классическим магнетронным распылением, их окисление происходит существенно медленнее.

Благодаря этой особенности, подложки с осажденной медью могут беспрепятственно передаваться на другие операции, например, для накатки фоторезиста, или храниться длительное время без опасения испортить проводящий слой. При классическом магнетронном распылении на медную пленку необходимо осаждать тонкую пленку защитного материала, например хрома.

Для более подробного изучения этого свойства, в частности, определения температуры окисления на атмосфере, было проведено дополнительное исследование. Для этого был использован один из полученных ранее образцов, разрезанный на 10 сег-

ментов. Сегменты медного покрытия с помощью нагревательного стола нагревались до установленной температуры, при этом каждый раз использовался новый сегмент. Состояние поверхности меди оценивалось по появлению следов побежалости. Засекалось время до появления первых признаков окисления – начало перехода меди из бежевого цвета в желто-бежевый. Результаты эксперимента представлены в таблице 4 и на рисунке 5.

Таблица 4. Окисляемость медной пленки

Температура нагрева, °С	Время, сек	Описание
80	—	Окисления нет при любом времени выдержки
100	—	Окисления нет при любом времени выдержки
120	—	Окисления нет при любом времени выдержки
140	—	Окисления нет при любом времени выдержки
160	—	Окисления нет при любом времени выдержки
180	160	Следы окисления очень слабо проявляются. Поверхность слегка темнеет. До фиолетового цвета не окисляется даже по истечении 10 минут
200	60	Окисление до фиолетового цвета за 80 сек от начала отсчета
220	50	Окисление до фиолетового цвета за 60 сек от начала отсчета
240	28	Окисление до фиолетового цвета за 40 сек от начала отсчета
260	13	Окисление до фиолетового цвета за 21 сек от начала отсчета

Визуально заметное окисление начинает проявляться при нагреве до 180°С и выдержке при этой температуре в течение 160 секунд.

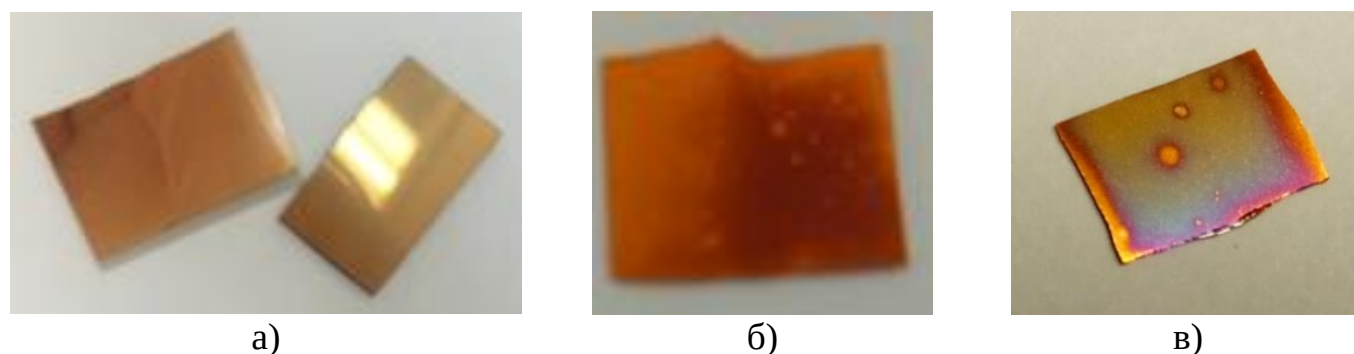


Рис. 5. Окисленная медь:
а) – при 200°С, б) – при 220°С, в) – при 260°С

Результаты. В ходе проведения исследований свойств медной пленки установлено:

1. Скорость осаждения пленок методом ЖФМР является нестабильной величиной. Для мощности 1,4 кВт и давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па скорость составила $11,1 \pm 1,3$ мкм/мин;
2. Шероховатость пленки, осажденной методом ЖФМР, примерно в 3 раза выше, чем шероховатость пленки, осажденной методом классического магнетронного распыления, и составляет 81 ± 23 нм;
3. При сканировании поверхности на СЗМ установлено, что на пленке имеются дефекты типа выступов высотой ~ 2 мкм и диаметром ~ 17 мкм и кратеров глубиной ~ 1 мкм и диаметром ~ 10 мкм;

4. На поверхности пленок, осажденных методом ЖФМР, при сканировании на РЭМ обнаружены дефекты типа вкраплений и типа трещин линейным размером от 5 до 20 мкм;
5. На поверхности медной пленки в ходе рентгенофлуоресцентного анализа выявлено наличие материала тигля, обусловленного его распылением из оголенных зон тигля в финальной стадии процесса;
6. Твердость медной пленки, осажденной на сталь 20Х, составила $2,39 \pm 0,22$ ГПа, осажденной на полированный AlN – $2,12 \pm 0,18$ ГПа;
7. Медь, осажденная методом жидкофазного магнетронного распыления, практически не окисляется на атмосфере при комнатной температуре. Первые признаки окисления появляются при нагреве до 180°C и выдержке в течение 160 сек.

Обсуждение результатов. Скорость осаждения пленок методом ЖФМР является крайне не стабильной величиной. Величина доверительного полуинтервала составляет 9% от среднего значения скорости осаждения. В связи с чем, контроль роста толщины медной пленки по времени существенно затруднен. Это является существенным минусом данного метода. Для контроля небольших толщин осаждаемой пленки можно использовать свидетель для измерения сопротивления или кварцевый резонатор с системой специальных экранов. Однако для контроля толщины толстых пленок такое решение не всегда подходит, так как диапазон измерения перечисленных устройств недостаточен для таких толщин. Контроль роста толщины пленки на данном этапе осуществляется по параметрам процесса, а именно по изменению тока и напряжения в ходе испарения меди. Также можно использовать более стабильные блоки питания, у которых разброс параметров находится в диапазоне $\pm 3\%$ от выставленного номинального значения.

Несмотря на то, что шероховатость получаемых методом ЖФМР пленок выше, чем у пленок, осажденных методом классического МР, отнести этот параметр к отрицательным нельзя, поскольку к изделиям, в которых применяются толстые проводящие пленки, нет жестких требований к шероховатости проводящих слоев. Как правило, при изготовлении изделий, на проводящий слой меди химическими методами наносится финишное покрытие, которому предшествует подготовка поверхности медной пленки, включающее изотропное травление для уменьшения шероховатости поверхности.

К отрицательным особенностям метода ЖФМР можно отнести дефекты поверхности, такие как кратеры, трещины, выступы, различные включения. В связи с тем, что размеры этих дефектов достаточно велики, они могут не удаляться полностью при изотропном травлении и, в свою очередь, вызывать различные дефекты финишного покрытия, которые могут не влиять на функционирование готового изделия, но портить внешний вид.

Также к недостаткам метода относится наличие на поверхности некоторого количества материала тигля. В том случае, если на медную пленку необходимо провести осаждение финишного покрытия, например, химического никеля и золота, этот фактор является отрицательным, так как электрохимический потенциал материалов, которые могут быть использованы в качестве тиглей, очень близок по значению к электрохи-

мическому потенциалу никеля, вследствие чего на плате после окончания процесса химического осаждения финишного покрытия наблюдается локальное отслоение никеля от меди, что делает продукцию негодной. Для решения этой проблемы можно использовать различные методы: плазменное травление поверхности после осаждения меди, химическое травление меди травителями материала тигля, предотвращение распыления материала тигля (что затруднено в связи с невозпроизводимостью скорости осаждения) или использование материала тигля, совместимого по электрохимическому потенциалу с никелем.

В случае, если осаждение подобного финишного покрытия не требуется, данный фактор не является отрицательным.

Интересным и, скорее, положительным качеством меди, осажденной методом ЖФМР, является ее повышенная стойкость к окислению на атмосфере. Благодаря этой особенности, подложки с осажденной медью могут длительное время (до нескольких недель) находиться на атмосфере без ухудшения качества поверхности медного покрытия.

Заключение. В результате проведенных исследований выявлены некоторые особенности медных пленок, получаемых методом ЖФМР. При выборе и использовании данного метода следует учитывать:

- отсутствие воспроизводимости скорости осаждения от процесса к процессу;
- наличие поверхностных дефектов: кратеров, трещин, вкраплений, выступов;
- наличие на поверхности медной пленки некоторого количества материала тигля;
- отсутствие окисления медной пленки вплоть до 180⁰С на атмосфере.

В том случае, если в медных пленках, используемых в электронном изделии, допускаются описанные выше виды дефектов, метод ЖФМР является лучшим среди существующих по своим показателям для получения толстых медных покрытий в силу своей производительности, относительно малой стоимости и простоты реализации.

Литература

- [1] Кокорева И. Отечественная силовая электроника. Фирмы-производители. Электроника: НТБ, 2007. №3, с. 26-33.
- [2] Шостаковский П. Современные решения термоэлектрического охлаждения для радиоэлектронной, медицинской, промышленной и бытовой техники. Компоненты и технологии, 2009, №12, с. 40-46.
- [3] Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного питания. Компоненты и технологии, 2010, №12, с. 131-138.
- [4] Adalid V. A Review on Thermoelectric Devices. Journal of Undergraduate Research, 2016, vol. 9, pp. 57-60.
- [5] Панфилов Ю.В. Нанесение тонких пленок в вакууме. Технологии в электронной промышленности, 2007, №3, с. 76-80.
- [6] Исламгазина Л, Шульц-Хардер Ю., Валев С. Критерии выбора подложек для силовых модулей. Компоненты и технологии, 2004, №3, с. 60-63.
- [7] Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков, ННЦ ХФТИ, 2005, 236 с.

- [8] Макарова М.В., Васильев Д.Д., Моисеев К.М. Процесс ионного распыления в магнетронных системах в парах мишени. Будущее машиностроения России. Сб. тр. 9-ой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов. Москва, 27-30 сентября 2016 г., МГТУ им. Н.Э. Баумана. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016, с. 298-305.
- [9] Тумаркин А.В., Ходаченко Г.В., Степанова Т.В., Щелканов И.А. Магнетронный разряд с расплавленным катодом. Успехи прикладной физики, 2013, том 1, №3, с. 276-282.
- [10] Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Юрьева А.В. Магнетронное осаждение покрытий с испарением мишени. Журнал технической физики, 2015, том 85, выпуск 12, с. 56-62.
- [11] Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования. Физика твердого тела, 2008, том 50, выпуск 6, с. 1007-1011.