

综述·专论

铜-钨(钼)薄膜制备及应用的研究进展

曾莹莹, 艾永平

(井冈山大学, 吉安 343009)

[摘要] 介绍了近年来铜-钨(钼)薄膜涂层的制备方法,包括溅射沉积法、离子束辅助沉积法、离子束混合法、电子束蒸发法。重点介绍了溅射法中的磁控溅射法和离子束溅射沉积法,分析了薄膜的结构特征及其在固体润滑剂、电子设备、表面修饰材料等领域的应用,并展望了未来的研究方向和应用前景,指出制备散热材料是未来铜-钨(钼)薄膜研究的主流方向。

[关键词] 铜-钨(钼)薄膜; 溅射; 热控制

[中图分类号] TG174.44; TB43

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0090-04

Preparation and Applications of Cu-W(Mo) Thin Films

ZENG Ying-ying, AI Yong-ping

(Jinggangshan University, Jian 343009, China)

[Abstract] The preparation methods of Cu-W(Mo) thin films have been introduced in the recent years, including sputter deposition, ion beam assisted deposition, ion beam mixing, electron beam evaporation. It highlighted the magnetron sputtering and ion beam sputtering deposition method in sputtering method, simply analyzed the structural characteristics of thin film and applications of solid lubricants, electronic devices, surface modification of materials, prospected for future research and application prospects and pointed out the heat-removing material was the mainstream of Cu-W(Mo) thin film in the future.

[Key words] Cu-W(Mo) thin film; sputtering; thermal management

钨(钼)作为一种多原子耐火材料,具有高的熔点、高的密度、低的热膨胀系数和高的强度。铜具有很好的导热、导电性和高的断裂韧度,被广泛用作热沉材料。由Cu和W(Mo)组成的Cu-W(Mo)复合材料兼具Cu和W(Mo)的优点,在大规模集成电路、大功率激光器和大功率微波器件中用作基片、连接件和散热元件等电子封装材料和热沉材料等。由于铜与钨(钼)互不固溶,作为复合材料只能形成假合金,受常规平衡加工处理方法固有局限性的影响,限制了该二元金属系的发展^[1-3]。众所周知,制备正混合热($\Delta H > 0$ kJ/mol)体系的亚稳态合金比制备负混合热体系的亚稳态合金要困难得多,因而采用常规方法很难制备 $\Delta H > 35.5$ kJ/mol的Cu-W薄膜和 $\Delta H > 28$ kJ/mol的Cu-Mo薄膜。文中试图就近年出现的Cu-W(Mo)薄

膜的制备方法及应用进行简要分析,并对Cu-W(Mo)薄膜的发展和前途进行了探讨。

1 Cu-W(Mo)薄膜的制备方法

铜与钨(钼)由于混合热高而完全不固溶,即使是在液态下也是如此,因此采用常规的方法很难制备出薄膜,通常是通过创造非平衡方法来实现,该方法可以实现固溶的加强,使其缺陷密度显著减小,并在亚稳态晶态结构下稳定存在。

1.1 溅射法

1.1.1 磁控溅射法

磁控溅射包括直流磁控溅射^[4-5]、射频磁控溅射^[6],从靶的个数来看,又包括单靶、双靶。磁控溅射

[收稿日期] 2010-03-17; **[修回日期]** 2010-04-15

[基金项目] 江西省教育厅科技计划项目(GJJ10206)

[作者简介] 曾莹莹(1975—),女,湖南人,硕士,讲师,主要从事薄膜的教学与研究。

沉积薄膜涂层具有以下优点:沉积速率较快,维持放电所需的靶电压低,电子对衬底的轰击能量小,容易实现在塑料等衬底上进行低温沉积等;但也存在不足,如对靶材的溅射不均匀,不适合于铁磁性材料的溅射。

单靶磁控溅射法采用与欲沉积的薄膜成分相同的铜-钨(钼)合金块体材料作为靶材,尽管铜和钨(钼)的溅射产额有差别,但由于溅射过程中产生的成分自动补偿效应,即溅射产额高的物质已经贫化,溅射速率下降,而溅射产额低的物质得到富集,溅射速率上升,最终沉积薄膜的成分和靶材的原始成分一致。这种方法可以得到成分均匀一致的薄膜涂层,但不能实现成分梯度分布,且合金靶的制作比较困难。

双靶磁控溅射法是采用 2 个相互独立的铜和钨(钼)靶,其优点在于沉积的薄膜成分可以比较灵活地设计,特别是制备的二元合金 A_xB_{1-x} 系统中 x 的变化范围比较广。双靶溅射的方式有 2 种:依次溅射沉积和溅射共沉积。依次溅射沉积一般制备的是层状结构 Cu-W(Mo)薄膜,如 C Wang 等人^[4]采用双靶直流磁控溅射依次沉积 W 和 Cu 制备了 W-Cu 金属多层膜,其设计如图 1 所示,沉积过程中,衬底随靶台旋转,依次快速处于铜靶和钨靶的沉积范围之内,从而制备铜-钨多层膜。

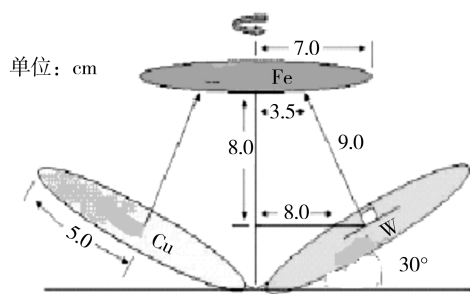


图 1 双靶磁控溅射

Fig. 1 Schematic diagram of dual-target magnetron sputtering

1.1.2 离子束溅射沉积法

离子束溅射沉积的设备结构与磁控溅射基本相同,只是采用离子源代替磁控靶并在较高的真空条件下进行,因此它的显著特点之一是气体杂质污染小,容易提高薄膜纯度。其次,离子束溅射做到了在衬底附近没有等离子体存在,因此也不会产生等离子体轰击导致衬底温度上升,电子和离子损伤等一系列问题。另外,该方法可以做到精确控制离子束能量、束流大小和束流方向,而且溅射出的原子可以不经碰撞过程直接沉积为薄膜,因而很适合作为一种薄膜沉积研究手段。离子束溅射方法的缺点是装置过于复杂、薄膜沉积速率低及设备运行成本高^[7]。

单离子束溅射沉积有单离子束单靶、单离子束双靶(多靶)旋转溅射靶、单离子束双靶(多靶)旋转衬底

台这3种方式,各种方式都存在各自的缺陷。例如:单离子束单靶溅射沉积基本原理和单靶磁控溅射原理基本相同,具有铜-钨(钼)合金靶材制备较困难和不能制备梯度薄膜涂层等缺陷;单离子束双靶(多靶)旋转溅射靶存在污染薄膜涂层这一很大的缺陷,这是因为在旋转过程中容易溅射出溅射靶支承台物质而污染薄膜涂层,因此在旋转的过程中从一靶转向另一靶时需要关闭离子束以免污染薄膜涂层。图2为单离子束多靶旋转溅射靶的结构示意图,图2中Kaufman离子源产生1~2 keV,20~50 mA的宽离子束,离子束从与靶表面法线成 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 的方向入射,在这一范围内可使衬底暴露在来自靶面的散射离子中的面积最小,而這些散射离子可能引起薄膜二次溅射和惰性气体掺入薄膜等不良后果。旋转靶台由电脑控制的步进电动机来驱动,从而使金属元素靶依次位于溅射束前面。典型的沉积循环过程是:计算机启动步进电动机确定第1个处于离子束下的靶的位置,然后电脑自动对石英振子共振器编程,把靶材的密度值和厚度设为零,再接通离子束,直到其厚度达到程序设定的值时停止,接着关闭离子束,这个循环过程重复进行,直到每种成分达到希望得到的厚度为止。整个装置采用计算机自动控制有利于制备层状结构薄膜涂层,特别有利于控制各层的微观结构以改进薄膜涂层的特征性能。

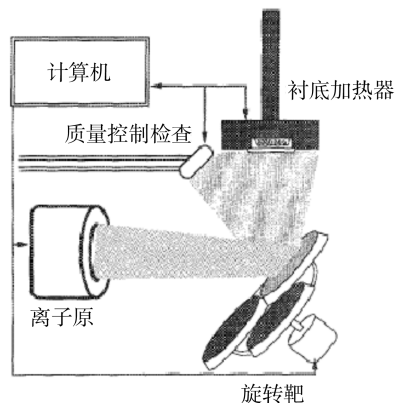


图 2 单离子束多靶旋转溅射靶的结构

Fig. 2 Schematic diagram of multi-target rotating sputtering target of single ion beam

双离子束溅射沉积有双离子束单靶旋转衬底台和双离子束双靶旋转溅射靶台这 2 种方式。双离子束单靶溅射沉积常用于沉积互不固溶的二元多层金属薄膜;双离子束双靶旋转溅射靶台是一个离子源用来溅射铜或钨(钼),而另一个用来对沉积的薄膜进行离子轰击而达到辅助沉积的目的,实际上就相当于离子束辐照沉积,离子束的辐照可以促使薄膜晶体结构变化,从而有利于薄膜的性能改善。如美国北卡罗来纳州微电子中心 O. Auciello 等人^[8]对比研究 Si 薄片表面由

双离子束双靶旋转溅射靶台溅射、单离子束溅射、磁控溅射3种方法沉积的铜钨多层膜的性能时发现,双离子束双靶旋转溅射靶台溅射沉积的多层膜在阻挡Cu和Si之间相互扩散的性能方面最好,这是因为在双离子束溅射沉积过程中,由于离子束的轰击导致沉积的W原子移动而填充在晶粒间较大的空间中,使应力和电阻减小,从而使薄膜结构更加致密,抑制了Cu和Si之间的相互扩散。

1.2 离子束辅助沉积法

从物理学的角度来看,离子束混合不是一种平衡加工技术,许多新的亚稳态合金不能通过传统技术(如粉末冶金法等)获得,但可以通过离子束混合获得。然而,通过离子束混合得到的合金薄膜厚度有限。近年来,作为离子束混合技术的衍生,离子束辅助沉积^[9]被广泛应用于制备各种薄膜涂层。离子束辅助沉积的优点是,在沉积过程中伴随着离子轰击,原子一到基体表面就能马上混合,而且合金薄膜的厚度没有限制,因其热力学原理和离子束混合的动力学原理相似,所以适合用来研究薄膜相的演变。

1.3 离子束混合法

对金属多层膜进行离子混合(IM)是形成各种非平衡固相的有力措施。离子混合不受合金元素成分的限制,可以制备结构为 A_xB_{1-x} 的合金,由于A和B两金属的相对厚度可以任意调整,因此可获得 x 从0到1的合金,目前,二元金属系统中通过离子混合可以获得大量的非平衡固相,如非晶态、亚稳态晶体和准晶态晶体。

离子束混合可以引起薄膜结构的变化,如根据清华张瑞峰等人^[10]的研究,Cu-W多层膜在剂量为 $6 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 的氩离子的辐照下,原先为晶体结构的铜和钨演变成hcp结构的亚稳态相,随着剂量增加到临界值 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$,hcp结构变得不稳定,最后成为Cu与W的平衡混合物。

1.4 电子束蒸发

利用电子束加热可以使钨、钼等高熔点金属熔化,形成蒸发源而成膜。荷兰菲利普研究实验室A. G. Dirks等人^[11]通过电子束蒸发制备了亚稳态结构的 $\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$ 合金薄膜,在700 K时加热60 min后没有形成fcc和bcc的平衡结构,这主要是由于耐火材料显示出相对高的转化活化能。

2 Cu-W(Mo)薄膜的应用

2.1 用作固体润滑剂

美国华盛顿海洋研究实验室K. J. Whal等人^[12]采用双离子束溅射在铝氧衬底上沉积Cu-Mo薄膜涂

层用于固体润滑剂,发现Cu-Mo薄膜涂层在530℃以下时为非晶态结构,超过530℃后转化为 CuMoO_4 和 MoO_3 化合物,随着温度的增加,涂层的摩擦因数从0.5减小到0.2,高温时,其低摩擦滑行持续能力可达3 000 r。在高温高载荷情况下,镀有Cu-Mo涂层的氧化铝磨损因数比没有镀膜时减少20~100次。薄膜涂层在高温时出现低的摩擦因数,主要是因为其转化成了氧化物晶体,氧化物晶体在温度升高时成为润滑剂。

2.2 在电子设备中的应用

尽管铜因其优异的导热导电性能而广泛用作微电路热沉材料,但也存在一些必须解决的问题:1)铜与二氧化硅和硅能快速相互扩散,使元器件很快失效;2)铜多层膜不能像铝一样形成自我钝化的氧化层,因而抗腐蚀性能差。研究表明,Cu-W(Mo)薄膜涂层可以阻碍铜与硅和二氧化硅之间的相互热扩散,如台湾基隆国家海洋大学材料工程学院C. H. Lin等人^[13]用射频磁控共溅射法在Si衬底上制备出钨含量为2.3%(原子数分数)的Cu-W薄膜,然后在真空度 10^{-5} Pa进行200,400,530,800℃真空退火1 h,并对比了Cu/Si和Cu-W/Si体系的热稳定性,结果表明,在Si衬底上沉积一层Cu-W薄膜有利于提高用于微电子设备中的Cu/Si体系的热稳定性。这是由于W的介入增加了堆垛层错能,导致孪晶密度下降,从而阻止了温度升高时Cu和Si之间的相互扩散。

2.3 用作表面修饰材料

Cu-W薄膜中W的加入可抑制晶粒的生长和聚合,使薄膜结构精细,形成W在Cu中的非平衡过饱和固溶体,从而提高薄膜的硬度和抗腐蚀性能。台湾基隆国家海洋大学J. P. Chu等人^[13]通过射频磁控溅射沉积Cu-W薄膜就证明了这一点,当W的最大溶解量达到11.1%(原子数分数)时,Cu-W薄膜的抗腐蚀性最好,并且当Cu的原子数分数接近50%时,薄膜显示出最大硬度^[2]。

3 展望

铜与钨(钼)互不固溶,且润湿差,混合热高达35.5 kJ/mol,常规方法难以制备固溶合金薄膜。从研究的角度看,怎样制备薄膜和获得致密结构,克服两者间热膨胀的极大不匹配,弄清成膜机理,提高薄膜的物理化学性能等给人们留下大量有待解决的问题^[7]。近年来,针对这些问题,国内外研究工作者开展了一系列研究工作,获得了含非晶态、亚稳态晶体、准晶态和部分固溶体等晶体结构的薄膜涂层,设计了薄膜的层状、梯度结构,研究了薄膜的部分性能,并从热力学和动力学

的角度研究了成膜机理;然而,对怎样制备均质 Cu-W (Mo)薄膜及成膜机理,薄膜的热学性能研究等方面涉及较少。R. M. German 等^[14]研究表明,作为热控制用途的钨铜材料的理想组织结构应高度致密,弥散均匀的钨颗粒形成连续骨架,凝固铜围绕钨颗粒间隙(包括间隙点和烧结颈侧隙)呈连续网络分布,钨骨架决定膨胀系数数值主体变化,网络铜有利于热导的提高,因而制备高度致密、弥散均匀的均质 Cu-W(Mo)薄膜将在对散热要求越来越高的微电子等领域具有很好的发展前景,是未来研究的主流方向。

[参 考 文 献]

- [1] Lee Y J, Lee B H, Kim G S, et al. Evaluation of Conductivity in W-Cu Composites through the Estimation of Topological Microstructures [J]. Materials Letters, 2006, 60: 2 000—2 003.
- [2] Amirjan M, Zangeneh M K, Parvin N. Evaluation of Microstructure and Contiguity of W/Cu Composites Prepared by Coated Tungsten Powders [J]. Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009, 27: 729—733.
- [3] Saito S, Fukaya S K, Ishiyama S, et al. Mechanical Properties of HIP Bonded W and Cu-alloys Joint for Plasma Facing Components [J]. Nucl Mater, 2002, 307: 1 542—1 554.
- [4] Wang C, Brault P, Zaepffer C, et al. Deposition and Structure of W-Cu Multiplayer Coating by Magnetron Sputtering [J]. Phy D: Appl Phys, 2003, 36: 2 709—2 713.
- [5] Zong R L, Wen S P, Zeng F, et al. Nanoindentation Studies of Cu-W Alloy Films Prepared by Magnetron Sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 544—549.
- [6] 梅芳,弓满锋,李玲. 溅射技术在 SiC 薄膜沉积中的应用和工艺研究进展 [J]. 表面技术, 2008, 37(2): 75—77.
- [7] Tsevas S, Vasilopoulou M, Kouvatso D N, et al. Characteristics of MOS Diodes Fabricated Using Sputter-deposited W or Cu/W Films [J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83: 1 434—1 437.
- [8] Auciello O. Controlled Ion Beam Sputter Deposition of W/Cu/W Layered Films for Microelectronic Applications [J]. J Vac Sci Techn A, 1991, 9(3): 625—628.
- [9] Pacaud J, Gladyszewski G, Jaouen C, et al. Low Temperature Mixing in Cu/W Superlattices Irradiated with Light and Heavy Ions [J]. Appl Phys, 1993, 73: 2 786—2 793.
- [10] Zhang R F, Li Z C, Liu B X. Metastable Phase Formed in Immiscible Cu-W Multilayers by Ion Mixing [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42: 7 009—7 012.
- [11] Dirks A G. Metastable Solid Solutions in Vapor Deposited Cu-Cr, Cu-Mo, and Cu-W Thin Films [J]. J Vac Sci Technol A, 1985, 3(6): 2 618—2 622.
- [12] Whal K J, Seitzman L E, Bolster R N, et al. Ion-beam Deposited Cu-Mo Coatings High Temperature Solid Lubricants [J]. Surf Coat Techn, 1997, 89: 245—248.
- [13] Chu J P, Liu C J, Lin C H, et al. Characterizations of Super Hard Cu Films Containing Insoluble W Prepared by Sputter Deposition [J]. Mater Chem Phys, 2001, 72: 286—291.
- [14] Johnson J L, German R M. Role of Solid-state Skeletal Sintering during Processing of Mo-Cu Composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32: 1 543—1 940.

《表面技术》“隐身材料热点专题”栏目征稿启事

为促进广大隐身材料研究者之间的相互交流,推动国内隐身材料技术的发展,《表面技术》拟于 2010 年 5 或 6 期(10 月或 12 月)特辟 1 个专栏,对当前国内隐身材料(包括涂料涂层、多元材料、遮障材料等)领域研究的热点技术进行专题报道,欢迎广大大专院校、科研院所和企事业单位的科研工作者、技术人员等踊跃投稿,本刊将择优采用。

征稿内容:

- 1) 隐身机理及材料结构设计。
- 2) 吸收剂、黏结剂等新型功能填料的研制。
- 3) 隐身材料应用技术,包括迷彩图案设计、涂装工艺和成型工艺等。
- 4) 智能隐身材料技术。

征稿要求:

- 1) 来稿不宜太长,一般不超过 6000 字,综述不超过 8000 字。
- 2) 研究类文章应具备摘要、引言、试验方法、结果和讨论、结论。摘要用第 3 人称形式表达文章的核心内容,应包含本研究的目的、方法、结果和结论;引言只阐述本技术目前在国内外所处的地位、所用方法及所解决的问题,应言简意赅;试验部分包含设备、工艺、条件、参数及配方等;结论简明扼要,不重复正文中的内容。
- 3) 应用性文章应具备:问题的提出、方法的应用(含技术、设备、工艺条件、参数、配方等)、应用的效果。
- 4) 文题简洁,论点清楚(通常指用以说明论题的观点),论据确凿(指试验、测试数据、图、表等准确无误),论证充分(指讨论、结果分析和机理探讨详而不累),结论完整。

投稿方法:登陆我刊网站 www.bmjs2007.com,进入投稿系统后按要求提交稿件,投稿时“投稿分类”请选择为“隐身材料热点专题”。

编辑部电话:023—68792193 传真:023—68792396 联系人:奚愚生、李继红

《表面技术》编辑部