ТЕХНОЛОГИЯ КЛАСТЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ С АССИСТИРОВАНИЕМ СТРУЕЙ ИНЕРТНОГО ГАЗА INERT GAS ASSISTED CLUSTER DEPOSITION OF COPPER

УДК 621.793, ВАК 05.04.06

Л.Колесник*, С.Маринич*, А.Селезнев* / l.kolesnik@m-i.ru

L.Kolesnik*, S.Marinich*, A.Seleznev*

Методом пароструйного осаждения с использованием специально разработанного источника материала получены медные покрытия, имеющие кластерную структуру.

With use of jet vapor deposition with the specially developed source of material, the copper coatings having a cluster structure are obtained.

Кластером называют систему связанных между собой атомов или молекул какого-либо вещества. Физические и химические свойства кластеров отличаются от свойств вещества в конденсированном состоянии, что позволяет открывать новые технологические возможности для применения известных материалов. Кластер содержит от 10 до 10 тыс. связанных молекул. При числе молекул меньше четырех обычно речь идет о мономерах, димерах и тримерах. При количестве молекул более 10 тыс. происходит переход к микроскопической области, и уже

можно говорить об объемных объектах и конденсированном состоянии вещества.

Кластеры разных материалов могут быть использованы для формирования различных наноструктур, а также в качестве точек роста, например, нанотрубок или элементов автоэмиссионных приборов. При кластерном нанесении сплошных покрытий, за счет большого размера частиц (в сравнении с молекулами), возможно получение существенно большей скорости роста пленок, чем при традиционной конденсации из отдельных атомов.

Рис.1. Кластеры в мире микро- и нанобъектов [1]

Fig.1. Clusters in world of micro- and nanoobjects [1]

Кластеры могут быть получены различными методами, например конденсационно-дисперсионными. К последним относится ионно-кластерное осаждение пленок, при котором вещество вначале переводится в парообразное состояние (например, термическим испарением или ионным распылением), а потом в специальных соплах атомы пара конденсируются в кластеры [2]. Распространенной реализацией такого способа является пароструйное осаждение, называемое в англоязычной литературе Jet Vapor Deposition – метод, использующий высокоскоростную струю инертного газа для доставки компонентов пленки к подложке. По своей сути он является разновидностью термического испарения с ассистированием струей рабочего газа.

Метод пароструйного осаждения первоначально был разработан американской фирмой Jet Process Corporation и, по литературным данным, в настоящее время доведен до коммерческого применения. По данным компании-разработчика пароструйное осаждение используется для различных материалов при получении тонко- и толстопленочных покрытий. Он показывает хорошие результаты при нанесении многокомпонентных материалов, отличается высокой скоростью и экономичностью [3].

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Типичный источник материала имеет в качестве выходного отверстия сопло диаметром около

Рис. 2. Обобщенная схема метода пароструйного осаждения [4]

Fig. 2. Generalized scheme of jet vapor deposition [4]

1 см. Гелий, аргон или азот подаются в источник и выходят из него через сопло в виде направленной струи. Обычно давление в источнике составляет несколько торр, а ниже по течению струи – около 1 торр или более, но при различных применениях оба значения давления могут быть как выше, так и ниже. Когда соотношение давлений выше двух, скорость струи достигает

A cluster is a system of connected atoms or molecules of a substance. Physical and chemical properties of clusters are different from the properties of the substance in a condensed state that allows to open new technological opportunities for the application of known materials. The cluster contains from 10 to 10,000 connected molecules. When the number of molecules is less than four, usually we are talking about monomers, dimers and trimers. When the number of molecules exceeds 10 thousand there is a transition to the microscopic area, and we can talk about a spatial objects and condensed state of matter.

Clusters of different materials can be used for the formation of various nanostructures, as well as growth points, e.g., nanotubes or elements of field emission devices. In case of clustering deposition of solid coatings, due to the large particle size (compared to molecules), it is possible to obtain a much greater film growth rates than it is typical for conventional condensation of individual atoms.

Clusters can be obtained by various methods, for example by condensation and dispersion. The latter include ion cluster deposition, when the substance is converted to

a vapor state (for example, with use of thermal evaporation or ion sputtering), and then in the special nozzles the vapor atoms are condensed in the clusters [2]. A common implementation of this method is the jet vapor deposition – a method that uses high speed jet of inert gas for delivery of components of the film to the substrate. At its core, it is a gas jet assisted thermal evaporation.

Jet vapor deposition was originally developed by the Jet Process Corporation (USA) and, according to published data, is currently brought to commercial application. According to the developer's information, jet vapor deposition is used for a variety

Рис.3. Зависимость перепада давлений источник/камера (P_u/P_k) от подачи газа

Fig.3. Dependence of pressure differential source/chamber (P_u/P_k) on gas supply

скорости звука (при 298 К для гелия скорость струи составит около 10^5 см/с). На рис.2 показана обобщенная схема метода [4].

Источник пара находится выше по потоку от выхода сопла – в области, в которой газ-носитель ускоряется до скорости звука. На плоской подложке, расположенной перпендикулярно струе, быстро осаждается пленка, площадь и форма

которой зависит от сечения сопла. Распределение материала в зоне осаждения подчиняется закону Гаусса.

Рабочий газ, унося с собой частицы испаренного материала, после истечения в камеру нанесения, где давление меньше, чем в источнике, расширяется, что приводит к снижению температуры и конденсации молекул материала в кластеры.

При реализации метода одной из основных задач является оптимизация потока подаваемого в источник газа, так как от этого зависит перепад давлений в системе источник-камера, и, следовательно, длина струи, движущейся со сверхзвуковой скоростью. Известна зависимость для определения расстояния, на котором струя газа, выходящего в область пониженного давления, еще сохраняет сверхзвуковую скорость:

$$L = 0,67d \sqrt{\frac{P_u}{P_k}}, \quad [5]$$

где L – длина струи (мм); d – диаметр сопла (мм); P_u – давление в источнике (мбар); P_k – давление в камере (мбар).

Был проведен ряд экспериментов для определения зависимости перепада давлений от потока газа, подаваемого в источник. Камера нанесения откачивалась с помощью вакуумного насоса Рутса производительностью 310 м³/час. Эксперименты проводились для сопла диаметром 12 мм. Зависимость длины струи от подаваемого потока газа приведена на рис.3.

of materials at deposition of thin and thick film coatings. It shows good results in deposition of multi-component materials and is characterized by high rate and efficiency [3].

DESCRIPTION OF METHOD

Typical jet vapor deposition source has an outlet nozzle with a diameter of about 1 cm. Helium, argon or nitrogen is supplied to the source, and leaves it through the nozzle in the form of directed jets. Typically, the pressure in the source reaches several Torr, and downstream of the jet is about 1 Torr or more, but under different applications both pressure values can be both above and below.

When the pressure ratio is above two, the jet rate reaches the speed of sound (for helium at 298 K the jet rate will be about 10^5 cm/s). Fig.2 shows a generalized scheme of the method [4].

The vapor source is located upstream relative to the nozzle outlet, in area in which the carrier gas is accelerated to the speed of sound. On a flat substrate, which is located perpendicular to the jet, a film, which area and a form depends on nozzle section, is quickly deposited. The distribution of the material in the zone of deposition obeys the Gauss's law.

Working gas, carrying particles of the evaporated material, is

directed in the deposition chamber, where the pressure is less than in the source, and expands, which leads to lower temperature and condensation of the molecules of the material into clusters.

One of the main objectives for implementation of this method is to optimize the flow of the gas supplied into the source, as this determines the pressure drop in the camera / source system, and, consequently, the length of the jet that moving at supersonic speed. It is known the relationship for determining the distance at which a jet of gas, leaving an area of low pressure, still retains a supersonic speed:

Рис.4. Схема источника наносимого материала: 1 – камера осаждения тонкой пленки; 2 – камера источника наносимого материала; 3 – подложка; 4 – сопло; 5 – электрический нагреватель (спираль); 6 – источник питания электрического нагревателя; 7 – система подачи материала; 8 – регулятор подачи газа; 9 – растущая пленка; 10 – токоввод; 11 – кольцевой распределитель газа; 12 – наносимый материал в форме проволоки

Fig.4. Scheme of source of coating material: 1 – chamber of thin film deposition; 2 – chamber of source of deposited material; 3 – substrate; 4 – nozzle; 5 – electric heater (spiral); 6 – power supply of electric heater; 7 – feeding system; 8 – gas flow adjuster; 9 – growing film; 10 – current lead; 11 – annular gas distributor; 12 – deposited material in form of wire

Рис.5. Фотография полученного образца покрытия
Fig.5. Photo of obtained sample of film

После достижения некоторого критического значения подачи газа давление в источнике начинает расти быстрее давления в камере. Очевидно, это связано с пропускной способностью сопла.

При выбранной системе откачки для сопла диаметром 12 мм при значении подачи газа более 600 ст.см³/мин (sccm) начинается рост перепада давлений. Однако получение сверхзвуковой струи возможно и в диапазоне от 60 до 100 sccm.

Для реализации метода был разработан источник материала, схема которого представлена на рис.4. Особенность системы – использование про-

$$L = 0,67d \sqrt{\frac{P_s}{P_c}}, \quad [5]$$

where L is the length of the jet, mm; d is nozzle diameter, mm; P_s is the pressure at the source, mbar; P_c is the pressure in the chamber, mbar.

A series of experiments to determine the dependence of pressure drop on a flow of gas supplied to the source has been conducted. The deposition chamber was vacuumized by Roots vacuum pump with capacity of 310 m³/h. The experiments were carried out for nozzle with a diameter of 12 mm. The dependence of the length of the

jet on the gas supply is shown in Fig.3.

After reaching some critical value of the gas flow the pressure in the source starts to grow faster than the pressure in the chamber. Obviously, this is caused by throughput of the nozzle.

At the selected pumping system for the nozzle with a diameter of 12 mm in case of gas supply more than 600 sccm the pressure differential starts to grow. However, the generation of a supersonic stream is possible also in the range from 60 to 100 sccm.

For implementation of the method the source of material has been developed, the scheme of

which is shown in Fig.4. The peculiarity of the system is the using of a wire material with a diameter of 0.3 mm and of the annular gas distributor having openings of different diameters to provide uniform flow of gas around the entire area of the material evaporation.

For the obtained values of gas supply, a trial copper film deposition on the stationary substrate was carried out with use of the developed source of the material. The obtained coating has the form of a round spot with a diameter of about 15 mm (Fig.5).

It is obvious that for the formation of a continuous coating

Рис.6. Микрофотография (a) и АСМ-изображения образца покрытия в стороне от сопла (b) и напротив сопла (c)
 Fig.6. Micrograph (a) and AFM images of sample of coating aside from nozzle (b) and in front of nozzle (c)

волочного материала диаметром 0,3 мм и кольцевого распределителя газа, имеющего отверстия различного диаметра, чтобы обеспечить равномерную подачу газа вокруг всей зоны испарения материала.

Для полученных значений подачи газа с использованием разработанного источника материала было проведено пробное нанесение пленки меди на неподвижную подложку. Полученное покрытие имеет форму круглого пятна диаметром около 15 мм (рис.5).

Очевидно, что для формирования сплошного покрытия на всей поверхности подложки необхо-

димо обеспечить ее перемещение относительно источника. Для этого была реализована трехкоординатная система закрепления подложек. Столик, где размещается подложка, может перемещаться по координатам X и Y, а также позволяет регулировать расстояние между соплом и подложкой по координате Z.

Были проведены эксперименты по нанесению покрытий для следующих условий:

- мощность испарителя – 220 Вт;
- подача газа – 900 сссм;
- подача материала (медная проволока диаметром 0,3 мм) – 3 см/мин;

on the entire surface of the substrate it must move relative to the source. For this purpose a three-dimensional substrate holding system was used. Table with the substrate can move in the X and Y coordinates, and also allows to adjust the distance between the nozzle and the substrate in the Z coordinate.

Experimental film deposition were carried out to the following conditions:

- evaporator capacity of 220 watts;
- gas supply of 900 sccm;
- feeding of material (copper wire with diameter of 0.3 mm) of 3 cm/min;

- distance between nozzle and substrate of 10 mm;
- moving pitch (X-coordinate) of 10 mm.

Samples of coatings have pronounced light bands of copper, which were formed in the positions opposite to the nozzle. Micrograph of a typical sample of the film and AFM-image of the bright bands of copper are shown in Fig.6.

Image analysis shows that the increase in the thickness of the film opposite the nozzle in relation to the rest of the surface of the substrate is from 1.0 to 2.0 μm. Moreover, this difference in thickness is achieved due to the presence

of pronounced clusters of copper. The formation of clusters is stable throughout the trajectory of the nozzle at the specified modes. The reducing of power of the heater or of the gas supply have caused gaps in the line of clusters.

CONCLUSION

The jet vapor deposition is a modification of conventional vacuum deposition with use of the highly energetic jet of ionized gas that delivers material to the substrate. The method can be used for the implementation of cluster deposition of low-melting metals, including alloys and solders. ■

- расстояние сопло-подложка – 10 мм;
- шаг сканирования по координате X – 10 мм.

Полученные образцы покрытия имеют ярко выраженные светлые полосы меди, которые были сформированы в позициях напротив сопла источника. Фотография типового образца покрытия и АСМ-изображение светлой полосы меди представлены на рис.6.

Анализ изображения показывает, что увеличение толщины покрытия напротив сопла по отношению к остальной поверхности подложки составляет от 1,0 до 2,0 мкм. Причем такая разница в толщине достигается за счет наличия ярко выраженных кластеров меди. Появление кластеров стабильно на всей траектории сопла при указанных режимах. Снижение мощности нагревателя или подачи газа приводит к появлению пропусков в линии кластеров.

ВЫВОДЫ

Метод пароструйного осаждения является комбинацией классического осаждения покрытий в вакууме с применением высокоэнергетической струи ионизированного газа, которая доставляет материал в направлении подложки. Метод может

быть использован для реализации кластерного осаждения легкоплавких металлов, в том числе сплавов и припоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпенко А.Ю., Батулин В.А. Источники кластерного пучка. Ч. 1. Методы получения кластерных пучков // Журнал нано- и электронной физики. – Сумской государственный университет. 2012. Т. 4. № 3.
2. Киреев В.Ю. Введение в технологии микроэлектроники и нанотехнологии. – М.: ФГУП "ЦНИИХМ", 2008. 432 с.
3. <http://www.jetprocess.com> (дата обращения 20.10.2016)
4. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology / ed. by P.M.Martin. – 3rd ed. – Burlington; Oxford: William Andrew / Elsevier, 2010. XVIII. 912 p.: ill. – Bibliogr. at the end of the chapters. – Ind.: p.902-912.
5. Ashkenas H., Sherman F.S. 4th International Symposium of Rarefield Gas Dynamics, 85 / Ed J.H. de Leeuw. – New York: Academic Press 1965.