

聚酰亚胺柔性基底上磁控溅射金属铜膜的 电学性能研究*

彭璘¹⁾ 陈广琦¹⁾ 宋宜驰²⁾ 谷坤明^{1)†} 汤皎宁¹⁾

1) (深圳大学材料学院, 深圳市陶瓷先进技术实验室, 深圳 518060)

2) (伦敦帝国理工大学航空工程系, 伦敦, SW75EL)

(2014年2月24日收到; 2014年3月17日收到修改稿)

为了制备用于挠性电路板中的挠性覆铜板, 在聚酰亚胺上使用中频磁控溅射方法制备金属Cu膜. 实验中, 通过改变制备温度、衬底偏压、制备时间等工艺参数, 制备出导电性符合要求的Cu薄膜. 用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)研究薄膜的成分、结构以及表面形貌, 用触针式台阶仪、四探针电阻测量仪测量薄膜的膜厚以及电阻, 并计算薄膜的电阻率. 最终得到制备导电性符合工业应用标准的Cu膜的最佳工艺条件: 制备温度100 °C, 直流偏压50 V, 无脉冲偏压.

关键词: 挠性覆铜板, 金属铜膜, 中频磁控溅射, 电阻率

PACS: 81.15.Cd, 72.15.-v, 73.61.-r, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.63.138101

1 引言

挠性电路板(FPC)是以聚酰亚胺或聚酯薄膜为基材制成的一种具有高度可靠性, 绝佳的可挠性印刷电路板. 挠性电路板由于其具有可弯曲性, 同时满足短、小、轻、薄等应用要求, 被广泛应用于各类电子产品中, 尤其是各类便携式电子产品^[1]. 由于目前各种电子产品发展迅速, 可以预见今后几年挠性电路板在印制电路板工业中所占产值将会大大增加^[2].

传统使用的FPC基板材料采用胶粘剂(环氧、丙烯酸树脂)将绝缘基膜与金属箔粘合, 形成挠性覆铜板(FCCL). 其制造方法有电镀法、层压法、涂布法和溅射/电镀法^[3,4]. 在高密度(HDI)板方面, 半加成法将逐步代替减成法成为高密度板生产的主流工艺, 线宽/间距预计可达14 μm/14 μm^[5,6]. 要制作微细电路, 需要克服侧蚀难点, 因此要用超薄铜膜(5—9 μm)的覆铜板. 在这一趋势下, 半导体生产中常用的真空镀膜工艺, 特别是溅射镀膜工

艺被借鉴到PCB生产工艺中来, 成为一种新的工艺技术发展方向. 溅射镀膜工艺具有膜层致密, 结晶性好, 均匀性好, 附着力强(与蒸发镀膜相比), 适合大面积生产等优点, 同时无废气废水等污染产生, 是符合环保标准的绿色生产技术^[7]. 将磁控溅射技术应用于挠性基板, 可用于制造高密度挠性电路板, 而且工艺步骤相比传统方法更加简单, 能够有效地简化工艺、降低生产成本.

现阶段高密度挠性电路板主要基于柔性衬底上的超薄金属铜膜, 对表面铜膜的要求主要有导电性、膜基结合力、抗挠曲性及抗氧化性等. 目前柔性衬底上采用磁控溅射直接沉积铜膜的核心问题是膜基结合仍然不够理想, 同时铜膜的耐延展性也存在一定的问题, 我们通过中频磁控溅射方法正在研究在聚酰亚胺薄膜上沉积铜膜的工艺, 试图制备出导电性良好、膜基结合符合要求的超薄铜膜. 在我们的分析中, 铜膜与基底的附着力、铜膜的导电性及延展性以及铜膜的抗氧化性可以作为三个相对独立的方向进行工艺研究, 其中某一方向的优化工

* 深圳市科技计划项目(批准号: JC200903130309A)和深圳市龙岗区科技创新局产学研合作项目(批准号: cxy2012006)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kunminggu@163.com

艺不会受到另外两方面的影响. 由于导电性也是铜膜的最核心指标之一, 本文先研究了不同沉积工艺对薄膜的导电性的影响, 研究了磁控溅射工艺中, 制备温度、直流偏压、脉冲偏压以及膜厚对电学性能(电阻率)的影响.

2 实验部分

2.1 材料及仪器设备

实验选用厚度 80 μm 的柔性聚酰亚胺薄膜作为基体材料, 镀膜设备采用实验室参与设计、西南核物理研究所生产的 ECR-650 型微波等离子体气相沉积系统. 该系统除电子回旋共振 (ECR) 微波等离子体气相沉积系统之外, 加装了两套中频磁控溅射和一套环形靶直流溅射系统, 使系统具有多样的薄膜沉积功能. 图 1 示出了设备的结构示意图, 包括真空系统(机械泵和分子泵)、微波 ECR 系统、对靶中频磁控溅射系统、环形直流磁控溅射系统、辅助霍尔离子源、真空室、靶台加热装置以及衬底偏压系统等几个部分. 研究工作中, 我们采用微波 ECR 系统对衬底聚酰亚胺薄膜进行等离子体处理, 采用中频磁控溅射系统在聚酰亚胺薄膜上沉积铜膜.

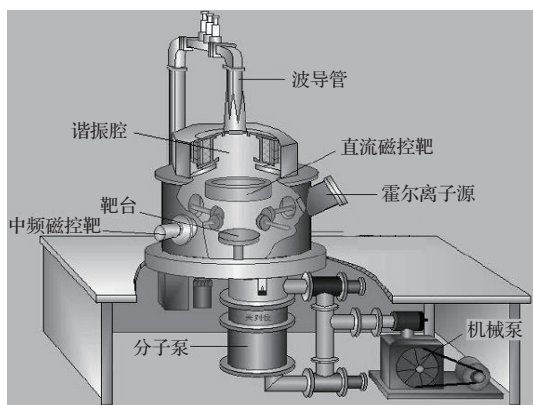


图1 ECR-650型微波等离子体气相沉积系统结构示意图

2.2 实验工艺流程

将聚酰亚胺薄膜用丙酮超声清洗 10 min, 之后用氮气吹干, 放入真空室, 镀膜本底真空为 3×10^{-3} Pa. 磁控溅射沉积铜膜之前, 先通入一定量氩气 (3 sccm), 开启微波 ECR 系统形成氩等离子体对 PI 薄膜进行等离子体活化清洗 10 min. 之后关闭 ECR 等离子体系统, 使用中频磁控溅射靶沉积铜膜. 改变衬底温度、直流偏压、脉冲偏压、

沉积时间等条件得到不同的样品.

2.3 样品的表征

采用日立 SU 热场发射扫描电镜 (SEM) 观察铜膜表面形貌, 采用德国布鲁克 AXS 公司 COMP-expro205 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析铜膜成分和结构, 采用触针式台阶仪测量铜膜厚度 d , 采用直流四探针法测定铜膜的面电阻率 $\rho_{\text{面}}$, 再根据公式 $\rho = \rho_{\text{面}} * d$ 计算得出铜膜体电阻率.

3 实验结果与讨论

3.1 制备温度对铜膜表面形貌及电阻率的影响

制备温度主要会影响铜膜的表面形貌及电阻率 [8]. 根据结构区域模型理论 (SZM) [9], 制备温度主要影响沉积粒子的扩散行为和晶粒生长. 为了研究制备温度对铜膜电阻率的影响, 我们通过调整铜膜的制备温度, 保持其他制备条件不变, 得到不同制备温度下的铜膜, 并研究了铜膜电阻率随制备温度的变化趋势. 此时, 溅射工作气压为 1.1×10^{-1} Pa, 溅射电压为 550 V, 溅射电流为 0.73 A, 衬底偏压为直流偏压 50 V, 脉冲偏压 100 V, 占空比 10%, 制备时间为 30 min.

图 2 为不同制备温度条件下沉积铜膜的电阻率 ρ . 从图 2 中可以看出, 总体趋势上铜膜电阻率 ρ 随着制备温度的升高而增大. 从 50 $^{\circ}\text{C}$ 到 200 $^{\circ}\text{C}$, 铜膜体电阻率 ρ 随温度的升高呈波浪状增大. 从 200 $^{\circ}\text{C}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$, 铜膜电阻率 ρ 急剧增加. 对不同制备温度的铜膜表面形貌进行分析. 图 3 为制备温度分别 50 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$ 时溅射铜膜的 SEM 表面形貌.

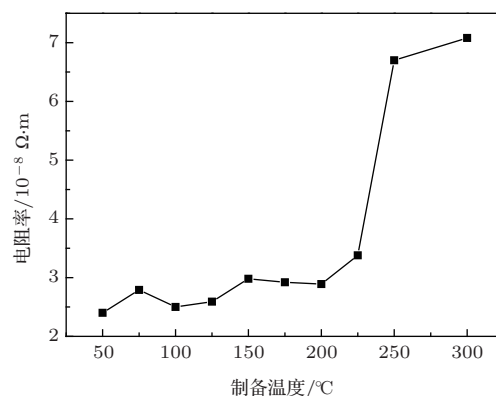


图2 不同制备温度下溅射铜膜的电阻率

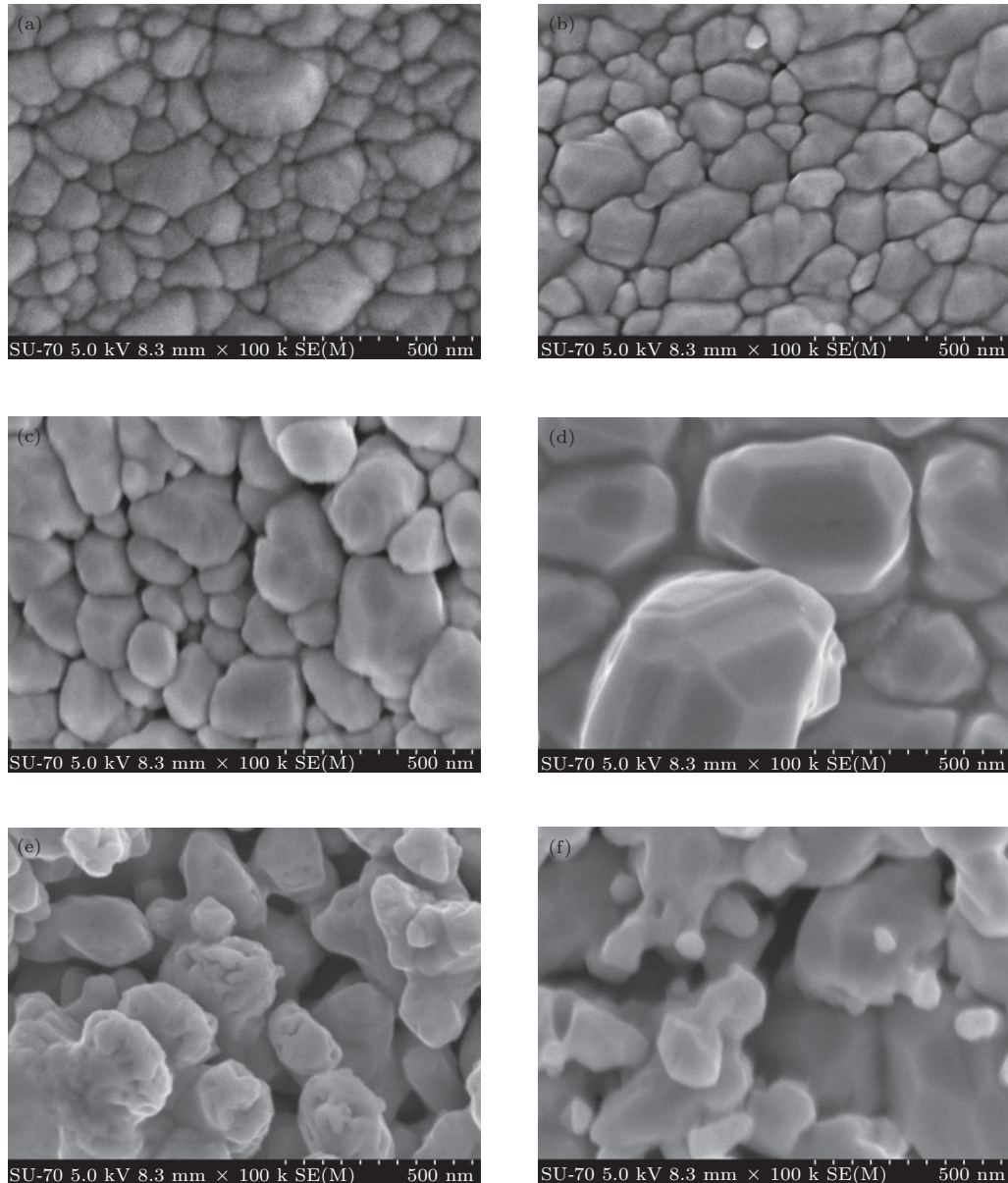


图3 制备温度分别 50 °C (a)、100 °C (b)、150 °C (c)、200 °C (d)、250 °C (e) 和 300 °C (f) 时溅射铜膜的 SEM 表面形貌

据文献报道^[10], 铜膜的表面形貌及电阻率随制备温度的演化过程同时受控于沉积粒子的扩散行为和晶粒生长. 从图3中可以看出, 制备温度为 50 °C 到 150 °C 时, 铜膜表面晶粒为柱体状, 尺寸逐渐增加^[11]. 因此铜膜电阻率变化不是很大, 呈缓慢增大的趋势. 但又由于沉积粒子的扩散行为的作用, 使得晶粒尺寸分布均匀^[12], 导致电阻率减小. 在这两种行为的影响下, 铜膜的电阻率变化比较复杂, 但总体变化不大^[13]. 到 200 °C 时, 样品表面晶粒明显增大, 但表面晶粒仍然是柱状结构, 尺寸均匀而有规则. 从 250 °C 起, 晶粒形貌形态出现明显变化, 同时出现很多缺陷, 表面十分粗糙^[14]. 由于薄膜发生异常的晶粒长大^[15], 晶粒发生团聚^[16],

薄膜表面出现大量缺陷, 大尺寸晶粒之间存在明显的空隙, 接触面积较小, 从而导致铜膜的电阻率迅速增大.

图4为不同制备温度下得到的铜膜的XRD图像. 将铜膜的XRD图像与PI衬底的XRD图像以及铜的特征峰比较, 可以发现, 铜膜的XRD图像在 20°—30° 之间的峰为PI衬底的峰, 在 40°—80° 之间的三个特征峰为铜的特征峰, 但不同制备温度得到的铜膜的XRD图像在 35°—40° 之间有明显差异. 制备温度从 150 °C 往上, 其XRD图像在 35°—40° 之间出现小峰, 初步判断为铜的氧化物的峰, 可知制备温度在 150 °C 以上时, 铜膜之中会出现铜的氧化物, 这对铜膜的电学性能是不利的. 同

时,对比铜膜的三个特征峰与纯铜的特征峰峰位可以发现铜膜的特征峰向右有偏移,这说明制备得到的铜膜可能存在空位或缺陷.综合考虑铜膜的电阻率、结构、成分以及制备过程中制备温度的保持情况,确定最佳制备温度为100 °C.

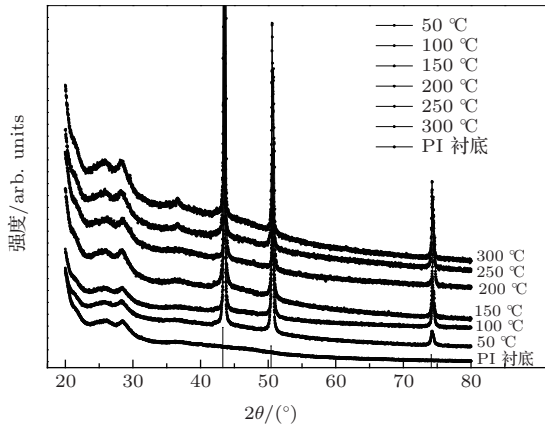


图4 不同制备温度下的铜膜的XRD图像

3.2 衬底负偏压对电阻率的影响

衬底偏压主要影响到聚酰亚胺薄膜表面的沉积离子的能量,进而影响铜膜的电阻率[17].为了研究衬底偏压对铜膜电阻率的影响,我们通过调整衬底偏压,保持其他制备条件不变,得到不同衬底偏压条件下的铜膜,测量电阻率,从而研究铜膜电阻率随衬底偏压的变化趋势.此时,溅射工作气压为 1.1×10^{-1} Pa,溅射电压为550 V,溅射电流为0.73 A,制备温度为100 °C,制备时间为30 min.改变脉冲偏压时,直流偏压定为50 V不变;改变直流偏压时,脉冲偏压设为0 V不变.图5为脉冲偏压与薄膜电阻率的关系.从图中可见,随着脉冲偏压的增大,铜膜电阻率逐渐增大.这是因为提高了脉冲电压,使得沉积粒子轰击能量增加,促使晶粒长大,使得铜膜的电阻率随着脉冲偏压的增加而增大.

图6为直流偏压与薄膜电阻率的关系.从图中可见,随着直流偏压的增大,铜膜电阻率先迅速减小然后逐渐增大.这是由于与未加直流偏压的情况相比,施加少量的直流偏压有助于增加铜膜晶粒间的结合,增加沉积粒子的扩散能力,减少缺陷[18],此时直流偏压对晶粒长大的影响不明显,因此大幅减小了铜膜电阻率.而直流偏压从50 V起,直流偏压对晶粒长大的影响开始明显,晶粒长大效果强于增加沉积扩散能力的效果,导致铜膜的电阻率上升.特别是直流偏压在150 V以上时,电阻率明显

增大.这说明适当施加50 V直流偏压铜膜电阻率最低.因此,确定最佳衬底偏压为直流偏压50 V.

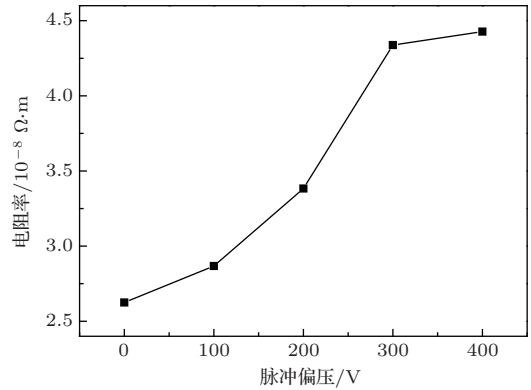


图5 不同脉冲偏压下溅射铜膜的电阻率

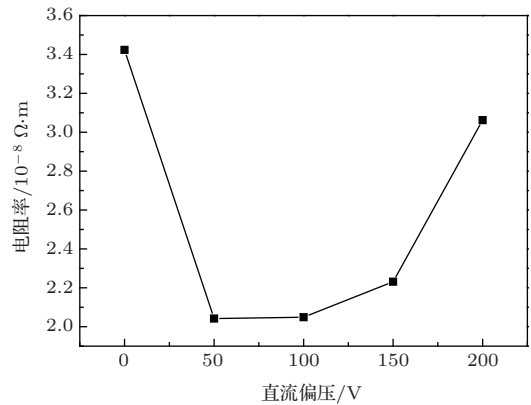


图6 不同直流偏压下溅射铜膜的电阻率

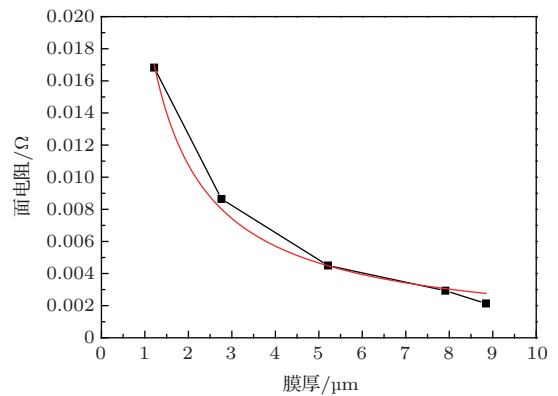


图7 不同膜厚铜膜的面电阻率

3.3 膜厚对面电阻率的影响

根据公式: $\rho = \rho_{\text{面}} \times d$,在电阻率一定时,膜厚与面电阻率成反比.工业应用中,对铜膜的电学性能要求主要反映为对面电阻率的要求.为了研究及

确认膜厚与面电阻率的对应关系, 我们通过调整制备时间, 其他条件不变, 得到不同膜厚的铜膜, 测得它们的面电阻率, 从而得到膜厚与面电阻率的对应关系. 此时, 溅射工作气压为 1.1×10^{-1} Pa, 溅射电压为 550 V, 溅射电流为 1.1 A, 衬底偏压为直流偏压 50 V, 制备温度为 100 °C. 图 7 为不同膜厚的铜膜的面电阻率. 从图 7 中可以看出, 膜厚确实与面电阻率成反比关系, 根据这个图我们可以确定所需面电阻率需要的膜厚. 根据工业应用要求, 我们取面电阻率为 0.0045Ω , 此时膜厚为 $5.2 \mu\text{m}$, 沉积时间为 2 h.

4 结 论

本文采用磁控溅射的方法, 在不同条件下在聚酰亚胺薄膜上制备铜膜, 进行了电学性质方面的工艺条件摸索, 探讨了这些工艺参数对其电学性能的影响, 得到了制备铜膜的最佳工艺条件: 制备温度为 100 °C, 直流偏压 50 V, 无脉冲偏压. 在此工艺下, 得到铜膜的体电阻率为 $2.04 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, 接近块体铜的电阻率, 铜膜面电阻与厚度接近完全反比关系, 可根据工业需求设计铜膜厚度, 以适应工业生产.

参考文献

- [1] Gu X S 2002 *Printed circuit with copper-clad laminate* (Beijing: Chemical Industry Publishing House) pp1-12 (in Chinese) [辜信实 2002 印制电路用覆铜箔层压板 (北京: 化学工业出版社) 第 1—12 页]
- [2] Li C P 2012 *Screen Printing* **9** 10 (in Chinese) [李春甫 2012 丝网印刷 **9** 10]
- [3] Zhu D T 2003 *Printed Circuit Board Information* **5** 78 (in Chinese) [祝大同 2003 印制电路资讯 **5** 78]
- [4] Gu X S 2007 *Printed Circuit Information* **9** 7 (in Chinese) [辜信实 2007 印制电路信息 **9** 7]
- [5] Wang Y Y, He W, Zhou G Y, Chen Y M, He B, Mo Y Q 2011 *Printed Circuit Information* **5** 17 (in Chinese) [王艳艳, 何为, 周国云, 陈苑明, 何波, 莫芸绮 2011 印制电路信息 **5** 17]
- [6] Fu H T, Luo Y H, Yan H J, Chen P F, Chang M, Huang W 2013 *Electronics Process Technology* **34** 151 (in Chinese) [付海涛, 罗永红, 严惠娟, 陈培峰, 常明, 黄伟 2013 电子工艺技术 **34** 151]
- [7] Wu L F, You Z H, Mao L M, Zhang Z J, Chen X L, Tian M M, Wu L 2011 *Jiangxi Science* **29** 630 (in Chinese) [吴丽芳, 游志华, 毛龙满, 张志杰, 陈小兰, 田明明, 吴亮 2011 江西科学 **29** 630]
- [8] Zhang C, Chen X L, Wang F, Yan C B, Huang Q, Zhao Y, Zhang X D, Geng X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 238101 (in Chinese) [张翅, 陈新亮, 王斐, 闫聪博, 黄茜, 赵颖, 张晓丹, 耿新华 2012 物理学报 **61** 238101]
- [9] Ma J M, Liang Y, Gao X Y, Zhang Z Y, Chen C, Zhao M K, Yang S E, Gu J H, Chen Y S, Lu J X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 056102
- [10] Luo X D 2007 *Semiconductor Technology* **32** 138 (in Chinese) [雒向东 2007 半导体技术 **32** 138]
- [11] Su Y, Dond C, Zhu M, Xu J, Fan P 2012 *Rare Metals* **31** 193
- [12] Cao Y H, Di G Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037702 (in Chinese) [曹月华, 狄国庆 2011 物理学报 **60** 037702]
- [13] Liu Z W, Gu J F, Sun C W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1965 (in Chinese) [刘志文, 谷建峰, 孙成伟, 张庆瑜 2006 物理学报 **55** 1965]
- [14] Zhang H, Liu Y S, Liu W H, Wang B Y, Wei L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7255 (in Chinese) [张辉, 刘应书, 刘文海, 王宝义, 魏龙 2007 物理学报 **56** 7255]
- [15] Xiu X W, Zhao W J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 066802
- [16] Huang Z, Wu L L, Li B, Hao X, He J X, Feng L H, Li W, Zhang J Q, Cai Y P 2010 *Chin. Phys. B* **19** 127204
- [17] Yang Z W, Han S H, Yang T L, Zhao J Q, Ma J, Ma H L, Cheng C F 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1196 (in Chinese) [杨志伟, 韩圣浩, 杨田林, 赵俊卿, 马瑾, 马洪磊, 程传福 2000 物理学报 **49** 1196]
- [18] Pan L, Bai Y, Zhang D, Wang J 2012 *Rare Metals* **31** 183

Study on electrical performance of metal copper films deposited by magnetron sputtering on polyimide flexible substrates*

Peng Jin¹⁾ Chen Guang-Qi¹⁾ Song Yi-Chi²⁾ Gu Kun-Ming^{1)†} Tang Jiao-Ning¹⁾

1) (*Shenzhen Engineering Laboratory for Advanced Technology of Ceramics, College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

2) (*Aeronautical Engineering, Imperial College London, London SW75EL, England*)

(Received 24 February 2014; revised manuscript received 17 March 2014)

Abstract

For preparing flexible copper clad laminate, copper films are deposited by magnetron sputtering on polyimide substrates. During the experiment, the prepared copper films show good conductivity while changing the technological parameter like preparation temperature, substrate bias, preparation time, and so on. The composition, structure, and surface morphology of the thin film are investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The stylus profilometer and four-point probe resistance measuring instrument are used to examine the thickness and resistance of the thin films, and the resistivity of the film is calculated. Finally, the optimum processing conditions for the copper films are obtained according to the standard of industrial application: the preparation temperature is 100 °C, the DC substrate bias is 50 V, with no pulsed substrate bias.

Keywords: flexible copper clad laminate, metal copper film, middle frequency magnetron sputtering, resistivity

PACS: 81.15.Cd, 72.15.-v, 73.61.-r, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.63.138101

* Project supported by the Science and Technology Program of Shenzhen, China (Grant No. JC200903130309A), and the Cooperative Program between Industry and Colleges of Science and Technology Innovation Bureau of Longgang District, Shenzhen, China (Grant No. cxy2012006).

† Corresponding author. E-mail: kunminggu@163.com