

# Structure and degradation mechanism of thin silver films deposited by magnetron sputtering<sup>1</sup>

А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, К.В. Оскомов

*Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3, Институт Сильноточной Электроники,  
Tel. +7-3822-491651, Fax +7-3822-491410, E-mail: andrewsol@mail.ru*

**Abstract – investigation of ultra thin silver films (with thickness up to 10 nm) deterioration in ambient air has been realized via atomic-force microscopy in present work. The films were deposited on glass substrates by magnetron sputtering. It was shown that dots appearing on Ag film surface have a ring-like structure with different roughness. They arise in result of silver migration in silver layer enhanced by moisture contained in atmosphere. With the purpose of improving of Ag films long-term durability we offer to deposit theirs on substrates which were previously implanted by  $Ti^+$  ions with energy 40 keV at a coverage of  $5 \cdot 10^{14}$  ions  $cm^2$ . Implanted ions create an array of point defects on substrate surface, which serve as nucleation sites of growing film. It favorably influences on films structure and properties. It was shown that Ag films deposited on substrates treated by aforementioned way have on order of magnitude less number of dots on its surface in a year after deposition.**

## 1. Introduction

Пленки серебра широко применяются в многослойных низкоэмиссионных покрытиях благодаря своим уникальным теплоотражающим свойствам. Основной проблемой, касающейся использования данного металла, является его плохая стойкость к атмосферным воздействиям (влажность, солнечное излучение, реактивные газы) [1]. По этой причине слой серебра обычно наносится между защитными слоями прозрачных оксидов. Поэтому являются актуальными исследования, направленные на повышение стойкости пленок Ag к деградации.

В работе [2], например, для снижения шероховатости поверхности, увеличения адгезии и стойкости пленок серебра во влажной среде было предложено наносить их с использованием ионного ассистирования. Было показано, что пленки, наносимые испарением электронным пучком совместно с бомбардировкой их поверхности ионным пучком с плотностью тока  $10 \text{ мкА/см}^2$  имеют более плотную структуру,

затрудняющую проникновение паров воды в пленку.

В работе [3] было показано, что большое влияние на термостойкость серебряной пленки оказывают свойства подложки. Так при нанесении на подслои ZnO толщиной 2-3 нм серебряные пленки имели преимущественную ориентацию в плоскости максимально плотной упаковки (111). При этом они характеризовались значительно меньшим количеством агломератов, возникающих на поверхности пленки в результате диффузии атомов серебра, чем в случае, когда покрытие состоит из случайно-ориентированных зерен. Считается, что центрами нуклеации для формируемых агломератов являются места, в которых встречаются границы зерен пленки [4].

Другими авторами [1] было обнаружено, что пленки Ag, нанесенные на подслои ZnO являются более стойкими и к деградации под действием влаги, которая, по-видимому, также вызывает миграцию атомов серебра и его агломерацию, поскольку пленки Ag, расположенные в герметичных стеклопакетах с влагопоглотителем не деградировали со временем.

Также было показано, что [5] деградация Ag пленки под воздействием влаги может быть снижена путем добавления в нее до 1 атомного процента Pd. В этом случае замечено существенное уменьшение количества белых пятен, возникающих на пленке в результате ее деградации.

Задачей данной работы было исследование влияния предварительной имплантации подложки ионами металлов на структуру пленок серебра толщиной до 10 нм, получаемых методом магнетронного распыления с целью увеличения их плотности и уменьшения их деградации под воздействием окружающего воздуха.

## 2. Experimental

Нанесение пленок Ag осуществлялось помощью планарного магнетрона с серебряным катодом, имеющим диаметр 120 мм. Эксперименты проводились при давлении аргона 0.09 Па и средней мощности разряда 0.45 кВт. Средняя

скорость нанесения пленок равнялась 36 нм/мин. В качестве подложек использовались стеклянные пластины толщиной 1 мм со среднеквадратичной шероховатостью поверхности 0.5 нм. Был проведен сравнительный анализ пленок серебра толщиной 8 нм нанесенных на подложки, которые предварительно обрабатывались двумя разными способами. В первом случае подложки повергались в течение 5 минут очистке ионами Ag с энергией  $\sim 450$  эВ, генерируемыми ионным источником с анодным слоем. Во втором случае подложка была проимплантирована ионами титана. При этом ускоряющее напряжение равнялось 40 кВ, а доза имплантации составляла  $5 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>.

Исследования поверхности пленок проводились с использованием атомно-силового микроскопа Solver P47. После нанесения пленки часть ее удалялась с помощью стальной иглы. Таким образом, возникала возможность сравнения рельефа поверхности пленки и подложки, а также определения толщины пленки.

### 3. Results

На начальном этапе экспериментов были проведены исследования пленки серебра, нанесенной на подложку, которая была предварительно очищена с помощью низкоэнергетичной ионной бомбардировки. Данная пленка имела толщину 4 нм, и после извлечения из вакуумной камеры находилась на открытом воздухе. Через несколько дней на поверхности пленки, имеющей голубоватый оттенок, появились желто-коричневые пятна величиной до двух миллиметров в диаметре. Наблюдения показали, что данные пятна возникают вблизи от края подложки или на местах каких-либо точечных дефектов и со временем увеличиваются в размерах. Т.е. изменения в пленке начинаются в местах, где имеется доступ влаги к поверхности раздела пленка-подложка.

С помощью атомно-силовой микроскопии было обнаружено, что пятна микроскопического размера состоят из двух-трех концентрично расположенных колец с различающейся шероховатостью. При этом шероховатость пленки в области этих колец увеличивается по мере приближения к центру пятна. На рис. 1 показано АСМ изображение части одного из таких пятен. На нем можно выделить несколько областей с различной структурой, имеющих четкие границы. Область 1 расположена вне пятна и имеет структуру, характерную для только что нанесенной пленки. Области 2 и 3 являются частью пятна. Профиль поверхности пленки в областях 1-3 показан на рис. 2. Измерения показали, что вне пятен среднеквадратичная шероховатость пленки равняется 4.2 нм, а в

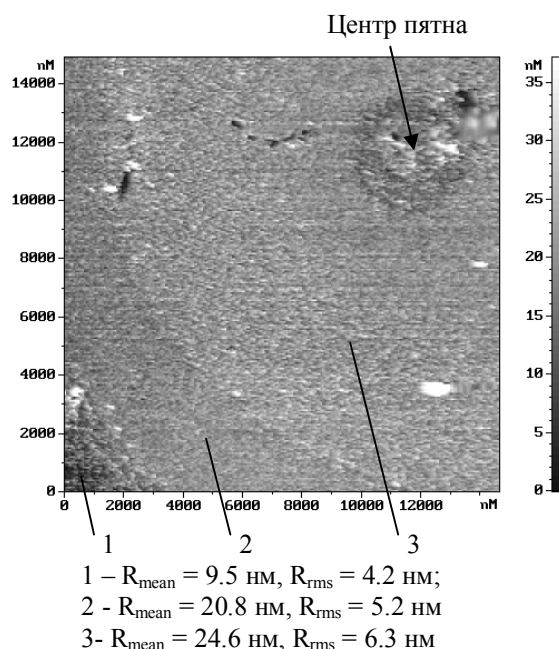


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки Ag толщиной 4 нм на деградированном участке,

где 1- область вне пятна, 2-3- области пятна с изменившейся структурой,  $R_{\text{mean}}$  – средний размах высот рельефа пленки,  $R_{\text{rms}}$  – среднеквадратичная шероховатость.

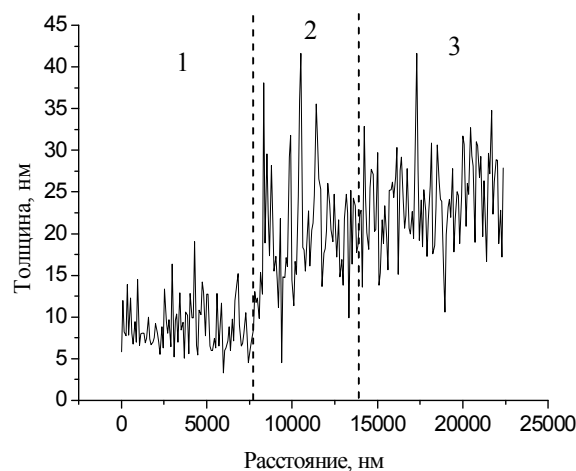


Рис. 2. Рельеф поверхности пленки серебра толщиной 4 нм на деградированном участке,

где 1- область вне пятна, 2-3- области пятна с изменившейся структурой.

областях 2 и 3 увеличивается до значений 5.2 и 6.3 нм, соответственно. В данном случае причиной возникновения данных пятен, по-видимому, является миграция атомов серебра в пленке, вызванная воздействием влаги, находящейся в атмосфере.

Для снижения уровня деградационных изменений, возникающих в пленках Ag со временем нами предложено наносить их на

подложки, которые предварительно были модифицированы путем имплантации ионами титана. Оптимальная доза имплантации ( $\sim 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>) была определена опытным путем. Имплантированным материалом может быть любой металл, широко используемый в технологиях нанесения покрытий (Ti, Cu, Cr и т.д.). Целью данной имплантации является создание на поверхности подложки точечных дефектов, которые будут на начальном этапе роста пленки ограничивать поверхностную диффузию адатомов и являться центрами зародышеобразования.

Ранее при исследовании выращивания эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках было выявлено, что зародышевые частицы образуются преимущественно на дефектных участках кристаллических граней [6]. В другой работе было отмечено, что при нанесении покрытий Au, Ag, Zn на кристаллы поваренной соли наблюдается преимущественное зародышеобразование у царапин и вдоль трещин раскалывания NaCl [7]. Это объясняется тем, что микрополости являются более вероятным местом зародышеобразования, чем плоская поверхность.

На рис. 3 представлены фотографии пленок

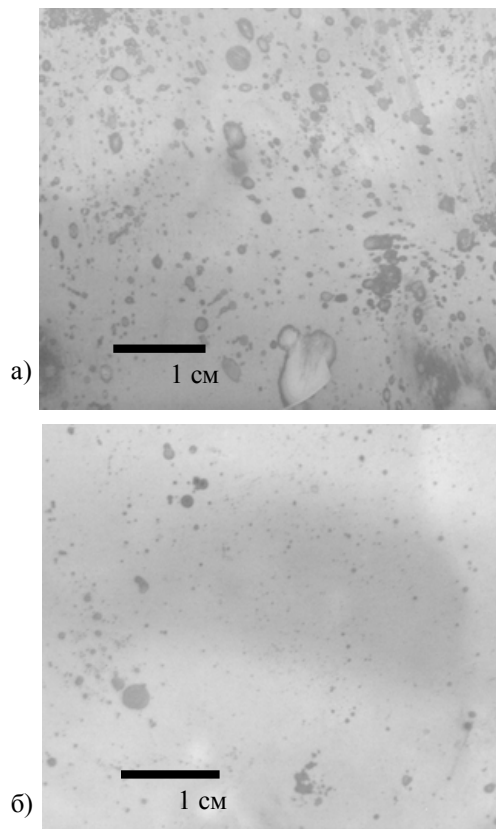


Рис. 3. Фотографии пленок серебра, нанесенных на предварительно не модифицированную (а) и предварительно имплантированную ионами титана подложку (б), сделанные через год после нанесения.

серебра толщиной 8 нм, нанесенных на предварительно очищенную низкоэнергетичными ионами Ag и предварительно имплантированную ионами Ti подложки. Фотографии были сделаны через год после нанесения покрытий.

Так как обе пленки длительное время хранились на воздухе, их поверхность значительно деградировала. Однако, видно, что степень деградации пленки на предварительно имплантированной подложке значительно меньше, если производить ее оценку по площади, занимаемой возникшими пятнами.

На рис. 4 показаны АСМ-изображения поверхности этих пленок, полученные сразу после нанесения. Видно, что осажденная на неимплантированную подложку пленка имеет размер зерна 100-200 нм и шероховатость около 3 нм, а в случае предварительной ионной имплантации эти параметры значительно меньше, 50 нм и  $\sim 1$  нм, соответственно. Известно, что пленки Ag с меньшей шероховатостью поверхности, имеют лучшие оптические свойства и проводимость [8].

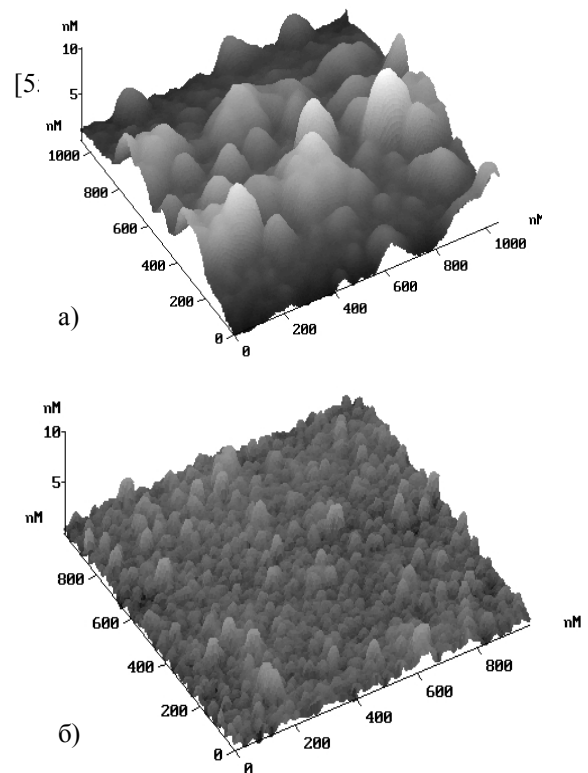


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок, нанесенных на не модифицированную (а) и предварительно имплантированную ионами титана подложку (б). Сделаны сразу после нанесения.

Для того, чтобы выяснить какие изменения произошли в пленках на микроуровне были получены АСМ-изображения поверхности этих

пленок вне пятен через год после нанесения (рис. 5).

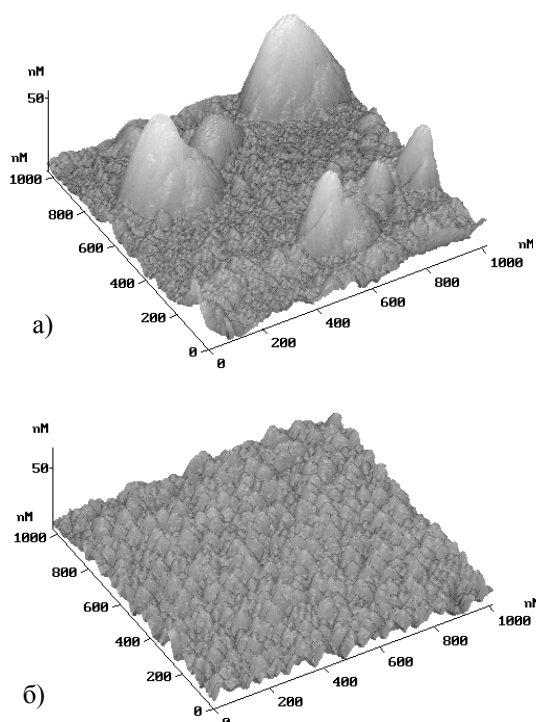


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности пленок (вне пятен), нанесенных на не модифицированную (а) и предварительно имплантированную ионами титана подложку (б). Сделаны сразу после нанесения.

Видно, что на предварительно не модифицированной подложке на пленке Ag в результате миграции атомов образовались крупные агломераты на фоне довольно гладкой поверхности. Они имеют высоту до 60 нм и диаметр основания до 300 нм. Их наличие обуславливает высокое значение среднеквадратической шероховатости, равной 9.8 нм.

Поверхность пленки серебра, нанесенной на предварительно имплантированную ионами титана подложку, имеет существенно другую структуру. Это неудивительно, если принимать во внимание, как данные пленки отличались друг от друга уже сразу после нанесения. Вне пятна пленка имеет такой же размер зерна (50 нм) как и сразу после нанесения, однако шероховатость ее немного выросла и составила 3.3 нм.

Таким образом, можно сделать вывод, что со временем шероховатость пленок серебра увеличивается. По-видимому, это происходит в результате миграции атомов пленки под воздействием влаги. Однако в случае предварительной имплантации поверхности подложки замечено значительное снижение степени деградации пленки серебра, видимое как

невооруженным глазом, так и с помощью атомно-силовой микроскопии. Наиболее вероятной причиной этого является снижение миграции атомов серебра по имплантированной подложке.

## Conclusion

В работе исследована деградация пленок серебра толщиной до 10 нм, находящихся длительное время на открытом воздухе. Обнаружено, что со временем на поверхности пленки образуются пятна желто-коричневого цвета, размер которых увеличивается со временем. Данные пятна состоят из кольцеобразных структур с различной шероховатостью и толщиной, которые уменьшаются по мере удаления от центра пятна. В области пятен происходит соби́рание серебра в агломераты, высотой до 50-60 нм, что значительно превышает изначальную толщину пленки. Экспериментально показано, что предварительная имплантация поверхности подложки ионами титана позволяет значительно снизить деградацию ультратонких пленок серебра на открытом воздухе, что в сочетании с использованием прозрачных защитных покрытий позволит существенно увеличить срок службы и стойкость этих пленок.

## References

- [1] E. Ando, M. Miyazaki, *Thin Solid Films* **392**, 289 (2001).
- [2] C.C. Lee, T.Y. Lee, Y.J. Jen, *Thin Solid Films* **359**, 95 (2000).
- [3] M. Arbab, *Thin Solid Films* **381**, 15 (2001).
- [4] S.K. Sharma, J. Spitz, *Thin Solid Films* **65**, 339 (1980).
- [5] E. Ando, S. Suzuki, N. Aomine, M. Miyazaki, M. Tada, *Vacuum* **59**, 792 (2000).
- [6] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М., *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*, М., «Наука», 1972, 320 с.
- [7] Хирс Д., Паунд Г., *Испарение и конденсация*, М., Металлургия, 1966, 196 с.
- [8] H. Sahm, C. Charton, R. Thielsch, *Thin Solid Films* **455-456**, 819 (2004).