

О.В. Ляпіна, О.М. Берегова, Р.А. Подолян

## Електрофізичні характеристики тонкоплівкових структур зі спеціальними властивостями

*Одеська національна академія харчових технологій, кафедра технології питної води  
вул.Канатна 112, м.Одеса 65039, Україна, тел. (048)-712-41-63, E-mail: [lyapyshka@te.net.ua](mailto:lyapyshka@te.net.ua)*

Вивчені електрофізичні ( $\rho$  і  $R_S$ ) і емісійні характеристики деяких багатокомпонентних конденсаційних структур. Розглянуто вплив відпалу на поверхневий опір плівок малолегованих сполук на основі міді. Проведено вибір легуючих елементів до сполук на основі міді, які стабілізують електропараметри конденсатів при підвищених температурах. Приведена залежність електропараметрів від товщини плівки.

**Ключові слова:** адгезія, конденсовані плівки, поверхневий опір, відпал.

*Стаття постуила до редакції 15.07.2010; прийнята до друку 15.12.2010.*

### Вступ

Багатокомпонентні конденсаційні плівки [1], поряд із зазначеними областями застосування (пасивні струмопровідні елементи інтегральних схем, плівкові контакти в пристроях комутації й т.п.), можуть успішно застосовуватися й в інших електротехнічних і електронних пристроях. Наприклад, конденсовані системи використовуються як матричні електроди електронно-променевих приладів. До цих електродів пред'являються підвищені вимоги по термостійкості й хімічній стабільності електропараметрів при різних видах термообробки в контакті з агресивними компонентами технологічного монтажу (склоцементом). Крім того, плівкові електроди, нанесені на внутрішню поверхню конусів електронно-променевих приладів (ЕПП) повинні забезпечити одержання висококонтрастного зображення. Це у свою чергу, забезпечується низьким коефіцієнтом вторинної електронної емісії (квээ) і високою поверхневою провідністю  $R_S$  ( $R_S \leq 10^3 \text{ Ом/}$ ).

Аналіз інформації про досвід застосування тонкоплівкових систем, що конденсують, із специфічними властивостями поверхні [2] і способах їх практичного створення свідчить о розробці нових матеріалів, що отримуються методами тонкоплівкової технології, з необхідними антидинатронними характеристиками. З урахуванням вимог, що пред'являються до тонкоплівкових структур цього класу ([2] п. 5.1) і на підставі цих робіт [3-7], нами вивчені електрофізичні ( $\rho$  і  $R_S$ ) і емісійні характеристики деяких багатокомпонентних

конденсаційних структур.

### I. Методика експерименту й обробки даних

Для спрощеного аналізу закономірностей  $R_S$  використовували наступну методику розрахунків (використовується 4-х зондова методика визначення електропараметрів ([2] розділ 2)):

Розрахунок питомого опору ( $\rho$ ) проводили по формулі

$$r = 4,53 \cdot \frac{V}{I} \cdot d \quad (1)$$

де  $V$  – напруга, мВ;  $I$  – струм, мА;  $d$  – товщина плівки.

Товщину плівки  $d$  можна не вимірювати, проте, при постійній геометрії випаровування вона визначається масою випарованої наважки :

$$d = km_0 \quad (2)$$

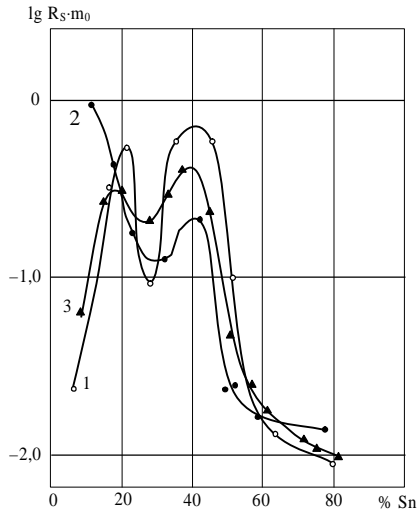
Таким чином, поверхневий опір ( $R_S$ ) визначатиметься таким чином:

$$R_S = 4,53 \cdot \frac{V}{I} \cdot \frac{r}{km_0} \quad (3)$$

Вплив складу сполуки на  $R_S$  пов'язаний з величиною  $\frac{r}{k}$ .

## II. Обговорення результатів

Залежність параметра  $(\frac{r}{k} = A)$  від складу початкового навішування вивчена на системах Cu-Sn, Cr-Sn-Al і Cu-Sn-Ni. Склади досліджених систем



**Рис. 1.** Залежність поверхневого опору плівок сполук на основі міді від складу початкової наважки 1 – мідь-олово; 2 – мідь-олово-алюміній; 3 – мідь-олово-нікель.

наведені в табл. 1. Результати експериментальних досліджень залежності  $A = f(\%Sn)$  приведені на рис. 1. Характер зміни поверхневого опору плівок систем Cu, що конденсують, – Sn і Cu-Sn-Ni подібний. В області середніх складів (20...50 % Sn) спостерігається різке зростання  $R_s$ , обумовлене впливом інтерметалевих з'єднань CuSn, Cu<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>6</sub>Sn ([2] розділи 2 і 3), характерних для цього діапазону. Має місце кореляція між концентраційними залежностями параметри A і  $R_k$  [14,30,32,78,80], ([2] розділ 3) для тих же систем, що підтверджує

достовірність спостережуваних закономірностей (рис.1).

По початкових електричних параметрах плівки систем Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni відповідають вимогам, що пред'являються до антидифузійних покриттів ЕПП. Проте, як показали дослідження по відпалі, їх використання як електроди ЕПТ викликає певні труднощі. Це обумовлено тим, що конденсати при нагріві до температур близько 553...600 К оплавляються і стягуються в краплі. Крім того, спостерігається сильне окислення поверхні і при досить високих температурах плівка вигорає, спостерігається лущення і відшарування. Це характерно для оловомісних конденсатів середнього діапазону складів і високоолов'яних плівок, обложених на холодну підкладку. Значно кращі результати по відпалі отримані на плівках мідно-олов'яних сполук із змістом олова до 15%, обложених на підігрітій підкладці (473...523 К). По-перше, адгезія плівок істотно зростає в порівнянні з конденсацією на холодну підкладку. По-друге, забезпечується формування рівноважної структури. Ці обставини призводять до того, що досить жорсткий температурний режим відпалі ( $T \approx 713$  К, час – 3 години) призводить до помітної зміни  $R_s$  плівок (табл.2). В табл. 2 для порівняння приведена безолов'яна система Cu-Cr-Al ([2] п. 5.2), яка має мінімальні значення  $R_s$  при ідентичній товщині покриттів. Безолов'яні системи являються, в цілому, перспективнішими при використанні як тонкоплівкові електроди.

Це обумовлено тим, що виключення олова із сполук на основі міді знижує імовірність оплавлення плівки при відпалі, дозволяє підвищити адгезійну здатність конденсатів, створює додаткові резерви для легування міді без задушення електрофізичних властивостей плівок.

Характеристики плівок, отримані випаровуванням безолов'яних сполук на основі міді, приведені в таблицях 3 і 4. Вибір елементів для легування здійснювався на основі літературного огляду за емісійними властивостями різних

**Таблиця 1**

Склад сполук систем Cu - Sn, Cu - Sn - Al і Cu - Sn - Ni, використаних при вивченні поверхневого опору

№ сполуки	Система Cu-Sn		Система Cu-Sn-Al			Система Cu-Sn-Ni	
	мас. % Sn, ост. Cu	№ сполуки	мас. %		№ сполуки	мас. %	
			Sn	Al		Sn	Ni
1	6,6	12	77	3,3	23	81,0	4,62
2	23,2	13	73,2	3,37	24	72,2	4,10
3	26,3	14	59,5	2,75	25	60,4	2,93
4	33,8	15	49,8	3,8	26	56,0	3,47
5	38,1	16	45,6	4,4	27	51,0	3,17
6	45,3	17	41,4	3,9	28	47,8	3,5
7	51,4	18	38,4	2,98	29	35,8	3,55
8	56,4	19	32,0	3,0	30	25,4	4,02
9	62,6	20	25,1	2,6	31	29,3	2,59
10	75,2	21	17,4	2,83	32	20,7	3,18
11	80,0	22	9,9	3,07	33	8,64	3,13

Таблиця 2

Вплив відпалу на поверхневий опір плівок малолегованих сполук системи на основі міді

№ сполуки	Склад наважки, мас. %, ост. мідь		Поверхневий опір, $R_s$ , Ом	
			Вихідна плівка	Після відпалу
1	Sn – 11,5	Cr – 7,05	0,10	0,11
2	Sn – 13,4	Cr – 6,2	0,07	0,07
3	Sn – 13,7	Cr – 3,27	0,11	0,09
4	Sn – 12,2	Cr – 1,78	0,06	0,06
5	Sn – 13,9	Al – 2,38	0,07	0,08
6	Sn – 11,5	Al – 3,54	0,05	0,07
7	Sn – 10,2	Al – 6,45	0,05	0,05
8	Cr – 9,2	Al – 2,56	0,03	0,04
9	Cr – 7,8	Al – 4,4	0,04	0,04
10	Cr – 4,7	Al – 5,85	0,05	0,06
11	Cr – 9,3	Al – 8,55	0,04	0,05

Примітка: плівки сполук 8-11 мають товщину порядку 250,0 – 300,0 нм

Таблиця 3

Поверхневий опір безолов'яних сполук на основі міді

№ п/п	Система и склад	Товщина плівки, нм	Температура підкладки, °C	$R_s$ , Ом		$\rho$ , мкОм·см
				до відпалу	після відпалу	
1	Cu-Mn-Ni	720	20÷50	0,087	–	2,84
2	Cu-Mn-Ni	500	20÷50	0,196	–	–
3	Cu-Mn-Ni	1200	20÷50	0,053	–	2,85
4	Cu-Mn-Ni	1800	20÷50	0,035	–	2,85
5	Cu-Mn-Ni	5000	250	0,0125	0,0100	4,20
6	Cu-Mn-Ni + (2÷5)%Cr	5600	250	0,017	0,016	4,3÷5,2
7	Cu-Mn-Ni + (2÷3)%Al	1000	20÷50	0,100	–	4,53
8	Cu-Mn-Ni + (2÷3)%Al	1500	20÷50	0,05	–	3,50
9	Cu-Cr-V(0,5 %)	1200	20÷50	0,30	–	17,10
10	Cu-Cr-Al + (2÷3)%Al	1200	20÷50	0,08	–	–
11	Ванадій	2000	20÷50	9,32	–	–
12	Хром	2000	20÷50	1,68	2,81	–
13	Cu-Cr-Al + (2÷3)%Al	200	20÷50	0,50	–	–
14	Cu-Mn-Ni + (2÷5)%Cr	800	20÷50	0,33	0,15	–
15	Cu-Mn-Ni + (2÷5)%Cr	5000	250	0,02	–	–
16	Cu-Cr (2÷7)%Al	5000	250	0,008	0,000	–
17	Cu-Cr (12÷15)%Al	5000	250	0,018	–	–
18	Cu-Cr-Al + (2÷3)%Al	5000	250	0,016	–	–
19	Cu-Cr-Al + (2÷3)%Al	5000	250	0,013	0,10	–
20	Cu-Mn-Ni + (2÷5)%Cr	2500	250	0,029	–	–

металевих систем. Зокрема, введення Cr у випарований сплав було обумовлене його широким використанням для зниження коефіцієнта вторинної електронної емісії ([2] п. 5.1). Відомостей про емісійні характеристики титану (масивного і шарів, що конденсують) в літературі не виявлено. Проте, висока стійкість Ti до окислення при підвищених температурах і переважанням в завершуючих шарах при випаровуванні кінцевих наважок визначають доцільність його використання як легуючої добавки до сполук на основі міді. Результати досліджень коефіцієнта вторинної електронної емісії підтверджують цю пропозицію ([2] п. 5.4).

Для порівняння була вивчена промислова сполука Cu-Mn-Ni, (Mn – 2...4 %, Ni – 1...2 %),

компоненти якої забезпечують певні характеристики тонкоплівкових систем [81-83]. Введення марганцю забезпечує підвищення адгезії плівок до скляних підкладок [2]. На плівках сполук Cu-Mn-Ni був вивчений розмірний ефект (залежність електропараметрів від товщини плівок). На підставі цієї серії дослідів (табл. 3), а також перевірочних дослідів інших систем було встановлено, що, починаючи з товщини більше 500,0 нм, електропараметри ( $R_s$  і  $\rho$ ) практично не залежать від товщини. Наступні експерименти виконувалися на плівках товщиною більше ніж 500,0 нм. При вибраній геометрії випаровування отримання заданої товщини вимагає навішування близько 0,4 г. Перехід на іншу геометрію випаровування повинен

Таблиця 4

Поверхневий опір плівок, отриманих випаровуванням хромсодержащих сполук на основі міді

№ п/п	Склад сполуки, вес. % хрому, титана, нікеля, ост. мідь	Маса вихідної наважки, г	Поверхневий опір, $R_s$ , Ом	
			Вихідна плівка	Вихідна плівка
Система мідь-хром				
1	2,82	0,4008	0,0176	–
2	7,73	0,3971	0,0136	–
3	6,30	0,4128	0,0140	–
4	6,60	0,4194	0,0102	–
5	1,78	0,4000	0,0091	–
6	4,50	0,4023	0,0080	–
7	3,78	0,4060	0,0191	0,031
8	3,26	0,4056	0,0209	0,023
9	7,24	0,4222	0,004	–
10	5,20	0,3997	0,006	–
Система мідь-хром-титан				
11	3,44±0,1±0,2	0,4081	0,009	0,01
12	3,90±0,08±0,1	0,4105	0,001	–
13	2,90±0,08±0,1	0,4059	0,0108	–
14	4,30±0,1	0,4115	0,0121	0,007
15	8,80±0,2	0,4285	0,0172	0,007
16	7,18±0,09±0,1	0,4230	0,0084	–
17	6,15±0,09±0,1	0,4155	0,001	–
Система мідь-хром-нікель				
18	5,6±2±3	0,4144	0,0159	непром.
19	2,93±2±3	0,4036	0,0041	непром.
20	3,6±7,20	0,4386	0,0172	–
21	5,56±7,45	0,4494	0,0178	–
22	6,55±5,70	0,4609	0,0020	–
23	1,11±7,50	0,4287	0,0020	–

передбачати побудову градувальних кривих.

З серії зразків табл. 3 і табл. 4 були довільно відібрані зразки структур, що конденсували, і піддані 3-х годинному відпалу при температурі 673...723 К на повітрі (муфельна піч).

## Висновок

Незначна зміна провідності тонкоплівкових електродів показує, що по електропараметрах переважна більшість вивчених систем відповідають вимогам на виробу цього класу. В зв'язку з цим як основний чинник, що визначає можливість використання того або іншого сплаву при отриманні електродів ЕПТ, слід брати коефіцієнт вторинної електронної емісії.

Легування хроммістових сполук міді титаном призводить до зниження поверхневого опору при

відпалі (сполуки 14, 15 по табл.4). Пояснити це можна гальмуванням процесів внутрішнього окислення конденсатів за рахунок гальмування дифузії кисню повітря через плівку титану і його оксидів в конденсат. Таким чином, ще раз підтверджується доцільність використання титану як легуючого елементу для стабілізації електропараметрів конденсатів при відпалі.

Плівки сполук системи Cu-Mn-Ni після відпалу сильно окислюються і не забезпечують необхідні значення поверхневого опору. Це обумовлено тим, що Ni в завершуючих шарах конденсат інтенсивно окислюється при  $T \cong 673-723$  К.

**Ляпіна О.В.** – к. х. н., доцент кафедри;  
**Берегова О.М.** – к. т. н., доцент кафедри;  
**Подолян Р.А.** – асистент кафедри.

- [1] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. Машиностроение, М. 208 с. (1987).
- [2] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина. *Многокомпонентные конденсационные пленки высокой проводимости*. "Друк", Одесса. 276 с. (2008).
- [3] М.П. Кабанченко, А.И. Костржицкий, Г.М. Иванов. Влияние легирующих добавок на электрофизические свойства пленок, полученных испарением конечных навесок сплавов на основе меди // *Электронная техника, сер. Материалы*, (9), сс. 3-6 (1981).

- [4] A.I. Kostrijtskiy, M.P. Kabanchenko. *Electrical and Emission properties of slow doped copper alloys films, prepared by vacuum deposition.* – Proc. of 6<sup>th</sup> Int. Sch. on vacuum, Electron and Ion Technol, NRB, Varna, 1989. p. 91.
- [5] М.П. Кабанченко, А.И. Костржицкий. *Электрофизические и эмиссионные свойства пленок слаболегированных сплавов на основе меди.* – Научная сессия – 89 (NRB) / Сб. трудов, Русе, 1989.
- [6] A.I. Kostrijtskiy *Electrical and Emission properties of slow doped copper films, prepared by vacuum deposition.* – Proc. 6<sup>th</sup> Ukr. – Polish Symp. "Theoretical and Experim. Studies of interfacial phenomena and their technol. application." – Odessa, SCS EIO, 2001, p. 107-108.
- [7] А.И. Костржицкий, М.П. Кабанченко. *Электрофизические свойства пленок, полученных вакуумным испарением сплавов медь-олово и их аналогов // Электронная техника, сер. Материалы, (7), сс. 3-7 (1980).*

E.V. Liapina, O.M. Beregova, R.A. Podolian

## **Electrophysics Characteristics of Thin-Film Structures with Special Properties**

*Odessa National Academy of Food Technologies, 112, Kanatna Str., Odessa, 65039,  
(0482)-29-11-31, E-mail: [lyapyshka@te.net.ua](mailto:lyapyshka@te.net.ua)*

Are studied electrophysical ( $\rho$  and  $R_S$ ) and issue characteristics of some a multiclod-ponentnyh condensed structures. Influence of annealing on superficial from films few alloying alloys of system on the basis of copper is considered. Dependence electroparameter from a thickness of a film is resulted.