

УДК 538.975

PACS number(s): 81.15.-z

МОДИФІКАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ТОНКИХ ПЛІВОК МІДІ ПІД ДІЄЮ АТОМАРНОГО ВОДНЮ

Є. Жавжаров, Н. Антонченко, В. Матюшин

*Запорізький національний технічний університет
вул. Жуковського, 64, 69063 Запоріжжя, Україна
e-mail: jin@zntu.edu.ua*

Досліджено вплив атомарного водню (Н) на електрофізичні властивості тонких плівок міді, осаджених термічним вакуумним випаровуванням на діелектричні підкладки. Зразки оброблялися в Н за температури 300–310 К, тиску ~20 Па і концентрації атомарного водню 10^{18} – 10^{19} м⁻³. Показано, що обробка плівок у середовищі атомарного водню спричинює зміну їх електрофізичних параметрів – електропровідності, тензометричного коефіцієнта. З'ясовано залежність механізмів, що відбуваються під дією атомарного водню, від параметрів плівки. Запропоновано механізм взаємодії, який пояснює результати дослідження.

Ключові слова: тонкі плівки міді, атомарний водень, електропровідність, тензометричний коефіцієнт.

Сучасний розвиток науки і техніки потребує створення і використання матеріалів з новими властивостями, які повною мірою змогли б задовольнити зростаючі потреби промисловості. Вирішення цього питання можливе як за рахунок створення принципово нових матеріалів, так і модифікації наявних. Особливу наукову і прикладну увагу тут привертають малі атомні агрегації та надтонкі плівки, які за властивостями є проміжними між окремими ізольованими атомами та об'ємним тілом.

Зараз тонкі металеві плівки використовують як захисні, активні або пасивуючі поверхню твердого тіла. Тонкі металеві плівки можуть бути ефективно використані як струмопровідні доріжки сучасних інтегральних схем, друкованих плат, так і слугувати як передавачі температури всебічного призначення – тиску, деформації, вологи, газоаналізаторів, різних типів функціональних покриттів. При цьому важливими є не лише електричні, механічні, оптичні властивості, але й надійність цих плівок.

З огляду на це активно розвиваються технології нанесення та модифікації параметрів тонких плівок. Зокрема, для отримання плівок із заданими властивостями можуть використовуватися високотемпературні процеси відпау [1] або складні дво- чи тристадійні процеси [2]. Однак при цьому може виникати велика кількість негативних явищ, таких як дифузія фонових домішок, зростання

паразитних плівок, виникнення механічних напруг, створення значної кількості дефектів.

Одним з перспективних напрямів, що дають змогу цілеспрямовано змінювати властивості поверхні, є дія на неї активних газових часток, зокрема, атомарного водню. Поверхня, яка є центром рекомбінації атомарного водню у молекулярний, потрапляє під дію енергії, що виділяється при цьому (4.48 eV на один акт рекомбінації) [3]. Така взаємодія може супроводжуватися низкою ефектів – дифузією атомів плівки у підкладинку [4], розпилюванням атомів плівки [5], хімічною реакцією [6] тощо. На підставі вищезазначеного є можливою модифікація електрофізичних властивостей плівок під дією атомарного водню.

Як об'єкт дослідження було обрано мідь, оскільки вона є перспективним матеріалом для плівок, наприклад, для струмопровідних доріжок.

Мета статті – виявити зміну властивостей плівок міді під впливом дії атомарного водню.

Досліджувалися плівки Cu товщиною 0,02–0,25 мкм, що були нанесені шляхом термічного випаровування на діелектричні підкладинки за кімнатних температур. Як діелектричні підкладинки використовували досить стійкі до дії атомарного водню зразки фторопласту-4 та ситалу СТ-50-1. Зразки із плівкою міді, отриманої в єдиному технологічному циклі на одній підкладинці розділяли на декілька частин. Одну частину зразків піддавали модифікації атомарним воднем з різним часом дії, інша слугувала як тестові зразки. З метою визначення впливу стану поверхні плівки дослідження виконували на щойно виготовлених зразках та на зістарених, який витримували за кімнатних умов протягом місяця.

Атомарний водень утворювали під час дисоціації молекулярного водню у плазмі високочастотного розряду. Молекулярний водень одержували електролізом з розчину КОН у дистильованій воді. Далі водень пропускали через форбалон для уловлювання крапель КОН та через осушну колонку, заповнену силікагелем, і надходив у робочу камеру. Концентрацію атомарного водню вимірювали калориметричним методом [7]. Тонкі плівки обробляли атомарним воднем у вакуумній камері за кімнатної температури. Під час обробки вимірювали опір плівок, температуру зразків при цьому контролювалася за допомогою термопари, закріпленої зі зворотної сторони підкладинки.

Опір тонких плівок досліджували на спеціально створених зразках. Термічним випаровуванням у вакуумі через маску на діелектричну підкладинку наносився шар міді завтовшки ~2–3 мкм, який надалі відіграв роль контактів. Далі проводили напилювання тонкої плівки Cu і структуру механічно розділяли на смуги (завширшки 3–4 мм, завдовжки 60 мм), по краях яких розташовувалися контактні площадки. До контактних площадок припаювали виводи, які разом із площадками захищалися від дії атомарного водню за допомогою компаунда.

Для виміру тензометричного коефіцієнта плівок вимірювали залежності опору плівки від її розтягнення, яке досягалося розтягуванням підкладинки з фторопласту.

Дослідження щойно виготовлених плівок міді засвідчили, що у разі їх контакту з атомарним воднем відбувається значна взаємодія, внаслідок якої підвищується електричний опір. Обробка супроводжується невеликим розігрівом підкладинок – на 10-50 °С. Розігрів зразків пов'язують з дисипацією енергії рекомбінації атомарного водню в молекулярний [3]. Залежність опору плівки Cu

(0,02 мкм) від часу взаємодії з атомарним воднем при різних концентраціях Н показано на рис. 1.

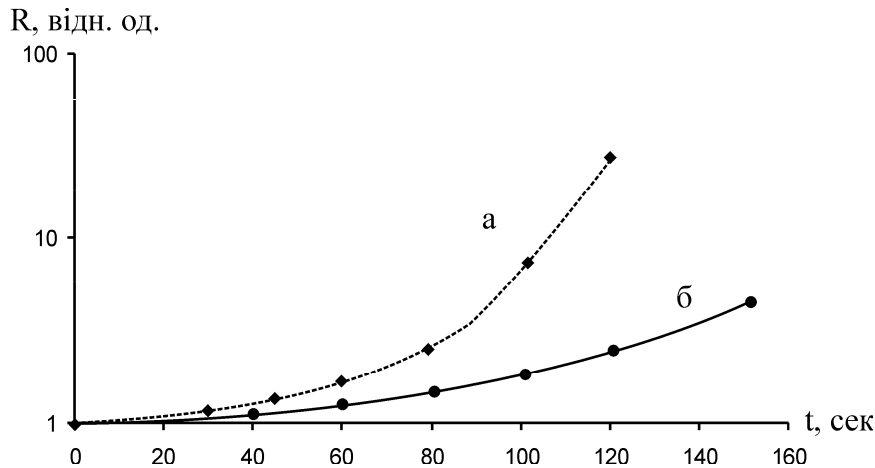


Рис. 1. Зміна опору плівки Cu завтовшки 0,02 мкм під дією атомарного водню: а – $C_H=10^{19} \text{ м}^{-3}$; б – $C_H=10^{17} \text{ м}^{-3}$

Простежуване зростання опору плівки під час взаємодії з Н може бути як за рахунок підвищення температури зразків, так і за рахунок розчинення водню в об'ємі плівки [8]. Однак, зважаючи на великі зміни опору плівки та оптичні дослідження поверхні плівки, можна стверджувати, що переважним процесом є розпилення плівок Cu. Так, процес розпилення спостерігається візуально: тонка плівка міді (0,025 мкм) при концентраціях атомарного водню $C_H=10^{19} \text{ м}^{-3}$ повністю розпилюється за ~ 2 хв, що відповідає швидкості розпилення $\sim 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ мкм/с}$.

Ефект розпилення також простежені і на товстих плівках завтовшки 0,2 мкм. Зміна опору плівки від часу взаємодії з атомарним воднем представлено на рис. 2. Залежність має дві ділянки з різним кутом нахилу, що вочевидь відповідає різним механізмам взаємодії. Перший етап взаємодії (перша ділянка) з одним механізмом взаємодії змінює інший – з більш повільним механізмом. При цьому перший етап можна пов'язати з розігрівом плівки та з тим фактом, що спочатку розпилюються межі плівки. На другому етапі визначається стабільна, повільніша швидкість розпилення плівки.

Розрахунки питомого опору для цих зразків плівок дали значення, яке майже не відрізняється від табличного [9], отже отримана плівка належить до товстих плівок. Отже, якщо прийняти розпилення постійним протягом часу, тоді за зміною електропровідності плівки можливо знайти швидкість розпилення.

Зміну електропровідності зразка внаслідок розпилення деякого шару плівки завтовшки $h_{\text{роз}}$ можна показати у вигляді такого рівняння:

$$\sigma_{\text{поч}} - \sigma_{\text{роз}} = \frac{h_{\text{поч}} - h_{\text{роз}}}{\rho \cdot l / a}, \quad (1)$$

де $\sigma_{\text{поч}}$ – початкова електропровідність зразку товщиною $h_{\text{поч}}$; $\sigma_{\text{роз}}$ – електропровідність розпиленого шару плівки товщиною $h_{\text{роз}}$; ρ – питомий опір плівки; l та a – довжина та ширина плівки.

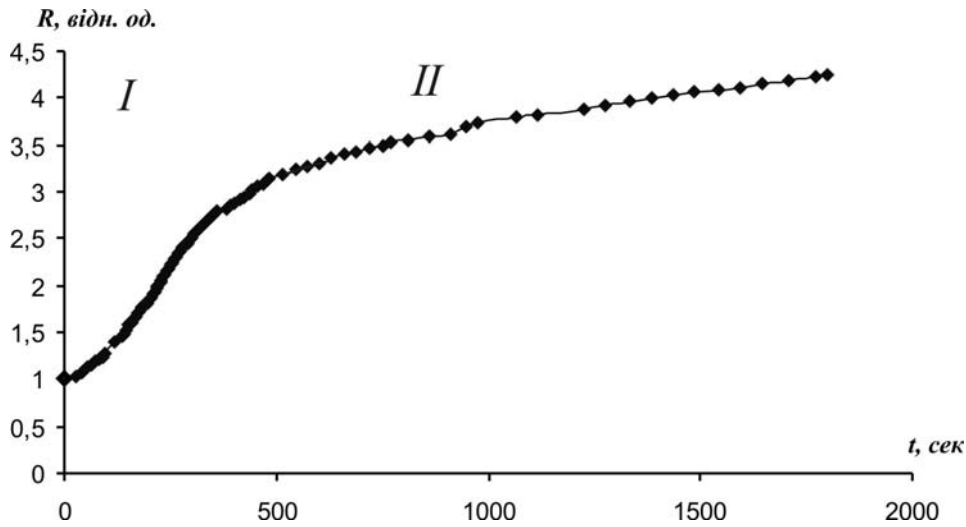


Рис. 2. Зміна опору плівки Cu (0,2 мкм) при $C_H=10^{19} \text{ м}^{-3}$

Враховуючи наведену формулу, швидкість розпилення плівки на другому повільному етапі становить $\sim 1,1 \cdot 10^{-5}$ мкм/с, що майже на порядок менше, ніж для тонкої плівки. Це можливо пояснити тим фактом, що параметри та константи тонких плівок будуть тим більше відрізнятися від відповідних величин для масивного зразка, чим вони тонші [10].

Дослідження змін тензометричного коефіцієнта плівок Cu під дією атомарного водню засвідчили його зростання зі збільшенням часу обробки. Це пояснюють зменшенням товщини плівки унаслідок процесів розпилення.

Наявність процесів розпилення можна простежити за зміною морфології поверхні. На рис. 3 показано вигляд поверхні плівки завтовшки 0,2 мкм після взаємодії з атомарним воднем протягом 20 хв. Отже, на виготовлених зразках переважаючим механізмом взаємодії можна вважати саме процес розпилення плівок міді.

У ході досліджень було виявлено, що під час витримки зразків плівок Cu за кімнатних умов їх опір з часом збільшується (рис. 4).

Збільшення опору плівок пов'язують з процесами окиснення [11]. Як видно з рис. 4, швидкість зміни опору плівок Cu у часі зворотно пропорційна товщини плівки, що ще раз підтверджує факт залежності параметрів плівок від їх товщини.

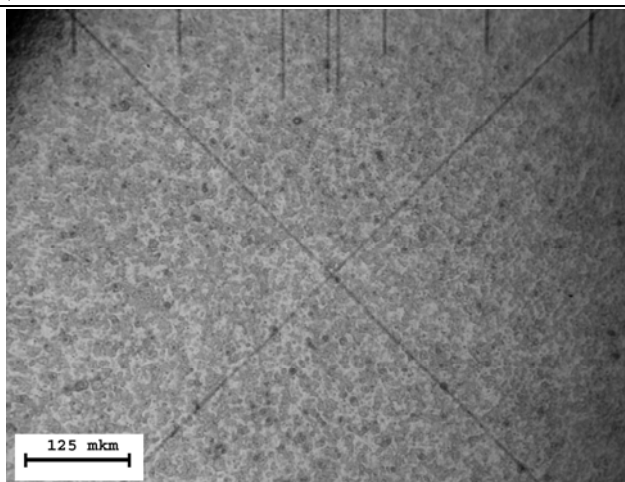


Рис. 3. Поверхня плівки Cu (0,2 мкм) після взаємодії з атомарним воднем (20 хв, $C_H=10^{19} \text{ м}^{-3}$)

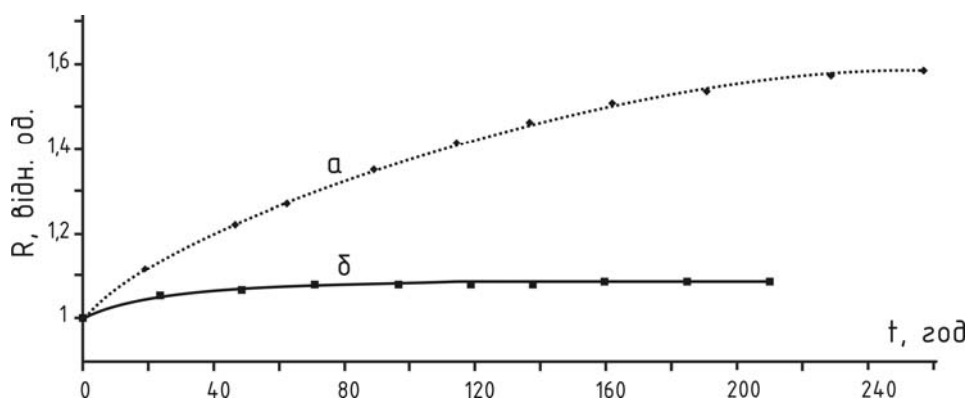


Рис. 4. Залежність опору плівок Cu від часу витримки за кімнатних умовах:
a – плівка 0,025 мкм; *б* – плівка 0,1 мкм

Дослідження впливу атомарного водню на зістарені плівки виявило відмінності у кінетиці механізмів взаємодії. Під час взаємодії з атомарним воднем опір плівок спочатку зменшується, а лише потім починає збільшуватися. Залежність опору від часу обробки показана на рис. 5, *a*.

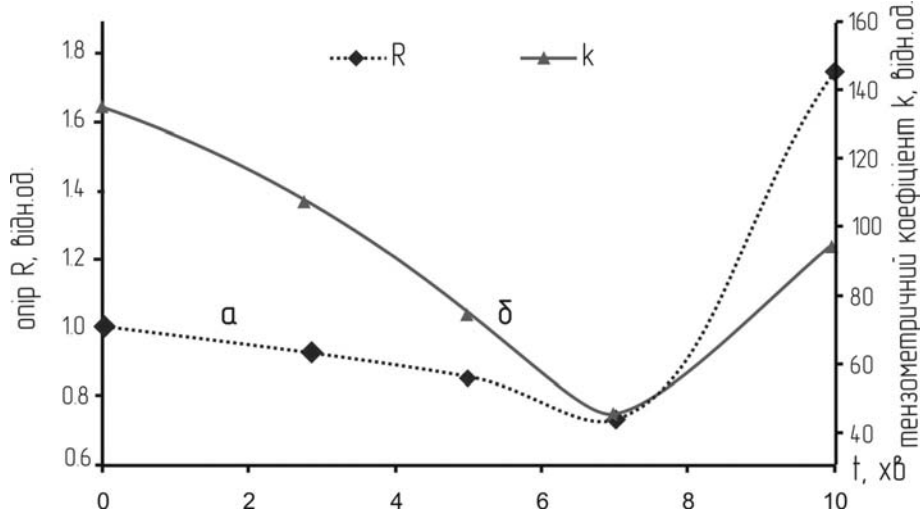


Рис. 5. Зміна поверхневого опору (а) та тензометричного коефіцієнту (б) плівки Cu (0,25 мкм) від часу обробки при $C_n=10^{19} \text{ м}^{-3}$

Обробка зістарених зразків, як і щойно виготовлених, супроводжується нагріванням. З'ясовано, що під час обробки атомарним воднем відбувається зміна тензометричного коефіцієнта плівок (рис. 5, б). Як бачимо з рис. 5, на обох залежностях простежено екстремум, отже в умовах експеримента відбувається зміна домінуючого механізму модифікації параметрів плівок. На першому етапі обробка плівок Cu призводить до зменшення опору плівок, що можливо внаслідок протікання одного з таких механізмів взаємодії:

- по-перше, можливе хімічне відновлення окису [11] і, відповідно, зростання електропровідності плівок;
- по-друге, враховуючи енергетичний вплив атомарного водню та наявність процесу розігріву зразків, зменшення опору може бути пов'язано з процесом поліпшення структури та зростанням зерен плівки [12], яке зазвичай відбувається під час відпалювання плівок.

Зазначимо, що зі зменшенням опору плівки одночасно відбувається зменшення тензометричного коефіцієнта (рис. 5, б). Отже, беручи до уваги кінетику зміни тензометричного коефіцієнта та візуально спостережуване відновлення окислу, можливо припустити, що збільшення електропровідності на першому етапі обробки тривалістю до 7 хв відбувається через дію обох запропонованих механізмів – відновлення окислу та відпалу, внаслідок чого відбувається перехід міді у "м'який" стан, за якого зростає її пластичність через зменшення дефектів [13].

На другому етапі обробки відбувається збільшення питомого опору та тензометричного коефіцієнта, що пов'язується з переважаючим процесом розпилення плівок Cu.

Керуючись отриманими залежностями, можливо запропонувати таку модель взаємодії атомарного водню з тонкими плівками міді.

Під час взаємодії атомарного водню з поверхнею мідних плівок інтенсивно відбувається рекомбінація атомарного водню в молекулярний. Дисипація енергії

рекомбінації призводить до розігріву зразків (на 10–50°C) та до виникнення процесу розпилення. Швидкість розпилення залежить від товщини плівки і становить $\sim 2,1 \cdot 10^{-4}$ мкм/с для плівок завтовшки 0,025 мкм. Зі збільшенням товщини плівок швидкість розпилення зменшується. Унаслідок розпилення електропровідність тонких плівок зменшується від початкового значення до нуля, що відповідає повному розпиленню плівки. Внаслідок розпилення і зменшення товщини плівки тензометричний коефіцієнт плівки збільшується.

Під час взаємодії атомарного водню з зістареними плівками, опір яких збільшився порівняно з попереднім унаслідок процесів окиснення, взаємодія відбувається у два етапи. На першому етапі простежено відновлення окислу та відпал плівок, внаслідок чого збільшується електропровідність плівок. Це відповідає переходу міді у стан так званої „м'якої”, при цьому спостерігається зниження тензометричного коефіцієнта внаслідок збільшення пластичності міді. На другому етапі взаємодії переважає процес розпилення міді, що супроводжується зменшенням електропровідності плівок і зростанням тензометричного коефіцієнта плівок міді.

Під час проведення експериментальних досліджень виявлено особливості взаємодії атомарного водню з тонкими плівками міді. Було з'ясовано, що в широкому діапазоні значень концентрації атомарного водню одним з основних процесів, що переважають, є процес розпилення атомів плівки під дією енергії рекомбінації атомарного водню в молекулярний. При цьому процес розпилення супроводжується підвищенням опору плівок та збільшенням тензометричного коефіцієнта плівок.

Швидкість процесу розпилення плівок зворотно пропорційно залежить від товщини плівок. Для плівок завтовшки 0,025 мкм швидкість розпилення сягає $\sim 2,1 \cdot 10^{-4}$ мкм/с.

Під час взаємодії атомарного водню з зістареними плівками міді, які мають шар окису, взаємодія відбувається у два етапи. На першому етапі взаємодії переважають процеси відновлення окису та поліпшення структури плівки за рахунок процесу, що аналогічний процесу відпалу. Характерним для цього етапу є зменшення опору та тензометричного коефіцієнта плівки. На другому етапі взаємодії переважає процес розпилення, що виявляється у зростанні опору плівок та збільшенні тензометричного коефіцієнта.

Отже, обробка плівок міді атомарним воднем відкриває нові можливості низькотемпературної модифікації параметрів тонких плівок у широких межах і може бути використана як під час розробки нових низькотемпературних технологій модифікації параметрів тонких плівок, так і під час створення тонкоплівкових передавачів з поліпшеними параметрами.

1. Чапланов А. М., Маркевич М. И. Особенности рекристаллизации тонких металлических пленок при стационарном и импульсном отжигах // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 3. С. 322–324.
2. Пат. 6423201 США, МПК{7} С 23 С 28/02. Method of improving the adhesion of copper: Пат. 6423201 США, МПК{7} С 23 С 28/02; Appl. Mater., Inc., Mandrekar Tushar. - N 09/644968; Заявл. 23.08.2000; Опубл. 23.07.2002; НПК 205/186.

3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Иностранная литература, 1962. 320 с.
4. Матюшин В. М., Бондарев И. В., Белоус Д. М. Стимулирование диффузии меди в германии под воздействием атомов водорода // Физ. и хим. обраб. материалов. 2000. №3. С.72–75.
5. Матюшин В. М. Вплив атомарного водню на процеси масопереносу з тонких металевих плівок в системах з обмеженою розчинністю / Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. Харків, Харківський фізико-технічний інститут. 2004.
6. Матюшин В. М. Низкотемпературная диффузия индия в германии, стимулированная атомарным водородом // Физ. и техн. полупроводн. 2001. Т. 35. Вып. 3. С. 301–304.
7. Волькенштейн Ф. Ф., Горбань А. Н., Соколов В. А. Радиалорекombинационная люминесценция полупроводников. М.: Наука, 1976.
8. Водород в металлах // Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькея. М.: Мир, 1978. Т. 1. 475 С.
9. Тареев Б. М., Короткова Н. В., Петров В. М. Электрорадиоматериалы. М.: Высшая школа, 1978. 336 с.
10. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
11. Глинка Н. Л. Общая химия. Л.: Химия, 1983. 720 с.
12. Жавжаров Е. Л., Бялик Г. А., Матюшин В. М. Низкотемпературная кристаллизация тонких пленок Ni под воздействием атомарного водорода // Письма в ЖТФ, 2007. Т. 33. Вып. 13. С. 64–71.
13. Справочник по электротехническим материалам // Под ред. Ю.В. Корицкого Ленинград: Энергоатомиздат, 1988. Т. 3. 728 с.

MODIFICATION OF PARAMETERS OF COPPERS THIN FILMS UNDER THE INFLUENCE OF ATOMIC HYDROGEN

E. Zhavzharov, N. Antonchenko, V. Matyushin

*Zaporizhya national technical university
Zhukovsky 64, 69063, Zaporozhye, Ukraine
e-mail: jin@zntu.edu.ua*

Influence of atomic hydrogen on electrophysical properties of the thin films of copper, which was got thermal vacuum evaporation on dielectric substrate, is explored. Samples were processed at a temperature 300–310 K, pressures ~20 Pa and concentrations of the atomic hydrogen 10^{18} – 10^{19} м⁻³. It is shown, that treatment of thin films in the environment of atomic hydrogen causes change of their electrophysical parameters – conductivity, tensometric coefficient. The dependence of mechanism of interactions from films parameters is found. The physical mechanism which explains results of researches is offered.

Keywords: thin films of copper, atomic hydrogen, conductivity, tensometric coefficient.

Стаття надійшла до редколегії 18.06.2007

Прийнята до друку 08.07.2008