ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 6, № 3 (2005) С. 423-427

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 6, № 3 (2005) P. 423-427

УДК 621.793.016.61

ISSN 1729-4428

О.В. Ляпіна, А.І. Костржицький

Вплив термообробки на електрофізичні властивості конденсованих плівок сполук міді

Одеська національна академія харчових технологій
вул. Канатна, 112, м.Одеса, 65039, (0482) 29-11-31, e-mail:profAIK@ipss.net

Вивчені електропараметри конденсованих плівок сполук Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni різних складів і вплив температури на їх зміну. Показано, що максимальна нестабільність електропараметрів свіженапилених плівок приходиться на діапазон складів 38...55% Sn (по масі). Відпалення, що вирівнює, стабілізує значення питомого опору і ТКС у широкому діапазоні складів. Дано рекомендації з використання отриманих даних при оптимізації технологічних параметрів одержання плівок із заданими експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: конденсовані плівки, відпалення, рекристалізація.

Стаття поступила до редакції 01.05.2005; прийнята до друку 30.05.2005.

Конденсовані плівки сполук міді успішно використовуються для заміни шляхетних металів у виробах електронної техніки [1-3]. Мається також досить велика інформація про деяких електрофізичних властивостях різних конденсованих систем [2, 4]. Разом з тим, вплив різних діянь (температури, вологи, агресивних середовищ і т.д.) на електропараметри конденсатів вивчено недостатньо; наявні дані, як правило, безсистемні і відбивають лише приватні закономірності тих або інших властивостей конденсатів. Для науково обґрунтованого вибору оптимальних властивостей конденсованих структур у конкретних умовах експлуатації необхідно мати інформацію не тільки про їхні фізико-хімічні властивості [5, 6], але і про вплив зовнішніх діянь на їхні електричні характеристики.

У рамках дійсного дослідження проаналізовані електропараметри конденсованих структур Cu-Sn, Cu-Sn-Al і Cu-Sn-Ni при різних температурних впливах. Зразки для проведення досліджень були отримані методом випаровування кінцевих навішень готових сплавів у вакуумі (технологія одержання конденсатів даним методом описана в роботах [1, 3, 7].) Як підкладки використані гетінакс і сітал. Вивчення електропараметрів проводилося чотирьохзондовим методом з використанням рекомендацій роботи [8].

Температурна залежність електроопіру плівок проводилося по двох режимах: спочатку знімали залежність R=f(t) на свіженапилених плівках, потім ці зразки відпалювали при T=423 К в збіганні 2-х годин, прохолоджували 24 години і повторно знімали залежність R=f(T). Крім електропараметрів сполук Cu-Sn і їх аналогів, вивчені ці ж характеристики на чистих конденсатах міді й олова при ідентичних режимах термообробки. Усі виміри електроопіру R були пронормовані по первісному опіру (рис. 1).

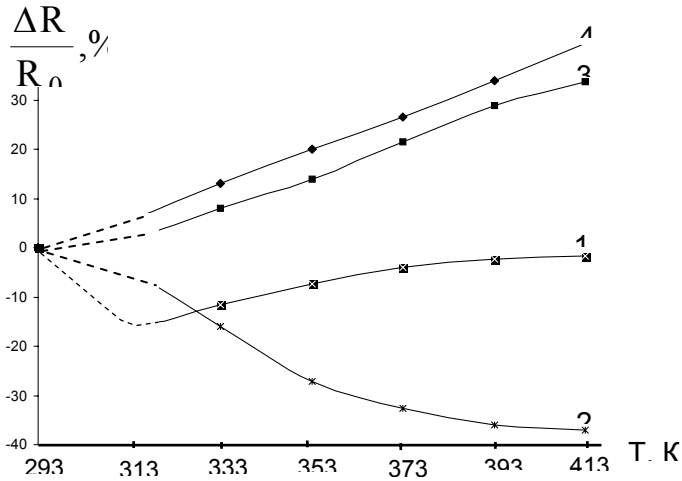

Рис. 1. Залежність зміни опіру (відн. од.) конденсованих плівок міді (1 і 2) і олова (3 і 4) від температури до відпалення (1 і 3) і після відпалення (2 і 4).

Було встановлено (рис. 1), що відпалення практично не впливає на температурну залежність опіру плівок олова (криві 3, 4). У той же час, відзначена висока чутливість плівок міді до

температурних впливів. Хід кривих $\frac{\Delta R}{R_0} = f(T)$ ($\Delta R = R_T - R_0$; R_T - опір при температурі T, R_0 - початковий опір плівки), а також чисельні значення $\frac{\Delta R}{R_0}$ свідчать про незавершеність рекристалізаційних процесів у мідних конденсатах навіть після двогодинного відпалення (криві 1, 2).

Деякі загальні закономірності температурної залежності $\frac{\Delta R}{R_0} = f(T)$ спостерігаються для конденсованих систем Cu-Sn і їхніх аналогів (рис. 2, 3). Зміна опіру свіженапилених плівок, отриманих випарюванням сполук зі змістом олова 9...27% і 60...7% з ростом температури відбувається по лінійному закону. При цьому добавки Al і Ni не роблять впливу на характер залежності $\frac{\Delta R}{R_0} = f(T)$. Для плівок сполук Cu-Sn (рис. 2) і Cu-Sn-Ni (рис. 3 а), що містять 27...60% Sn, фіксується немонотонний хід кривих з максимумом у діапазоні 303…393К. Для плівок сполук Cu-Sn-Al у цьому ж діапазоні складів спостерігається зниження $\frac{\Delta R}{R_0}$ при температурах 383…393 К (рис. 3 б). Після двогодинного відпалення залежності $\frac{\Delta R}{R_0} = f(T)$ для плівок Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al лінійні з позитивним ТКС, як і для системи Cu-Sn (рис. 2 б).

Закономірності, що спостерігаються, можна пояснити в такий спосіб. У процесі зняття температурної залежності R=f(T) у свіженапилених плівках починаються рекристалізаційні процеси, що приводять до упорядкування структури і зниженню електроопіру. Орієнтовно можна вважати, що, рекристалізація починається при температурах 363…383 К, про що свідчить зниження опіру з ростом температури. Двогодинне відпалення супроводжується не оберненою зміною електроопіру; наступне зняття залежностей R=f(T) на відпалених зразках і відсутність не оберненою зміни опіру свідчить побічно про завершення рекристалізаційних процесів і формування рівноважної структури.

Обробка результатів виміру температурних залежностей $\frac{\Delta R}{R_0} = f(T)$ плівок сполук Cu-Sn і їхніх аналогів дозволив встановити визначений вплив олова на зміну електроопіру (рис. 4). Чисельні значення $\frac{\Delta R}{R_0}$ показують, що в процесі відпалення має місце як зниження (рекристалізація), так і зростання опіру. Відомо [9], що температурні впливи на сполуки цієї системи супроводжуються окисними процесами. Останні, як правило [2, 3] приводять до не оберненого зростання опіру. При обраній методиці дослідження [8] можна зробити якісний висновок про перевагу рекристалізаційних або окисних процесів, оскільки обидва процеси йдуть одночасно. Так, позитивні значення $\frac{\Delta R}{R_0}$ свідчать про перевагу окисних, негативні - про перевагу рекристалізаційних процесів.

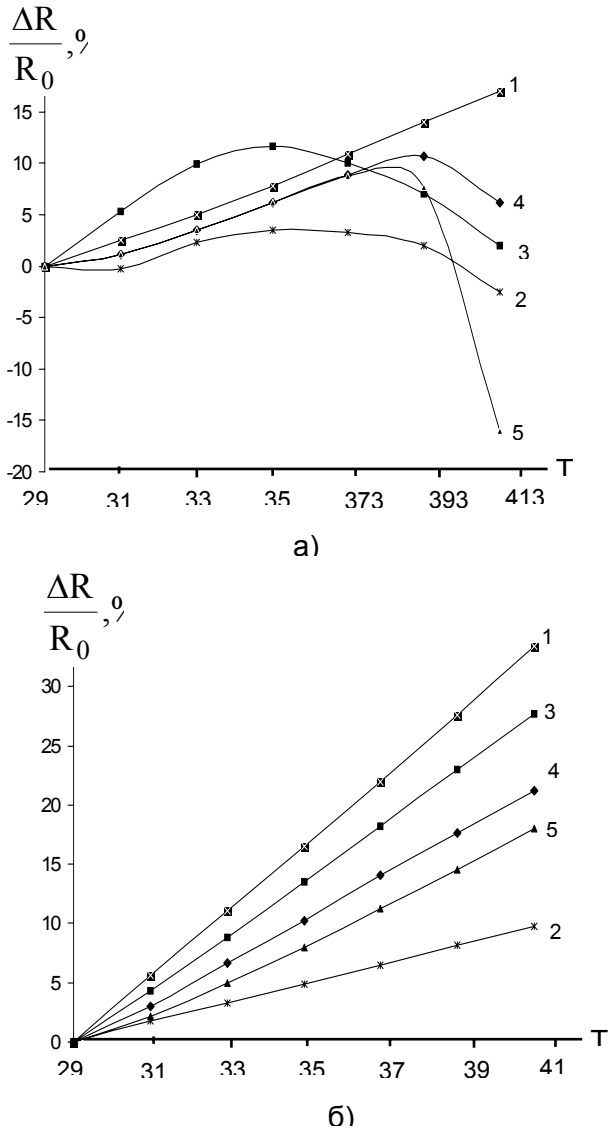

Рис. 2. Залежність зміни опіру (відн. од.) від температури плівок сполук Cu-Sn до (а) і після (б) відпалення . Криві відповідають змісту олова (% по масі):
1 – 77%; 2 – 57%; 3 – 37%; 4 – 25%; 5 – 59%.

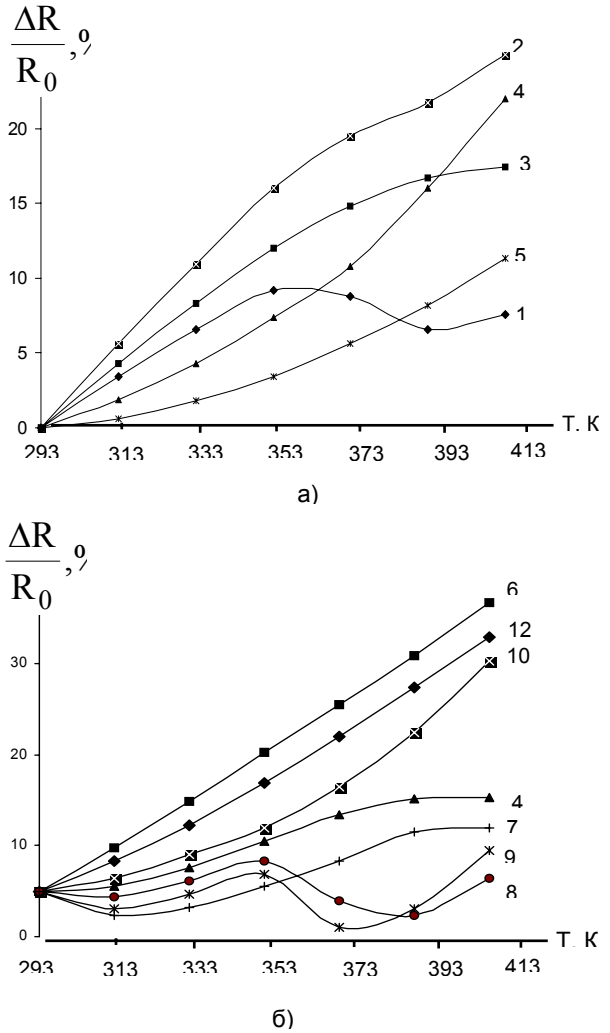

Рис. 3. Залежність зміни опіру (відн. од.) від температури свіженапилених плівок сполук Cu-Sn-Ni (а) і Cu-Sn-Al. Номери кривих відповідають наступним складам:
а) 1 – 48% Sn; 3% Ni; 2 – 79% Sn; 1,2% Ni; 3 – 68% Sn; 1,5% Ni; 4 – 9% Sn; 3,4% Ni; 5 – 30% Sn; 1,6% Ni; б) 6 – 69% Sn; 2,6% Al; 7 – 56% Sn; 2,9% Al; 8 – 49% Sn; 2,4% Al; 9 – 40% Sn; 2,7% Al; 10 – 12% Sn; 2,6% Al; 11 – 29% Sn; 3,3% Al; 12 – 77% Sn; 2,6% Al. Інші – мідь.

З рис. 4 видно, що для основної системи Cu-Sn рекристалізаційні процеси переважають у всьому діапазоні складів (крива 1). Легуючі добавки змінюють це співвідношення. По-перше, уведення Ni і Al роблять $\frac{\Delta R}{R_0}$ мінімальними, що говорить про високу термостабільність плівок. По-друге, низькі значення $\frac{\Delta R}{R_0}$ свідчать про формування більш рівноважної структури плівок Приведені вище закономірності (рис. 1-4) відповідають випадку осадження плівок на відносно холодну (до 343 К) підкладку. Особливістю конденсації при невисоких температурах [1,3,9,10] є малий розмір зерна конденсату, а також підвищена кількість дефектів у плівках і наявність значних внутрішніх напружень [2,3]. Проведені нами дослідження електричних властивостей плівок, осаджених на нагріті підкладки із сіталу (температура конденсації складала 573…623 К) показали наступне. Відносна зміна опіру $\frac{\Delta R}{R_0}$ в плівах, осаджених на нагріту підкладку, істотно нижче. Це порозумівається тим, що при високих температурах конденсації відбуваються рекристалізаційні процеси безпосередньо в процесі осадження. Другою особливістю є вирівнювання $\frac{\Delta R}{R_0}$ у всьому діапазоні складів як для основної системи Cu-Sn, так і для плівок Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al. Абсолютні значення $\frac{\Delta R}{R_0}$, як правило, позитивні, а додаткове відпалення за вищенаведеною методикою не робить впливу на електропараметри плівок.

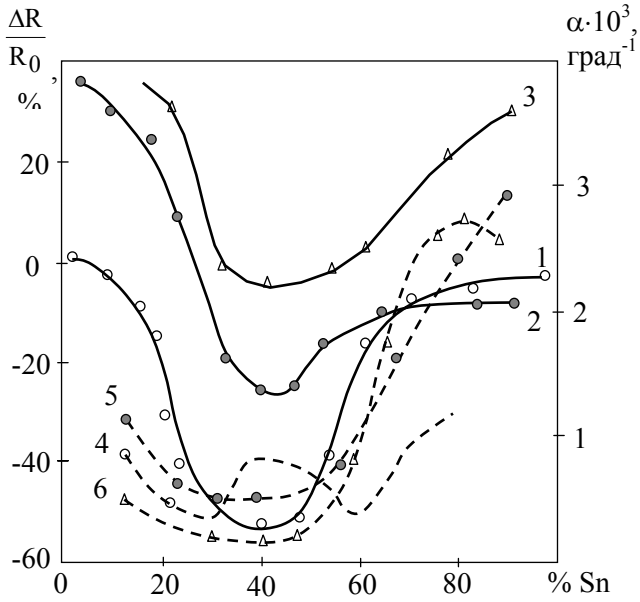

Рис. 4. Залежність зміни опіру (відн. од.) (1-3) і температурного коефіцієнту опіру (4-6) плівок сполук Cu-Sn (1,4), Cu-Sn-Ni (2,5) Cu-Sn-Al (3,6) від змісту олова 1,2,3 - після двогодинного відпалення; 4,5,6 - свіженапилені плівки.

Досліджено вплив складу плівок на значення температурного коефіцієнта опіру α (ТКС) (рис. 4, криві 4, 5 і 6). Значення ТКС розраховані методом графічного диференціювання кривих $\frac{\Delta R}{R_0} = f(T)$. Установлено, що значення α свіженапилених плівок Cu-Sn міняються в межах $(0{,}4...1{,}3)\cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$ (крива 4). Двогодинне відпалення приводить до незначного зростання α, однак хід кривої залишається незмінним. Характерним є те, що ТКС плівок менше ТКС масивних компонентів, що входять у вихідне навішення. Для масивних сполук системи Cu-Sn у всьому діапазоні складів виконується правило

Матіссона: $\rho\cdot\alpha$=const (ρ-щільність конденсату). Для конденсованих систем спостерігаються відхилення від цього правила, особливо в діапазоні 20...60 % Sn. Ми це зв'язуємо з утворенням різних інтерметалевих з'єднань [10]. У той же час, для конденсованих систем експериментально встановлені приблизні співвідношення: $\rho_{спл}\cdot\alpha_{спл}\approx\rho_{Cu}\cdot\alpha_{Cu}$ (до 20% Sn); $\rho_{спл}\cdot\alpha_{спл}\approx\rho_{Sn}\cdot\alpha_{Sn}$ (понад 62% Sn).

Криві 5 і 6 ілюструють вплив легуючих добавок (Ni і Al) на значення α свіженапилених плівок. В області 10...55 % Sn вплив Ni і Al на значення ТКС незначно: уведення Al трохи знижує ТКС (крива 6), а введення Ni - підвищує. Легуючі добавки перешкоджають утворенню інтерметалевих з'єднань, що відповідають даному діапазонові концентрацій і відповідальних за високі значення α свіженапилених плівок. Ця ж закономірність зберігається і при відпаленні. В області високих концентрацій Sn, для яких характерним є формування стійких інтерметалидів Cu_6Sn і Cu_6Sn_5 [10], уведення Ni і Al обумовлює зростання α у 2,5...2,8 разу в порівнянні з плівками Cu-Sn (криві 5 і 6).

Крім того, введення Ni у сполуки, що містять до 30% Sn, збільшує $\rho_{спл}\cdot\alpha_{спл}$ у 1,3 рази в порівнянні з $\rho_{Cu}\cdot\alpha_{Cu}$, а в області високоолов'яних сполук - знижує $\rho_{спл}\cdot\alpha_{спл}$ у 2...2,5 рази в порівнянні з $\rho_{Sn}\cdot\alpha_{Sn}$, наближаючи його до значення $\rho_{Cu}\cdot\alpha_{Cu}$. Іншими словами, легування нікелем системи Cu-Sn забезпечує вирівнювання параметра $\rho\cdot\alpha$ у широкому діапазоні концентрацій олова. Введення Al не робить істотного впливу на значення $\rho\cdot\alpha$ конденсатів. Двогодинне відпалення приводить до вирівнювання значень параметра $\rho\cdot\alpha$; починаючи з 50% Sn відзначене лінійне зростання α з ростом змісту Sn. Чисельні значення α плівок високоолов'яних сполук наближаються до відомих значень для масивного олова.

Значення α плівок, обложених на нагріті підкладки, міняються в дуже вузькому інтервалі - $(0,4...1,2)\cdot10^{-3}$ град$^{-1}$, практично не залежать від складу основної системи Cu-Sn і наявності легуючих добавок. Загальною тенденцією є підвищення термостабільності електричних параметрів конденсатів Cu-Sn при введенні легуючих добавок.

Отримані експериментальні дані про вплив складу конденсованих структур Cu-Sn і їхніх аналогів підтверджують факт існування області складів з аномальними характеристиками - 35...55% Sn. Для цих складів характерним є найбільша нестабільність електропараметрів при термообробці. З іншого боку, плівки цих складів показують найбільшу стійкість при впливі агресивних середовищ [5, 6]. Порівняльний аналіз електрофізичних параметрів і корозійно-електрохімічного поводження конденсованих плівок сполук Cu-Sn і їх аналогів дозволить оптимізувати технологічні параметри одержання плівок із заданими експлуатаційними характеристиками.

[1] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. М.: Машиностроение, 208 с. (1987).

[2] М.П. Кабанченко. *Исследование технологии нанесения и свойств функциональных покрытий из сплавов на основе меди взамен серебрения*. Автореф. дисс. канд. техн. наук, М.: МИЭТ, 23 с. (1984).

[3] А.И. Костржицкий. *Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных пленок и покрытий*. Автореф. дисс...докт. техн. наук, М.: НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 37 с. (1988).

[4] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. *Технология получения и свойства пленок сплавов в электрических контактах*. Деп. в ГНТБ Украины, Киев, № 20-Ук от 5.01.04. 24 с. (2004).

[5] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. Влияние состава сплавов меди на коррозионную стойкость конденсированных структур. // *Наукові праці ОНАХТ*, Одеса, № 25, С. 206-212 (2003).

[6] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина, А.Д. Соколов. Коррозионно-электрохимическое поведение конденсированных сплавов на основе меди вблизи стационарных потенциалов. // *Наукові праці ОНАХТ*, Одеса, № 26, С. 261-269 (2003).

[7] А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко, О.Н. Соловьева. *Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме*. М.: Машиностроение, 174 с. (1991).

[8] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий, Р.А. Подолян. Методика исследования электрических свойств тонкопленочных конденсированных структур. // *"Наука і освіта" / Тр. VII Межд. науч.-практ.конф.*, Днепропетровск, 10-25 февраля 2004, **61**, С. 3-5 (2004).

[9] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина. Исследование поверхностных пленок на медно-оловянных конденсатах в различных условиях эксплуатации. // *Электронная обработка материалов*, № 5, С. 22-27. (2003).

[10] A.I. Kostrjitskiy, E.V. Lyapina, A.D. Sokolov. The preparation and properties of thin copper alloys films. // *CONCIM - 2003 / Proc. Int. Conf. on Non-Crystalline Inorganic Materials*. Bonn, 8-12 april 2003. P. 133 (2003).

O.V. Lyapina, A.I. Costrgitsciy

Influence of heat Treatment on Electro-Physical Properties of the Condensed Tapes Connections of Copper

Odessa national academy of food technologies
voul. Rope, 112, Odessa, 65039, (0482) 29-11-31, e-mail:profAIK@ipss.net

Trained electro-parameters of the condensed tapes of connections of Cu-Sn, Cu-Sn-Al and Cu-Sn-Ni different compositions and influencing of temperature on their change. It is shown, that maximal instability of electro-parameters of svigenapilenih tapes of prihoditsya on the range of compositions 38...55% Sn (on mass). Vidpalennya, that evens, stabilizes the value of specific resistance and TCS in the wide range of compositions. Recommendations are given from the use of findings during optimization of technological parameters of receipt of tapes with the set operating descriptions.