

Модификация структуры и свойств толстых плёнок на основе Ni₃B воздействием лазерного излучения

В. Е. Шелудько^а, А. В. Паустовский^а, Б. М. Рудь^а, Е. Я. Тельников^а,
П. С. Смертенко^б, В. В. Креницкий^с, И. В. Захарченко^д

^аИнститут проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: dep65@ipms.kiev.ua

^бИнститут физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,
пр. Науки, 41, Киев-28, 03028, Украина, e-mail: petrosmertenko@mail.ru

^сТехнический центр НАН Украины,
ул. Покровская, 13, г. Киев, 04070, Украина, e-mail: krem@tc.nasu.kiev.ua

^дКНУ им. Тараса Шевченко, физический факультет, кафедра оптики,
пр. Академика Глушкова, 2, г. Киев, 03022, Украина

Приведены результаты исследования влияния импульсного лазерного излучения на морфологию поверхности и некоторые электрофизические свойства толстых плёнок на основе Ni₃B, полученных методом трафаретной печати композиционных паст на диэлектрическую подложку. Воздействие импульсов наносекундной длительности способствует измельчению частиц проводящей фазы, в то время как при обработке импульсами микросекундной длительности сохраняется распределение проводящей фазы по всей поверхности. Облучение импульсами миллисекундной длительности при энергиях $E = 0,4-0,6$ Дж приводит к оплавлению поверхности. Приведены вольт-амперные характеристики и зависимости электросопротивления от температуры. Лазерная обработка образцов в нано- и микросекундном диапазонах способствует работе резисторов согласно стандарту и техническим условиям, когда реализуется линейная зависимость тока от напряжения.

Ключевые слова: толстые пленки, структура поверхности, лазерная обработка, электрофизические свойства.

УДК 539.216.2:621.9.048.7

ВВЕДЕНИЕ

Бориды *d*- и *f*-переходных металлов нашли применение в толстоплёночной микроэлектронике [1]. В частности, борид никеля (Ni₃B), который обладает металлической проводимостью, используется для изготовления толстоплёночных нагревательных элементов, термисторов [2–4], контактных площадок для многоуровневых плат [5, 6]. Толстые плёнки (ТП), нанесённые на диэлектрическую подложку методом трафаретной печати паст, представляют собой композицию, состоящую из токопроводящей фазы и стеклосвязующего компонента. При вжигании функциональной пасты в плёнке происходят различные структурные и диффузионные процессы не только по толщине композита, но и на границе «плёнка-подложка». Эти изменения влияют на электросопротивление плёнки, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и другие электрофизические характеристики.

Применение лазерных технологий, которые занимают одно из ведущих мест в электронном материаловедении, создаёт широкие возможности для управления морфологией поверхности, структурообразованием, диффузионными процессами в ТП [7, 8].

В данной работе представлены результаты исследования структуры поверхности и электрофизических свойств ТП на основе Ni₃B после воздействия лазерным излучением различной длительности и энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТП состава Ni₃B (85% мас.) и стеклосвязующего компонента марки СЦЗ-55 (15% мас.) получены методом трафаретной печати паст на подложку из алюмооксидной керамики марки ВК-94 с последующей термообработкой в конвейерной печи ПЭК-8 согласно [9]. Толщина плёнки составляла 30–35 мкм. Лазерную обработку (ЛО) ТП проводили на установках «Квант-15» (длина волны $\lambda = 1,06$ мкм, длительность импульса $\tau = 4$ мс, энергия $E = 0,2-0,6$ Дж, диаметр пятна $\varnothing_{п} 1,5$ мм) и ЛТИПЧ-7 в режимах: свободной генерации ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau = 150$ мкс (по полувысоте), $E = 80$ мДж, $\varnothing_{п} 2$ мм) и модулированной добротности резонатора ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau = 25$ нс (по полувысоте), $E = 30$ мДж, $\varnothing_{п} 1,7$ мм). Вольт-амперные характеристики (ВАХ) и температурные зависимости электросопротивления определены по методике [10]. ТКС рассчитывали по известной формуле:

$$TKC = \frac{R_T - R_0}{R_0 (T - T_0)}, \quad (1)$$

где R_T и R_0 – электросопротивление образца ТП при температурах T и T_0 соответственно. Электросопротивление измеряли с помощью комбинированного цифрового прибора ПЦ-302. Структуру поверхности изучали с использованием атомного силового микроскопа (АСМ) NANO-SCOPE D3000 производства фирмы “DIGITAL INSTRUMENTS” (в режиме Tapping Mode™ зондом из BN с коэффициентом жесткости консоли 98 Н/м при частоте сканирования 1–2 Гц) и электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-6060(LA), оснащенного энергодисперсионной приставкой для проведения локального элементного микроанализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображение поверхности исходной ТП во вторичных электронах и топография выделенного участка, полученная на АСМ. В процессе вжигания пасты при 800°C образуется упорядоченная глобулярная структура (размеры глобул от 2,5 до 100 нм). Между глобулами видны впадины глубиной от 0,05 до 5,96 нм.

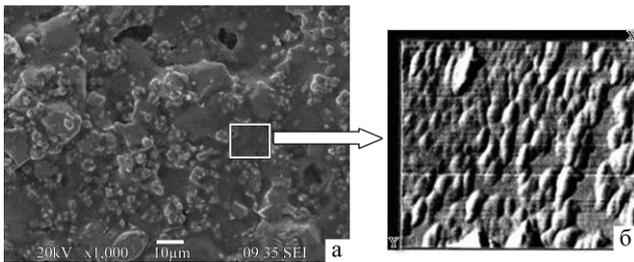


Рис. 1. Изображение поверхности исходной ТП во вторичных электронах (а) и топография выделенного участка (б), полученная на АСМ.

После облучения с энергией $E = 0,5$ Дж наблюдается оплавление глобул, видоизменяется морфология поверхности (рис. 2).

Особенно чётко процесс оплавления проявляется при анализе топографии и изображения «фазового контраста». На рис. 3 в качестве примера представлены топография и изображение «фазового контраста» исходного образца ТП и после лазерной обработки с $E = 0,5$ Дж. При такой обработке исходная глобулярная структура трансформируется в оплавленную поверхность.

На рис. 4а–в представлены изображения участков поверхности ТП во вторичных электронах после обработки лазерным излучением с энергиями 0,2, 0,4 и 0,6 Дж. Как видно из рисунков, при увеличении энергии облучения происходит постепенное оплавление (0,4 Дж) с появлением участков расплава стеклофазы (0,6 Дж). При облучении с $E = 0,2$ Дж большая часть про-

водящей фазы ещё находится на поверхности плёнки, что подтверждается съёмкой в рентгеновском излучении (рис. 4г). При повышении энергии до 0,4–0,6 Дж проводящая фаза постепенно покрывается расплавом стекла. На участках, не покрытых расплавом стеклосвязующего, фиксируются области с проводящей фазой (рис. 4д,е).

В результате такого влияния электросопротивление образцов повышается, поскольку вследствие термического влияния лазерного излучения при таких режимах происходит интенсивное окисление бориды никеля с образованием оксида бора B_2O_3 , который модифицирует стеклофазу. С другой стороны, наблюдается перераспределение функциональной фазы по толщине к поверхности подложки [11]. На рис. 4ж,з,и приведены кривые концентрационного распределения Ni вдоль линии сканирования в относительных единицах. Из рисунка видно, что при повышении энергии импульса от 0,4 до 0,6 Дж происходит уменьшение концентрации никеля в поверхностном слое за исключением областей, не покрытых расплавом стеклосвязующего.

Характер морфологии поверхности после обработки импульсами нано- и микросекундной длительности отличается от такового после обработки в миллисекундном диапазоне. Следует отметить стабильность электросопротивления данных ТП к многократному воздействию такими импульсами. При ЛО 50 и 100 импульсами наносекундной длительности, наряду с оплавлением и испарением поверхностного слоя, происходит дробление частиц проводящей фазы до 0,45–0,8 мкм (рис. 5а), тогда как при обработке импульсами микросекундного диапазона такой же кратности, при частичном оплавлении поверхности, сохраняются конгломераты проводящей фазы по форме, близкой к прямоугольной (рис. 5б).

Также при воздействии 50 и 100 импульсами наносекундной длительности на поверхности отчётливо видно появление мелких частичек почти идеальной сферической формы, что говорит о более мелком структурировании проводящей фазы. Причиной такого дробления может быть ударная волна, которая образуется при воздействии ЛИ наносекундного диапазона на образец [12, 13]. Для подтверждения её возникновения в нашем случае был проанализирован приближённый вероятностный критерий, приведённый в [14].

$$\frac{E}{n \tau^2} > \frac{c_l^4 \rho}{\mu_\lambda}, \quad (2)$$

где E – энергия импульса; τ – длительность импульса; n – количество пиков в импульсе; c_l –

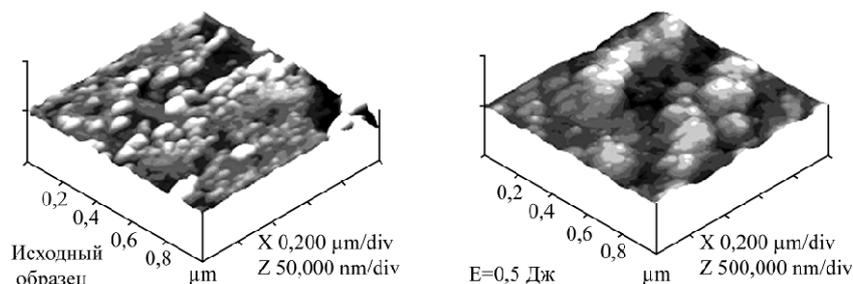


Рис. 2. Изменение поверхностной структуры при увеличении энергии лазерного излучения для РТП на основе Ni_3B (ЛТУ «Квант-15»).

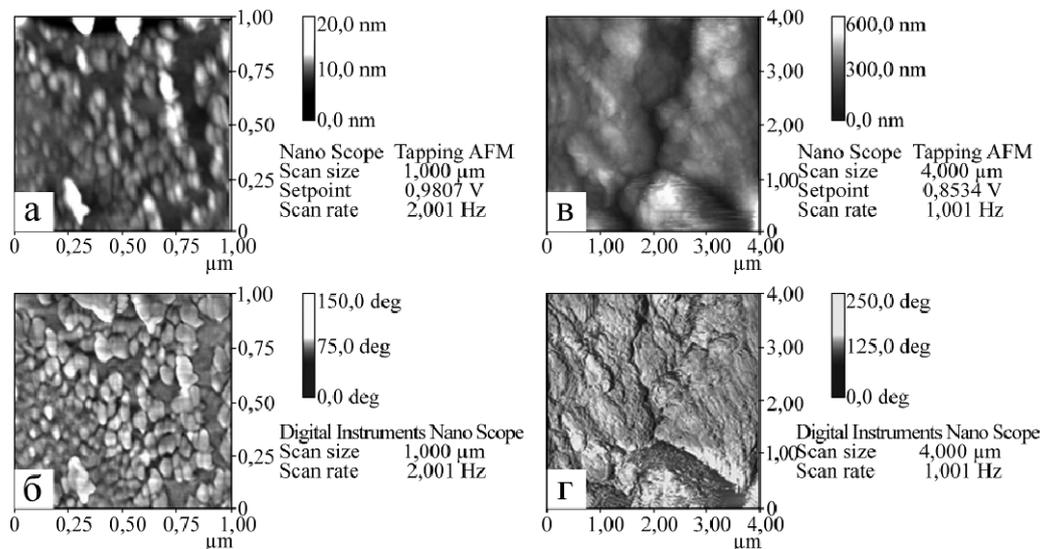


Рис. 3. РТП на основе Ni_3B до ((а) – топография; (в) – «фазовый образ») и после ((б) – топография; (г) – «фазовый образ») лазерной обработки на ЛТУ «Квант-15».

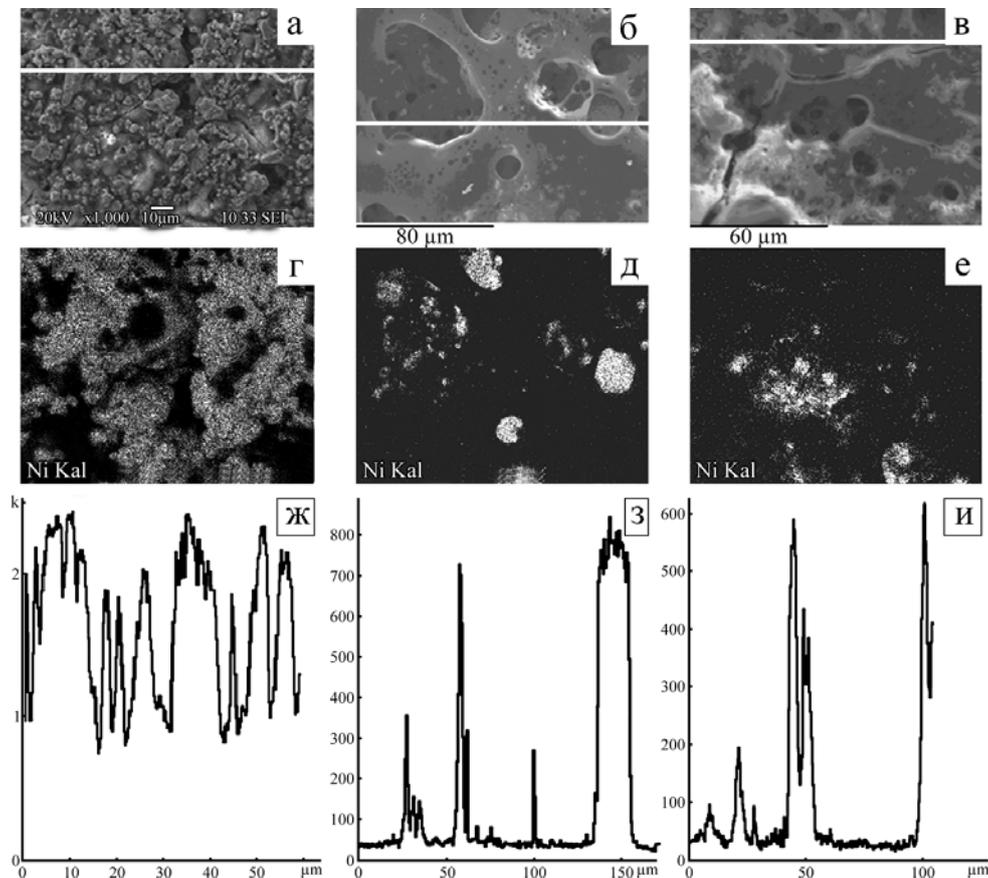


Рис. 4. Изображения участков поверхности ТП во вторичных электронах (а, б, в), в рентгеновском излучении (г, д, е) и кривые концентрационного распределения никеля (ж, з, и) после облучения импульсами миллисекундной длительности. E , Дж: (а), (г) – 0,2; (б), (д) – 0,4; (в), (е) – 0,6.

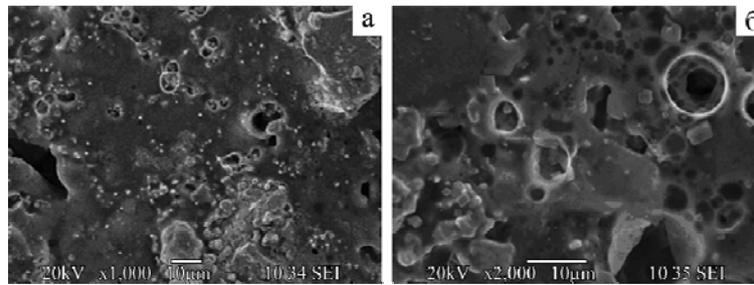


Рис. 5. Изображение участков поверхности резисторов во вторичных электронах после ЛО 50 импульсами нано- (а) и 100 импульсами микросекундной длительности (б).

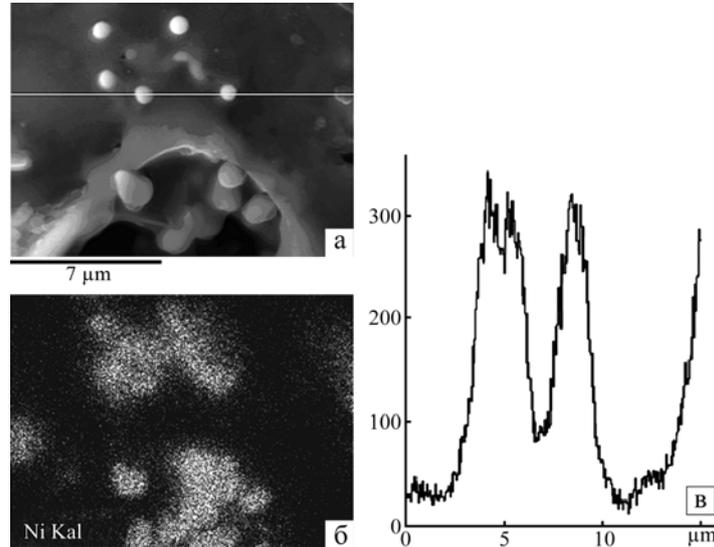


Рис. 6. Изображение участка поверхности ТП во вторичных электронах с линией сканирования (а), в рентгеновском излучении (б) и кривая распределения никеля в относительных единицах после облучения 50 импульсами наносекундной длительности (в).

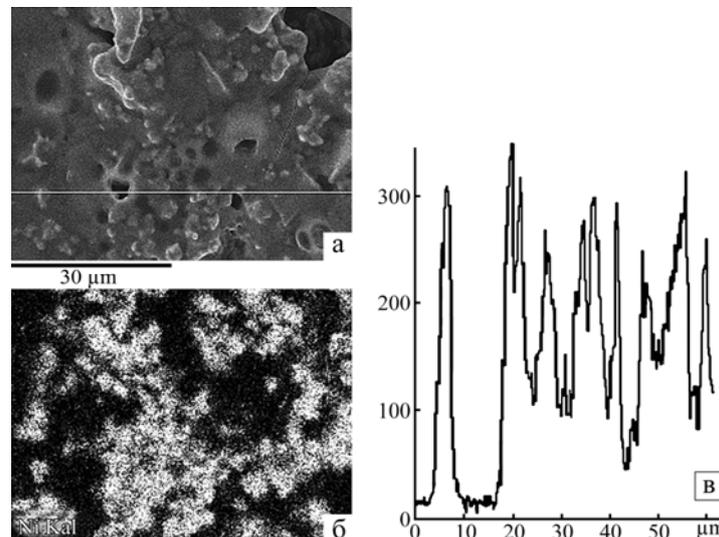


Рис. 7. Изображение участка ТП во вторичных электронах с линией сканирования (а), в рентгеновском излучении (б) и кривая распределения никеля в относительных единицах после облучения 50 импульсами микросекундной длительности (в).

продольная скорость звука в твёрдом теле в невозмущённом состоянии; ρ – плотность материала плёнки; μ_λ – коэффициент поглощения вещества на длине волны лазерного излучения в состоянии, предшествующем испарению.

После подстановки численных данных получаем $48 \cdot 10^{13} > 7,9 \cdot 10^{10}$, что подтверждает вероятность проявления УВ при воздействии одного импульса наносекундной длительности.

Сканирование по образующимся мелким частицам в объеме пленки и съёмка в рентгеновском излучении подтверждают, что в них сосредоточена проводящая фаза. Максимумы на кривых концентрационного распределения приходятся на сферические частицы (рис. 6в).

При обработке ТП 50 и 100 импульсами микросекундной длительности сохраняется оплавленная поверхность, но проводящая фаза распределена по всему участку (рис. 7).

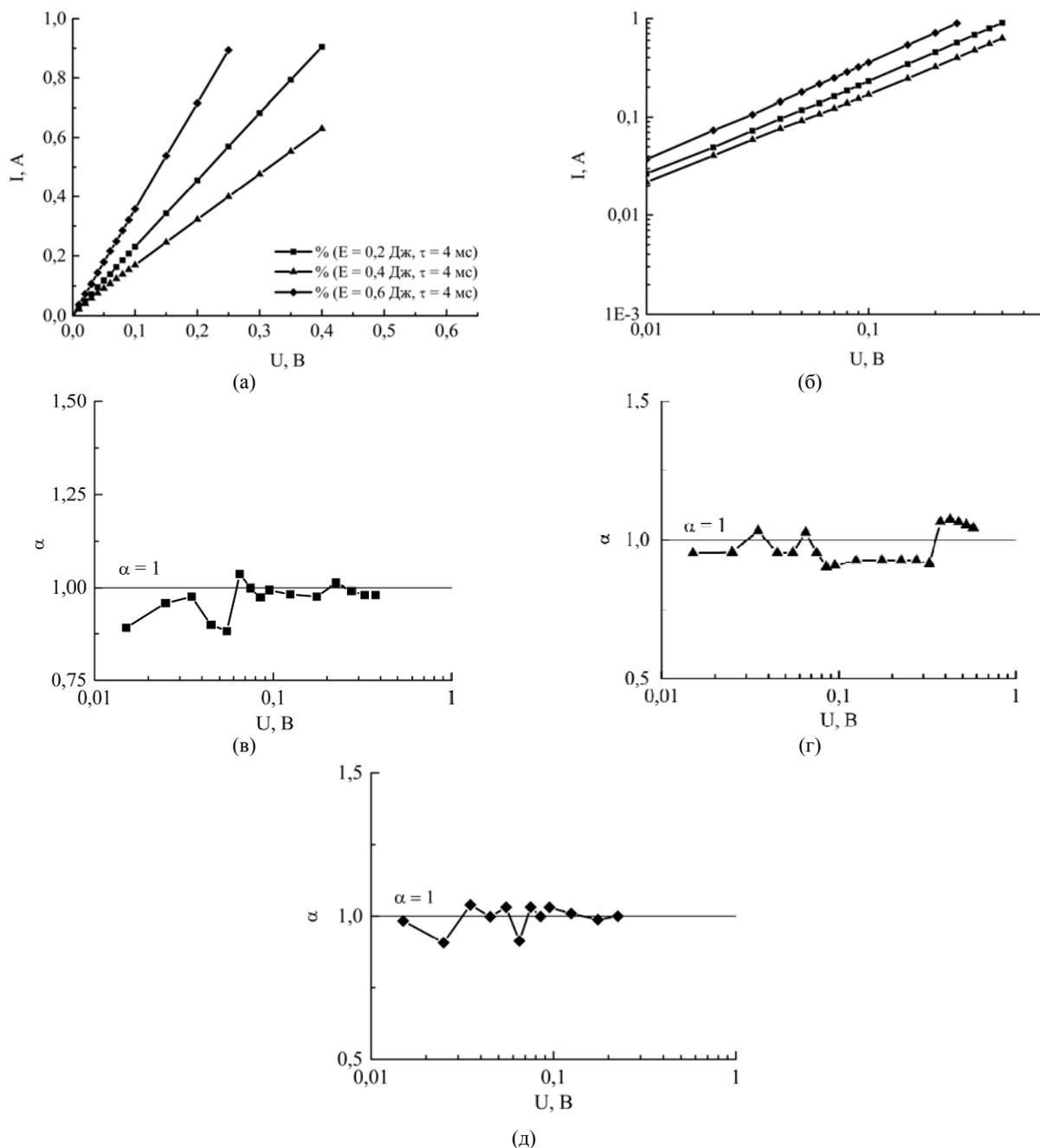


Рис. 8. ВАХ ТП на основе Ni_3V после лазерной обработки на ЛТУ «Квант-15» ((а) – линейные; (б) – логарифмические координаты) и зависимости $\alpha(U)$ – (в), (г), (д).

Для анализа вольт-амперных характеристик резисторов был применён дифференциальный метод [15, 16], позволяющий определить величину $\alpha(U)$ в виде формулы:

$$\alpha(U) = \frac{d(\lg I)}{d(\lg U)} = \frac{UdI}{IdU}. \quad (3)$$

Эта величина имеет физический смысл отношения дифференциальной проводимости к проводимости и является безразмерной чувствительностью.

Из зависимостей $\alpha = f(U)$ можно установить область значений U , при которых работа резистора является оптимальной ($\alpha = 1$), то есть реализуется линейная зависимость тока от напряжения.

На рис. 8 приведены ВАХ для резисторов после воздействия лазерного излучения миллисекундной длительности. Как видно из рисунка, они носят линейный характер, что говорит о выполнении закона Ома. Однако при анализе величины α можно отметить следующие различия. Зависимость $\alpha(U)$ в первом случае ($E = 0,2$ Дж, рис. 8в) до значения $U = 0,07$ В носит сублинейный характер: значения α находятся в пределах $0,875-0,937$. С повышением напряжения значение $\alpha = 1$ практически не меняется, что говорит о работе резистора в оптимальных условиях. После облучения лазерным лучом с $E = 0,4$ Дж (рис. 8г) на зависимости $\alpha(U)$ наблюдается незначительный разброс значений $\alpha \sim 0,875$ до напряжения $U = 0,4$ В. В этом случае зависи-

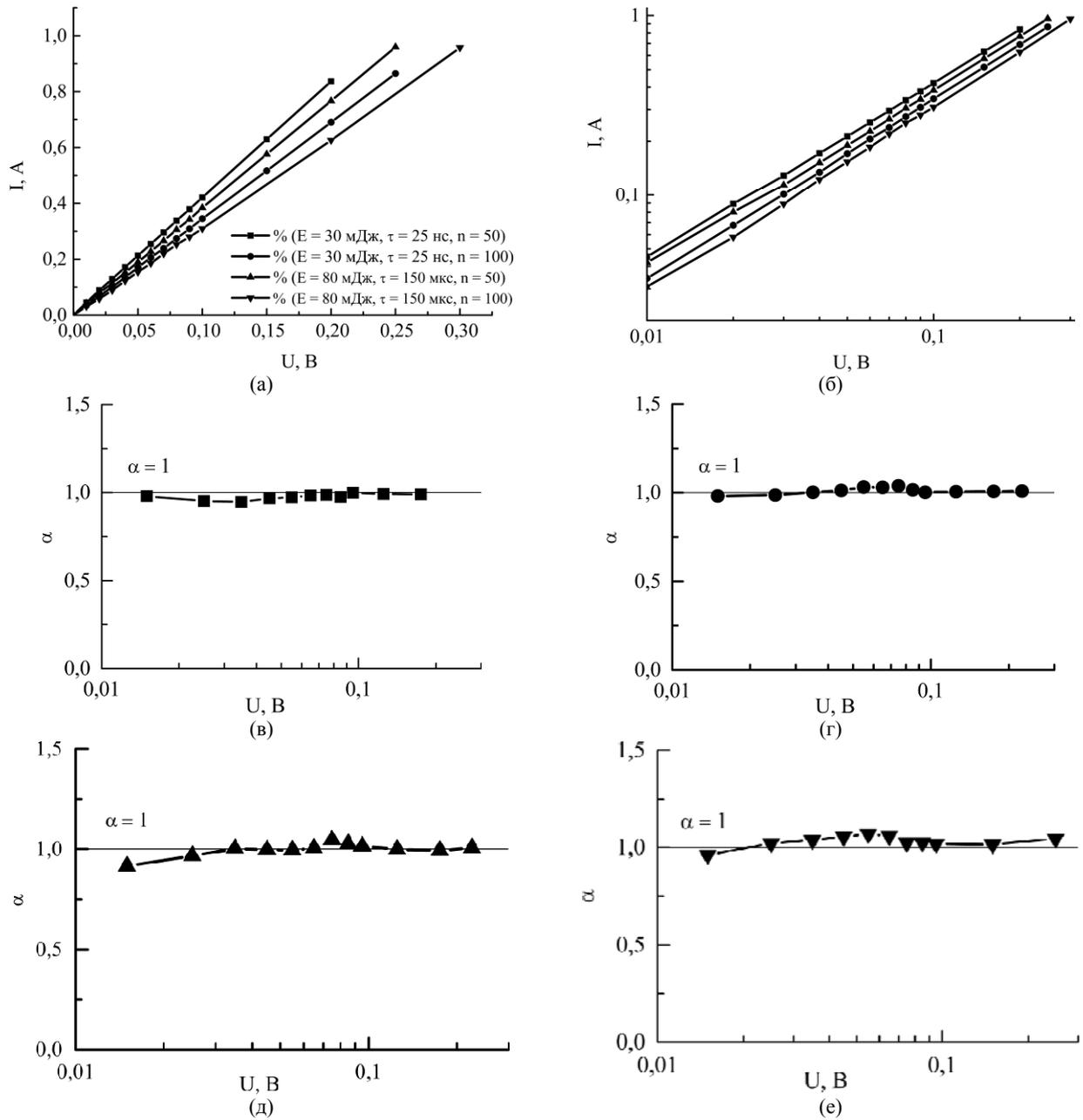


Рис. 9. ВАХ ТП на основе Ni_3V после лазерной обработки на ЛТИПЧ-7 ((а) – линейные; (б) – логарифмические координаты) и зависимости $\alpha(U)$ – (в), (г), (д), (е).

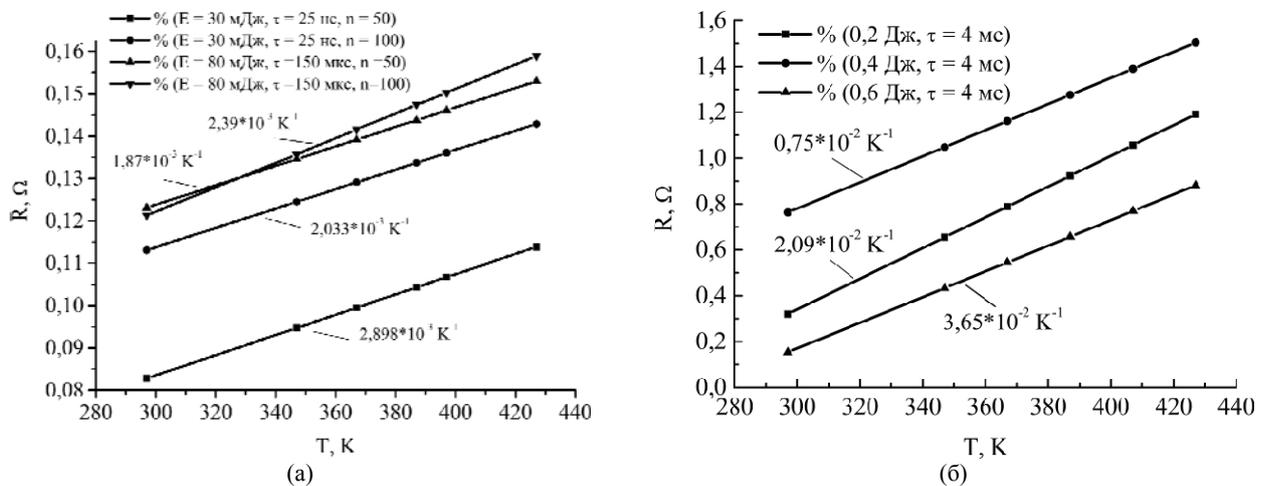


Рис. 10. Температурная зависимость электросопротивления ТП на основе Ni_3V после обработки на: (а) – ЛТИПЧ-7; (б) – ЛТУ «Квант-15».

мость носит также сублинейный характер. При увеличении напряжения $U > 0,4$ В наблюдается переход в сверхлинейную область ($\alpha > 1,12$) с тенденцией к уменьшению до значения $\alpha = 1$. После обработки резистора лазерным лучом с $E = 0,6$ Дж (рис. 8д) работа резистора носит в основном стабильный характер ($\alpha = 1$).

На рис. 9 приведены ВАХ для резисторов после воздействия лазерного излучения нано- и микросекундной длительности. Зависимости $I(U)$ также линейны, что свидетельствует о выполнении закона Ома. Обработка резисторов при таких режимах способствует получению линейной вольт-амперной характеристики в широком диапазоне рабочих напряжений, о чём говорит практически постоянное значение параметра $\alpha = 1$.

Дифференциальная обработка выявила дополнительные особенности: увеличение длительности импульса приводит к переходу от небольшой сублинейности ВАХ (рис. 9в,д) со значениями $\alpha_{\text{мин}} \approx 0,946$ и $0,91$ соответственно к линейной зависимости $\alpha(U)$. Повышение числа импульсов способствует проявлению небольшой сверхлинейности ВАХ (рис. 9г,е) со значениями $\alpha_{\text{макс}} \approx 1,07$ и $1,038$ соответственно.

Температурная зависимость электросопротивления носит линейный характер (рис. 10), при этом ТКС в исследованном интервале температур постоянный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при увеличении энергии импульсного воздействия миллисекундной длительности до $E = 0,4-0,6$ Дж происходит постепенное оплавление поверхности толстой плёнки. При энергии $E = 0,2$ Дж большая часть проводящей фазы находится на поверхности плёнки. Лазерная обработка импульсами наносекундной длительности способствует более мелкому структурированию проводящей фазы с появлением отдельных сферических частиц токопроводящей фазы. При обработке импульсами микросекундной длительности проводящая фаза распределена по всей поверхности плёнки. ВАХ плёнок линейны, что подтверждает соблюдение закона Ома. Обработка резисторов лазерными импульсами нано- и микросекундной длительности способствует получению линейной вольт-амперной характеристики в широком диапазоне рабочих напряжений, о чём говорит практически постоянное значение параметра $\alpha = 1$.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, грант Ф54.2/013.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенкина В.Г., Юсов Ю.П., Сорокин В.Н. *Объемные резисторы*. К.: Наукова думка, 1976. 210 с.
2. Abbot R.C. *Radiant Heating using Heater Coatings*. U.S. Patent 20110188838 A1, published August 4, 2011.
3. Бардаков В.М., Векслер А.С., Гладкий Г.Ю. и др. *Толсто пленочные нагреватели и приборы на их основе*. Под ред. к.т.н. А.С. Векслера. Иркутск: Изд-во Иркут. гос. техн. ун-та, 2001. 80 с.
4. Dyshel' D., Tel'nikov E., Rud' B. Compositions without Noble Metals for Thick Film Gas Sensor Heater Fabrication. *Sensors and Actuators B*. 1996, **35-36**(1-3), 244-246.
5. Mears S.J. *Use of Conductor Compositions in Electronic Circuits*. U.S. Patent 8097062 B2, published: January 17, 2012.
6. Mears S.J. *Conductor Compositions and the Use Thereof*. U.S. Patent 7914709 B2, published: March 29, 2011.
7. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. Лазерное управление процессами в твёрдом теле. *УФН*. 1996, **166**(1), 3-32.
8. Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы. *Успехи химии*. 1993, **62**(3), 223-249.
9. Дышель Д.Е., Тельников Е.Я., Бабанина Л.А. Проводниковые пасты на основе Ni_3V на металлодиэлектрических подложках для многоуровневых плат. *Новые материалы для толсто пленочной технологии в микроэлектронике*. Сб. науч. тр., К.: ИПМ им. И.Н. Францевича АН УССР, 1991, С. 48-52.
10. Тельников Е.Я. Электрофизические свойства РТП на основе гексаборидов бария и лантана. *Автореф. дис. канд. техн. наук*. Киев, 1990, 15 с.
11. Паустовский А.В., Рудь Б.М., Шелудько В.Е. и др. Влияние импульсного лазерного излучения на свойства электропроводящих толстых плёнок на основе триникель борида. *Физика и химия обработки материалов*. 2004, (5), 21-26.
12. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С. и др. *Действие излучения большой мощности на металлы*. М.: Наука, 1970. 272 с.
13. Миркин Л.И. *Физические основы обработки материалов лучами лазера*. М.: Изд-во МГУ, 1975. 383 с.
14. Янушкевич В.А. Критерий возможности образования ударных волн при воздействии лазерного излучения на поверхность поглощающих конденсированных сред. *Физика и химия обработки материалов*. 1975, (5), 9-11.
15. Свечников С.В., Смертенко П.С., Смирнов А.В. та ін. Диференціальний метод аналізу інтегральних характеристик. *Український фізичний журнал*. 1998, **43**(3), 374-377.
16. Smertenko P., Fenenko L., Brehmer L. et al. Differential Approach to the Study of Integral Characteristics in Polymer Films. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2005, **116**(1-3), 255-261.

Поступила 17.07.13
После доработки 05.09.13

Summary

Cited in the article are the results of studying the pulse laser radiation influence on the surface morphology and certain electrophysical properties of Ni₃B-based thick films obtained by screen-printing of composite pastes onto a dielectric substrate. The action of nanosecond pulses promotes refining the particles of the conducting phase, whereas under microsecond pulses the distribution of the conducting phase remains the same on the entire surface. The irradiation with millisecond pulses, at the

energy of $E = 0.4\text{--}0.6$ J, results in surface flowing. Voltage-current characteristics and dependence of electrical resistivity on temperature are presented. Laser processing of the samples in the nano- and microsecond ranges is established to promote the work of resistors according to standard and technical conditions when I - U linear dependence is realized.

Keywords: thick films, surface structure, laser processing, electrophysical properties.