

А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК НА МЕДНО-ОЛОВЯННЫХ КОНДЕНСАТАХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина*

Использование конденсированных пленок сплавов меди вместо драгметаллов в различных изделиях электронной техники предусматривает сохранение электрофизических свойств и эксплуатационных параметров при воздействии внешних факторов [1]. На всех стадиях воздействия окружающей среды различные поверхностные пленки (оксидные, сульфидные и пр.), образующиеся на исполнительных элементах электросхем, вносят существенные изменения в эксплуатационные показатели устройств. Эти пленки имеют высокое удельное сопротивление, отрицательный температурный коэффициент сопротивления, их образование в условиях различных по степени агрессивности атмосферах идет достаточно медленно. Практически единственным неразрушающим методом контроля закономерностей их роста является эллипсометрия [2, 3]. С использованием этого метода нами были изучены закономерности роста поверхностных пленок на конденсатах Cu, Al, Ni и сплавах Cu–Sn. Последние рекомендуются для использования в слаботочных скользящих контактах [4, 5].

Получение конденсированных структур проводилось в соответствии с методическими указаниями [1, 6 – 8]. Выбор сплава Cu–Sn в качестве основного обусловлен его слабым фракционированием при испарении конечных навесок в вакууме [1, 6, 7]. Легирующие добавки (Ni и Al) определяют коррозионную стойкость в различных климатических условиях. Толщина исследуемых конденсатов 0,4 – 2,0 мкм. Условия роста пленок изучены в четырех режимах: I – температура +20°C, влажность до 60%; II – +35°C, влажность до 60%; III – +20°C, влажность 100%; IV – +35°C, влажность 100%. Измерение параметров поверхностных пленок проводилось на вертикальном эллипсометре в двух временных интервалах – через 1, 3, 7 часов и через 1, 3, 7, 14 суток после получения конденсированных структур. Регистрируемыми параметрами были оптические постоянные поверхностных пленок: показатель преломления n и коэффициент поглощения k .

В ходе предварительных исследований установлено, что в изучаемом диапазоне толщин конденсированных систем параметры n и k для медных конденсатов не зависят от толщины оксидной пленки и соответствуют таковым для поверхностных пленок на массивной меди. В то же время при испытании конденсированных систем в различных влаготермических условиях установлен факт формирования неоднородных, не сплошных пленок с высоким коэффициентом поглощения. Точное определение толщины таких пленок и их оптических характеристик невозможно из-за сложности выбора правильной оптической модели для расчета. Однако поскольку более важным параметром является толщина поверхностных пленок, а не их оптические параметры (n и k), нами использованы приближенные формулы работ [2, 9], определяющих границы применения точного уравнения Друде первого порядка для прозрачных пленок ($k = 0$) и слабо поглощающих пленок толщиной до 10,0 – 15,0 нм. Исследованные пленки толщиной до 15 нм были прозрачные, тонкие, слабо поглощающие, что и обусловило корректность применения приближенных формул [9].

Результаты экспериментов показали (рис. 1), что в условиях сухого воздуха (до 60% влажности) заметного роста поверхностных пленок не наблюдается. Так, для медных конденсатов предельная толщина оксида достигает 5,0 нм в течение первых 100 часов испытаний, а процесс формирова-

ния поверхностных пленок подчиняется логарифмическому закону. Это соответствует известным температурным данным [10, 11]. Рост оксида на меди может продолжаться и дальше, достигая 12,0 – 15,5 нм за 4 – 7 месяцев. Это говорит о том, что пленки меди недостаточно устойчивы к атмосферной коррозии, продукты коррозии (оксиды) также обладают плохими защитными свойствами.

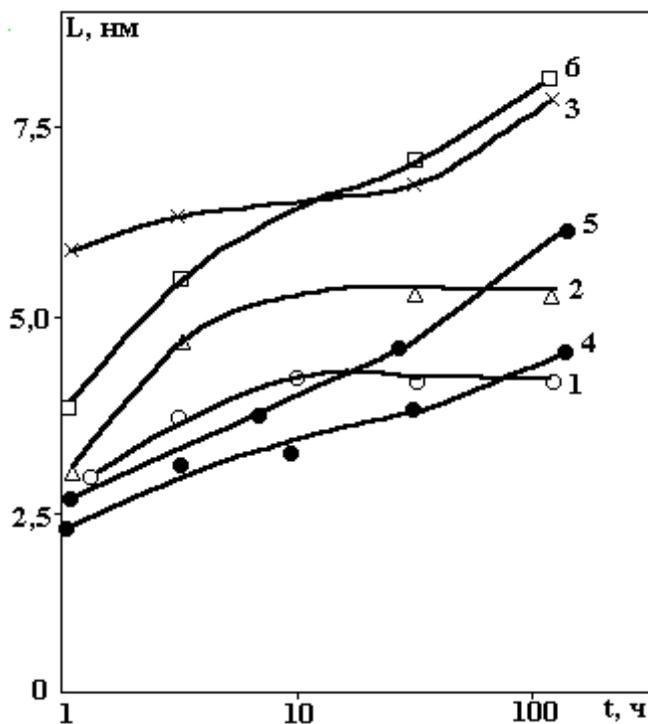


Рис. 1. Изменение во времени толщины оксидной пленки на медных (1–3) и алюминиевых (4–6) конденсатах в различных эксплуатационных условиях: + 20⁰С, влажность до 60% (1, 4); + 35⁰С, влажность до 60% (5); + 20⁰С, влажность 100% (2); + 35⁰С, влажность 100% (3, 6)

Необходимым условием начала окисления являются процессы физической и химической адсорбции кислорода [12], вызывающие перестройку атомного порядка в приповерхностном слое. При этом на поверхности образуются упорядоченные структуры хемосорбированных газов. Создаются условия для выхода атомов металла на поверхность. Эти структуры достаточно устойчивые при нагреве, однако на различных металлах условия устойчивости структур разные. Так, наиболее устойчива структура на никеле. Она формируется при отношении числа атомов O₂ к числу атомов Ni равному 1:2. Эта структура не разрушается при высоких температурах плавления Ni. Если же отношение равно 1:1, то разрушение структур хемосорбированных газов происходит при более низких температурах: 250 – 270⁰С. Эта температура связана с энергией активации процесса окисления никеля [13]. Но даже при этой температуре толщина NiO не превышает 5,0 – 6,0 нм. В естественных условиях на поверхности никеля практически мгновенно формируется слой оксида NiO толщиной 3,0 – 4,0 нм, который препятствует дальнейшему окислению. Следует ожидать, что легирование медно-оловянных сплавов никелем повысит их коррозионную стойкость.

Для медных структур в результате обменных процессов на поверхности металла возникают зародыши толщиной до 1 – 2 нм. По мере роста толщины оксида снижается поток электронов из металла за счет эффекта туннелирования. Это приводит к торможению или к полному прекращению процессов окисления металла. Только повышение температуры или увеличение влажности может возобновить процесс окисления, что видно из рис.1. Расчеты показателя преломления с точностью до 0,01 показали его постоянство, численные значения ($n = 2,83$) соответствуют фазовому оксиду Cu₂O, что согласуется с данными [14].

Окисление конденсатов Al (толщина конденсата 0,3 – 0,4 нм) выражено более резко (рис.1, кривые 4 – 6). Известно [15], что тонкие пленки металлов окисляются интенсивнее, чем массивные. Особенно резкие отличия наблюдаются в первые несколько часов испытаний. Предельная толщина оксида при комнатной температуре составила 4,5 нм уже к концу первых суток. В жестких условиях испытаний (+35⁰С, влажность 100%) толщина оксида Al₂O₃ приближается к 8,0 нм (рис.1, кривая 6).

На основании приведенных выше данных с учетом результатов коррозионных испытаний [1] выбраны системы с повышенной стойкостью к окислению в сравнении с чистой медью. Эта система Cu–Ni (содержание Ni 0,58 – 5,78% по массе) и система Cu–Sn (содержание Sn от 3,2% до 64%). Исследования эллипсометрических параметров (n и k) показало следующее (рис. 2 – 3).

Показатели преломления и поглощения поверхностных пленок существенно зависят от концентрации Ni и Sn. Для системы Cu–Ni параметры n и k монотонно возрастают с увеличением содержания никеля в сплаве, а для системы Cu–Sn зависимости $n = f(C_{Sn})$ и $k = \varphi(C_{Sn})$ имеют ярко выраженный максимум в диапазоне 37 – 42% Sn. Эти зависимости коррелируют с диаграммами состояния исследованных систем: зависимости рис. 2 характерны для систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов, а рис. 3 – соответствует наличию интерметаллидов в рассматриваемой системе. Кроме того, характер зависимостей n и k от содержания олова аналогичен концентрационным зависимостям удельного и контактного сопротивлений этой системы [1].

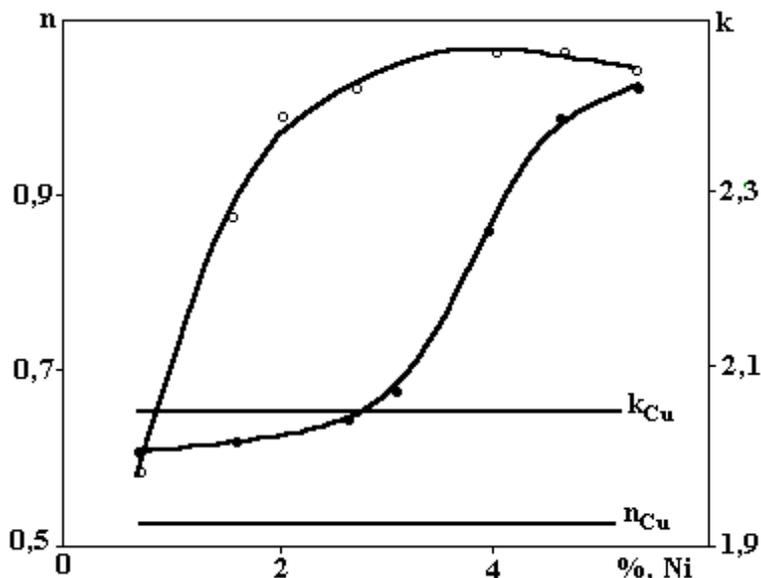


Рис. 2. Зависимость оптических параметров (n и k) поверхностных пленок на сплавах Cu – Ni от содержания никеля

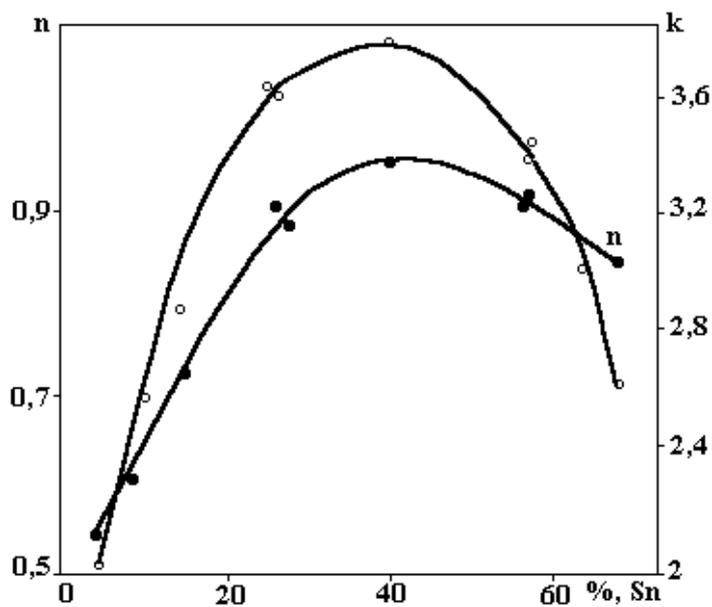


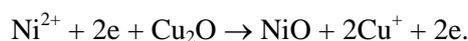
Рис. 3. Зависимость оптических параметров (n и k) поверхностных пленок на сплавах Cu – Sn от содержания олова

Установлены закономерности роста поверхностных пленок при циклическом температурном воздействии на свеженапыленные конденсаты.

Изменение толщины пленки на поверхности вакуумных конденсатов меди и ее сплавов на различных стадиях термообработки

Состав конденсата	Прирост толщины пленки ΔL_1 (нм) нм после этапов термообработки			
	I стадия	II стадия	III стадия	IV стадия
Cu (100%)	15,0	17,0	23,0	26,5
Cu – 0,6% Ni	3,2	3,4	3,65	3,85
Cu – 1,3% Ni	2,6	2,7	2,90	3,10
Cu – 5,8% Ni	0,8	0,9	1,1	1,90
Cu – 10,8% Sn	1,8	3,2	4,6	5,0
Cu – 20% Sn	2,6	3,5	4,8	4,8
Cu – 38% Sn	2,2	2,2	2,2	2,3
Cu – 62% Sn	1,2	2,0	2,0	2,2

Режим воздействия: выдержка при 355 К в течение 30 мин, последующее охлаждение, число циклов – 4. Незначительные добавки никеля резко повышают стойкость меди к атмосферной коррозии. На медном конденсате значения n и k соответствуют фазовому оксиду Cu_2O , а на легированных никелем конденсатах – известным значениям для NiO . Стойкость к окислению сплавов Cu-Ni определяется содержанием никеля, особенно на первой стадии термообработки. Механизм этого эффекта можно объяснить следующим образом. На начальных стадиях окисления на поверхности пленок Cu-Ni возникают центры кристаллизации обоих оксидов – Cu_2O и NiO . Вследствие высокой подвижности катионов меди в закиси меди Cu_2O по сравнению с закисью никеля NiO слабо устойчивая закись меди способна расти одновременно с NiO . Таким образом, на начальных этапах циклического воздействия температур возможно существование на поверхности смеси оксидов меди и никеля переносимого состава [16]. На межфазной границе $\text{Cu}_2\text{O} - \text{NiO}$ возможна реакция



Можно предположить, что в силу фракционирования сплава Cu-Ni при его испарении в вакууме поверхностные слои конденсата будут обогащены никелем. Структура и состав поверхностного слоя изменяется под действием внешних условий и в зависимости от степени агрессивности среды может обогащаться (в большей или меньшей степени) более стойкими компонентами. При этом прочность и характер связи кислорода или кислородосодержащих соединений с поверхностью основного металла в значительной степени определяют коррозионную стойкость поверхностной пленки [16]. Поскольку энергия образования оксида NiO существенно ниже энергии образования Cu_2O и, кроме того, энергия связи, приходящаяся на каждый атом кислорода в оксиде NiO больше, чем в Cu_2O , защитное действие поверхностной пленки на конденсатах сплавов Cu-Ni будут определяться присутствием пассивирующей пленки NiO .

Аналогичные условия циклических температурных воздействий на пленки сплавов Cu-Sn различных составов показали (см. таблицу), что основной тенденцией является уменьшение степени окисления с возрастанием содержания олова в сплаве. При этом, начиная с 60% содержания Sn, дальнейшее повышение концентрации Sn не влияет на стойкость к окислению. При малых концентрациях Sn (до 10%) состояние насыщения наблюдается после III стадии термоциклического воздействия, а при содержании Sn порядка 40% и выше, поверхностная пленка достигает своей предельной толщины уже после I стадии.

Таким образом, на основании эллипсометрических исследований можно сделать вывод о целесообразности введения в медь добавок олова и никеля для повышения устойчивости конденсатов в условиях атмосферной коррозии. Следует также учитывать влияние легирующих добавок на электропараметры пленок, в частности, на их удельное сопротивление [1, 4, 5]. Выбор конкретного состава для получения функциональных покрытий будет определяться совокупным влиянием легирующих добавок на эксплуатационные свойства конденсатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костржицкий А.И., Лебединский О.В. Многокомпонентные вакуумные покрытия. М., 1987.
2. Горшков М.М. Эллипсометрия. М., 1974.

3. Ржанов А.В., Свиташев К.К., Семенов А.И. Эллипсометрические методы контроля в микроэлектронике // Микроэлектроника. 1975. Т. 4. № 1. С. 3 – 23.
4. Кабанченко М.П., Лепих Я.И., Костржицкий А.И. Применение вакуумных пленок из сплавов на основе меди в электрических контактах // Техника средств связи. Сер. Технология производства и оборудования. 1980. Вып. 2. С. 58 – 62.
5. Костржицкий А.И., Кабанченко М.П., Воробьев В.М. и др. О возможности замены благородных металлов в некоторых изделиях электронной техники // Электронная техника. 1979. Вып. 11. С. 3 – 6.
6. Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П., Соловьева О.Н. Справочник оператора по нанесению покрытий в вакууме. М., 1991.
7. Костржицкий А.И., Кабанченко М.П. Получение многокомпонентных вакуумных покрытий в установках периодического действия // Физика и химия обработки материалов. 1980. № 5. С. 77 – 80.
8. Костржицкий А.И., Кабанченко М.П. Моделирование процесса формирования вакуумных пленок и покрытий на вращающихся подложках // Технология и конструирование электронной аппаратуры, 1992. № 1. С. 65.
9. Som C.S., Snoudnury C.N. The range of applicability of the exact first order ellipsometric calculation // Nouv. Rev. Opt. Appl. 1972. № 2. P. 389 – 394.
10. Шишаков Н.А., Андреева В.В., Андрущенко Н.К. Строение и механизм образования оксидных пленок на металлах. М., 1959.
11. Шкляревский Н.А., Агеев Л.А., Костюк В.П., Рачинский И.Л. Методика исследования окисления металлов // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 9. С. 3097 – 3100.
12. Черепнин Н.В. Сорбционные явления в вакуумной технике. М., 1973.
13. Span E.C., Marton J.P. Ellipsometric study of Ni-surfaces // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 4. P. 1681 – 1684.
14. Кабанченко М.П., Костржицкий А.И., Лебединский О.В., Ройх И.Л. Об окислении вакуумных конденсатов сплавов на основе меди // Металловедение и термодинамическая обработка металлов. 1980. № 3. С. 34 – 36.
15. Scnults L.G. The optical properties of Ag, Au, Cu and Al // J. Opt. Appl. 1954. V. 44. № 5. P. 357 – 359.
16. Беренблит В.М., Павлова Г.П., Половина И.Н. Коррозия и каталитическая активность сплавов Cu–Ni // Пассивность и коррозия металлов. М., 1971.

Поступила 17.03.03

Summary

The results of experimental researches of laws of propagation of films on the surface of the condensed alloys of copper are considered at various external influences. The optical parameters (n and k) for Cu-Sn alloys are determined to have the maximum in the range of 38 – 42% Sn. At cyclic temperature influences on Cu-Ni alloys the steady oxides NiO are formed ensuring reliable protection of an original material with the subsequent influences of the atmosphere. The explanation to the laws observed is offered. The questions of use of condensed films of copper alloys in products of electronic engineering are discussed.
