

文章编号: 1007-2780(2011)02-0183-05

Cr/Cu/Al/Cr 薄膜电极的防氧化性能

翁卫祥, 于光龙, 贾 贞, 李 昱, 郭太良*

(福州大学 物理与信息工程学院, 福建 福州 350002)

摘 要: 采用 Al 作为 Cu 导电层的主要防氧化保护层, 在普通浮法玻璃上利用磁控溅射和湿法刻蚀技术制备 Cr/Cu/Al/Cr 复合薄膜及其电极, 研究不同的热处理温度对复合薄膜及其电极的结构、表面形貌和导电性能的影响。由于有 Al 层作为保护层, 在热处理过程中, Al 先与穿过 Cr 保护层的氧进行反应, 从而可以更有效地保护 Cu 膜层在较高的温度下不被氧化, 所制备的薄膜在经过 600 °C 的热处理之后仍然具有较好的导电性能。而对于 Cr/Cu/Al/Cr 电极, 侧面裸露的金属层在热处理过程中的氧化是其导电性能逐渐下降的主要原因, 退火温度超过 500 °C 之后, 电极侧面裸露部分的氧化范围不断往电极的中间扩散, 导致了薄膜电极导电性能显著恶化。虽然如此, Cr/Cu/Al/Cr 薄膜电极在 430 °C 附近仍然具有较好的导电性能, 电阻率为 $7.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 符合 FED 薄膜电极的要求。以此薄膜电极构建 FED 显示屏, 通过发光亮度均匀性的测试验证了 Cr/Cu/Al/Cr 电极的抗氧化性。

关 键 词: Cr/Cu/Al/Cr 薄膜; 薄膜电极; 表面形貌; 防氧化性能

中图分类号: TN104.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20112602.0183

Oxidation-Resistant of Cr/Cu/Al/Cr Thin Film Electrodes

WENG Wei-xiang, YU Guang-long, JIA Zhen, LI Yu, GUO Tai-liang*

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Novel Cr/Cu/Al/Cr thin film electrodes were prepared by DC magnetron sputtering and wet etching technology, in which Al thin film was used as the protective layer for Cu layer. The change of the crystal structure, surface morphology and electric resistivity of the thin films and electrodes before and after heat treatment were studied. The Al layer played a key role as an oxygen diffusion barrier layer, for its protection, the Cr/Cu/Al/Cr thin film still had good thermal stability when the heat treatment was below 600 °C. Meanwhile, the oxidation diffusion from the lateral edge of the electrodes as the temperature increased caused the decrease of the conduction of the electrodes. The electric resistivity was increasing obviously after 500 °C heat treatment, and the oxidation region was expanded from the edge to the surface of the electrode. Nonetheless, the thin film electrode fulfilled the requirements of field emission device for its stable resistance when post annealing temperature was 430 °C, which was $7.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Based on the new electrode, the FED device was fabricated for verifying its oxidation resistance.

Key words: Cr/Cu/Al/Cr thin film; thin film electrode; microstructure; oxidation resistant

收稿日期: 2010-08-04; 修订日期: 2010-08-28

基金项目: 国家“863”计划重大专项(No. 2008AA03A313); 福建省重大科技专项(No. 2004HZ01-2); 福州大学博士基金(No. 826768)

作者简介: 翁卫祥(1982—), 男, 福建泉州人, 硕士, 主要从事光电显示技术研究。

* 通讯联系人, E-mail: gt_fzu@yahoo.com.cn

1 引 言

场致发射显示器(FED)兼具 CRT 明亮清晰、快速响应与液晶显示器的轻、薄等优点,被视为下一代的平板显示技术^[1-2]。FED 的电极必须具有很底的电阻率,同时应有良好的抗氧化性能,能够承受 FED 制作过程中的高温热处理^[3-4]。

目前 Cr/Cu/Cr 是一种广泛应用于 FED 和 PDP 的薄膜型电极^[5],但是 Cr/Cu/Cr 电极在低玻封接过程中经过高温退火会带来金属被氧化、电阻剧增以及阴极材料发射效率下降等问题。通过对 Cr/Cu/Cr 薄膜电极氧化过程的分析,我们发现主要导电层 Cu 氧化的很重要一个原因,是热处理过程中氧原子穿过 Cr 及其氧化物层与 Cu 发生了反应^[6]。由于磁控溅射方法制备的 Al 薄膜具有膜面颗粒细小、平整均一、膜层结构致密等特点,而且 Al 薄膜在与氧气发生反应之后会形成致密的 Al₂O₃ 膜层,能够阻止氧气的进一步渗透^[7-8],因此我们预期 Al 薄膜的引入会对 Cu 薄膜能够产生一定的保护作用。考虑到一定厚度的 Al 在高温下会出现小丘和气泡^[9],影响薄膜电极的导电性,因此在设计上应该选择一个最佳的厚度。

本文以 Cu 薄膜作为主要导电层,Cr 层作为与玻璃的粘附层以及最外层的保护层,而 Al 层作为 Cu 导电层和上层 Cr 之间的粘附层,构建出新型 Cu 基复合薄膜。采用直流磁控溅射技术、光刻和湿法刻蚀技术制备了 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜电极,结合 X 射线衍射(XRD)、光学显微镜及电性能测试等表征手段,研究了薄膜及其电极在不同温度热处理前后的结构演变、表面形貌及电阻率的变化,同时将它应用到 FED 显示器中,进一步评估电极的电性能和抗氧化能力。

2 实 验

实验选用对角线长度为 50.8 cm(20 in)、3 mm 厚的普通浮法玻璃作为基片,镀膜前将基片用超声清洗机清洗,用 18 M Ω 纯净水反复冲洗干净并放入洁净烘箱备用。金属薄膜的沉积是在 JPGD-1200 磁控溅射镀膜系统(北京仪器厂)上完成的,所用的 Cr、Cu 靶和 Al 靶尺寸为 600 mm \times 120 mm \times 16 mm,纯度均为 99.99%。靶和基片距离为 80 mm。用机械泵和分子泵将镀膜室的

本底真空抽至 1.0×10^{-3} Pa,正式镀膜前先通入一定量的 Ar,开启直流电源对靶材预溅射 15 min,目的是清除靶表面的污染物以获得新鲜的靶材表面。表 1 为制备 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜时的工艺参数,所制备的 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜厚度分别为 60 nm/500 nm/30 nm/30 nm。

表 1 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜的制备工艺条件

Table 1 Process conditions of depositing Cr/Cu/Al/Cr thin films

膜层	工作 气压/Pa	基片 温度/°C	溅射功率密 度/(W·cm ⁻²)	溅射 时间/h
Cr	0.45	130	4.95	0.63
Cu	0.45	130	3.00	1.78
Al	0.60	130	4.17	0.32
Cr	0.45	130	4.17	0.32

利用光刻技术和湿法刻蚀技术制备出宽度为 240 μ m、间隙为 260 μ m 的薄膜电极,接着将 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜及电极样品分别在 240,330,430,500,600 $^{\circ}$ C 下在空气中热处理 30 min。样品的 XRD 是在 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪上获得的,使用 Cu 靶的 K α 线(波长为 0.154 nm),工作电压为 40 kV,电流为 40 mA。利用 LCM-2024 型大面积光学显微镜对薄膜电极样品进行表面形貌分析。薄膜的方阻与电极的电阻分别利用南京达明 DMR-1C 型方阻仪与优百特 UT45 万用表进行测试。以制备的薄膜电极为基板,经过丝网印刷、低玻封接等工艺制作出 FED 显示屏(尺寸为 10 cm \times 10 cm),通过测试显示屏的发光特性来检验电极的抗氧化性。

3 结果与分析

3.1 薄膜晶体结构分析

通过 XRD 分析能够获得 Cr/Cu/Al/Cr 复合薄膜在热处理前和热处理后的薄膜晶体结构变化的大致过程。从图 1 可以看出,在热处理之前各层金属基本保持了原有的晶体结构;随着热处理温度的提高,Al 的衍射峰强度逐渐变小,温度超过 400 $^{\circ}$ C 后其衍射峰消失了,究其原因可能是 Al 膜的表面开始形成了氧化层,另外 Al 也有可能同 Cu 之间发生固相反应生成合金,但是在所获得的 XRD 谱中未曾发现合金相的衍射峰。与此

同时,在 330 °C 热处理下发现了 Cu 层的氧化,出现了 Cu_2O 物相。随着热处理温度进一步升高, Cu_2O 逐渐向 CuO 相转化,在 500 °C 之后只看到了 CuO 的衍射峰。在整个热处理过程中,Cu 的衍射峰始终存在,而且强度未见明显的衰减,说明在 Cu 膜层只是表面出现部分氧化。相比 Cr/Cu/Cr 薄膜,Cr/Cu/Al/Cr 复合导电薄膜中在更高的温度下才出现了 Cu 的氧化,说明处于中间位置的 Al 层起到了阻挡氧气的作用。由于 Al 比 Cr 活泼,所以会优先与从 Cr 层晶粒间隙渗透进来的氧气反应形成较为致密 Al 的氧化物,Al 被氧化成氧化物之后,体积膨胀,Cu 上面的保护层变得更致密,减少了氧气渗透的速率,进一步减缓了 Cu 层的氧化^[10]。

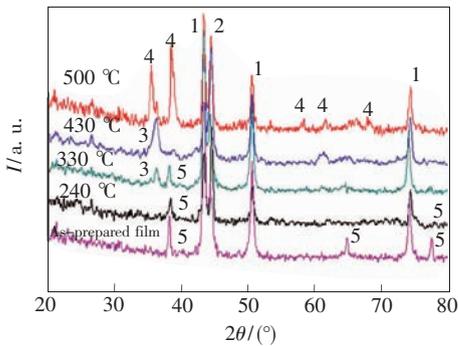


图 1 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜热处理前后对应的 XRD 图。其中 1、2、3、4、5 各代表立方相 Cu (ICDD No. 04-0836)、立方相 Cr (ICDD No. 06-0694)、立方相 Cu_2O (ICDD No. 05-0667)、单斜相 CuO (ICDD No. 48-1548) 和立方相 Al (ICDD No. 85-1327) 晶体结构的衍射峰。

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared and annealed Cr/Cu/Al/Cr thin films. For peak identification and display clarity, different crystalline phases were marked as numbers, of which phase 1, 2, 3, 4 and 5 correspond to cubic Cu (ICDD No. 04-0836), cubic Cr (ICDD No. 06-0694), cubic Cu_2O (ICDD No. 05-0667), monoclinic CuO (ICDD No. 48-1548) and cubic Al (ICDD No. 85-1327), respectively.

3.2 薄膜电极表面形貌变化分析

利用光学显微镜观察电极的表面形貌随热处理温度变化而变化的情况,可以了解 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜电极的氧化过程从而探讨导致电极氧化的原因。从图 2 中可以看出,在 240~430 °C,随

着退火温度的升高,电极表面形貌变化不大,从原来的平整均一的膜面逐渐变粗糙,而且膜面的颜色逐渐由金属的银白色变成黄褐色。在温度升高的过程中,电极的边沿首先逐渐变黑,随着温度的升高,黑色的边缘范围逐渐变大,并不断向电极中间扩散。由于经过光刻和湿法刻蚀技术形成的薄膜电极侧面金属层是裸露的,并且 Cu 薄膜在热处理温度大于 130 °C 就会出现较为明显的氧化^[11],因此黑色的物质是由 Cu 被氧化成 Cu_2O 最后被氧化成的 CuO^[12]。对于 530 °C 退火处理的样品,可以看出,这时氧化范围已经从边沿蔓延到了电极中间的膜面,电极的电阻相应也变化很大。温度升高至 600 °C,薄膜电极边沿变黑的范围几乎扩散到了电极中间,电极表面还出现了一些黑色的气泡,这可能是电极中的 Al 在高温下发生电迁移现象而引起的,此时原有的膜层结构完全被破坏,电极导电能力大幅下降。

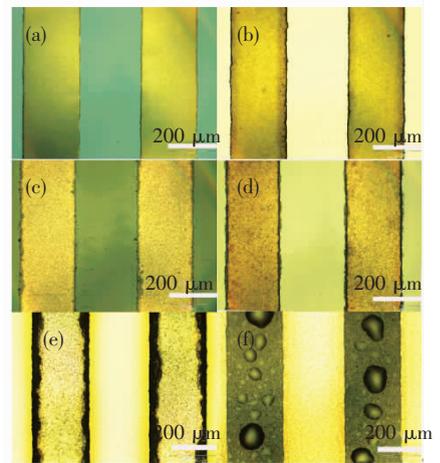


图 2 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜电极表面形貌变化图。(a) 未处理;(b)~(f) 对应的温度分别为:240, 330, 430, 500, 600 °C。

Fig. 2 Images of optical microscope of as-prepared and annealed Cr/Cu/Al/Cr films, of which images from (a) to (f) corresponds to un-annealed film and samples annealed at 240, 330, 430, 500, 600 °C, respectively.

值得指出的是:Cr/Cu/Al/Cr 薄膜电极表面形貌随热处理温度升高,逐渐变差的速度明显比 Cr/Cu/Cr 薄膜电极慢,特别是电极表面的变化明显变慢,在温度达到 430 °C 时,表面形貌变化都不大,充分表明在温度相对较低时,复合薄膜中间 Al 膜层被氧化形成致密的 Al_2O_3 膜,有效地阻止

了氧原子穿过 Cr 保护层对 Cu 的氧化,在一定程度上提高了薄膜电极的耐高温抗氧化能力。

3.3 薄膜与电极导电性能分析

热处理后的电学性能变化是决定薄膜电极能否在实际中得到应用的重要指标。从图 3 中可以看出,热处理前薄膜和电极的电阻率相近,约为 $4.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$,在温度较低(低于 $430 \text{ }^\circ\text{C}$)时,热处理温度使得薄膜的电阻率逐渐变大,并且比薄膜电极的电阻率来得大,原因在于采用四探针法测量薄膜的方阻时,由于薄膜表面已开始形成致密的氧化物层,导致接触电阻增大^[13];另外,随着温度的升高,氧化物不断形成,也会导致电阻率变大。在温度较低时,电极电阻的测量受到接触电阻的影响较小,由于电极边缘随着热处理开始部分氧化,且金属膜层之间的合金化也会造成电极电阻变大,所以此时电极的电阻率随温度变化比较缓慢。当热处理温度达到 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,薄膜样品的电阻趋于稳定,随热处理温度变化不显著。同 Cr/Cu/Cr 电极相比较,这时在复合薄膜中之前形成的 Al_2O_3 膜层阻止了氧气或者其他的气体分子渗透到 Cu 薄膜层,避免了 Cu 的进一步氧化。此时电极的电阻率随温度的升高而急剧增大,这主要是电极边沿的氧化造成的(从电极的光学形貌图片可以看出边沿随着温度升高氧化加剧)。当热处理温度达到 $530 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,电阻率显著增大,这时电极边沿的氧化已扩展深入到电极中间。对于 $630 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的样品,电极膜层表面已经完全氧化变黑,并且出现不少孔洞,电极电阻很大,达到兆欧数量级。尽管如此,在 $435 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热处理温度下,薄膜依然具有较低的电阻率,为 7.3×10^{-8}

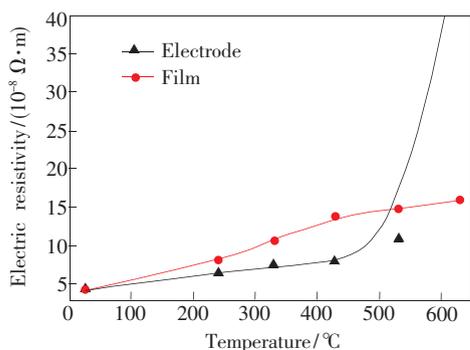


图 3 Cr/Cu/Al/Cr 薄膜和电极的电阻率随热处理温度变化的关系图

Fig. 3 Nominal electric resistivity of Cr/Cu/Al/Cr films and electrodes annealed at different temperatures

$\Omega \cdot \text{m}$,完全符合 FED 显示器对薄膜电极的要求。

3.4 薄膜电极在 FED 显示器的应用

图 4 是将薄膜电极应用到 FED 显示器(尺寸 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$)后显示器的发光效果图。器件的制作包括薄膜电极的制作、阴极材料的转移以及显示屏的封接热处理^[14],显示屏的正常发光依赖于薄膜电极在显示屏封接后能否保持良好的导电性能。从图中可以看出,显示屏发光亮度较为均匀,说明电极电阻率较低,在热处理后电学性能稳定,没有出现大范围电极的氧化,所制备的薄膜电极耐得住 FED 制作过程中的热处理。

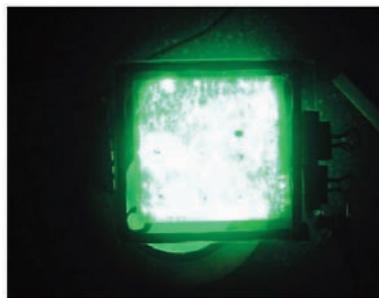


图 4 Cr/Cu/Al/Cr 电极应用到 FED 显示器中的效果图
Fig. 4 Luminance homogeneity of field emission device based on Cr/Cu/Al/Cr thin film electrode

4 结 论

采用 Al 作为 Cu 导电层的主要保护层,在普通浮法玻璃上制备了 Cr/Cu/Al/Cr 复合薄膜及其电极。研究了在不同的热处理温度条件下,复合薄膜及其电极的结构、表面形貌和导电性能的变化。研究表明:由于有 Al 层作为保护层,在热处理过程中,Al 先与穿过 Cr 保护层的氧进行反应,从而能够有效地保护 Cu 层不被氧化,实现抗氧化性能,所制备的薄膜在经过 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热处理之后仍然具有较好的导电性;对于 Cr/Cu/Al/Cr 电极,侧面裸露的金属层在热处理过程中的氧化是其导电性能逐渐下降的主要原因,特别是在退火温度超过 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后,由于电极侧面裸露部分的氧化范围不断向电极的中间扩散,导致了薄膜电极导电性能显著恶化。然而,Cr/Cu/Al/Cr 薄膜电极在 $430 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近仍然具有较好的导电性能,相比未经热处理的薄膜电极,其电阻率增大近一倍,为 $7.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$,仍然符合 FED 薄膜电极的要求。与 Cr/Cu/Cr 相比,Cr/Cu/Al/

Cr电极表现出更好的抗氧化性和化学稳定性,在新形场发射平板显示器以及其他需要高温条件下工作或者高温热处理工艺的器件上有潜在应用价值。

参 考 文 献:

- [1] 林志贤,郭太良. 场致发射显示器研究与进展 [J]. 光电子技术, 2006, 26(1):1-5.
- [2] 靳孝峰,赵锋,李玉魁,等. 高真空场发射三极显示器的制作 [J]. 液晶与显示, 2009, 24(5):661-665.
- [3] 陈建林,郭太良. 场致发射平板显示器(FED)的封接工艺 [J]. 真空, 2002, 30(3):286-288.
- [4] 李玉魁,郭艳清,朱长纯. 三极结构场致发射显示器件的制作 [J]. 液晶与显示, 2006, 21(3):232-235.
- [5] O'Neill J, Vossen J L. Cr-Cu and Cr-Cu-Cr thin film metallization [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1973, 10:533-538.
- [6] Yuan J L, Weng W X, Lin Z L, *et al.* Study of oxidation process of Cr/Cu/Cr thin film electrodes [J]. *J. Phys. and Chem. of Solids*, 2009, 70(12):1496-1500.
- [7] Zlatanovic D, Davinic G. Influence of heat-treatment temperature and aluminum thickness on hillocks formation in thin aluminum films [J]. *Vacuum*, 1990, 40:157-159.
- [8] Kawamura M, Inami Y, Abe Y, *et al.* Thermally stable Ag thin films modified with very thin Al oxide layers [J]. *Jap. J. Appl. Phys.*, 2008, 47(12):8917-8920.
- [9] Sugawara K, Minamide Y, Kawamura M, *et al.* Agglomeration behavior of Ag films suppressed by alloying with some elements [J]. *Vacuum*, 2009, 83:610-613.
- [10] Cekada M, Panjan P, Dolinsek J, *et al.* Diffusion during annealing of Al/Cu/Fe thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(18):7135-7139.
- [11] Koike J, Wada M. Self-forming diffusion barrier layer in Cu-Mn alloy metallization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87:041911(1-3).
- [12] Reddy A S, Uthanna S, Reddy P. Properties of dc magnetron sputtered Cu₂O films prepared at different sputtering pressures [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253:5287-5292.
- [13] Meier A A, Levinzon D I. Application of the four-probe method for measuring the resistivity of nonuniform semiconductor materials [J]. *Measurement Techniques*, 2005, 8(5):427-429.
- [14] 郭太良,林志贤,吴新坤,等. 新型可印刷 FED 场致发射显示器的研制 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1):404-408.