



Получено: 16.10.2023 г. | Принято: 25.10.2023 г. | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.18.24>

Научная статья

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА МЕДИ КАТОДНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПЕРЕМЕННЫХ ЕМКОСТЕЙ

А.В.Смирнов<sup>1</sup>, инж., ORCID: 0000-0003-2424-8142 / [fizteh21@yandex.ru](mailto:fizteh21@yandex.ru)

О.П.Чернова<sup>1</sup>, магистрант, ORCID: 0009-0004-2680-5752

А.А.Терентьев<sup>1</sup>, рук. лаб., ORCID: 0000-0001-8571-2020

**Аннотация.** Рассмотрена особенность синтеза пленок меди методом катодного распыления. Проведено их оксидирование и дальнейшее восстановление пленок оксида обратно до металлической фазы. Восстановление проводилось бомбардировкой атомами меди в атмосфере водорода. Такой способ получения металлических пленок меди дает лучшую электропроводимость. Измерены поверхностные удельные сопротивления четырехзондовым методом. Исследованы УФ-вид-спектры пропускания и поглощения. Предложены практические применения выявленным зависимостям.

**Ключевые слова:** тонкопленочные системы, синтез, катодное восстановление, водород, пленочные электроды, медь

**Для цитирования:** А.В. Смирнов, О.П. Чернова, А.А. Терентьев. Синтез и исследование электропроводимости пленок меди, полученных методом восстановления оксида меди катодным распылением в атмосфере водорода для создания пленочных электродов переменных емкостей. НАНОИНДУСТРИЯ. 2024. Т. 17. № 1. С. 18-24. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.18.24>

Received: 16.10.2023 | Accepted: 25.10.2023 | DOI: <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.18.24>

Original paper

## SYNTHESIS AND STUDY OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF COPPER FILMS OBTAINED BY COPPER OXIDE REDUCTION BY CATHODIC SPUTTERING IN HYDROGEN ATMOSPHERE FOR PREPARING OF FILM ELECTRODES WITH VARIABLE CAPACITIES

A.V.Smirnov<sup>1</sup>, Engineer, ORCID: 0000-0003-2424-8142 / [fizteh21@yandex.ru](mailto:fizteh21@yandex.ru)

O.P.Chernova<sup>1</sup>, Magistrate, ORCID: 0009-0004-2680-5752

A.A.Terentyev<sup>1</sup>, Head of laboratory, ORCID: 0000-0001-8571-2020

<sup>1</sup> Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова, Чебоксары, Россия / Chuvash State University named after I.N.Ulyanov, Cheboksary, Russia



**Abstract.** The peculiarities of copper films synthesis by cathode sputtering are considered. These films were oxidized and further reduced the oxide films back to the metal phase. The reduction was carried out by bombardment with copper atoms in a hydrogen atmosphere. This method of copper metal films producing provides better electrical conductivity. Surface resistivity was measured using the four-probe method. UV-vis transmission and absorption spectra have been studied. Practical applications of the identified dependencies are proposed.

**Keywords:** thin film systems, synthesis, cathodic reduction, hydrogen, film electrodes, copper

**For citation:** A.V. Smirnov, O.P. Chernova, A.A. Terentyev. Synthesis and study of electrical conductivity of copper films obtained by copper oxide reduction by cathodic sputtering in hydrogen atmosphere for preparing of film electrodes with variable capacities. NANOINDUSTRY. 2024. Vol. 17. No. 1. PP. 18–24. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2024.17.1.18.24>

## ВВЕДЕНИЕ

Тонкие проводящие пленки используются в микроэлектронной промышленности и для устройств нанoeлектроники. Медь – доступный и относительно недорогой металл, поэтому его удобно применять, однако для более качественного применения требуется изучение свойств этого металла, особенно его тонких пленок. В данной работе мы изучим способы получения проводящих и непроводящих пленок. Как сделать пленку наиболее проводящей, что влияет на увеличение или уменьшение проводимости? Объектом исследования является пленка меди и оксида меди. Медь и другие проводящие металлические тонкие пленки (серебро, никель и др.) исследуются с целью создания на их основе для пленочных электродов различных элементов гибкой микро- и нанoeлектроники, в частности для создания переменных емкостей.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение образцов пленочных электродов на основе меди осуществлялось на вакуумных установках УВР-3М методом катодного распыления. Термический отжиг производился в программируемой печи МИМП-2. Для снятия спектров пропускания и поглощения применялся УФ-вид-спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 25. Для определения удельного поверхностного сопротивления исследуемые образцы помещались на предметный столик, при этом измерительная головка опускалась аккуратно во избежание механических повреждений зондов и исследуемой поверхности, далее в автоматическом режиме подбирались токи и напряжение. Измерение удельного поверхностного сопротивления осуществлялось прецизионным 4-зондовым методом на установке "RMS-EL-Z".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На вакуумной установке УВР-3М методом катодного распыления [1] были нанесены четыре пленки меди.

## INTRODUCTION

Thin conductive films are used in the microelectronics industry and for nanoelectronics devices. Copper is an accessible and relatively inexpensive metal, so it is convenient to use, but better applications require studying properties of this metal, especially its thin films. In this paper, we will study the methods of producing conductive and non-conductive films. How to make the film most conductive, and what affects the increase or decrease of conductivity? The object of the study is a copper and copper oxide films. Copper and other conductive metallic thin films (silver, nickel, etc.) are studied with the purpose to make on their basis the film electrodes of various elements for purposes of flexible micro- and nanoelectronics, in particular for the preparing of variable capacitances.

## RESEARCH METHODS

Samples of copper-based film electrodes were produced on vacuum units UVR-3M by cathodic sputtering. Thermal annealing was carried out in a programmable furnace MIMP-2. UV-vis spectrophotometer Perkin Elmer Lambda 25 was used to take transmission and absorption spectra. To determine the specific surface resistivity, the studied samples were placed on the object stage, and, carefully lowering the measuring head to avoid mechanical damage to the probes and the surface under study, currents and voltage were automatically selected. Measurement of specific surface resistivity was performed by a precision four-probe method on the "RMS-EL-Z" unit.

## RESULTS AND DISCUSSION

Four copper films were deposited on the vacuum unit UVR-3M by cathodic sputtering [1]. Preliminary substrates were subjected to ion cleaning in glow discharge (bombardment with argon ions). The first series of films was obtained, and their images are shown in Fig.1.

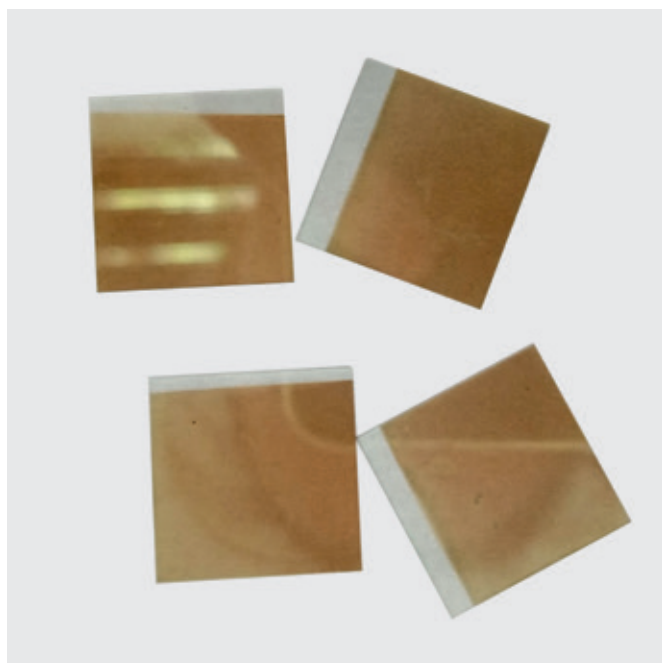


Рис.1. Исходные пленки меди серии № 1

Fig.1. Initial copper films of series no. 1

Предварительно подложки подвергались ионной очистке в тлеющем разряде (бомбардировка ионами аргона). Получена первая серия пленок, визуальное изображение которых представлено на рис.1.

Напыление производилось на покровные стекла марки К8, промытые техническим спиртом и закрепленные в подложкодержателе. Подложкодержатель был укреплен в держателе объектов. На катод были помещены пластины меди 99% чистоты таким образом, что он был полностью покрыт ими.

Катодное распыление проводилось в атмосфере аргона при давлении 10–11 Па. Напряжение между катодом и анодом было равно 2 кВ. Время напыления продолжалось 20 мин [10], толщина пленок ~100 нм. Полученные пленки не проводили электрический ток. Затем одна пленка серии № 1 была термически обработана в печи в атмосфере воздуха при температуре 400 °С в течение 30 мин, вторая пленка была подвержена термообработке при данном режиме дважды. Пленки остались без электропроводимости для 1 и 2 отожженного образца. Затем провели отжиг пленки меди при температуре 550 °С в течение 30 мин. Было измерено удельное поверхностное сопротивление с помощью четырехзондового метода. Появилась небольшая проводимость, электрическое сопротивление составило 42,6 МОм/квадрат.

Далее было проведено катодное восстановление пленки № 1 (отожжена два раза) и пленки № 2 (не подвергавшаяся отжигу, рассматривается как опорная). Для этого катод был полностью покрыт

The sputtering was performed on K8 cover glasses washed with technical alcohol and fixed in a substrate holder. The substrate holder was fixed in the object holder. Copper plates of 99% purity were placed on the cathode so that it was completely covered with them.

Cathode sputtering was carried out in argon atmosphere at a pressure of 10–11 Pa. The voltage between the cathode and anode was 2 kV. The sputtering time was 20 min [10] and film thickness was ~100 nm. The obtained films did not conduct electric current. Then one film of series 1 were heat treated in an oven in air atmosphere at 400 °C for 30 minutes, the second film was heat treated at this regime twice. The films remained without electrical conductivity for 1 and 2 annealed sample. After this, the copper film was annealed at 550 °C for 30 minutes. The specific surface resistivity was measured using the four-probe method. A low conductivity appeared and electrical resistivity was 42.6 MOhm/square.

Next, cathodic reduction of film 1 (annealed twice) and film 2 (not annealed, considered as a support) was carried out. For this purpose, the cathode was completely covered with a copper plate, and film 1 and film 2 were placed on top of them (Fig.2). Reduction was carried out in a hydrogen atmosphere. The pressure was ~100 Pa ( $U=0.30$  V).

The voltage between the cathode and anode was between 0.8–1 kV. The reduction lasted for 12 minutes. The films were reduced to the metallic phase. The films acquired a dark grey colour and metallic lustre. Both films showed good conductivity (Fig.3).

The original reduced film 2 had a resistance of 23.5 Ohm/square, which is 2.4 times higher than annealed reduced film resistance (Fig.3). As we can see, the annealed reduced film has a lower resistance than the original reduced film. The same regularity is observed for annealed and original films without reduction.

The sputtering of copper films of the second series was carried out in argon atmosphere at a pressure of 12 Pa. The voltage between the cathode and anode was 2 kV. The sputtering time was 30 minutes. Thickness of the obtained films was ~300 nm. This is due to a more saturated brown colour than the 1st generation films.

The reduction was carried out in a hydrogen atmosphere. Pressure was 0.29 V. The voltage between the cathode and anode was in the range of 0.8–1 kV. The reduction time was 20 minutes. The reduction time was extended compared to the reduction time of the 1st generation films (12 minutes). The films had an almost black colour. The annealed restored film no. 1 had a brown colour. The annealed film did not recover completely, i.e. not all hydrogen atoms replaced oxygen atoms. Only the upper layers were recovered. However, the original film recovered completely. This



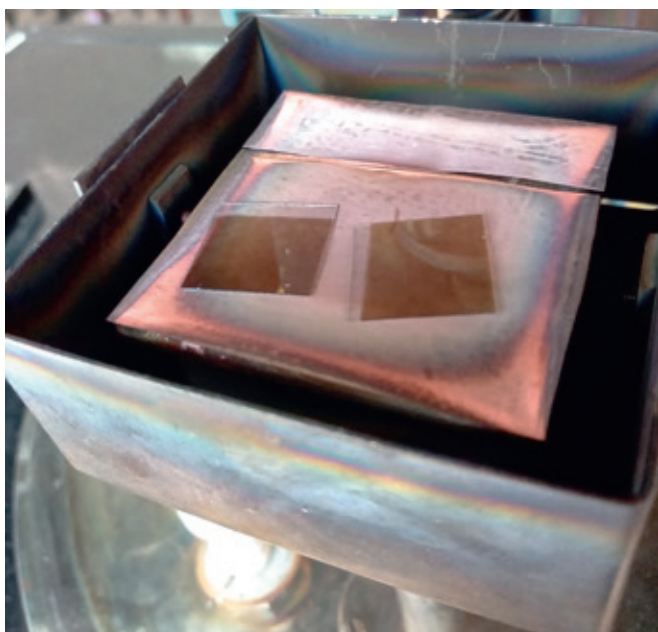


Рис.2. Катод, покрытый пластинами меди, и стекла К8 с нанесенными пленками

Fig.2. Cathode covered with copper plates and K8 glass with deposited films

пластиной меди, а сверху на них были размещены пленки пленки № 1 и 2 (рис.2). Восстановление проводилось в атмосфере водорода. Давление составляло ~100 Па ( $U=0,30$  В).

Напряжение между катодом и анодом было в пределах 0,8–1 кВ. Восстановление длилось 12 мин. Пленки восстановились до металлической фазы. Пленки приобрели темно-серый цвет и металлический блеск. У обеих пленок появилась хорошая проводимость (рис.3).

Исходная восстановленная пленка № 2 имела сопротивление 23,5 Ом/квадрат, что в 2,4 раза больше, чем сопротивление отожженной восстановленной пленки (рис.3). Как видим, отожженная восстановленная пленка имеет меньшее сопротивление, чем исходная восстановленная пленка. Та же закономерность наблюдается для отожженных и исходных пленок без восстановления.

Напыление пленок меди второй серии проводилось в атмосфере аргона при давлении 12 Па. Напряжение между катодом и анодом составляло 2 кВ. Напыление длилось 30 мин. Толщина полученных пленок – ~300 нм. Это объясняется более насыщенным коричневым цветом, чем пленки 1-го поколения.

Восстановление проводилось в атмосфере водорода. Давление составляло 0,29 В. Напряжение между катодом и анодом было примерно 0,8–1 кВ. Восстановление заняло 20 мин. Время



Рис.3. Внешний вид образцов

Fig.3. Appearance of the samples

may be explained by annealing the films and it is more difficult for hydrogen atoms to diffuse into its deep layers. The original film has an amorphous structure and the annealed film has a crystalline structure. On cooling, the substance crystallises and decrease in resistance after annealing may also be due to the appearance of a crystalline lattice.

After reduction, the films gained lustre and ability to reflect light very well. Both films became conductive for the first time. Before reduction, films no. 1 and 2 were non-conductive. The surface resistivity was measured by the four-probe method. Resistance of the reduced annealed film no. 1 was equal to 4.1 Ohm/square.

The original reduced film no. 2 resistance was 290.2 Ohm/square. The initial reduced film resistance is 71 times higher than resistance of the annealed reduced film. The same pattern was observed for films of series no. 1 – annealed reduced films have lower resistance.

Films of series no. 3 were synthesised similarly to films of series no. 1 and no. 2. Cathodic sputtering time was ~25 min. Thickness of films of 3 series was ~200 nm. The graph of change in electrical resistivity of heat treated films of series no. 3 at 400 °C for 20 min is presented in Fig.4. It can be seen from Fig.4 that films resistance is time stable (no degradation).

Film no. 1 was annealed in a dental oven. Annealing was carried out similarly at 450 °C for 30 minutes. The oven was preheated from 407 to 450 °C at a rate of 10 degrees/min for 4 minutes. The film turned a reddish shade of brown (Fig.5).

The spectra of obtained films were measured – initial, after annealing, reduced initial, reduced annealed. The transmission spectra of the film after annealing in the short-wave region are lower than the spectrum of the film without annealing, and in the long-wave region – higher. These two spectra intersect at a wavelength equal

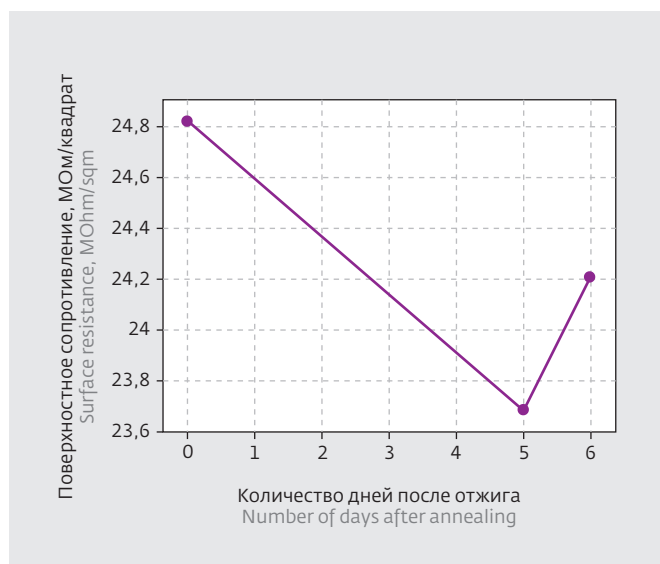


Рис. 4. Изменение сопротивления образца со временем  
Fig. 4. Variation of sample resistance with time

восстановления было увеличено по сравнению со временем восстановления пленок 1-го поколения (12 мин). Пленки имели практически черный цвет. Отожженная восстановленная пленка № 1 имела коричневый цвет. Отожженная пленка восстановилась не полностью, то есть не все атомы водорода заменили атомы кислорода. Восстановились лишь верхние слои, а исходная пленка восстановилась полностью. Это может быть связано с тем, что отожженная пленка твердая, и в ее глубокие слои диффундировать атомам водорода сложнее. Исходная пленка имеет аморфную структуру, а отожженная пленка – кристаллическую. При остывании вещество кристаллизуется и уменьшение сопротивления после отжига тоже может быть связано с появлением кристаллической решетки.

После восстановления пленки приобрели блеск, способность очень хорошо отражать свет. У обеих пленок впервые появилась проводимость. До восстановления пленки № 1 и № 2 были непроводящими. Было измерено поверхностное сопротивление 4-зондовым методом. Сопротивление восстановленной отоженной пленки № 1 было равно 4,1 Ом/кв.дм. Сопротивление исходной восстановленной пленки № 2 было равно 290,2 Ом/кв.дм. Сопротивление исходной восстановленной пленки в 71 раз больше сопротивления отоженной восстановленной пленки. Такая же закономерность наблюдалась у пленок серии № 1 – отоженные восстановленные пленки имеют меньшее сопротивление.

Пленки серии № 3 синтезировались аналогично пленкам серии № 1 и № 2. Время катодного

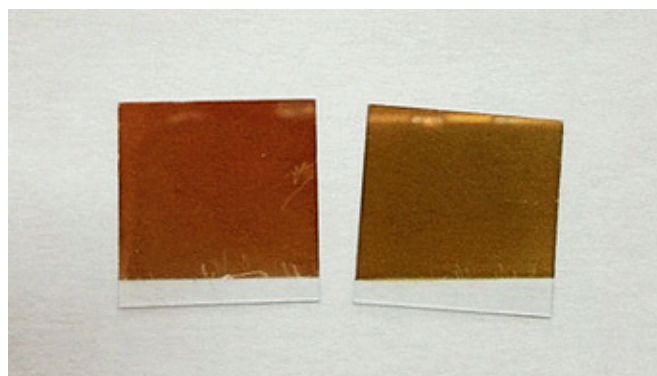


Рис. 5. Пленки серии № 2, а – после отжига; б – исходная пленка  
Fig. 5. Series 2 films, a – after annealing; b – initial film

to 653.6 nm. The results are presented in Fig. 6 and Fig. 7.

Absorption spectra for film 1 before and after annealing were also plotted.

The absorption spectra of the annealed films are placed above the spectra of the original films to the left of the isobestic point, and below to the right. In our case, the wavelength of the isobestic point is 653.6 nm. This arrangement of spectra is characteristic for samples of copper films [2].

## CONCLUSIONS

The films made of Se, Ag+Se, Ag (reference) were synthesised by thermoresistive deposition in vacuum. Transmission spectra were plotted. It is applicable in various technical processes in the field of micro- and nano electronics. Annealing of the films reduces films resistance due to crystallisation. The film melts, then crystallises. It becomes dense. The original film without annealing is amorphous, it has air cavities between clusters, and air does not conduct current, so the film is not conductive. So, after crystallisation the film becomes solid, as a result of this process the annealed reduced films have many times lower resistances than the original reduced ones.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the grant of the Russian Science Foundation № 23-29-10211 and the Chuvash Republic of Russia, <https://rscf.ru/project/23-29-10211/>

## PEER REVIEW INFO

Editorial board thanks the anonymous reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. It is also grateful for their consent to publish papers on the journal's website and SEL eLibrary eLIBRARY.RU.

**Declaration of Competing Interest.** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

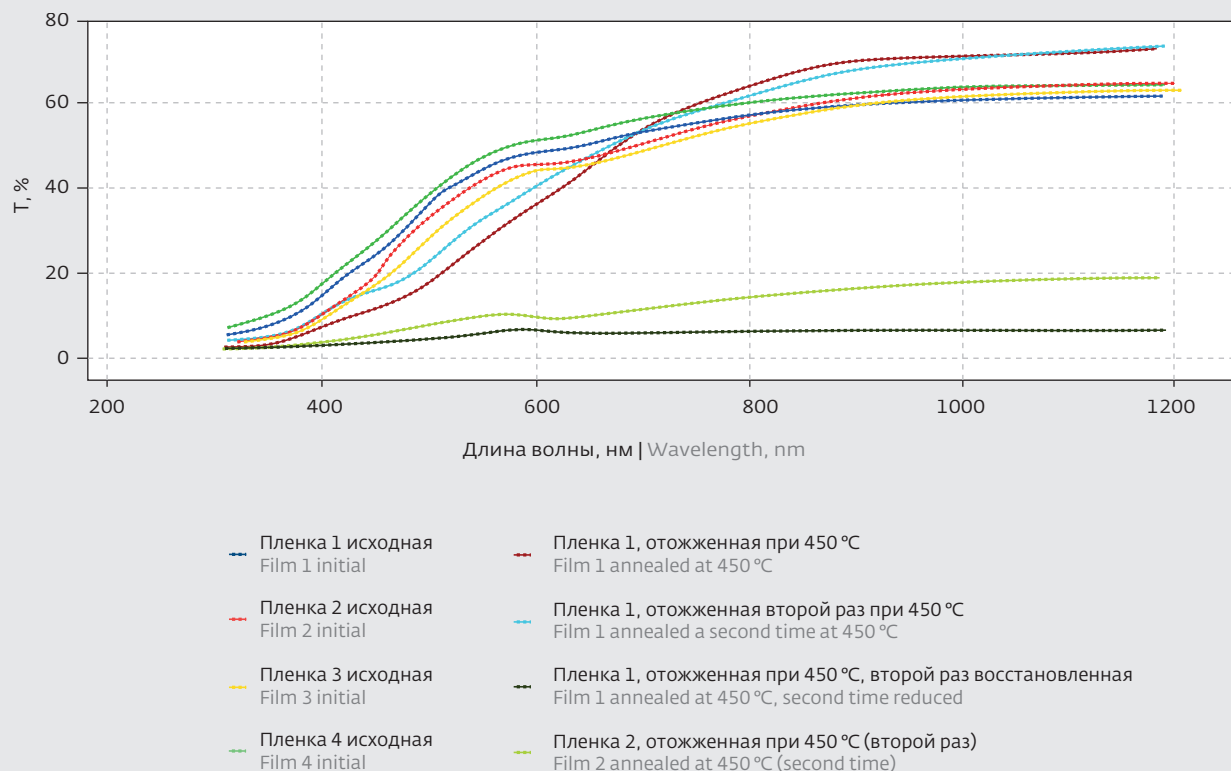


Рис.6. Спектры пропускания пленок серии № 2  
Fig.6. Transmission spectra of films of series no. 2

распыления ~25 мин. Толщина пленок серии № 3 составило ~200 нм. Ниже представлен график изменения электрического сопротивления термически обработанных пленок серии № 3 при температуре 400 °C в течение 20 мин. Из рис.4 видно, что сопротивление пленок со временем стабильно (отсутствие деградации).

Пленка № 1 была отожжена в стоматологической печи. Отжиг проводился аналогично при 450 °C в течение 30 мин. Предварительно печь нагревалась с 407 до 450 °C со скоростью 10 градусов/мин в течение 4 мин. Пленка приобрела красноватый оттенок коричневого (рис.5).

Измерялись спектры полученных пленок – исходные, после отжига, восстановленные исходные, восстановленные отожженные. Спектры пропускания пленки после отжига в коротковолновой области лежит ниже спектра пленки без отжига, а в длинноволновой – выше. Эти два спектра пересекаются при длине волны равной 653,6 нм. Результаты представлены на рис.6 и 7.

Также были построены спектры поглощения для пленки № 1 до и после отжига.

Спектры поглощения отожженных пленок левее изобестической точки лежат выше спектров исходных пленок, а правее – ниже. В нашем случае длина волны изобестической точки равна 653,6 нм. Данное расположение спектров является характерной для образцов пленок меди [2].

## ВЫВОДЫ

Терморезистивным осаждением в вакууме синтезированы пленки Se, Ag+Se, Ag (эталон). Получены их спектры пропускания. Она применима в различных техпроцессах в области микро- и нанoeлектроники. Отжиг пленок уменьшает сопротивление пленок из-за кристаллизации. Пленка плавится, затем кристаллизуется, становится плотной. Исходная же пленка без отжига является аморфной, она имеет воздушные полости между кластерами, воздух не проводит ток, поэтому и пленка не проводящая. Это означает, что после кристаллизации пленка становится сплошной, в результате чего отожженные восстановленные пленки имеют в разы меньшие сопротивления, чем исходные восстановленные.

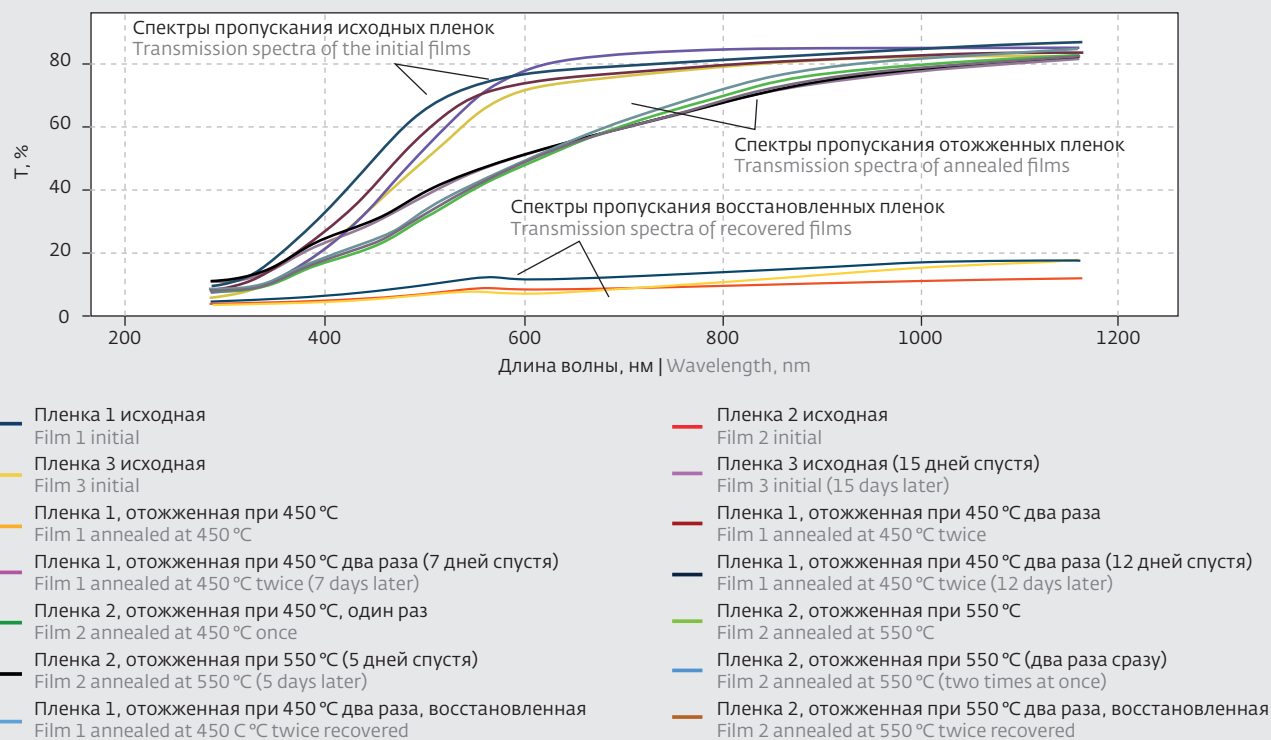


Рис.7. Спектры пропускания пленок серии № 3

Fig.7. Transmission spectra of films of series no. 3

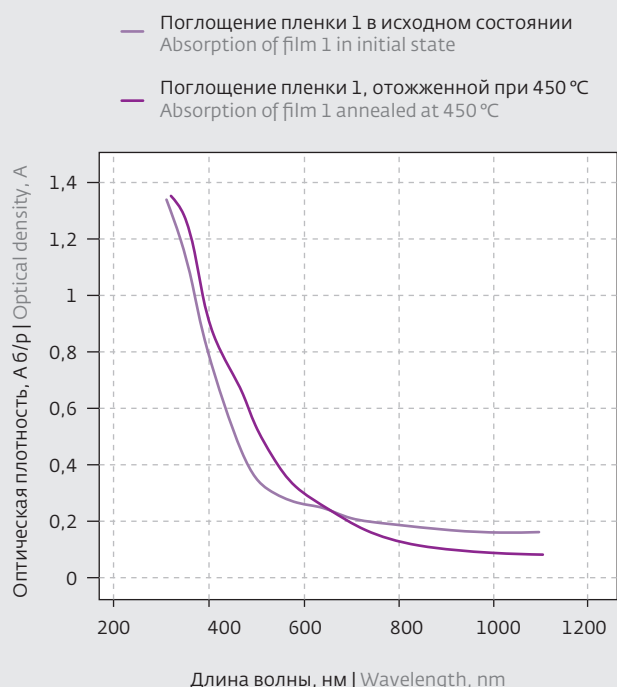


Рис.8. Спектры пропускания пленок серии №2

Fig.8. Transmission spectra of films of series no. 2

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-10211 и Чувашской Республики, <https://rscf.ru/project/23-29-10211/>

## ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

**Декларация о конфликте интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

## ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Гольдаде В.А., Федосенко Н.Н. Методы получения тонких пленок: практическое пособие. М-во образования РБ, Гом. гос. ун-т им. Ф. Скорины. Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015.
2. Борисова Н.В., Суrowой Э.П., Титов И.В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термообработки // Известия Томского политехнического университета. 2006 Т. 309. № 1.





ПЕТЕРБУРГСКАЯ  
ТЕХНИЧЕСКАЯ  
ЯРМАРКА

**ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:**

- САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ КОНГРЕСС
- КОНФЕРЕНЦИЯ «КРЕПЕЖ. КАЧЕСТВО И ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»
- БИРЖА ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ



24-26

АПРЕЛЯ  
2024

КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»  
Петербургское шоссе, 64

+7 921 558 9561 | [ptf@ptfair.ru](mailto:ptf@ptfair.ru) | [ptfair.ru](http://ptfair.ru)



РЕКЛАМА