

1. Leytus S.P., Chung D.W., Kisiel W. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1984. Vol. 81. № 12. P. 3699.
2. Thim L., Bjoern S., Christensen M. et al. // Biochemistry. 1988. Vol. 27. № 20. P. 7785.
3. Davie E.W., Fujikawa K., Kisiel W. // Biochemistry. 1991. Vol. 30. P. 10363.
4. Bajaj S.P., Birktoft J.J. // Methods Enzymol. 1993. Vol. 222. P. 96.
5. Inoue K., Morita T. // Eur. J. Biochem. 1993. Vol. 218. № 1. P. 153.
6. Banner D.W., D'Arcy A., Chene C. et al. // Nature. 1996. Vol. 380. P. 41.
7. Mathur A., Zhong D., Saharwal A.K. et al. // J. Biol. Chem. 1997. Vol. 272. № 37. P. 2148.
8. Christophe O.D., Lenting P.J., Kolkman J.A. et al. // J. Biol. Chem. 1998. Vol. 273. № 1. P. 222.
9. Stanley T.B., Wu S.M., Houben R.J. et al. // Biochemistry. 1998. Vol. 37. № 38. P. 13262.
10. Giannelli F., Green P.M., High K.A. et al. // Nucleic Acids Res. 1993. Vol. 21. № 13. P. 3075.
11. Bajaj S.P., Rapaport S.I., Prodanos C. // Prep. Biochem. 1981. Vol. 11. № 4. P. 397.
12. Hashimoto N., Morita T., Iwanaga S. // J. Biochem. 1985. Vol. 97. № 5. P. 1347.
13. Feldman P.A., Bradbury P.I., Williams J.D. et al. // Blood Coagul. Fibrinolysis. 1994. Vol. 5. № 6. P. 939.
14. Ficher B., Mitterer A., Dorner F. // J. Biotechnol. 1995. Vol. 38. № 2. P. 129.
15. Sugahara Y., Catafamo J., Brooks M. et al. // Tromb. Hemost. 1996. Vol. 75. № 3. P. 450.
16. Juvonen R.-O., Shkumatov V.M., Lang M.A. // Eur. J. Biochem. 1988. Vol. 171. P. 205.
17. Sasaki H., Hayashi A., Kitaagaki-Ogawa H. et al. // J. Chromat. 1987. Vol. 400. P. 123.
18. Weber K., Osborn N. // J. Biol. Chem. 1969. Vol. 244. P. 4406.
19. Rao L.V.M., Bajaj S.P. // Analytical Biochem. 1984. Vol. 136. P. 357.
20. Bajaj S.P., Rapaport S.I., Broun S.F. // J. Biol. Chem. 1981. Vol. 256. № 1. P. 253.
21. Шкуматов В.М., Радюк В.Г., Гапонова Г.И. и др. // Биохимия. 1988. Т. 53. № 12. С. 1962.
22. Faroouqi A.A. // J. Chrom. 1980. Vol. 184. P. 335.
23. Шкуматов В.М., Лесникович Ю.А., Рудой А.Л. // Лекарственные препараты на основе модифицированных полисахаридов. Мн., 1998. С. 63.
24. Kim H.C., McMillan C.W., White G.C. et al. // Blood. 1992. Vol. 79. P. 568.

Поступила в редакцию 26.01.2000

УДК 621.793.+546.3-19

Л.И. СТЕПАНОВА, Т.И. БОДРЫХ, В.В. СВИРИДОВ

### ТЕРМОСТИМУЛИРУЕМЫЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК Ni-W-P

The paper discussed the effect of tungsten inclusion into deposited from hypophosphite solutions Ni-P alloys on regularities of heat-induced structural-phasic and barrier properties.

Известно [1–4], что пленки сплавов Ni-W-P осаждаются из цитратно-гипофосфитных растворов химического никелирования при введении в них вольфрамата натрия. В зависимости от состава раствора (концентрации вольфрамата натрия, соли никеля, цитрата натрия, наличия ионов аммония) и его pH пленки Ni-W-P могут содержать 4–21 ат.% фосфора и 1–8 ат.% вольфрама. В опубликованных работах отмечалось, что пленки названных сплавов по структуре и свойствам существенно отличаются от пленок Ni-P, осажденных из аналогичных растворов. В частности, степень их кристалличности снижается не только при повышении содержания фосфора, но и при возрастании количества вольфрама, при большой концентрации тугоплавкого металла они становятся аморфными, выделение же фосфидной фазы Ni<sub>3</sub>P в результате термообработки в присутствии вольфрама тормозится. До сих пор нет общепринятой точки зрения на то, каким образом вольфрам включается в состав сплавов Ni-W-P: одни авторы [1, 4] предполагают, что вольфрам может включаться в сплавы эвтектически, а другие [2, 3] – утверждают, что тугоплавкий металл встраивается в решетку



никеля, образуя твердый раствор. Тонкие пленки сплавов Ni-W-P характеризуются более низким термическим коэффициентом сопротивления, чем аналогичные пленки, не содержащие вольфрам, и поэтому они предпочтительнее для использования в качестве тонкопленочных резисторов в микроэлектронных приборах, эксплуатируемых при высоких температурах [5, 6]. По данным работы [7] пленки никель-фосфорных сплавов, нанесенные в качестве промежуточного слоя между подложкой и пленкой золота, тормозят диффузию благородного металла в объем полупроводниковой подложки более эффективно, чем пленки чистого никеля, что позволяет стабилизировать параметры полупроводниковых микроэлектронных устройств. Сведения о барьерных свойствах пленок сплавов Ni-W-P в процессе термостимулируемой диффузии золота в литературе отсутствуют.

В предыдущих публикациях [8, 9] с участием авторов данной статьи рассматривались некоторые особенности осаждения сплавов Ni-W-P на поверхность монокристаллов арсенида галлия и была представлена информация о химическом и фазовом составе этих сплавов. Цель данной работы – получение новых данных о влиянии включения вольфрама в сплавы Ni-P на закономерности термостимулируемых структурно-фазовых превращений и на барьерные свойства пленок.

#### Экспериментальная часть

Для осаждения сплавов Ni-W-P использовался раствор следующего состава (моль/л):  $\text{NiSO}_4$ –0,01–0,1,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ –0,01–0,1 (суммарная концентрация солей никеля и вольфрама 0,1 моль/л),  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – 0,1,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  – 0,1. Температура осаждения составляла  $90 \pm 1$  °С, pH раствора – 8,0–9,0.

Количественный химический анализ состава сплавов проводился колориметрическим методом [5].

Рентгенографическое исследование осуществлялось с использованием дифрактометра HZG-4A (Carl Zeiss Jena) на  $\text{Cu}_K\alpha$  излучении с никелевым фильтром.

Распределение элементов по глубине пленок сплава исследовали с помощью Оже-спектрометра Perkin Elmer PH-660 при скорости ионного травления около 105 нм/мин или с помощью спектрометра вторичной ионной масс-спектрометрии Cameca IMS4F при скорости ионного травления около 150 нм/мин.

Микрокалориметрическое исследование (ДСК) выполняли на термоанализаторе TA-3000 фирмы Mettler в проточной инертной атмосфере при скорости нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup>.

Согласно данным химического анализа тонкие пленки (около 0,5–0,8 мкм толщиной), осажденные при 90 °С, pH=8 и концентрации соли вольфрама в растворе 0,03 или 0,07 моль·л<sup>-1</sup> содержат 1 или 8 ат. % W и 13 или 10,5 ат. % P соответственно. При возрастании концентрации соли вольфрама в растворе от 0,07 до 0,09 моль·л<sup>-1</sup> (мольное соотношение концентрации солей вольфрама и никеля в растворе изменяется соответственно от 2,3 до 9,0) содержание вольфрама в пленках возрастает незначительно (до 9 ат. %), а процесс их формирования существенно тормозится (скорость осаждения падает с 4 до 1 мкм·ч<sup>-1</sup>).

С использованием Оже-спектроскопии было показано, что состав сплавов не зависит от толщины их пленок в пределах от нескольких десятых долей микрона до 40 мкм. Лишь тонкие слои (30–50 нм), прилегающие к подложке или соприкасающиеся с раствором со стороны растущей поверхности, отличаются от состава пленки в объеме [9].

При исследовании пленок сплавов Ni-W-P методом рентгенофазового анализа установлено, что в пленках, осажденных из растворов, содержащих 0,03 и 0,05 моль·л<sup>-1</sup> вольфрамата натрия (рис. 1, кривые 1, 2), фиксируется

одна фаза – металлический никель с параметром решетки 0,3519(5) и 0,3520(5) нм, что в пределах ошибки согласуется с параметром решетки индивидуального никеля ( $a=0,3525$  нм). Пленки сплавов Ni-W-P, осажденные из растворов, содержащих 0,07 и 0,09 моль·л<sup>-1</sup> вольфрамата натрия (см. рис. 1, кривые 3, 4), представляют собой рентгеноаморфные структуры, на рентгенограммах которых регистрируется размытое гало в области углов, характерных для отражений максимальной интенсивности металлического никеля.

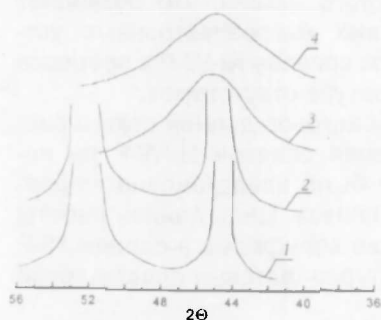


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм образцов сплавов Ni-W-P, осажденных из растворов, содержащих 0,03 (1); 0,05 (2); 0,07 (3); 0,09 (4) моль/л  $\text{Na}_2\text{WO}_4$

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов сплавов Ni-W-P с содержанием вольфрама 1 и 8 ат.% до и после термообработки при разных температурах в инертной атмосфере. Видно, что прогрев при 250 °С не приводит к заметным структурно-фазовым превращениям в пленках обоих составов, тогда как термообработка при 600 и 900 °С существенно изменяет их фазовый состав. В пленках с концентрацией вольфрама 1 ат.% выделяется фаза  $\text{Ni}_3\text{P}$  и формируется металлическая фаза на основе никеля (рис. 2а) с параметром решетки 0,3532 нм (прогрев при 600 °С) и 0,3531 нм (прогрев при 900 °С), что соответствует параметрам решетки равновесного сплава Ni-W, содержащего около 1–2 ат.% вольфрама. Оценка соотношения интенсивностей рефлексов фосфидной и металлической фаз показывает, что при 600 °С фаза  $\text{Ni}_3\text{P}$  выделяется практически полностью и дальнейшее повышение температуры прогрева приводит лишь к укрупнению ее кристаллитов.

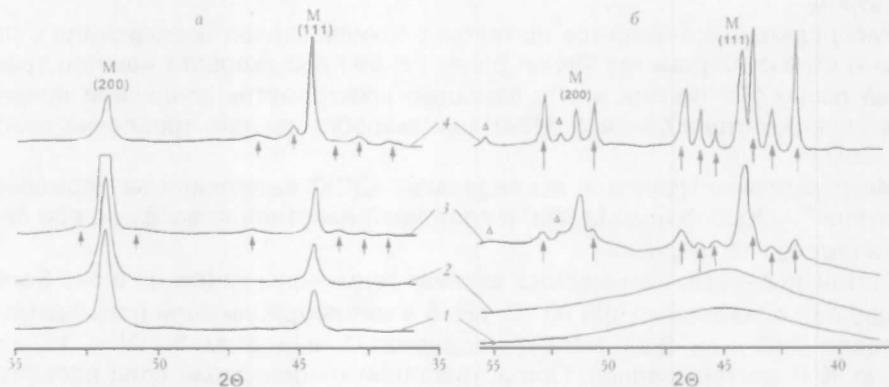


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов сплавов Ni-W-P до (1) и после (2–4) термообработки: время обработки (ч) и температура (°С) соответственно: 2 – 6 и 250; 3 – 2 и 600; 4 – 2 и 900; концентрация вольфрама и фосфора (ат. %): а – 1 и 13, б – 8 и 10,5.

Фазы: М – металлическая, ↑ – фосфидная  $\text{Ni}_3\text{P}$ , Δ – интерметаллида  $\text{Ni}_4\text{W}$

При прогреве образцов, содержащих 8 ат.% W, при 600 °С кристаллизуется фаза фосфида никеля и формируется твердый раствор на основе никеля с параметром решетки 0,3552(3) нм. Появляются также малоинтенсивные рефлексы, свидетельствующие о начале кристаллизации третьей фазы. Возрастание температуры прогрева до 900 °С приводит к увеличению интенсивности рефлексов, относящихся к фазе фосфида, и углублению кристаллизации третьей фазы – интерметаллида  $\text{Ni}_4\text{W}$  (дифракционные максимумы в области углов  $2\theta = 52\text{--}55$ ,  $75\text{--}78$  и  $88\text{--}89^\circ$ ). Дифракционные пики металлической фазы при этом становятся более узкими и смещаются

в сторону больших углов. Сопоставление интенсивностей рефлексов фосфидных фаз для образцов сплавов, содержащих 1 и 8 ат.% W, прогретых при 600 °С, позволяет сделать вывод о том, что в пленках с более высоким содержанием вольфрама эта фаза содержится в большем количестве. Выделение фазы интерметаллида  $Ni_4W$  при прогреве (600 °С) обогащенных вольфрамом сплавов приводит к уменьшению соотношения концентраций никеля и фосфора в недораспавшейся матрице твердого раствора, что может привести к созданию более благоприятных условий для выделения фазы фосфида никеля. Но, несмотря на это, процесс формирования фосфидной фазы в образце при 600 °С не завершается: сопоставление интенсивностей рефлексов металлической и фосфидной фаз показывает, что при возрастании температуры прогрева до 900 °С она продолжает выделяться и ее содержание существенно увеличивается. Из приведенных данных следует, что температура завершения кристаллизации фазы  $Ni_3P$  в обогащенных вольфрамом сплавах выше, чем в сплавах с более низкой концентрацией вольфрама, т. е. процесс выделения фосфидной фазы с ростом содержания вольфрама в сплавах замедляется.

Параметр решетки металлической фазы, сформировавшейся в результате прогрева обогащенных вольфрамом сплавов при 900 °С, составляет 0,3556 нм и соответствует равновесному твердому раствору Ni-W, содержащему около 8 ат.% вольфрама. Учитывая химический состав сплава после выделения фосфидной фазы, можно предполагать, что должен формироваться твердый раствор с содержанием вольфрама порядка 16 ат.%. Последний, имея неравновесный состав, должен был бы распасться на равновесный твердый раствор, содержащий по данным различных авторов 11–13 ат.% вольфрама с параметром решетки 0,3570–0,3585 нм, и интерметаллид  $Ni_4W$ . Принимая во внимание сказанное, можно предположить, что при достаточно высоком содержании вольфрама в пленках сплава Ni-W-P лишь часть его растворяется в никелевой матрице и находится в виде твердого раствора Ni-W. Другая же часть вольфрама включается в сплав эвтектически, концентрируясь по границам зерен и уменьшая их размеры. Вероятно, именно таким распределением вольфрама в сплаве объясняется то, что при достаточно высоком его содержании исходные пленки представляют собой рентгеноаморфные системы. Если это так, то в сплавах имеются области с существенно повышенным содержанием вольфрама, наличие которых и обуславливает возможность выделения интерметаллида  $Ni_4W$ , хотя еще не достигается концентрация вольфрама, при которой, согласно диаграмме состояний, возможно выделение интерметаллида.

Данные ДСК показывают, что в отсутствие вольфрама в пленках (таблица, образец № 1) выделение фазы фосфида никеля происходит при температуре 337 °С и тепловой эффект, соответствующий этому процессу, составляет  $37,4 \text{ Дж г}^{-1}$ . В присутствии уже 1 ат.% вольфрама (см. таблицу) температурный максимум выделения  $Ni_3P$  заметно смещается в сторону более высоких температур, но тепловой эффект этой реакции возрастает, что свидетельствует о большем количестве выделившейся фосфидной фазы. При увеличении содержания вольфрама до 5 ат.% фосфид никеля кристаллизуется уже при 402 °С и его количество еще больше возрастает. Дальнейшее повышение концентрации вольфрама до 8 ат.% практически не сказывается на положении температурного максимума выделения фосфидной фазы, а в образце с содержанием вольфрама 9 ат.% в исследованной области температур (20–550 °С) при использовавшихся условиях нагрева эта фаза не выделяется. Таким образом, присутствие атомов вольфрама в сплаве Ni-P действительно тормозит кристаллизацию фосфида никеля.

**Характер процесса выделения фазы фосфида никеля из сплава Ni-W-P по данным ДСК**

№ образца	Состав сплава, ат. %		Температурный максимум экзотермического эффекта °С	Тепловой эффект реакции выделения Ni <sub>3</sub> P, Дж·г <sup>-1</sup>
	P	W		
1	17,0	0	338	37,4
2	13,0	1	363	41,9
3	11,0	5	402	63,9
4	10,5	8	403	10,4
5	12,0	9	—	—

Примечание. Образцы 2–5 соответствуют образцам 1–4 на рис. 1.

номерности стимулируемой нагревом диффузии золота в пленки никель-фосфорных и никель-вольфрам-фосфорных сплавов. В данном эксперименте сопоставлялись свойства сплавов Ni-W-P, содержащих 8 ат.% вольфрама и 10,5 ат. % фосфора, и сплавов Ni-P той же толщины, осажденных в соответствии с [10] из слабокислого ацетатного и слабощелочного цитратно-аммиачного растворов (содержание фосфора соответственно 17 и 7 ат.%). Пленки никелевых сплавов толщиной 1–2 и 4 мкм наносились на подложки из арсенида галлия по методике, описанной в работе [8]. Пленка золота толщиной 100 нм напылялась на них с использованием вакуумного поста ВУП-4К. Образцы с нанесенными пленками никелевых сплавов и золота прогревались при 200 и 400 °С в течение 2 ч в инертной атмосфере.

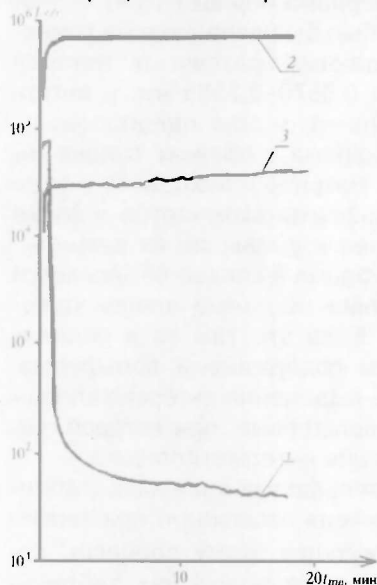


Рис. 3. ВМС-профили распределения золота (1), никеля (2) и мышьяка (3) для образца с барьерным слоем из сплава Ni-W-P толщиной 2 мкм до прогрева

Барьерные свойства пленок сплава Ni-P зависят от содержания в них фосфора, количество которого определяет их фазовый состав и морфологию. Известно, что при низком содержании фосфора сплавы Ni-P представляют собой пересыщенные твердые растворы фосфора в кристаллическом никеле [10]. С ростом содержания фосфора кубическая решетка никеля становится все более напряженной и размеры кристаллитов уменьшаются. При концентрации фосфора 12–14 ат.% сплавы становятся аморфными. Так как растворимость фосфора в кристаллическом никеле очень мала, сплавы Ni-P метастабильны и их устойчивость существенно зависит от состава. Термообработка приводит к трансформации в равновесное состояние, что выражается в совершенство-

Известно, что химически осажденные сплавы Ni-P с повышенным содержанием фосфора характеризуются лучшими барьерными свойствами в процессе термостимулируемой диффузии золота в полупроводниковые подложки, чем пленки вакуумно напыленного никеля той же толщины [7]. С учетом полученных результатов интересно было сравнить зако-

Анализ полученных результатов показывает, что для непрогретых образцов характерно наличие достаточно четкой границы (рис. 3) между напыленной пленкой золота и пленкой химически осажденного сплава никеля всех трех перечисленных типов: так, например, уже на глубине пленок сплава Ni-W-P около 50 нм обнаруживается менее 0,1 % золота. При термообработке с ростом температуры прогрева независимо от состава никелевого сплава золото диффундирует на большую глубину: в прогретой при 200 °С пленке сплава Ni-W-P примерно 1 % золота обнаруживается на глубине ~100–120 нм, а в прогретой при 400 °С – на глубине ~300–400 нм (рис. 4). Сходная картина с ростом температуры прогрева характерна и для процесса диффузии золота в пленки сплава никеля с фосфором.

Барьерные свойства пленок сплава Ni-P зависят от содержания в них фосфора, количество которого определяет их фазовый состав и морфологию. Известно, что при низком содержании фосфора сплавы Ni-P представляют собой пересыщенные твер-

вании кристаллической решетки твердого раствора и кристаллизации фосфида никеля. Чем больше в сплаве фосфора, тем медленнее протекает этот процесс. Естественно, что изменение фазового состава сплава в результате термообработки приводит к изменению барьерных свойств его пленок.

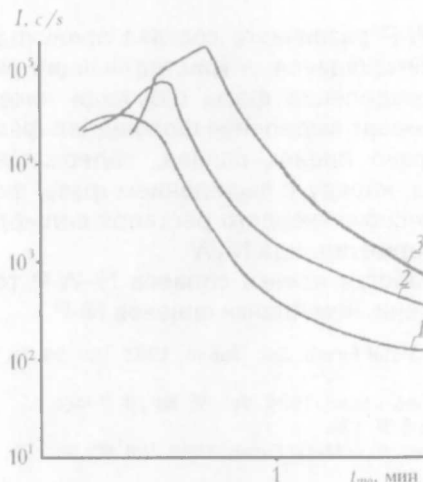


Рис. 4. Фрагмент ВИМС-профиля распределения золота в пленке Ni-W-P толщиной 2 мкм до (1) и после прогрева при 200 (2) и 400 °С (3) в течение 2 ч

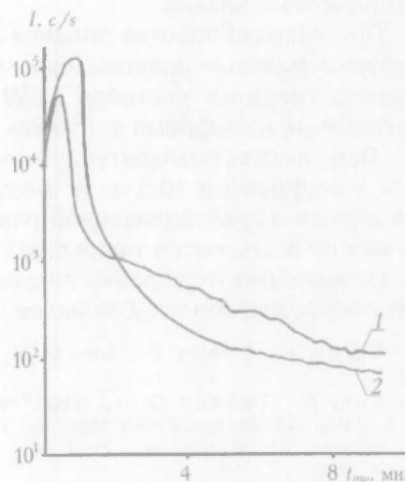


Рис. 5. ВИМС-профиль распределения золота в барьерных пленках толщиной 2 мкм из сплава Ni-P (1), осажденного из ацетатного раствора, и сплава Ni-W-P (2), прогретых 2 ч при 400 °С

Установлено, что прогрев при 200 °С способствует тому, что золото диффундирует в кристаллические пленки никель-фосфорного сплава, осажденные из цитратно-аммиачного раствора в больших количествах и на большую глубину, чем в аморфные пленки Ni-P, осажденные из ацетатного раствора. Такое различие обуславливается, по-видимому, тем, что твердофазная диффузия атомов золота протекает преимущественно по границам зерен и поэтому облегчается в случае кристаллических образцов Ni-P, осаждаемых из цитратно-аммиачного раствора.

Сравнение барьерных свойств сплавов Ni-P с различным содержанием фосфора и сплавов Ni-W-P показывает, что независимо от температуры прогрева аморфные пленки Ni-W-P являются лучшим диффузионным барьером, чем обогащенные фосфором аморфные пленки Ni-P, полученные из ацетатного раствора (рис. 5). При высокотемпературном прогреве (2 ч при 400 °С) в случае аморфных никель-фосфорных сплавов менее 0,1 % золота фиксируется на глубине ~1000–1100 нм, а в случае сплава Ni-W-P – на глубине ~700–800 нм. Этот факт обусловлен, по-видимому, тем, что включение в состав сплава Ni-P атомов вольфрама повышает их стабильность в отношении структурно-фазовых превращений при прогреве в сравнении с никель-фосфорными сплавами. Как показано нами ранее [9], термостимулируемые фазовые превращения, связанные с кристаллизацией металлической матрицы и выделением фазы фосфида никеля Ni<sub>3</sub>P, в случае содержащих вольфрам сплавов протекают при значительно более высоких температурах, чем в случае сплавов Ni-P, и наличие вольфрама тормозит как процесс выделения фазы фосфида никеля, так и процесс кристаллизации металлической матрицы.

Барьерные свойства пленок сплавов на основе никеля зависят и от их толщины. Нами установлено, что в прогретых при 200 °С пленках сплава Ni-W-P толщиной порядка 1 мкм фиксируется примерно в полтора раза больше золота, чем на той же глубине в аналогичных пленках толщиной 4 мкм,

что может быть связано с наличием сквозных пор у пленок небольшой толщины.

\*\*\*

1. Пленки сплавов Ni-W-P представляют собой кристаллические (1–5 ат.% W) или аморфные (8–9 ат.% W) однофазные системы на основе металлического никеля.

2. При термообработке сплавов Ni-W-P различного состава происходят структурно-фазовые превращения, заключающиеся в кристаллизации равновесного твердого раствора Ni-W и выделении фазы фосфида никеля Ni<sub>3</sub>P. Наличие вольфрама в пленках тормозит выделение фосфидной фазы.

3. При высокотемпературном прогреве пленок сплава, содержащего 8 ат.% вольфрама и 10,5 ат.% фосфора, наряду с выделением фазы фосфида никеля и кристаллизацией равновесного твердого раствора вольфрама в никеле выделяется также фаза интерметаллида Ni<sub>4</sub>W.

4. Независимо от условий термообработки пленки сплавов Ni-W-P тормозят диффузию золота в большей степени, чем пленки сплавов Ni-P.

1. Koiwa I., Osaka T., Sawai H. // J. Metal Finish. Soc. Japan. 1983. Vol. 34. № 12. P. 600.

2. Aoki K., Takano O. // J. Metal Finish. Soc. Japan. 1984. Vol. 35. № 10. P. 460

3. In. // Plat. And Surface Finish. 1986. Vol. 73. № 5. P. 136.

4. Osaka T., Sawai H., Otoi F., Nihei K. // Metal Finish. 1982. Vol. 80. № 2. P. 31.

5. Osaka T., Koiwa I., Kawaguchi J. // J. Surface Finish. Soc. Japan. 1989. Vol. 40. № 7. P. 831.

6. Hiura M., Aoki K. // Mem. Nagano Techn. Coll. 1976. № 6. P. 45.

7. Schlesinger M. // Proc. Symp. Electrocryst. Hollywood. Fla. Oct. 1980. P. 221.

8. Stepanova L.I., Barkovskaya L.V., Purovskaya O.G. // Metal Finish 1995. Vol. 93. № 1. P. 26.

9. Степанова Л.И., Бодрых Т.И., Свиридов В.В., Ивашкевич Л.С. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 12. С. 1951.

10. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. // Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.

Поступила в редакцию 29.03.2000



This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: [www.iceni.com/unlock.htm](http://www.iceni.com/unlock.htm)