

ВЫВОДЫ

Результаты исследования показали, что метод контролируемого реактивного магнетронного распыления позволяет получать качественные бескислородные покрытия с плотной структурой и гладкой поверхностью. Толщины исследуемых покрытий Ti-Al-N варьировались от 390–510 нм. Средний размер элементов структуры составляет 33–62 нм. Значения ρ_{300} находились в пределах от 575 до 1171 мкОм·см.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aliva R.F. Comparative analysis of wear on PVD TiN and (Ti_{1-x}Al_x)N coatings in machining process / R.F. Aliva [et. al.] // *Wear*. 2013. No 302. P. 1192-1200.
2. Jalali R. Effect of Al Content, Substrate Temperature and Nitrogen Flow on the Reactive Magnetron Co-sputtered Nanostructure in TiAlN Thin Films Intended for Use as Barrier Material in DRAMs / R. Jalali // *Journal of the Korean Physical Society*. 2015. Vol. 66. No 6. P. 978–983.
3. Климович, И.М. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И.М. Климович [и др.] // *Приборы и методы измерений*. 2015. Т.6. № 2. С. 139–147.
4. Burmakov, A.P. Spectroscopic system for controlling gas flow and impurity content during magnetron deposition of films / A.P. Burmakov, and V.N. Kuleshov // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2007. Vol. 74. No 3. P. 459–463.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЗОЛЯ SnO₂ В ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ МЕДНЫХ ПЛЕНОК

А. О. Конаков¹, Т. Н. Воробьева^{1,2}

¹Белорусский государственный университет,

²НИИ Физико-химических проблем БГУ

При изготовлении интегральных микросхем (ИМС) одной из ключевых стадий является металлизация. При металлизации ИМС с размером элементов более 0,25 мкм в качестве основного межсоединительного материала используют алюминий и его сплавы. В условиях миниатюризации ИМС алюминий становится малоприменимым из-за деградационных процессов, обусловленных электромиграцией и как следствие разрушением связи между элементами. По этой причине более перспективным материалом межсоединений в ИМС становится медь благодаря ряду преимуществ перед алюминием, таких как более низкое сопротивление, стойкость к электромиграции, увеличение скорости переключения элементов ИМС [1].

Традиционно металл осаждают на подложку методами CVD, PVD, однако эти методы дорогостоящие. Альтернативой становится метод электрохимического осаждения тонких металлических пленок. В последнее время интерес к нему возрастает из-за дешевизны, простоты в технологическом использовании, возможности регулирования микроструктуры пленок, получения композиций с варьируемым составом [2].

Для нанесения медных покрытий электрохимическим способом часто используют пирофосфатный электролит. Он не токсичен (в отличие от цианидных), имеет высокую рассеивающую способность, выход металла по току в случае электроосаждения при комнатной температуре равен 99,9% [4].

Одним из путей модификации микроструктуры осаждаемых пленок является введение в электролит различных ультрадисперсных частиц (например, Al_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , SnO_2 , SiO_2) [3]. Для получения тонких медных пленок в электронике необходима такая добавка в электролит, которая, включаясь в покрытие, существенно не влияет на его электросопротивление, модифицирует микроструктуру покрытия, а размер частиц добавки не превышает десятка нанометров. В работах [3, 4] методом EDX было показано, что введенный в пирофосфатный электролит меднения золь SnO_2 в покрытиях либо не обнаруживается, либо его количество находится в пределах погрешности прибора. Несмотря на это добавка золя SnO_2 в электролит существенно изменяет микроструктуру покрытия, делая его более мелкозернистым и плотноупакованным.

Целью данной работы было исследование влияния добавки золя SnO_2 в пирофосфатный электролит меднения на микроструктуру тонких медных пленок, и их электропроводность.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Медные пленки толщиной ~60 нм получали методом электрохимического осаждения из известного пирофосфатного электролита [3] на подслои никеля толщиной 200 нм, нанесенный на диэлектрик (полиимидную пленку) методом химического осаждения из гипофосфитного раствора, в потенциостатическом (1 В по ХСЭ) и гальваностатическом (1 А/дм²) режимах. В электролит вводили золь диоксида олова в концентрации 0,5 г/л в соответствии с рекомендациями [3]. Размер частиц золя составлял 4–6 нм.

Оптимальная толщина пленки для такого эксперимента 70 нм [5]. Потенциал осаждения был выбран на основании анализа вольтамперометрической кривой как средний между потенциалом начала осаждения меди и потенциалом начала выделения водорода. Плотность тока подбирали исходя из того, что именно при 1 А/дм² в свежеприготовленном электролите наблюдается отчетливое влияние золя на микроструктуру покрытия [3, 4]. Перед нанесением медных пленок образцы никеля для активации поверхности обрабатывали в 20% H_2SO_4 в течение двух минут. Толщину пленок рассчитывали по величине прошедшего заряда. Выход по току в данном электролите составляет 99,9% [4].

Удельное сопротивление пленок исследовали четырехзондовым методом [6] в комбинации: крайние зонды – токовые, средние зонды – потенциальные. Установка состояла из нановольтметра В2-38 и источника тока, в качестве которого использовали потенциостат-гальваностат ПИ-50-1.1. Манипулятор для образцов представлял собой заводскую установку с зондами из карбида вольфрама. Поскольку медь наносили на никель, величина сопротивления, полученная в результате измерений, является общей характеристикой двух пленок. Из этих представлений сопротивление медной пленки рассчитывали по закону о параллельном соединении резисторов, используя значение предварительно измеренного удельного сопротивления никелевой пленки.

Морфологию поверхности тонких пленок исследовали с помощью микроскопа LEO 1420. При анализе СЭМ снимков увидеть различие в целом между морфологией медных пленок, полученных с добавкой золя SnO_2 в электролит и без нее было проблематично. Для того, чтобы более четко визуализировать зерна и межзеренные границы, использовали фильтр «Выделение контура» в программе Adobe Photoshop при

одинаковом параметре тонового уровня для всех снимков. Подобная обработка СЭМ снимков встречается в литературе [7], однако такого рода программы не бесплатны. Поскольку специализированные программы используют практически те же математические алгоритмы, что и реализуемые в программах для графической обработки изображений (например Adobe Photoshop), то вполне рационально пользоваться ими. Параметр шероховатости был определен с помощью атомно-силовой микроскопии (Микроскоп NT-206. Контактно-статистический режим сканирования участка).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты измерения электропроводности (таблица 1) свидетельствуют, что наибольшую электропроводность имеет медная пленка, полученная в потенциостатических условиях с добавкой золя SnO_2 в электролит. Медные пленки, полученные осаждением в потенциостатическом режиме без добавки золя SnO_2 в электролит и в гальваностатическом режиме с этой добавкой, имеют практически одинаковую электропроводность. Вопрос о влиянии микроструктуры на проводимость тонкой пленки достаточно сложен, поскольку эта зависимость многофакторная. Тем не менее можно выделить общие тенденции [5]: чем больше размер зерна, меньше вклад межзеренных границ, меньше шероховатость поверхности, тем больше электропроводность.

Таблица 1

Литературные и измеренные значения электропроводности (σ) тонких пленок

Металл	$\sigma \cdot 10^6, \Omega^{-1} \text{м}^{-1}$	$\sigma \cdot 10^6, \Omega^{-1} \text{м}^{-1}$ [5]
Ni (пленка)	0,12	0,12
Cu (потенциостатический режим)	$2,10 \pm 0,20$	2,1–2,3
Cu– SnO_2 (потенциостатический режим)	$2,94 \pm 0,15$	
Cu (гальваностатический режим)	$2,4 \pm 0,20$	
Cu– SnO_2 (гальваностатический режим)	$2,17 \pm 0,30$	

Таблица 2

Значения параметра шероховатости (R_a)

Пленка	R_a , нм
Cu (потенциостатический режим)	97,8
Cu– SnO_2 (потенциостатический режим)	48,9
Cu (гальваностатический режим)	62,8
Cu– SnO_2 (гальваностатический режим)	90,1

Данные СЭМ исследования (рис. 1, 2) позволяют после выделения контура на фотографиях проследить следующие тенденции: размер зерна наибольший, а протяженность межзеренных границ наименьшая, если электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме в присутствии диоксида олова в электролите.

При осаждении в гальваностатическом режиме, наоборот, зерна меди крупнее и, соответственно, вклад межзеренных границ меньше в отсутствие золя в электролите. Такое различие в микроструктуре можно объяснить, предположив, что наночастицы золя SnO_2 , как и молекулы поверхностно активных веществ (ПАВ), влияют на микроструктуру пленок, изменяя скорости роста и образования зародышей меди. Более того, следует учитывать, что в силу своей полупроводниковой природы наночастицы диоксида олова могут оказывать электрокаталитическое действие. Изучая процесс

зародышеобразования из электролита с добавкой ПАВ авторы обзора [8] наблюдали, что в гальваностатическом режиме электроосаждения ПАВ адсорбируется преимущественно на подложке, а в потенциостатическом режиме, наоборот, преимущественно на зародышах. Поскольку классические молекулы ПАВ (в частности, описанные в указанном обзоре) являются диэлектриками, то в потенциостатическом режиме они ограничивают рост зародышей, а в гальваностатическом ингибируют образование зародышей на подложке. В нашем случае наночастицы SnO_2 , адсорбируясь в потенциостатическом режиме электроосаждения преимущественно на зародышах, становятся центрами кристаллизации в силу своей полупроводниковой природы (в отличие от классических ПАВ-диэлектриков) и вызывают рост уже сформировавшихся зародышей. В гальваностатическом режиме наночастицы SnO_2 , адсорбируясь на подложке, вызывают в силу своей полупроводниковой природы усиленное образование новых зародышей.

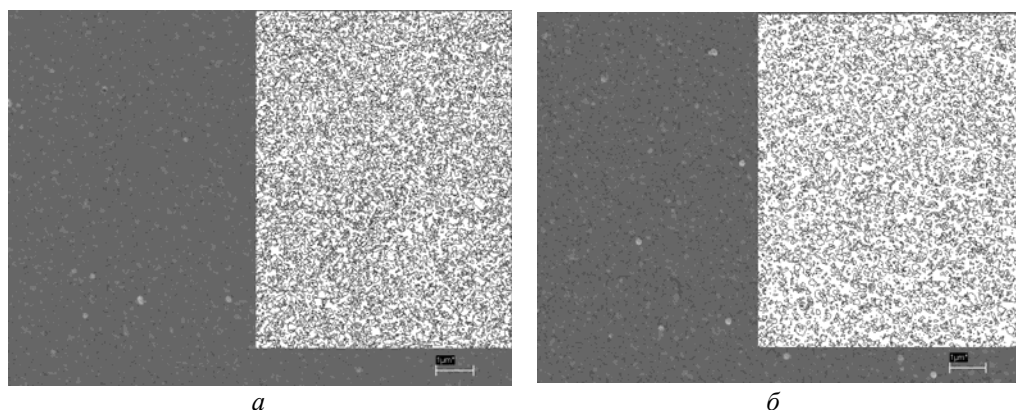


Рисунок 1. – СЭМ изображения поверхности пленок меди, осажденных в потенциостатическом режиме, *а* – Cu; *б* – Cu-SnO₂

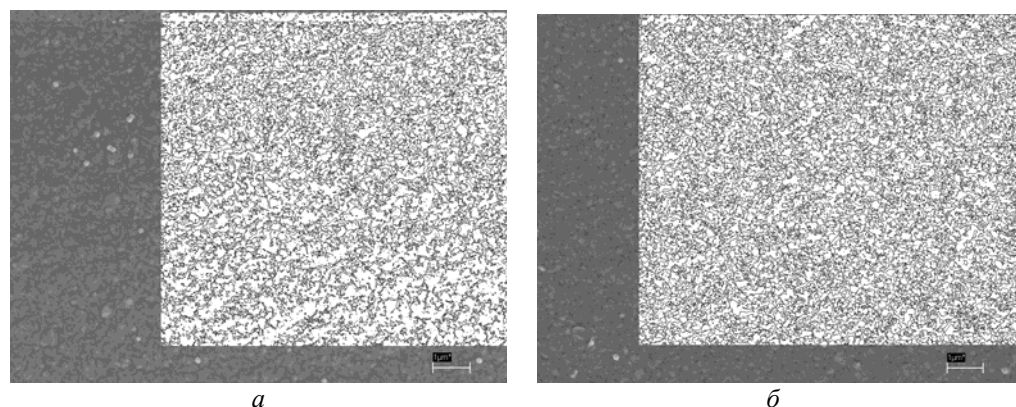


Рисунок 2. – СЭМ изображения поверхности осажденных пленок меди в гальваностатическом режиме, *а* – Cu; *б* – Cu-SnO₂

Таким образом, представления о влиянии режима электроосаждения на места преимущественной адсорбции наночастиц золя диоксида олова и о проявлении ими электрокаталитической активности в процессе электрохимического восстановления

меди из раствора объясняют тот факт, что при осаждении тонких пленок меди в потенциостатическом режиме они более крупнозернисты, протяженность межзеренных границ и параметр шероховатости понижены, а электропроводность повышена (см. рис. 1, табл. 1 и 2) при наличии в электролите золя диоксида олова. Данный факт важен при проектировании условий получения тонких проводящих пленок меди для изделий электронной техники. Обнаруженный факт осаждения более мелкозернистых тонких пленок меди с повышенным вкладом межзеренных границ при гальваностатических условиях электроосаждения в присутствии золя диоксида олова может оказаться полезным для разработки технологий синтеза тонких пленок с повышенной кроющей и защитной способностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черных, А. Г. Технология изготовления интегральных микросхем: лабораторный практикум / А. Г. Черных, Б. С. Колосницын. – Минск: БГУИР, 2014. – 48 с. : ил.
2. Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. V Междунар. науч. конф., Минск, 10-11 окт. 2012 г./ редкол.: В.Б. Оджаяев (отв.ред) [и др.].-Минск: Изд. центр БГУ, 2012.
3. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н., Позняк С. К. Электрохимическое осаждение покрытий Cu-SnO_2 на алюминий // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2013. Вып. 9. С. 121–131.
4. Конаков А. О., Воробьева Т. Н., Насонова Д. И. Влияние золя диоксида олова на процесс электрохимического осаждения и свойства медных покрытий на стали, цинке, алюминии и их сплаве // Свиридовские чтения. 2016. Вып № 12 С. 67–72.
5. Антонец, И. В., Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов / И. В. Антонец, Л. Н. Котов, С. В. Некипелов, Е. А. Голубев // Журнал технической физики. – 2004. – Т.74 – Вып 3. – С. 24–27.
6. Бурлаков, Р. Б. К вопросу об измерении удельного сопротивления проводящих слоев четырехзондовым методом / Р. Б. Бурлаков, В. С. Ковивчак // Вестн. Ом. ун-та – 2014. - № 2. – С. 59 – 68.
7. Зариковская, Н. В. Програмный продукт по численной обработке и визуализации экспериментальных данных по исследованию зависимости напряжение-деформация / Н. В. Зариковская [и др.] // XI Студенческая международная заочная научно-практическая конференция «Молодежный научный форум: технические и математические науки – Москва, апрель 2014 / Москва :Изд. «МЦНО». — 2014. — № 4 (11).
8. Данилов, А. И. Современные представления о процессах образования и роста зародышей новой фазы в потенциостатических условиях / А. И. Данилов, Ю. М. Полукаров // Успехи химии. – 1987. – Вып 7. – С. 1082–1097.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕАКЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТКАНЕЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СОЛНЕЧНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

И. В. Красников¹, А. Ю. Сетейкин¹, А. П. Попов²

¹Амурский государственный университет

²Университет Оулу (Финляндия)

В настоящей работе, с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло, определено распределение плотности поглощенной энергии света в зависимости от глубины на участке кожи, содержащей частицы ZnO и TiO_2 среднего размера 100 нм на глубине 0–3 мкм от поверхности кожи. Для моделирования солнечного спектра были выбраны длины волн 310, 318, 360, 400, 500, 600, 700 и 800 нм как