

Таким образом, проведенные исследования показали, что высокоминерализованные природные рассолы нефтяных месторождений содержат повышенные количества серебра по сравнению с поверхностными природными водами (0,6—2,5 мкг/л). Изученные рассолы могут служить перспективным источником промышленного химического сырья при условии разработки эффективного метода концентрирования и выделения серебра.

Список литературы

1. Прокофьев А. К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 484.
2. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Концеева И. Л. и др. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 5. С. 1594.
3. Ramadevi P., Naidu V. V., Naidu G. R. K. // Journ. Radioanal. and Nucl. Chem. Zett. 1988. V. 128. № 4. P. 257.
4. Davis A. T. // Journ. Imag. Technol. 1990. V. 16. № 2. P. 91.
5. Торгов В. Г., Корда Т. М., Терентьева Л. А. // Благородн. мет.: химия и анал. Новосибирск, 1989. С. 4.
6. Дрозд Л. Е., Нейман Е. Л. // Деп. в ВИНТИ 18.04.89. № 2514-B89.
7. Моросапова Е. И., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроцикл. соединений. Иваново, 1988. Ч. 2. С. 283.

УДК 621.793.3:315

Л. И. СТЕПАНОВА, Л. В. БАРКОВСКАЯ, О. Г. ПУРОВСКАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК Ni-W-P НА ПОВЕРХНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Bath compositions and conditions for electroless Ni-W-P alloy plating on semiconductor GaAs have been investigated.

Ni alloy with tungsten (7 mol. %) and phosphorus (9 mol. %) films with good adhesion to GaAs surface have been plated from a hot (80—90 °C) neutral or weakly alkaline (pH 7—9) solution that contained sodium citrate as a ligand of Ni^{2+} ions.

Практическому использованию химически осажденных пленок металлов часто препятствуют трудности обеспечения удовлетворительной адгезии их к подложке. Дополнительные трудности возникают в тех случаях, когда подложка может подвергаться частичному растворению в растворах металлизации (примером может служить полиимидная пленка, подтраиваемая в процессе химического осаждения меди). Поэтому условия осаждения металлических пленок, обеспечивающие их хорошее качество при использовании какой-либо подложки, могут оказаться неприемлемыми при необходимости осуществления осаждения на подложку другого химического состава.

В данной статье рассматриваются результаты выполненного нами исследования, цель которого заключалась в выяснении особенностей осаждения пленок Ni-W-P на поверхность монокристаллов арсенида галлия—полупроводникового соединения, которое в последние годы начало приобретать все большее практическое значение для решения различных задач радиоэлектроники.

Заметим, что в известных работах по химическому осаждению пленок Ni-W-P они наносились на металлы или керамику [1—8], а в работе [9], посвященной химической металлизации GaAs, на его поверхность наносились пленки Ni из гидразиновых растворов, причем условия подготовки поверхности не обсуждались. Ряд рассмотренных в статье результатов характеризует закономерности формирования пленок Ni-W-P, не зависящие от природы подложки.

В данном исследовании использовались пластины арсенида галлия полуизолирующего типа, ориентированные в направлении [111], толщиной 300 мкм. Перед осаждением сплава подложки кипятились последовательно в двух порциях диметилформамида по 5 мин, промывались теплой и холодной проточной водой и ополаскивались в дистиллированной воде, после чего подвергались травлению.

Активирование протравленных подложек перед химическим осаждением проводилось путем ее последовательной обработки в растворе хлорида олова (1 мин), дистиллированной воде (10—20 с), растворе

хлорида палладия (1 мин) и повторно в дистиллированной воде (1 мин) [1].

Содержание никеля, вольфрама и фосфора в пленках определялось фотоколориметрически с использованием в качестве реагентов диметилглиоксима, роданида калия и фосфорно-молибденового комплекса соответственно. Электронно-микроскопическое исследование поверхности протравленного GaAs проводилось на приборе ЭМ-12 5-К с использованием угольных реплик. Распределение элементов по глубине пленок сплава исследовалось с помощью Оже-спектрометра 09-ИОС-10-05. Для

Составы растворов для травления арсенида галлия

№ раствора	Состав раствора	Скорость травления, мкм/мин	Время травления, мин
1	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 18:1:1$	0,3	2
2	$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 2:8:3$	—	2
3	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$	5	2
4	$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:4:4$	0,05	2

возбуждения Оже-электронов использовалось мягкое рентгеновское излучение K_α -линии алюминия с энергией 1,486 эВ. В качестве источника излучения при ионном травлении использовалась ионная аргоновая пушка со следующими характеристиками: $E = 3$ кэВ, $I = 300$ мкА, диаметр пучка 10 мкм. Вакуум поддерживался не ниже $2 \cdot 10^{-2}$ торр, скорость ионного травления 17 нм/мин. Количественное определение содержания

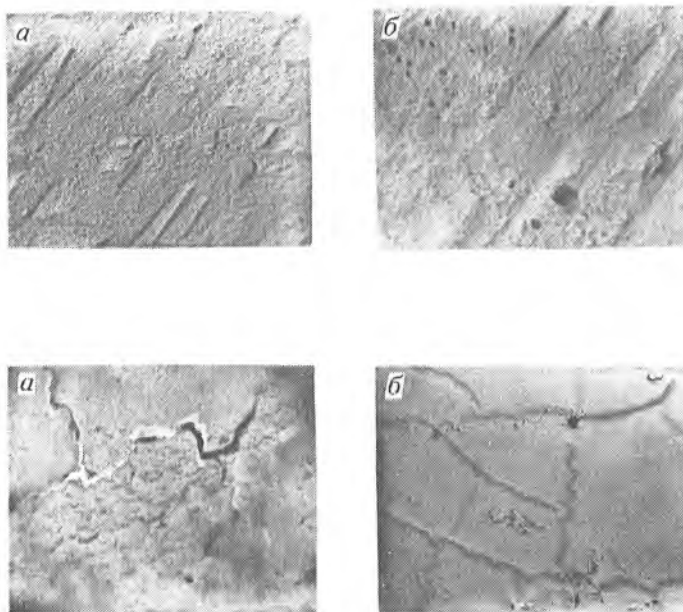


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности арсенида галлия после травления в травителе № 1—2 мин (а) и № 2—2 мин (б). Увеличение 20 тыс. раз (а, б)

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности арсенида галлия, травленного в растворах № 3 (а) и № 4 (б) в течение 2 мин. Увеличение 20 тыс. раз (а, б)

элементов проводилось с точностью ± 5 отн. %. Определение адгезионной прочности сцепления пленок сплава с поверхностью GaAs проводилось путем нормального отрыва на разрывной машине МР-0,5-1.

Известно, что травление арсенида галлия, как правило, осуществляется в кислых или щелочных (чаще аммиачных) растворах в присут-

ствии пероксида водорода [10]. Известно также, что для достижения высокой силы сцепления металлической пленки с поверхностью подложки травитель должен обеспечить появление достаточно большого числа неглубоких и однородных по размеру каверн травления [11], гарантирующих максимальную площадь контакта на границе металл—подложка. Обезжиренные в диметилформамиде образцы полупроводника травились в одном из травителей, представленных в таблице. Установлено, что пластины GaAs предпочтительно травить в течение двух мин в травителях № 1 или 2. В этом случае в результате травления формируется необходимый рельеф поверхности, обеспечивающий высокую адгезионную прочность (рис. 1, а, б). Заметим, что исходные образцы арсенида галлия чрезвычайно гладкие и малоструктурированные и даже при увеличении в 100 тыс. раз на их поверхности не выделяются какие-либо структурные элементы.

Другие испытывавшиеся нами травящие растворы при той же длительности травления либо обладали слишком большой скоростью воздействия и перетравливали подложку (травитель № 3, рис. 2, а), либо, наоборот, растворяли полупроводник слишком медленно (травитель № 4, рис. 2, б). В обоих случаях в результате процесса травления требуемый рельеф поверхности не формировался, и адгезия пленок металла к поверхности полупроводниковой подложки оказывалась недостаточной.

Протравленные и активированные подложки помещались в раствор химического осаждения сплава Ni-W-P. Осаждение этих сплавов на металлические подложки или керамику можно проводить из гипофосфитных цитратных растворов, иногда в присутствии в них дополнительно ионов NH_4^+ при $\text{pH} = 5-10$, температуре $90 \pm 2^\circ\text{C}$ и концентрации вольфрамата натрия, существенно превышающей концентрацию соли никеля [1-8]. Поскольку аммиак является составной частью травителей для арсенида галлия, было необходимо найти условия получения сплава в его отсутствие, и поэтому в основной серии опытов использовали цитратный раствор состава (моль/л): $\text{NiSO}_4-0,02-0,10$, $\text{Na}_2\text{WO}_4-0,01-0,08$, Na цитрат- $0,1$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2-0,1$. В процессе исследования установлено, что растворы химического осаждения сплава Ni-W-P данного состава с $\text{pH} = 5-6$ при температуре $90 \pm 2^\circ\text{C}$ могут использоваться только для получения относительно тонких (до 1 мкм) его пленок. При большей толщине пленки отслаиваются от поверхности арсенида галлия. Пленки толщиной до 10 мкм с хорошей адгезией к поверхности полупроводника удается воспроизводимо осадить из растворов с $\text{pH} = 7-9$, который создается добавлением NaOH . При такой щелочности растворов выделение сплавов Ni-W-P в интервале температур $60-70^\circ\text{C}$ происходит с малой скоростью (2-3 мкм/ч), что технологически невыгодно. Скорость осаждения заметно возрастает при увеличении температуры раствора до $80-90^\circ\text{C}$ и достигает 8-12 мкм/ч.

С ростом концентрации Na_2WO_4 от 0,01 до 0,08 моль/л (сумма концентраций солей никеля и вольфрама при этом постоянна и равна 0,1 моль/л) содержание вольфрама в сплаве возрастает от ~ 5 до ~ 17 мол. %, однако скорость осаждения при концентрации вольфрамата натрия, равной 0,08 моль/л, более чем в два раза ниже, чем при концентрации 0,07 моль/л. С учетом сказанного оптимальными в случае осаждения на арсенид галлия следует считать следующие условия: состав раствора (моль/л) $\text{NiSO}_4-0,03$, $\text{Na}_2\text{WO}_4-0,07$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_8-0,1$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2-0,1$; температура- $80-90^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7-9$. В этих условиях на полупроводниковую подложку при длительности процесса ≥ 10 мин осадается плотный полублестящий слой сплава Ni-W-P. В пленке толщиной 1 мкм после ее полного растворения в 5 м HNO_3 и удаления оксидов азота кипячением фотоколориметрически определяется 6,9 мол. % W, 9,3 мол. % P и 83,8 мол. % Ni.

На рис. 3 представлены данные о составе пленок сплава Ni-W-P толщиной ~ 0,8 и ~ 8,0 мкм, полученные методом послойного Оже-анализа. Из этих данных следует, что состав тонких слоев сплавов, определенный из данных Оже-спектров (~ 8 мол. %, W, ~ 10 мол. % P и ~ 80 мол. % Ni), достаточно близок к данным фотоколориметрического

анализа. Вольфрам, фосфор и никель (рис. 3, а) распределены в пленке достаточно равномерно по всей ее глубине и лишь у поверхности полупроводника их относительное соотношение меняется. Необходимо отметить, что как на поверхности пленки самого сплава, так и на поверхности GaAs фиксируется углерод в количестве до ~15 мол. %. Принимая во внимание условия, при которых осаждаются пленки Ni-W-P, можно полагать, что его присутствие объясняется адсорбцией углеродсодержащего лиганда (цитрат-иона) на свежесформированной поверхности сплава или на поверхности подложки на ранних стадиях процесса осаждения.

Как следует из данных Оже-спектроскопии (рис. 3, б), пленки сплава толщиной 8 мкм отличаются по составу от пленок малой толщины: для них характерно повышенное содержание вольфрама и фосфора (до 28 и 20 мол. % соответственно). Из результатов ионного травления на глубину 0,7—0,8 мкм следует, что состав таких пленок в указанном интервале толщин практически не меняется. Различия же в составе пленок разной толщины позволяют предположить, что каталитические свойства поверхности сплава в процессе его формирования из раствора по мере возрастания толщины существенно изменяются.

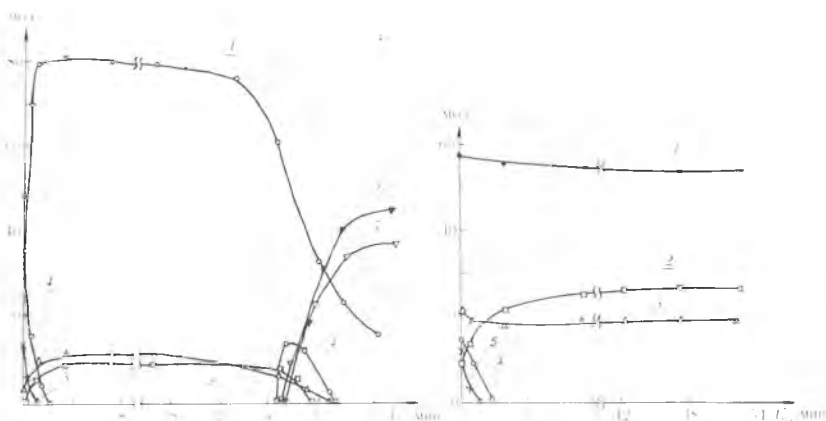


Рис. 3. Послойный поэлементный состав пленок Ni-W-P, осажденных при $pH=8$ и $t=80\pm 2^\circ C$, толщиной ~0,8 мкм (а) и ~8,0 мкм (б). 1—Ni; 2—W; 3—P; 4—C; 5—O; 6—Ga; 7—As

Интересен факт присутствия в толстых пленках сплава наряду со значительным количеством вольфрама достаточно высоких концентраций фосфора, хотя из работ, в которых изучалось влияние различных факторов на состав сплавов Ni-W-P, известно, что с ростом содержания вольфрама количество фосфора, как правило, понижается.

Следует, однако, заметить, что сходные результаты нами наблюдались ранее для других систем: так, например, при осаждении сплавов Cu-Ni-B борогидридом натрия из цитратно-аммиачных растворов на ранних стадиях процесса происходит преимущественное восстановление ионов Cu (II), однако по мере роста толщины пленки содержание в ней никеля возрастает, и через два часа после начала осаждения концентрации меди и никеля в сплаве выравниваются, при этом в ~2 раза возрастает и содержание бора (Cu—69 и 38, Ni—18 и 38 и В—13 и 24 мол. % соответственно в пленках, осажденных в течение 10 и 120 мин [12]). Подчеркнем, что указанные результаты в обоих случаях не связаны с изменением концентрации солей восстанавливаемых металлов в растворе в процессе осаждения.

Адгезионные испытания, проведенные на образцах арсенида галлия, полученных из раствора оптимального состава, с толщиной пленки сплава Ni-W-P 1 мкм и 8 мкм, показали, что прочность сцепления с ней полупроводника, определенная методом нормального отрыва, колеблется в пределах 18,6—19,3 МПа и превышает структурную прочность GaAs. В результате в процессе испытаний происходит расслоение полупроводника. Такого же рода явление—отрыв металлической пленки вместе с

приповерхностной частью кристалла—наблюдалось у авторов работы [9] для пленок никеля, осажденных на GaAs из гидразиновых растворов химического восстановления.

В работе [6] при исследовании пленок Ni-P методом обратного Резерфордского рассеяния установлено, что для подложек, характеризующихся высокой силой адгезионного взаимодействия с пленкой металла (оксид алюминия, углеродная подложка), глубина проникновения никеля достигает 0,03—0,04 мкм и выше, а для подложки, характеризующейся низкой силой сцепления с металлом,—менее 0,025 мкм.

Судя по данным Оже-спектроскопии (рис. 3, а), в исследуемом нами случае никель фиксируется в подложке на глубине ~ 0,1—0,15 мкм, что может быть косвенным свидетельством образования в процессе травления достаточно глубоких каналов, несущих ответственность за высокий уровень достигаемой адгезии.

Проведенные электрофизические измерения показали, что удельное поверхностное сопротивление структур GaAs—сплав Ni-W-P находится в пределах 1,11—1,36 Ом/см².

Результаты данного исследования показывают, что на поверхность арсенида галлия можно наносить как тонкие, так и достаточно толстые пленки сплава Ni-W-P из раствора химического осаждения определенного состава с высокой адгезией и хорошими электрофизическими параметрами, что позволяет надеяться на возможность применения процесса осаждения этих пленок при металлизации заземляющих отверстий в арсенидгаллиевых подложках интегральных схем. Возможно, структуры GaAs—Ni-W-P окажутся перспективными и при создании полевых транзисторов и диодов Шоттки. Для получения достоверной информации на этот счет представляет значительный интерес выяснение барьерных свойств Ni-W-P по отношению к золоту, а также измерение параметров барьера Шоттки таких структур, что будет являться предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. K o i w a I., O s a k a T., S a w a i H. // Journ. Metal Finish. Soc. Japan. 1983. V. 34. № 12. P. 600.
2. O s a k a T., K o i w a I., K a w a g u c h i J. // Journ. Surf. Finish. Soc. Japan. 1989. V. 40. № 7. P. 807.
3. A o k i K., T a k a n o O. // Plat and Surface Finish. 1990. V. 77. № 3. P. 48.
4. Там же. 1986. V. 73. № 5. P. 136.
5. О н и ж е // Journ. Metal Finish. Soc. Japan. 1988. V. 39. № 2. P. 81.
6. S v e n d e n L., O s a k a T., K o i w a I., S a w a i H. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 11. P. 2255.
7. T a k a n o O., M a t s u d a H. // Metal Finish. 1986. № 6. P. 60.
8. M a t s u d a H., T a k a n o O. // Journ. Metal Finish. Soc. Japan. 1986. V. 37. № 13. P. 753.
9. Гольдберг Ю. А., Джеманбаалин К. К., Дмитриев А. И. и др. // Журн. технич. физики. 1990. Т. 60. № 11. С. 208.
10. Травление полупроводников. М., 1982.
11. Свиридов В. В., Степанова Л. И., Воробьева Т. Н. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1992. Т. 37. № 1. С. 78.
12. Шичкова Т. А., Степанова Л. И., Свиридов В. В., Аржанков С. И. // Деп. ВИНТИ. 1984. № 6977-84Деп.

УДК 547.827:543.422.25

Ф. Ф. ЛАХВИЧ, Н. Б. ХРИПАЧ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОКСИПИПЕРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ 3-ГИДРОКСИПИПЕРИДИН-4-ОНОВ

Diastereoisomeric cyanohydrins, amides and esters of the piperidine carboxylic acids have been synthesized from the 3-hydroxypiperidin-4-ones. Structure and configuration of the substances obtained have been confirmed by means of IR, NMR ¹³C and ¹H spectroscopy.

Известно, что пиперидинкарбонные кислоты являются агонистами и ингибиторами захвата γ-аминомасляной кислоты [1]. С целью синтеза новых гетероциклических аналогов ГАМК нами были разработаны пре-