

На правах рукописи



Тумкин Илья Игоревич

**ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОГО
ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ РАСТВОРА**

**Специальность 05.27.06 - технология и оборудование для
производства полупроводников, материалов и приборов электронной
техники**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 2015

Работа выполнена на кафедре лазерной химии и лазерного материаловедения, Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: **Тверьянович Юрий Станиславович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения, Института химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Тишин Александр Металлинович**, д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики и физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Лобачёва Ольга Леонидовна, к.х. н., доцент кафедры общей и физической химии ФГБОУ ВПО Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук

Защита состоится 30 сентября 2015 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 созданного на базе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, Химический корпус, ауд. 52.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета: <http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
диссертационного совета Д 212.229.02,
к.ф.-м.н., доцент

Мишин М.В.



Общая характеристика работы

Актуальность работы

В последнее время большое внимание уделяется развитию лазерных методов создания металлических покрытий и локальных элементов на различных диэлектрических и полупроводниковых поверхностях (Si, GaAs, SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃ и т.д.). К таким методам относятся: лазерно-стимулированное осаждение из газовой фазы (LCVD), импульсное осаждение лазером (PLD), лазерно-индуцированное перемещение (LIFT), лазерно-индуцированное пиролитическое разложение твердых веществ (LPDS) и лазерно-индуцированное химическое осаждение из жидкой фазы - ЛОМР (LCLD).

Метод лазерно-индуцированного осаждения металла из раствора не требует сложного дорогостоящего оборудования (как LCVD), не сопровождается большим количеством токсичных отходов, что характерно для фотолитографии с использованием процесса травления. Для практических применений в электронике простота метода и эффективность использования материалов очень важны.

На результат процесса ЛОМР влияют три основные группы факторов:

1. Физические факторы: длина волны и мощность лазерного излучения, скорость сканирования, температура окружающей среды и раствора.
2. Химические факторы: состав раствора, концентрации компонентов, pH, химические реакции, протекающие в растворе.
3. Свойства поверхности диэлектрической подложки: структура, наличие активированных и каталитических центров, дефектность, фазовый состав, химические свойства компонентов диэлектрика.

К настоящему моменту относительно подробно исследованы только факторы первого и второго типа. А факторы третьего типа исследованы недостаточно. В данной работе основное внимание уделено, третьей группе факторов.

В настоящей работе предложено объяснение взаимосвязи электропроводности и микроструктуры медных осадков, полученных методом лазерно-индуцированного осаждения, с фазовым составом диэлектрической подложки.

Цель диссертационной работы

Все возможные типы диэлектрических подложек могут быть разделены на однофазные и композитные. Поэтому вопрос о роли

монофазности и гетерофазности подложки в формировании активационных центров заслуживает особого внимания. Результат осаждения следует увязывать с достигаемыми в различных областях лазерного пятна температурами [1]. Для достижения поставленной цели необходимо выявить следующие закономерности:

- Влияние фазового состава поверхности диэлектрического материала на топологию медных структур, образующихся на ней в результате одностадийного процесса лазерно-индуцированного осаждения металла.
- Последовательность осаждения меди и появления активационных центров в различных температурных зонах лазерного луча.
- Предложить объяснение взаимосвязи фазового состава диэлектрической поверхности, температурных зон, формирующихся на ней под действием лазерного облучения и результата осаждения медных структур на ее поверхности с использованием одностадийного лазерно-индуцированного процесса.

Научная новизна

1. Впервые показано, что наиболее активно осаждение меди происходит на гетерофазных подложках, при этом природа фаз оказывает значительно меньшее влияние на скорость процесса, чем сам факт их наличия.

2. Обнаружено, что лазерно-индуцированное осаждение высокопроводящих медных микроструктурированных осадков протекает в системах «раствор-подложка», характеризующихся наибольшими коэффициентами зависимости ширины осаждаемых дорожек от мощности потока энергии, излучаемого лазером (т.е. тангенса угла зависимости dl/dW , где dl – увеличение ширины осаждаемой дорожки, вызванное соответствующим увеличением мощности, излучаемой лазером, на величину dW). Даны объяснения влияния фазовой структуры диэлектрической подложки и температурного режима осаждения на характеристики медных осадков, полученных методом ЛОМР.

Практическая значимость

Практическая значимость работы связана с возможностью применения метода лазерно-индуцированного осаждения металлов в микроэлектронике для создания бесшаблонной технологии формирования элементов повышенной миниатюрности и точности.

Положения, выносимые на защиту

1. Вид химической реакции, протекающей в результате сканирования лазерным лучом поверхности диэлектрического материала в медьсодержащем растворе в каждой данной микрообласти, определяется температурным режимом осаждения медного осадка.
2. При лазерно-индуцированном осаждении важным фактором, определяющим непрерывность и проводимость микроосадков меди на диэлектрических подложках, является фазовый состав диэлектрика. Высокопроводящие непрерывные медные осадки образуются на диэлектрических подложках, сформированных из двух и более фаз.
3. Методы и способы физической и химической активации диэлектрических поверхностей, в том числе сенсбилизация и предосаждение активатора, использование растворов для осаждения металла с различным компонентным составом, механическое воздействие, не приводящие к образованию двух- и более фазных диэлектрических поверхностей, не активируют исходную однофазную диэлектрическую поверхность и не создают условий для формирования высокопроводящих и непрерывных медных осадков в результате одностадийного лазерно-индуцированного осаждения.

Апробация работы

Материал диссертации был представлен автором на 8 российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 13 статей в российских и международных научных журналах (в т.ч. 12 публикаций в журналах из списка ВАК), тезисы 11 докладов, а также 5 патентов РФ.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 166 страницах машинописного текста, включает 105 рисунков и 11 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 85 наименований.

Список сокращений и условных обозначений

P - мощность лазерного излучения, измеряемая после прохождения через оптическую систему фокусировки [Вт];

a – теплопроводность материала диэлектрической подложки [Вт*см-1*К⁻¹];

K – температуропроводность материала диэлектрической подложки [см²/с];

η – коэффициент теплообмена, учитывающий конвекционный теплообмен между диэлектрической подложкой и медьсодержащим раствором [Вт*см⁻²*К⁻¹];

r – расстояние от центра фокусного пятна до точки, в которой измеряется (рассчитывается) температура [мкм];

w – энергетический поток, приходящийся на микрообласть поверхности диэлектрика в результате лазерного воздействия [Вт/см²];

I - плотность мощности лазерного излучения, приходящаяся на единицу площади диэлектрической подложки [Вт/см²];

α – коэффициент поглощения светового потока, генерируемого лазерным модулем с длиной волны 532 нм, материалом диэлектрической подложки [см⁻¹];

ν - частота фотонной моды лазерного излучения с длиной волны 532 нм [Гц];

A - количество активированных центров на поверхности диэлектрического материала, на которых происходит образование зародышей (кластеров) медной кристаллической фазы в процессе лазерно-индуцированного осаждения металла;

L - длина фазовых границ на поверхности диэлектрического материала;

D - степень дисперсности микро или наночастиц второй фазы диэлектрического материала;

C - концентрация микро или нанофрагментов второй фазы диэлектрического материала на площади 1 см²;

m_c – минимальное (критическое) количество осажденных атомов металла на единицу площади поверхности диэлектрической подложки, необходимое для «включения» автокаталитического процесса осаждения;

p - доля быстрорастущих фрагментов (кластеров) меди, содержащих к моменту времени t не менее m_c атомов;

SiO₂ (93%) Al₂O₃ (7%) vs. SiO₂ – синтезированный для целей настоящей работы модельный композитный состав, состоящий из чередующихся областей гомогенной стеклофазы оксида кремния и гетерогенной области, состоящей из стеклообразного оксида кремния, содержащего кристаллическую фазу оксида алюминия.

Основное содержание диссертационной работы

Во введении дана краткая характеристика проблем, затрагиваемых в диссертационной работе.

В первой главе, представляющей собой аналитический обзор по теме диссертационного исследования, рассмотрены способы активации диэлектрической поверхности, описаны процессы влияния поверхностных дефектов на каталитическую активность поверхности, дана краткая характеристика модели жестких зон. Также описаны работы по влиянию компонентного состава раствора на формирование металлических структур на поверхности диэлектрика. После представления литературного обзора сформулированы основные цели настоящей работы.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов по лазерному осаждению меди из раствора, методика активации и сенсбилизации диэлектрика, а также основные методы исследования медных осадков на поверхности диэлектрика, полученных методом лазерно-индуцированного осаждения меди из раствора.

Эксперименты по лазерно-индуцированному осаждению металла из раствора проводили на специализированной установке ЛОМР, в которой луч твердотельного лазера фокусируется в пятно 5-10 мкм в диаметре на поверхности диэлектрика, помещенного в раствор для осаждения, состоящий из органического лиганда (обычно тартрат натрия-калия или соли этилендиаминтетрауксусной кислоты), восстановителя (формальдегид, полиолы - вводится в 6–7.5 кратном избытке), соль меди (сульфат или хлорид) и регулятор pH (NaOH). Диэлектрическая подложка помещена в кювету, заполнявшуюся раствором для меднения, которая специально сконструирована для целей эксперимента. Под действием излучения лазера на границе раздела «раствор-подложка» инициируется реакция восстановления меди.

Для осаждения на диэлектрические поверхности использовали непрерывный Nd:YAG лазер (длина волны лазерного излучения – 532 нм) с диапазоном рабочих мощностей 100 - 2000 мВт. Предварительный анализ топологии осадка проводился с помощью отражательного металлографического микроскопа марки ММН-2 (окуляры с оптическим увеличением в 10, 20, 40 крат).

Исследования методом электронной микроскопии выполнялись на приборе Zeiss Supra 40VP с дополнительной приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) Oxford Instruments INC Ax-act.

В качестве диэлектрических подложек были использованы материалы, широко применяемые в микроэлектронике: поликристаллический оксид алюминия (керамика) Поликор ВК-100

(Al_2O_3 – 99.7%), стеклокерамика Ситалл СТ-50-1 (SiO_2 - 60.5%, Al_2O_3 - 13.5%, TO_2 - 10%), стекло на основе диоксида кремния - покровное стекло для микроскопии марки Menzel Gläser (диоксид кремния 72,2%; оксид натрия 14,3%; оксид калия 1,2%; оксид кальция 6,4%; оксид магния 4,3%; оксид алюминия 1,2%; оксид железа 0,03%; триоксид серы 0,3%) и стеклотекстолит СТЭФ-1 (стеклоткань, эпоксифенольное связующее).

Для целей лазерно-индуцированного меднения использовались следующие составы растворов:

1) С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С (ЭДТА) = 0,011 моль/л, С (HCOH) = 0,075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) = 0.03 моль/л, С (HCOH) = 0,075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

2) С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С (ЭДТА) = 0,011 моль/л, С ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) = 0.075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) = 0.03 моль/л, С ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) = 0.075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

3) С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С (ЭДТА) = 0,011 моль/л, С ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}_5$) = 0.075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

4) С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С (ЭДТА) = 0,011 моль/л, С ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) = 0,075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С (ЭДТА) = 0,011 моль/л, С ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) = 0,04 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) = 0.03 моль/л, С ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) = 0,075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л

5) С (CuCl_2)=0,01 моль/л, С ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) = 0,03 моль/л, С ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)= 0.075 моль/л, С (NaOH)=0,1 моль/л

С (CuCl_2)=0,01 моль/л, С (ЭДТА) = 0,03 моль/л, С ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)= 0.075 моль/л, С (NaOH)=0,1 моль/л

Для экспериментов по сенсбилизации и химической активации диэлектрической подложки использовались растворы SnCl_2 и AgNO_3 . Для изучения процессов, происходящих в различных температурных зонах, получен гелеобразный состав на основе растворов меднения, представленных выше. Раствор выпаривался, находясь в контакте с подложкой, при температуре около 60°C , до образования на поверхности диэлектрика тонкого слоя гелеобразной пленки. Затем пленка высушивалась до твердого состояния.

Третья глава посвящена результатам экспериментальных работ. В начале главы сделаны необходимые пояснения к экспериментальной части

работы. При описании качества осажденных медных структур употребляется термин «топология» (в отличие от наиболее общепринятого «морфология»), тем самым автор считает необходимым подчеркнуть тот факт, что основными критериями высокого качества осажденных структур является:

- монолитность и непрерывность осажденных структур,
- отчетливо очерченные не имеющие островковой структуры границы медных осадков,
- и, как следствие, наличие электрической проводимости, которая в свою очередь является способом оценки непрерывности.

Порогом инициации реакции автор называет минимальную мощность лазерного излучения, необходимую для начала реакции лазерно-индуцированного восстановления меди.

В работе используется величина мощности лазерного излучения, которая измерялась с помощью ваттметра с учетом потерь оптической системы и корректировалась для оценки потока на поверхности диэлектрика.

В разделе 3.2. описаны процессы, происходящие в различных температурных зонах в результате лазерно-индуцированного осаждения меди. Приведена оценка температур, которые согласно расчетам и полученным экспериментальным данным достигаются в фокальном пятне лазерного луча и прилежащих к нему областях. Приближенная модель температурных зон, представлена на рис. 1.

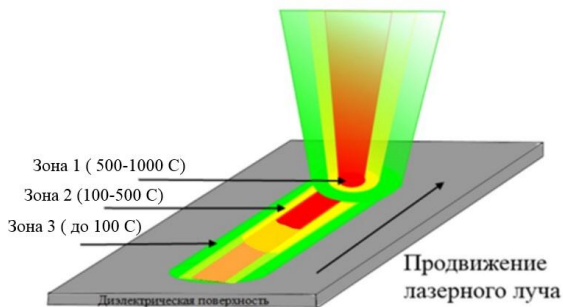
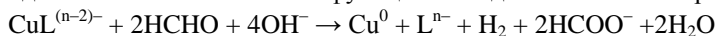


Рис. 1. Температурная модель образования медных структур на поверхности диэлектрика (лазерный луч в движении).

Представлена серия экспериментов, направленная на экспериментальную проверку модели температурных зон. При лазерно-индуцированном осаждении в высоко- и среднетемпературных зонах (№ 1,2 на рис. 1) происходит предосаждение металлических кластеров на

активированных центрах диэлектрической подложки. После чего в зоне низких температур происходит процесс окончательного формирования осадка по химическому и электрохимическому механизму, в которых предосажденный металл выполняет функцию катода или катализатора.

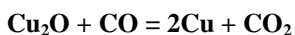


где L – органический комплексообразователь, НСНО – формальдегид.

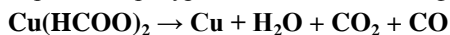
Для проверки возможности образования медных осадков в зоне высоких (1000 °С и более) температур проведен модельный эксперимент по осаждению меди на поверхность стеклокерамики из водного раствора, содержащего только хлорид меди (II) в концентрации 0,01 моль/л.

При высоких температурах (более 1000 °С) происходит окисление хлорида меди кислородом, находящимся в зоне реакции, образованном в процессе разложения воды до оксида меди (I).

В дальнейшем происходит восстановление оксида меди (I) до элементарной меди оксидом углерода, образованного в процессе разложения органических компонентов реакции, лиганда и восстановителя.



Термоиндуцированное осаждение меди, зафиксировано, также, при использовании водного раствора, содержащего только терморазлагаемую при температурах 200-500°С соль – формиат меди.



Термическое разложение безводного формиата меди протекает в одну стадию, начинается при 180 °С, и заканчивается при 225 °С.

В зоне средних температур уже не происходит деструкции подложки, вызванной воздействием лазерного излучения с высокой плотностью мощности, однако еще и не начинаются низкотемпературные процессы автокаталитического восстановления меди в водном растворе, но и в этой зоне, тем не менее, также происходит образование элементарной меди. Аналогичный результат дало осаждение из гелеобразных составов, нанесенных на поверхность стекла на основе диоксида кремния, керамики и стеклокерамики. Осаждение меди зафиксировано только в зоне средних температур по бокам от осевого канала вследствие того, что процессы массопереноса в геле существенно затруднены.

С целью изучения возможного влияния состава раствора, в частности, восстановителей, на результат осаждения при различных подложках, такие, как керамика на основе Al_2O_3 и стекло на основе

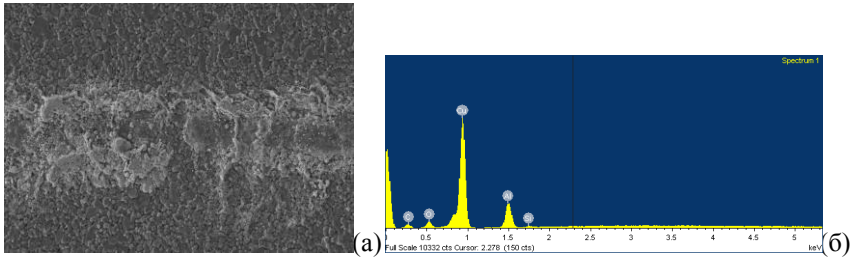


Рис. 3. (а) Электронное изображение медного осадка из раствора С (CuCl_2) = 0,01 моль/л, С ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) = 0.03 моль/л, С ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) = 0.075M, С (NaOH) = 0,5 моль/л (масштаб указан на рисунке), (б) энергетический спектр медного осадка.

Для объяснения различия в величинах тангенсов наклона зависимостей «ширина-мощность» для разных подложек, построены температурные поля, формируемые лазерным излучением на поверхности диэлектрической подложки ($T=f(r,w)$) (символ f - обозначает функцию). После чего построены зависимости $g=f(w)$ для постоянных значений T . Сравнивались указанные зависимости для высоких и низких температур.

Температурные профили для различных входных мощностей P рассчитаны и построены (рис. 4) для случая действия непрерывного лазерного излучения с Гауссовым распределением плотности мощности в фокальном пятне. Используемое интегральное соотношение позволяет также учесть Ньютоновский теплообмен со средой.

$$T(r, 0, t) = \frac{F_0 r_0^2}{K} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{0,5} \int_0^r \exp\left(\frac{-r^2}{r_0^2 + 4at}\right) g(\eta, t) \frac{dt}{\sqrt{t(r_0^2 + 4at)}} \quad (1)$$

$$g(\eta, t) = 1 - \frac{\eta}{K} (\pi a t)^{0,5} \exp\left[\left(\frac{\eta}{K}\right)^2 a t\right] \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta}{K} (a t)^{0,5}\right) \quad (2)$$

где a и K соответственно теплопроводность ($\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и температуропроводность ($\text{см}^2/\text{с}$), материала подложки; $F_0 = F^*(1 - \kappa_{\text{отп}})$ поглощённая поверхностью мощность (с учётом отражения поверхности). Функция $g(\eta, t)$, где η – коэффициент теплообмена ($\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$) учитывает конвекционный теплообмен [2]. При выполнении расчётов были использованы известные из литературы параметры для поликора: $a=0.015 \text{ см}^2/\text{с}; K=0.07 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; F = 1,27 \cdot 10^6 \text{ Вт}/\text{см}^2$ (луч сфокусированный в пятно диаметром $d=10 \text{ мкм}$); $P_0=1 \text{ Вт}$; $r_0 = 10 \text{ мкм}$ (10^{-3} см); $\kappa_{\text{отп}} = 0,7(70\%)$ [3]. Для упрощения расчетов и уменьшения погрешности можно заменить в приведенных формулах слагаемое $F_0 r_0^2$ на P_0/π , где $P_0 = P^*(1 - \kappa_{\text{отп}})$ полная поглощенная облучаемым участком поверхности мощность с учетом коэффициента отражения (P входная

мощность). Для коэффициента теплообмена было использовано значение соответствующее теплопотерям при пузырьковом кипении: $\eta=1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

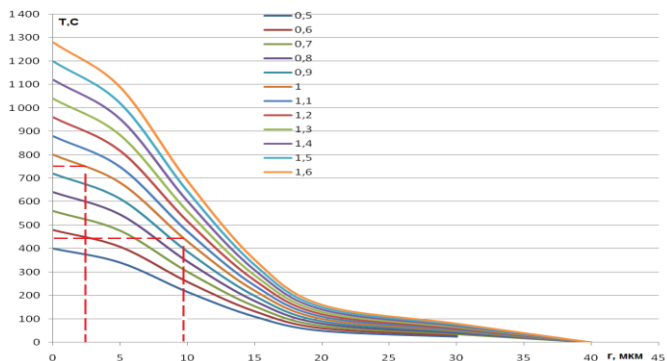


Рис. 4. Семейство кривых $T(r)$ для случая коэффициента поглощения 0.3 (70% отражение) и верхней границы оценки теплопотерь (локальный коэффициент теплообмена $\eta=10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$) для интервала входных мощностей от 0,5 - 1,6Вт.

С помощью полученных температурных профилей, соответствующих нагреванию при различных мощностях, были получены зависимости $P=P(r_{T=\text{const}})$. Кривые, отвечающие данным зависимостям, представлены на рис. 5.

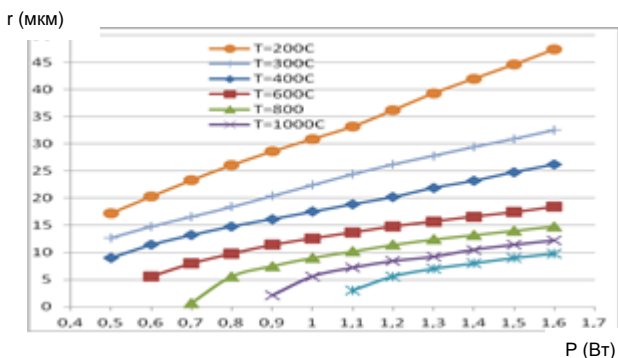


Рис. 5. Зависимости $P=P(r_{T=\text{const}})$.

Процесс восстановления иона металла на активационном центре идет при температуре T больше некоторого граничного значения T_0 . Активационным центрам, образованным границами раздела, соответствуют более низкие температуры T_0 , при которых достигается

энергетический порог перехода электрона на ион металла вследствие их положения в пределах области заряда двойного электрического слоя. Помимо этого, концентрация таких центров на границе раздела фаз на порядки выше, чем в зоне фазовой однородности термическая их устойчивость значительно выше, чем устойчивость линейных и точечных дефектов однофазной диэлектрической поверхности (фазовые границы не исчезают в результате отжига). Вследствие этого поверхностная зона их активации, имеет большую протяженность по оси z , как это показано красной пунктирной линией на рис. 4. Кроме того следует отметить, что производные dr/dw выше для более низкотемпературных зависимостей, а сами эти зависимости близки к линейным. Таким образом, каждой изотерме на рис. 4 может быть сопоставлена функциональная зависимость ширины осаждаемых дорожек от мощности лазерного излучения (рис. 5). Обе закономерности: большие значения производной зависимости ширины от мощности и самой величины ширины дорожки для гетерофазных подложек ранее обнаруженные экспериментально, подтверждаются проведенными расчетами.

Исследованы процессы ЛОМР, происходящие на предварительно активированные традиционными методами (сенсibilизация SnCl_2 , химическая активации AgNO_3 и механическая активация абразивами различной дисперсности) диэлектрические поверхности керамики и стекла на основе диоксида кремния. Показано, что активационные центры, образованные по традиционным химическим механизмам и при механическом воздействии, разрушаются под действием лазерного излучения в высокотемпературной зоне. Осаждение в низкотемпературной зоне из-за этого протекает менее эффективно вследствие недостаточного количества активационных центров на поверхности диэлектрика. Осаждение меди вне пределов температурных зон лазерного луча практически отсутствует.

Предложена статистическая модель, поясняющая роль неоднородности подложки в процессе формирования медных осадков при лазерно-индуцированном осаждении.

Рассмотрен небольшой участок диэлектрической поверхности площадью S_{mc} , содержащий неоднородности, на которых может проходить процесс осаждения зародышей (кластеров), образующихся в результате лазерного воздействия кристаллической фазы металла. Локальная температура таких кластеров, при прочих равных условиях, меняется в процессе формирования медной дорожки. Дело в том, что при

образовании многоатомных кластеров из атомов меди увеличивается на несколько порядков значение локального коэффициента оптического поглощения α . Это обуславливает скачок температуры ΔT .

Действительно, среднее число (математическое ожидание) \bar{N} фотонов, поглощенных за время Δt [с] в фрагменте из m атомов, площадь которого достаточно мала, чтобы можно было пренебречь изменением величины плотности потока излучения I [Вт/см²]:

$$\bar{N} \approx \alpha m I \frac{\Delta t}{\nu} \quad (3)$$

здесь α [см⁻¹] – коэффициент поглощения, I [Вт/см²] – плотность мощности, ν [Гц] – частота фотонной моды. Поскольку при прочих равных условиях скачок температуры $\Delta T \sim \bar{N}/m$, то

$$\Delta T \sim \alpha I, \quad (4)$$

Согласно (4) увеличение коэффициента оптического поглощения α на несколько порядков приводит к существенному росту локальной температуры. В ряде случаев это приводит к разрушению образовавшейся медной дорожки. Фокальное пятно должно перемещаться достаточно быстро, чтобы из-за кратковременности воздействия не успевать разрушить образовавшиеся на ранней стадии кластеры из атомов меди.

Микроскопический механизм формирования медных кластеров существенно зависит от природы и числа A активных центров, приходящихся на единицу поверхности подложки. Важна также геометрия взаимного расположения данных центров.

В случае многофазной подложки число A пропорционально длине L всех фазовых границ на площади 1 см². Длина l границы раздела фаз для одного нанофрагмента:

$$l \sim 1/D, \quad (5)$$

где D – степень дисперсности микро или наночастиц второй фазы.

Число таких микро или нанофрагментов на площади 1 см² пропорционально $C^{2/3} * D^2$, где C – их объёмная доля. Учитывая (5), получаем следующее выражение для длины L всех фазовых границ на площади 1 см²:

$$L \sim C^{2/3} * D \quad (6)$$

Тогда для $\rho^{(k)}$ – вероятности элементарного акта образования кластера из k атомов металла за единицу времени на единице площади.

$$\rho^{(k)} = b C^{2/3} * D \quad (7)$$

Коэффициент b учитывает свойства межфазных границ, интенсивность лазерного излучения, скорость перемещения фокального пятна и ряд других параметров. На межфазных границах формируется двойной электрический слой. При этом происходит увеличение концентрации катионов металла вблизи отрицательно заряженных областей. Этот процесс влияет на количество атомов k , содержащихся в одном кластере. Первоначально микроскопический механизм формирования дорожки не является автокаталитическим, что характерно для 1 и 2 высокотемпературных зон. Для реализации последнего в зоне низких температур 3 необходимо, чтобы на микрообласти подложки площадью S_{m_c} число осажденных атомов металла превысило некоторое критическое значение m_c , после чего и включается автокаталитический процесс осаждения, при этом скорость осаждения значительно возрастает, поскольку процессы окисления и восстановления на медном катализаторе в автокаталитическом растворе пространственно разделены. Вероятность (доля) p таких быстрорастущих фрагментов, содержащих k моменту времени t не менее m_c атомов, такова:

$$p = \Phi \left\{ (m_c/k)^{0.5} (n^{0.5} - n^{-0.5}) \right\} \quad (8)$$

где $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp(-0.5x^2) dx$ - функция нормального распределения, $n = k\bar{\mu}/m_c$.

Произведение $k\bar{\mu}$ равно среднему числу атомов металла, локализованных на одном активном центре за время t .

Таблица № 1. Вероятность образования быстрорастущих фрагментов.

p	$n, (m_c/k = 10)$	$n, (m_c/k = 103)$	$n, (m_c/k = 105)$
0,001	0,400	0,909	0,990
0,159	0,730	0,969	0,997
0,5	1	1	1
0,977	1,863	1,065	1,006

Для относительно малых значений отношения $(m_c/k = 10)$ автокаталитический механизм определяет осаждение металла на 0,1% ($p = 0,001$) центров. При этом в среднем на центрах осаждено лишь 40% ($n = 0,4$) от критического значения m_c атомов металла (см. первая строка табл. 1). Поэтому 0,1% активных центров «поглощает» остальные. Эта ситуация проиллюстрирована на рис. 6.

Другой предельный случай, когда отношение m_c/k значительно больше 10. Тогда практически одновременно автокаталитический

механизм определяет осаждение металла на всех центрах ($m_c/k = 105$, $n > 0,99$).

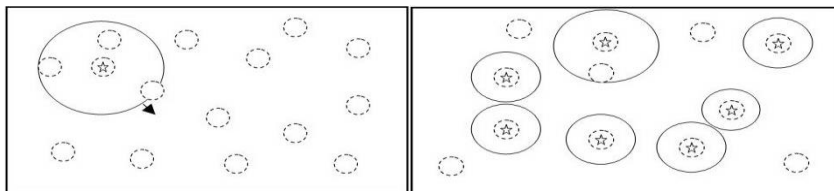


Рис. 6. Схематическое изображение атомов металла на поверхности подложки: (а) случай относительно малых значений отношений $m_c/k (= 10)$; (б) случай $m_c/k (> 10)$. Звездочкой отмечены кластеры, содержащие не менее m_c атомов меди.

Для подтверждения роли гетерофазности подложки проведен эксперимент по лазерно-индуцированному осаждению меди на серию диэлектрических подложек, представляющих собой, так же как и подложка Ситалл Ст-50, композитные сплавы SiO_2 и Al_2O_3 в различных соотношениях (рис. 7). Эксперимент проведен на специально изготовленных образцах. Первый образец был изготовлен с повышенным содержанием диоксида кремния: SiO_2 (93%) Al_2O_3 (7%) vs. SiO_2 . Готовился он смешением 2 оксидов, после измельчения образец сплавлялся, далее снова измельчался на крупные куски и спекался в соотношении 50 на 50 с кусками такого же размера диоксида кремния. В результате был получен неоднородный композит, состоящий из чередующихся областей гомогенной стеклофазы оксида кремния и гетерогенной фазы оксида кремния, содержащей кристаллическую фазу оксида алюминия в вышеуказанном соотношении. Второй образец - с повышенным содержанием оксида алюминия - SiO_2 (75%) Al_2O_3 (25%) vs. SiO_2 - синтезировался аналогичным образом.

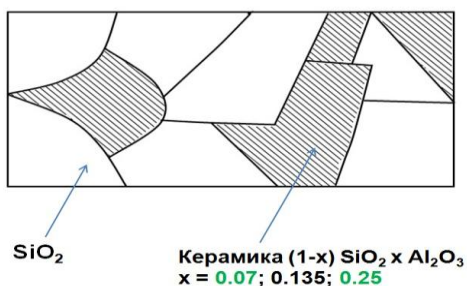


Рис. 7. Схематическое изображение изготовленных образцов №1 и №2.

Описаны методики приготовления образцов (SiO_2 (93%) Al_2O_3 (7%) vs. SiO_2) и (SiO_2 (75%) Al_2O_3 (25%) vs. SiO_2).

Результаты оптической микроскопии показали, что существует видимое различие в осаждении на гетерофазную область и гомофазную (рис. 8).



Рис. 8. Медная дорожка на поверхности образца (SiO_2 (93%) Al_2O_3 (7%) vs. SiO_2). Мощность лазерного излучения 1200 мВт. Увеличение 20х.

На рис. 9 (а) приведена электронная микрофотография медной дорожки с указанной областью регистрации спектра. На рис. 9 (б) показан соответствующий энергетический спектр, где видно, что основным компонентом участка дорожки с качественной топологией является чистая медь.

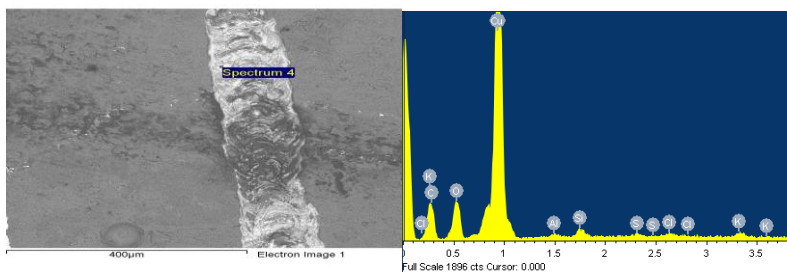


Рис. 9. а) Электронная микрофотография медной дорожки на поверхности образца состава (SiO_2 (93%) Al_2O_3 (7%) vs. SiO_2). Мощность лазерного излучения 1000 мВт. Указана область регистрации спектра; б) соответствующий энергетический спектр.

На рис. 10(а) представлена электронная микрофотография с областью регистрации спектра в точке, где дорожка имеет прерывистый характер. Энергетический спектр этой области - рис. 10(б) - зафиксировал сильное снижение сигнала меди по сравнению с предыдущим спектром, а также присутствие элементов подложки (образца №1).

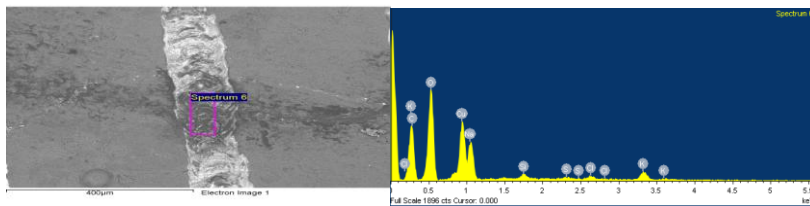


Рис. 10. а) Электронная микрофотография медной дорожки на поверхности образца состава $(\text{SiO}_2 (93\%) \text{ Al}_2\text{O}_3 (7\%) \text{ vs. SiO}_2)$. Мощность лазерного излучения 1000 мВт. Указана область регистрации спектра; б) соответствующий энергетический спектр.

Сделана проверка предположения, что на результат влияет именно фазовая неоднородность. Проведен эксперимент по осаждению на образец №3, в котором оксид алюминия был заменен на оксид титана, результаты которого полностью совпали с результатами, полученными для оксида алюминия.

На примере более сложных композитных подложек сделано сопоставление результатов исследований в системах SiO_2 - неорганический оксид (стеклокерамика) и SiO_2 - органический полимер (стеклотекстолит), которое показывает, что различие в природе сосуществующих фаз практически не оказало влияния на результат осаждения. В обоих случаях получены высокопроводящие, стабильные во времени осадки.

На рис. 11 приведены графики зависимости ширины осажденных медных дорожек от мощности лазерного излучения для случая осаждения из раствора $C(\text{CuCl}_2) = 0,01$ моль/л, $C(\text{ЭДТА}) = 0,011$ моль/л, $C(\text{НСОН}) = 0,075$ моль/л, $C(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/л на 4 используемых диэлектрических поверхностях.

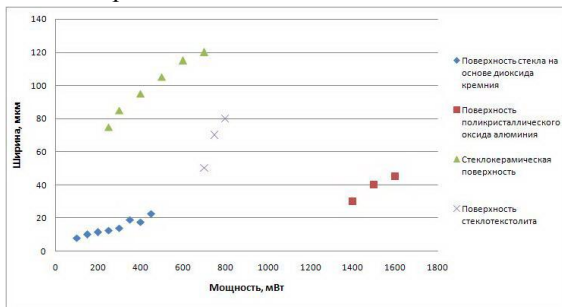


Рис. 11. Зависимости ширины медных дорожек от мощности лазерного излучения; состав раствора $C(\text{CuCl}_2) = 0,01$ моль/л, $C(\text{ЭДТА}) = 0,011$ моль/л, $C(\text{НСОН}) = 0,075$ моль/л, $C(\text{NaOH}) = 0,5$ моль/л.

Таблица № 2. Значения тангенсов угла наклона для зависимостей ширины медных дорожек от мощности лазерного излучения, полученных из раствора С (CuCl₂) = 0,01 моль/л, С (ЭДТА) = 0,011 моль/л, С (НСОН) = 0,075 моль/л, С (NaOH) = 0,5 моль/л на 4 диэлектрических поверхностях, использованных в работе.

<i>Диэлектрическая поверхность</i>	<i>Максимальный тангенс угла наклона зависимости ширина-мощность, мкм/мВт</i>
Стекло на основе диоксида кремния	0,034
Поликристаллический оксид алюминия	0,083
Стеклокерамика	0,10
Стеклотекстолит	0,142

Четвертая глава посвящена обобщению закономерностей изменения топологии и электрических свойств медных структур в зависимости от свойств используемых диэлектрических поверхностей. Дефекты твердого тела, применительно к настоящей работе, могут быть условно разделены на два вида:

1. Точечные, одномерные дефекты, поверхностные состояния и межзеренные границы однофазного материала. Данные типы дефектов не позволяют получать непрерывные проводящие медные осадки на поверхности диэлектрика.
2. Границы раздела фаз. Данный тип дефектов позволяет формировать протяженные активационные зоны, на которых происходит формирование непрерывных медных осадков с высокой проводимостью и стабильностью электрических свойств во времени.

Анализируя полученный результат можно утверждать, что основным фактором, стимулирующим качественное осаждение, является наличие двух и более фаз в составе диэлектрического материала. При этом свойства каждой из фаз в отдельности оказывают значительно меньшее влияние на процесс ЛОМР, чем сам факт наличия фазовых границ на поверхности диэлектрика.

Выводы

- 1) Процесс лазерно-индуцированного осаждения металла осаждения можно условно разделить на 3 температурных зоны: фокальную

(высокотемпературную), зону средних температур и низкотемпературную (зону автокаталитических процессов). В высокотемпературных зонах, помимо процесса восстановления меди, протекают процессы деструкции и плавления диэлектрической подложки и образованного медного осадка, а также предосаждение медных кластеров, выполняющих впоследствии функцию центров кристаллизации меди в низкотемпературной зоне.

2) При лазерно-индуцированном осаждении меди на диэлектрические поверхности, формирование проводящих непрерывных стабильных во времени осадков, характеризующихся наибольшими коэффициентами зависимости ширины осаждаемых микроструктур от мощности потока энергии, излучаемого лазером, происходит на гетерофазных подложках, при этом природа фаз оказывает значительно меньшее влияние на результат осаждения, чем сам факт их наличия.

3) Иные способы активации диэлектрической поверхности (химическая, механическая) не приводят к появлению активационных центров в количестве, достаточном для формирования непрерывных высокопроводящих металлических структур на поверхности диэлектрика в результате лазерно-индуцированного осаждения.

Данная тема обладает значительными перспективами дальнейшего развития, охватывающими детальную расшифровку механизма лазерного осаждения металлов и раствора, расширение спектра осаждаемых металлов и соединений, разработку перспективных методов управления процессом, конструирование и создание промышленной установки для лазерной металлизации всех видов поверхностей.

Список цитируемой литературы

1. K. Suresh Kumar. Analytical Modeling of Temperature Distribution, Peak Temperature, Cooling Rate and Thermal Cycles in a Solid Work Piece Welded by Laser Welding Process. // Procedia Materials Science, 2014, 6, 821–834.
2. Н. В. Карлов, Н. А. Кириченко, Б. С. Лукьянчук, Лазерная химия основы и применения, 1989.
3. Дьюли У., Лазерная технология и анализ материалов. М.: Мир, 1986, 502с.

Список опубликованных работ по теме диссертационного исследования

1. Yu. S. Tver'yanovich, A. G. Kuzmin, L. G. Menchikov, V. A. Kochemirovsky, S. V. Safonov, I. I. Tumkin, A. V. Povolotsky, A. A.

- Manshina. Composition of the gas phase formed upon laser-induced copper deposition from solutions. // *Mendeleev Communications*, 2011, 21, 34-35.
2. V. A. Kochemirovsky, L. G. Menchikov, S. V. Safonov, M. D. Bal'makov, I. I. Tumkin, Yu. S. Tver'yanovich. Laser-induced chemical liquid phase deposition of metals: chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces. // *Russian Chemical Reviews*, 2011, 80, 869-882.
 3. V. A. Kochemirovsky, S. V. Safonov, I. I. Tumkin, Yu. S. Tver'yanovich, I.A. Balova, L. G. Menchikov. Optimization of the solution composition for laser-induced chemical liquid phase deposition of copper. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition* 2011, 60, No. 8, 1564-1570.
 4. V. A. Kochemirovsky, L. G. Menchikov, A. G. Kuz'min, S. V. Safonov, I. I. Tumkin, Yu. S. Tver'yanovich. Side reactions during laser-induced deposition of copper from aqueous solutions of CuII complexes. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2012, 61, No. 5, 1041-1047.
 5. В.А. Кочемировский, С. В. Сафонов, И.И. Тумкин, И. А. Балова, Ю. С. Тверьянович. Влияние ПАВ на процессы лазерного осаждения меди из растворов. // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Физика. Химия*, 2012, No. 2, 77-83.
 6. V. A. Kochemirovsky, L. S. Logunov, S. V. Safonov, I. I. Tumkin, Yu. S. Tver'yanovich, L. G. Menchikov. Sorbitol as an efficient reducing agent for laser-induced copper deposition. // *Applied Surface Science*, 2012, 259, 55-58.
 7. V.A. Kochemirovsky, L.G. Menchikov, I.I. Tumkin, L.S. Logunov, S.V. Safonov. Laser-induced chemical liquid phase deposition of copper from aqueous solutions without reducing agents. // *Quantum Electronics*, 2012, 42, No 8, 693-695.
 8. V.A. Kochemirovsky, E.M. Khairullina, S.V. Safonov, L.S. Logunov, I. I. Tumkin, L.G. Menchikov. The influence of non-ionic surfactants on laser-induced copper deposition. // *Applied Surface Science*, 2013, 280, 494-499.
 9. V. A. Kochemirovsky, S. V. Safonov, M. K. Strukov, I. I. Tumkin, L. S. Logunov, and L. G. Menchikov. Glycerol as a Ligand for the Laser-Induced Liquid Phase Deposition of Copper. // *Glass Physics and Chemistry*, 2013, 39, No. 4, pp. 403-408.
 10. V. A. Kochemirovsky, E. M. Khairullina, S. V. Safonov, L. S. Logunov, I. I. Tumkin, L. G. Menchikov. Influence of surfactants on laser-induced copper deposition from solution. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2013, 62 (7), pp. 1570-1578.
 11. V.A. Kochemirovsky, S.A.Fateev, L.S. Logunov, I. I. Tumkin, S.V. Safonov. Laser-Induced Copper Deposition with Weak Reducing Agents. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) pp. 644 – 658.
 12. Ilya I. Tumkin, Vladimir A. Kochemirovsky, Mikhail D. Bal'makov, Sergey V. Safonov, Elvira S. Zhigley, Lev S. Logunov, Ekaterina V. Shishkova. Laser-induced deposition of nanostructured copper microwires

on surfaces of composite materials. // Surface and Coatings Technology, available online 2 October 2014, in Press.

13. Патент РФ (изобретение) RU 2462537 C2 "Раствор для лазерно-индуцированной металлизации диэлектриков и способ лазерно-индуцированной металлизации диэлектриков с его использованием", Авторы Тверьянович Юрий Станиславович, Кочемировский Владимир Алексеевич, Балова Ирина Анатольевна, Сафонов Сергей Владимирович, Тумкин Илья Игоревич, Поволоцкий Алексей Валерьевич. Опубликовано: 27.09.2012 Бюл. № 27.
14. Патент РФ (изобретение) RU2466515 C1 «Способ лазерного осаждения меди на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU), Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 10.11.2012 Бюл. № 31.
15. Патент РФ (изобретение) RU2468548 C1 «Способ лазерного осаждения меди из раствора электролита на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU), Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 27.11.2012 Бюл. № 33.
16. Патент РФ (изобретение) RU2474095 C1 «Способ лазерного осаждения меди на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU), Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Стукалов Александр Юрьевич (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 27.01.2013 Бюл. № 3.
17. Патент РФ (изобретение) RU2492599 C1 «Способ лазерного осаждения меди из раствора электролита на поверхность диэлектрика», Авторы Кочемировский Владимир Алексеевич (RU), Логунов Лев Сергеевич (RU), Менчиков Леонид Геннадьевич (RU), Сафонов Сергей Владимирович (RU), Тумкин Илья Игоревич (RU). Опубликовано: 10.09.2013 Бюл. № 25.