ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ»

На правах рукописи

Вайсбеккер Мария Сергеевна

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

1.4.4. Физическая химия
Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, доцент
Мостовщиков Андрей Владимирович

Томск – 2026

Оглавление

Введение 5
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА И ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТОВ Au/ПОЛУПРОВОДНИК 11
1.1 Методы формирования золотых покрытий 11
1.2 Электрохимическое осаждение золота в технологии микроэлектроники 14
1.3 Кинетика и механизмы катодного восстановления золота 17
1.3.1 Определение энергии активации электрохимической реакции 17
1.3.2 Определение механизмов зародышеобразования и роста при электрохимическом осаждении 18
1.4 Особенности электроосаждения золота на полупроводниковые подложки 22
1.4.1 Граница полупроводник/электролит 22
1.4.2 Развитие методов электрохимического формирования контактов металл/полупроводник 24
1.5 Свойства диодов Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs 28
1.5.1 Диоды Шоттки Au/n-Si 28
1.5.2 Контакты Au/n-GaAs 29
1.6 Выводы по главе 1 и постановка задач исследования 30
Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА 32
2.1 Реактивы и материалы технологических операций 32
2.2 Подготовка полупроводниковых образцов и металлизированных структур, для электрохимических исследований и формирования диодов 34
2.2.1 Подготовка образцов GaAs/TiAu для электрохимических исследований и исследования свойств осажденных слоев золота 34
2.2.2 Подготовка кремниевых структур для проведения электрохимических и морфологических исследований 35
2.2.3 Формирование диодов Au/n-GaAs и Au/n-Si 36
2.3 Электрохимические методы и аппаратура 36
2.3.1 Электрохимическая ячейка и условия проведения эксперимента 36
2.3.2 Потенциодинамическая поляризация и температурно-кинетический анализ 37
2.3.3 Хроноамперометрия, хронопотенциометрия и анализ зародышеобразования 38
2.3.4 Определение выхода по току 40
2.4 Методы исследования морфологии и геометрии покрытий 40
2.4.1 Атомно-силовая микроскопия 40
2.4.2 Сканирующая и оптическая микроскопия 40
2.4.3 Конфокальная профилометрия 41
2.5 Методы исследования структуры и фазового состава 41
2.5.1 Рентгенофазовый анализ 41
2.5.2 Количественный анализ методом Ритвельда 41
2.6 Методы исследования химического состояния поверхности 41
2.6.1 ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения 41
2.6.2 Трансмиссионная ИК-Фурье-спектроскопия порошка кремния 42
2.6.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и определение края валентной зоны 42
2.7 Методы исследования физико-механических свойств и термической стабильности 43
2.7.1 Наноиндентирование 43
2.7.2 Термическая обработка покрытий 43
2.8 Измерение электрофизических характеристик диодов Шоттки 44

2.9 Методы статистической обработки и представления результатов....44
Глава 3. ОСАЖДЕНИЕ Au НА TiAu ИЗ СУЛЬФИТ-ТИОСУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА СВОЙСТВА СЛОЕВ ЗОЛОТА....45
3.1 Экспериментальная часть....45
3.2 Исследование влияния условий осаждения на выход по току и свойства осажденных слоев золота....46
3.3 Оценка влияния отжига на физические свойства слоев золота....52
3.4 Стабильность сульфит-тиосульфатных электролитов золочения....53
3.4.1 Исследование влияния срока хранения и использования сульфит-тиосульфатного электролита золочения на его стабильность и морфологию осажденных слоев золота....54
3.4.2 Анализ поляризационного поведения сульфит-тиосульфатного электролита при 50 % избытке сульфит-иона....56
3.4.3 Оценка возможности растворения осадка серы при введении избытка сульфит-ионов....57
3.5 Выводы по главе 3....59
Глава 4. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЁННЫХ ИЗ ЦИАНИДНОГО И СУЛЬФИТ-ТИОСУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОДЛОЖКИ GaAs/TiAu....62
4.1 Экспериментальная часть....62
4.2 Сравнительный анализ процессов электроосаждения золота из разных электролитов....63
4.3 Сравнительный анализ структуры слоев золота, полученных из разных электролитов....65
4.4 Исследование морфологии образцов....68
4.5 Твёрдость покрытий: механизмы упрочнения и роль серосодержащих включений....72
4.6 Влияние отжига на свойства покрытий....74
4.7 Локальное осаждение золота по маске позитивного фоторезиста....75
4.8 Выводы по главе 4....78
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН НА СТРУКТУРУ ОСАЖДЁННЫХ СЛОЁВ И КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА....81
5.1 Влияние способа химической обработки на морфологию кремниевых пластин, осажденных слоев золота и процесс электрохимического осаждения из цианидного электролита....82
5.2 Исследование механизма зародышеобразования золота, осажденного из цианидного электролита на кремниевые пластины 5КЭФ3 после обработок в HF и C_2H_5OH....90
5.3 Исследование влияния спиртосодержащих растворов на химическое состояние поверхности кремния....94
5.4 Влияние типа электролита и способа химической обработки кремниевой подложки на кинетику электроосаждения и свойства слоёв золота....101
5.5 Выводы по главе 5....107
Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИОДОВ ШОТТКИ Au/n-Si И Au/n-GaAs, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ....109
6.1 Электрофизические характеристики диодов Шоттки Au/n-Si и положение энергетических зон в приповерхностной области кремния....110
6.1.1 Вольт-амперные характеристики диодов Шоттки Au/n-Si....110

6.1.2 Расчёт положения уровня Ферми и изгиба энергетических зон.....112
6.1.3 Основные результаты исследования диодов Шоттки Au/n-Si.....115
6.2 Влияние состава электролита и условий осаждения золота на характеристики диодов Шоттки Au/n-GaAs;.....115
6.2.1 Условия электрохимического формирования диодов Шоттки Au/n-GaAs ..115
6.2.2 Вольт-амперные характеристики диодов Шоттки Au/n-GaAs.....116
6.3 Выводы по главе 6.....120
Выводы 122
Список сокращений и условных обозначений 124
Список литературы.....125

Введение

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью обеспечения технологически совместимых методов формирования металлических покрытий при производстве современных микроэлектронных устройств. Электрохимическое осаждение золота широко применяется при создании контактных площадок, столбиковых выводов и межсоединений, благодаря высокой электропроводности и химической стабильности золота. Однако, традиционно используемые цианидные электролиты золочения, несмотря на их технологическую стабильность и отработанность, ограничены в применении в условиях фотолитографических процессов вследствие деградации фоторезистивных материалов и нарушения геометрии микроразмерных элементов.

Переход к микро- и субмикронным размерам контактных структур предъявляет повышенные требования к точности воспроизведения топологии, однородности и структурной стабильности покрытий. В этих условиях особую значимость приобретают альтернативные электролитные системы, обеспечивающие управляемое электроосаждение без ухудшения параметров литографических масок. К числу таких систем относятся сульфит-тиосульфатные электролиты, однако механизмы формирования покрытий в них, а также взаимосвязь между условиями осаждения, микроструктурой и функциональными свойствами покрытий изучены недостаточно.

Формирование металлических контактов на полупроводниковых структурах – омических и барьерных (диоды Шоттки), определяет функциональные характеристики и надёжность микроэлектронных приборов, и электрохимическое осаждение рассматривается как технологически перспективная альтернатива физическим методам напыления. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что барьерные контакты, сформированные на GaAs электрохимическим методом, по высоте барьера Шоттки, показателю идеальности и термической стабильности сопоставимы с напылёнными аналогами. В отличие от GaAs, электрохимическое осаждение на кремниевые подложки сопряжено с проблемой недостаточной адгезии формируемых слоёв, преодоление которой посредством направленной химической модификации поверхности представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес.

Для обоснованного выбора условий формирования золотых покрытий и контактов с требуемыми структурными и электрофизическими характеристиками необходимо установить, как состав электролита и химическое состояние поверхности полупроводника влияют на механизмы восстановления и зародышеобразования золота и свойства границы раздела металл-полупроводник. Выявление этих закономерностей представляет актуальную задачу физической химии.

Цель работы: установить закономерности электрохимического формирования золотых покрытий и контактов Au/полупроводник на подложках GaAs/TiAu, n-GaAs и n-Si в зависимости от состава электролита, условий осаждения и химической подготовки поверхности, определяющих кинетику процесса, структуру и физико-механические свойства покрытий, а также электрофизические характеристики диодов Шоттки.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**.

1. Установить кинетические закономерности и определить лимитирующие стадии катодного восстановления золота(I) из сульфит-тиосульфатного и цианидного электролитов на подложках GaAs/TiAu в зависимости от потенциала и температуры.
2. Установить влияние состава электролита и условий электроосаждения на структуру, морфологию, физико-механические свойства и термическую стабильность золотых покрытий, сформированных на подложках GaAs/TiAu.
3. Исследовать устойчивость сульфит-тиосульфатного электролита при хранении и эксплуатации, а также влияние изменения соотношения сульфит- и тиосульфат-ионов и корректировки pH на кинетику электроосаждения и морфологию золотых покрытий.
4. Определить влияние состава электролита, плотности тока и размеров контактных окон на равномерность локального электроосаждения золота и точность формирования микроразмерных контактных площадок в маске позитивного фоторезиста.
5. Установить влияние способа обработки кремния на химическое состояние поверхности, кинетику и механизм зародышеобразования золота, а также на сплошность и адгезию формируемых покрытий; обосновать условия подготовки поверхности для формирования контактных структур Au/n-Si.
6. Сформировать методом электрохимического осаждения диоды Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs и установить влияние химической подготовки поверхности, состава электролита, плотности тока и диаметра контакта на высоту барьера Шоттки, показатель идеальности и однородность границы металл/полупроводник.

Методология исследования основана на комплексном изучении взаимосвязи между составом электролита, механизмом электрохимического осаждения, состоянием поверхности, структурой формируемых покрытий и характеристиками приборных структур на их основе.

Кинетику катодных процессов исследовали методом регистрации потенциодинамических поляризационных кривых при линейной развёртке потенциала со скоростями 10-200 мВ/с; эффективную энергию активации катодных процессов определяли по температурным зависимостям плотности тока в координатах уравнения Аррениуса в

диапазоне 20-65 °C. Механизм зародышеобразования исследовали методом хроноамперометрии. Фазовый состав и структурные характеристики покрытий исследовали методом рентгеновской дифрактометрии с обработкой данных по методу Ритвельда. Морфологию и рельеф поверхности исследовали методами АСМ и СЭМ, элементный состав – методом ЭДА, физико-механические свойства – методом наноиндентирования. Распределение размеров зёрен и среднеквадратичную шероховатость *Sq* определяли по АСМ-изображениям, толщину и равномерность покрытий – методом конфокальной профилометрии. Состояние поверхности кремния исследовали методами ИК-спектроскопии и РФЭС; по спектрам валентной зоны определяли положение её края относительно уровня Ферми. Высоту барьера и показатель идеальности диодов Шоттки определяли из прямых ветвей ВАХ для контактов диаметром 5-500 мкм.

Научная новизна работы

1. Впервые определены и сопоставлены эффективные энергии активации катодного восстановления золота(I) из сульфит-тиосульфатного и цианидного электролитов на подложках GaAs/TiAu. Установлено, что в исследованных условиях значения эффективной энергии активации составляют 16,7-27,4 кДж/моль для сульфит-тиосульфатного и 70,0-74,2 кДж/моль для цианидного электролита.

2. Впервые установлено, что при потенциалах -0,60 и -0,65 В начальная стадия электроосаждения золота из цианидного электролита на кремний после последовательной обработки в 5 %-ном растворе HF и этаноле протекает преимущественно по прогрессирующему механизму зародышеобразования.

3. Впервые проведено сравнительное исследование электрофизических характеристик диодов Шоттки Au/n-GaAs, сформированных методом электрохимического осаждения из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов в окна диаметром 5-500 мкм: установлено, что для диодов диаметром 200-500 мкм показатель идеальности составляет 1,04-1,07 и не зависит от типа электролита, тогда как при уменьшении диаметра до 5 мкм для сульфит-тиосульфатного электролита наблюдается рост показателя идеальности до 1,42 и снижение высоты барьера до 0,77 эВ, что связано с неравномерным распределением толщины осаждённого слоя вследствие краевого эффекта и накоплением внутренних напряжений.

Практическая значимость работы

1. Разработаны технологические рекомендации по электрохимическому осаждению золота из сульфит-тиосульфатного электролита на GaAs/TiAu, включающие оптимальные режимы (плотность тока 7 и 10 мА/см^2 при 65 °C), обеспечивающие формирование покрытий с низкой шероховатостью (*Sq* 6-8 нм), выходом по току, близким

к 100 %, и зеркальным блеском. Рекомендации могут быть использованы при модернизации технологических процессов на микроэлектронных производствах. Осаждаемые покрытия представляют практический интерес для формирования столбиковых выводов, контактных золотых площадок, рентгеновских фотошаблонов, воздушных мостов, финишной металлизации полупроводниковых приборов и их компонентов.

2. Экспериментально подтверждена возможность сохранения топологических размеров в фоторезистивной маске и воспроизведение профиля стенок маски при локальном электроосаждении золота из сульфит-тиосульфатного электролита. Это позволяет рекомендовать электролит для использования в фотолитографических процессах при изготовлении диодов Шоттки и интегральных схем.

3. Предложен способ эксплуатационной стабилизации сульфит-тиосульфатного электролита путём периодического электролиза, позволяющий сохранять его работоспособность более 4 лет без выпадения осадка серы. Способ снижает потребность в частой регенерации раствора и уменьшает эксплуатационные затраты.

4. Установлены режимы химической обработки кремниевых пластин (смесь HF : C_2H_5OH = 1 : 20), обеспечивающие формирование сплошных, адгезионно-прочных слоёв золота. Предложенные режимы совместимы с технологией производства полупроводниковых приборов и могут быть внедрены в операции подготовки подложек перед электроосаждением барьерных и омических контактов.

5. Методом электрохимического осаждения сформированы диоды Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs. Для Au/n-Si диаметром 50-500 мкм показатель идеальности составлял 1,05-1,25, а высота барьера – 0,53-0,57 эВ. Диоды Au/n-GaAs диаметром 200-500 мкм характеризовались показателем идеальности не более 1,07 и высотой барьера 0,81-0,92 эВ, сопоставимой с литературными данными для физических методов. Полученные результаты обосновывают возможность использования электрохимического осаждения для формирования барьерных контактов Au/n-GaAs и Au/n-Si.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Эффективная энергия активации электроосаждения золота на GaAs/TiAu составляет 70,0-74,2 кДж/моль для цианидного и 16,7-27,4 кДж/моль для сульфит-тиосульфатного электролита. В совокупности с поляризационными зависимостями эти значения указывают на преимущественно кинетический контроль в цианидном электролите и диффузионный и смешанный диффузионно-кинетический контроль в различных областях потенциалов сульфит-тиосульфатного электролита.

2. Устойчивость сульфит-тиосульфатного электролита определяется условиями его хранения и эксплуатации. В отсутствие электролиза через 2,5 месяца pH электролита

снижается до 3,1 с образованием ромбической серы; при периодическом электролизе электролит сохраняет работоспособность более четырёх лет. Введение 50 %-ного избытка сульфит-ионов обеспечивает растворение серы, но сопровождается увеличением шероховатости покрытий от 7,2 до 12-35 нм и формированием игольчатой структуры.

3. При потенциалах -0,60 и -0,65 В начальная стадия электроосаждения золота из цианидного электролита на кремний после последовательной обработки в 5 %-ном растворе HF и этаноле протекает преимущественно по прогрессирующему механизму зародышеобразования.

4. Электрохимическое осаждение обеспечивает формирование диодов Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs с параметрами, зависящими от химической подготовки поверхности, состава электролита и диаметра контакта. Для Au/n-Si показатель идеальности составляет 1,05-1,25, а высота барьера – 0,53-0,57 эВ. Для Au/n-GaAs диаметром 200-500 мкм показатель идеальности не превышает 1,07, а высота барьера составляет 0,81-0,92 эВ. Уменьшение диаметра контактов Au/n-GaAs, сформированных из сульфит-тиосульфатного электролита, до 5 мкм сопровождается увеличением показателя идеальности до 1,42 и снижением высоты барьера до 0,77 эВ, что согласуется с влиянием краевого эффекта и неоднородности толщины золотого слоя.

Соответствие паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия»:

Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований паспорта специальности 1.4.4. «Физическая химия»: п. 3 – определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз; п. 7 – макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; п. 9 – связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; п. 12 – физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Личный вклад автора. Автором сформирована концепция диссертации, выбраны объекты, методы и условия проведения экспериментов, проведены анализ и систематизация научных данных, установлены закономерности влияния состава электролита и режимов электрохимического осаждения на кинетику восстановления золота(I), зародышеобразование, морфологию, структуру и свойства покрытий, предложена интерпретация выявленных закономерностей и механизмов исследованных процессов. Автором лично выполнен основной объём электрохимических исследований, включая осаждение золота на подложки GaAs/TiAu, GaAs и Si, потенциодинамические и хроноамперометрические измерения, а также исследование совместимости электролитов с

фоторезистивными масками. Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами Т. Н. Останиной и Т. П. Бекезиной.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях, в том числе: на XXVI Международной конференции молодых специалистов по электронным приборам и материалам (EDM 2025, 2026, Республика Алтай, 2025), Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2025), V Международной научной конференции молодых ученых (Энгельс, 2023), IV Международной научной конференции молодых ученых (Энгельс, 2020), XX и XXVI Международных научно-практических конференциях имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 2019, 2026), а также на конференции «Современные проблемы теоретической и прикладной электрохимии» (Плёс, 2026).

По результатам выполненных исследований опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 публикации, индексируемые в базе данных Scopus, 1 статья в иных научных изданиях и 5 публикаций в сборниках конференций. Получен 1 патент Российской Федерации на изобретение и подана 1 заявка на выдачу патента.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 165 наименований. Общий объём диссертации составляет 140 страниц. Работа содержит 53 рисунка и 11 таблиц.

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА И ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТОВ Au/ПОЛУПРОВОДНИК

В микроэлектронике золото используют для изготовления контактных площадок, межсоединений, токоведущих дорожек и столбиковых выводов, а также для покрытий под проволочную микросварку и термокомпрессионное соединение.

Удельное электрическое сопротивление золота при комнатной температуре составляет около $2{,}2 \times 10^{-8}$ Ом·м, что выше соответствующих значений для серебра и меди – около $1{,}6 \times 10^{-8}$ и $1{,}7 \times 10^{-8}$ Ом·м соответственно. Однако золото превосходит эти металлы по устойчивости поверхности к окислению и коррозионным воздействиям, а высокая пластичность облегчает плотное прилегание контактирующих поверхностей при механическом соединении и термокомпрессионной сварке.

При формировании золотых покрытий для полупроводниковых структур необходимы воспроизводимость толщины и геометрии элементов, однородность слоя и низкая шероховатость. Свойства эти должны сохраняться и при последующих технологических операциях. На результат влияют способ нанесения, состав среды осаждения, механизм образования и роста золота, а также химическое состояние поверхности подложки.

В главе рассмотрены способы формирования металлизации и закономерности электрохимического осаждения Au(I) для разных типов электролитов и в зависимости от природы полупроводниковой подложки (GaAs и Si). По результатам обзора литературы определены нерешённые вопросы и сформулированы задачи исследования.

1.1 Методы формирования золотых покрытий

Нанесение золотых покрытий в технологии микроэлектроники может быть выполнено методами физического напыления, электрохимического и химического осаждения.

Основные особенности методов систематизированы в Таблице 1.1. Вакуумное испарение и магнетронное распыление дают возможность получать плотные, равномерные по площади полупроводниковой пластины слои золота, толщиной до 3 мкм (в одном технологическом процессе). Однако эти методы требуют сложного вакуумного оборудования, ограничены геометрией подложки и увеличивают расход металла при локальном формировании золотых площадок, поскольку используется «lift-off» литография, при которой после напыления слой золота остается в открытых окнах фоторезистивной маски, а сама фоторезистивная маска после нанесения металла на всю поверхность пластины удаляется в растворителе (Рисунок 1.1). При малой суммарной

площади элементов отходы золота после удаления фоторезиста могут составлять основную долю осаждённого металла, что снижает эффективность его использования и повышает стоимость металлизации. Дополнительные потери связаны с осаждением золота на стенках вакуумной камеры, масках и технологической оснастке.

Таблица 1.1 – Сравнение методов формирования металлических покрытий в технологии микроэлектроники

Метод	**Затравочный слой**	**Диапазон толщин**	**Основные достоинства и ограничения**
Резистивное или электронно-лучевое испарение	Не обязателен	0,005-0,2 мкм	*Достоинства:* Чистые и воспроизводимые плёнки; направленный поток. *Ограничения:* Низкая конформность, высокая стоимость оборудования, ограниченная эффективность метода при формировании слоёв микронной толщины.
Магне-тронное распыление	Не обязателен	0,005-3 мкм	*Достоинства:* Плотные слои и масштабирование. *Ограничения:* Конформность глубокого рельефа ограничена, ограниченная эффективность метода при формировании слоёв микронной толщины.
Контактное замещение	Не требуется	0,005-0,2 мкм	*Достоинства:* Простота оборудования, возможность осаждения на сложнопрофильные образцы. *Ограничения:* Самоограничение толщины осаждаемого слоя, риск пористости и локального подтравливания маски.
Автокаталитическое осаждение	Требуется активация или каталитическая поверхность	0,2-20 мкм	*Достоинства:* Простота оборудования и возможность осаждения на сложнопрофильные образцы, в т.ч. не электропроводящие. *Ограничения:* Сложность контроля субмикронных толщин, риск гомогенного разложения и коллоидообразования раствора.
Электро-химическое осаждение	Нужна проводящая поверхность; на проводящем полупровод-нике возможен непосред-ственный рост	0,05-100 мкм и более	*Достоинства:* Высокая производительность, возможность конформного осаждения и осаждения слоев толщиной до сотен микрометров. *Ограничения:* краевые эффекты, неоднородность тока, включение компонентов электролита в осажденный слой металла.

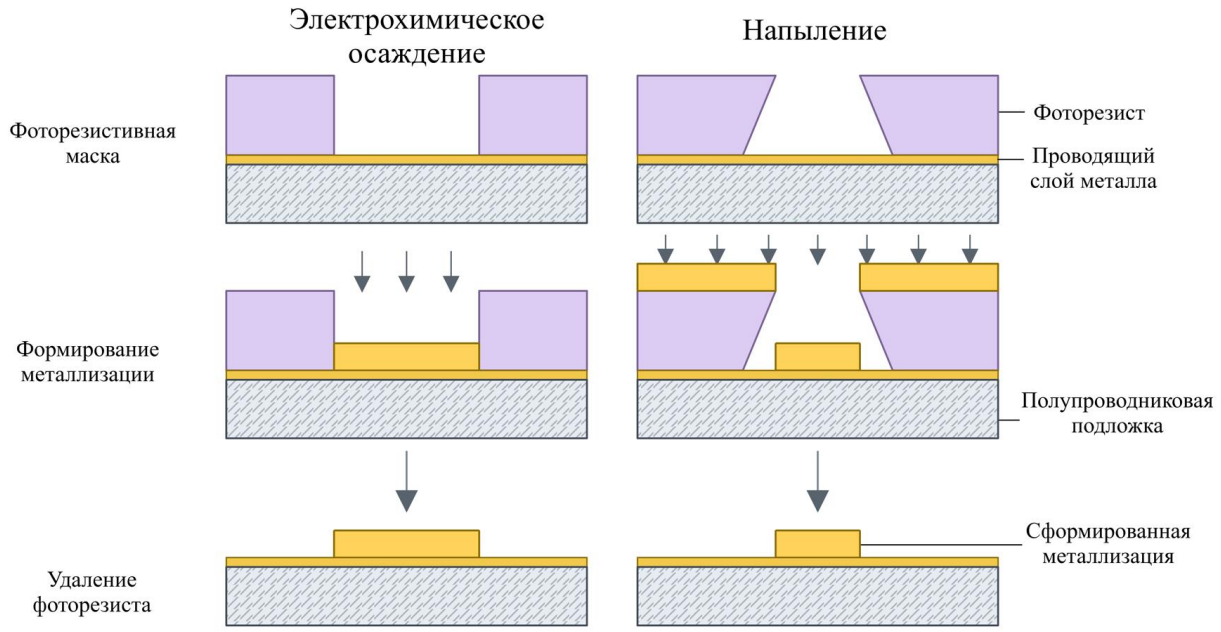


Рисунок 1.1 – Последовательность формирования локальной металлизации на полупроводниковой структуре с проводящим подслоем.

В сравнении с физическими методами нанесения, химические и электрохимические способы не требуют дорогостоящего оборудования. Осаждение металла протекает на открытых в диэлектрической маске участках (Рисунок 1.2), что сокращает расход металла и позволяет снизить стоимость процесса в несколько раз, по сравнению с физическими методами нанесения. Другими достоинствами электрохимических методов перед физическими, являются относительно высокие скорости процессов, достигающие 0,5-1 мкм/мин, и возможность получения толстых слоев металла вплоть до нескольких сотен мкм. Осаждение толстых золотых слоёв может быть использовано для формирования столбиковых выводов (bumps), лежащих в основе технологий сборки электронных компонентов методом перевёрнутого кристалла («flip-chip»-технология) [1–4]. Электрохимическое осаждение золота используется также для формирования «воздушных мостов» на интегральных схемах [5, 6], в LIGA-процессах [7–10], для формирования рентгеновских шаблонов [10–12].

К недостаткам и ограничениям электрохимического способа нанесения металла относится сравнительно низкая равномерность осаждения: как между центральными и крайними участками полупроводниковой пластины вследствие неравномерности распределения тока по пластине, так и в зависимости от площади открытых в диэлектрической маске площадок, при локальном осаждении. Последнее связано со сгущением линий электрического поля у границы открытого окна с изолирующей маской (Рисунок 1.2), и приводит к локальному повышению плотности тока в окнах малого диаметра и на периферии более крупных контактов, диаметром от 200 мкм [13–15].

Локальное увеличение плотности тока, в свою очередь, приводит к увеличению скорости осаждения и формированию более толстых контактов в окнах малого диаметра и по периферии более крупных окон.

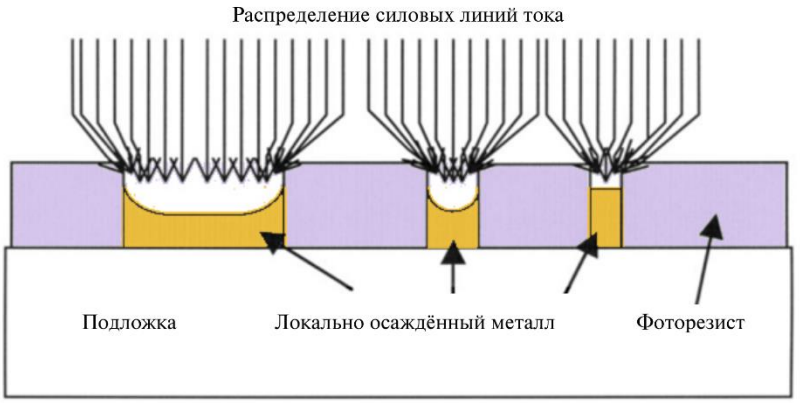


Рисунок 1.2 – Иллюстрация «краевого эффекта». Адаптировано из [13].

Рассмотрим электрохимическое осаждение золота более глубоко.

1.2 Электрохимическое осаждение золота в технологии микроэлектроники

Среди электролитов золочения наибольшее распространение получили цианидные, в которых золото присутствует в растворе в виде дицианоаурат-иона $[Au(CN)_2]^-$. Такое широкое распространение цианидных электролитов объясняется устойчивостью комплекса дицианоаурата ($lg\ \beta = 38,3$), который обеспечивает стабильность электролита во времени и при нанесении покрытий. Применение цианидных электролитов золочения в микроэлектронике обычно ограничивается кислыми и нейтральными электролитами, поскольку в щелочной среде позитивные фоторезистивные материалы, используемые для локального осаждения золота, быстро деградируют. Кроме того, кислые электролиты обуславливают получение «мягкого» золота, более подходящего для финишной металлизации под напайку, в отличие от нейтральных и щелочных, из которого осаждается относительно более твердое золото [16,17]. Однако кислые цианидные электролиты, хоть и в меньшей степени, чем щелочные, токсичны и агрессивны по отношению к фоторезистивным материалам, используемым в производстве изделий электронной техники. Слои золота, осажденные из цианидных электролитов, характеризуются относительно высокой шероховатостью, что может приводить к токовым потерям СВЧ-приборов, поскольку при увеличении частоты тока увеличивается доля тока, протекающего не в объеме, а по поверхности металлического проводника.

С учётом ограничений цианидных электролитов внимание исследователей привлекают бесцианидные электролиты золочения [16,18,19]. Высокой стабильностью и

совместимостью с фотолитографией отличаются электролиты золочения на основе сульфитного комплекса [20,21], комплекса с диметилгидантоином [22–24] и меркаптотриазоловые электролиты [25–27]. Среди бесцианидных систем выделяется сульфит-тиосульфатный электролит: комплекс золота в нём обладает относительной устойчивостью ($\lg \beta = 30{,}8$). Из этого электролита получаются гладкие, мелкозернистые осадки, совместимые с фоторезистивными материалами [28], что позволяет формировать вертикальные стенки по маске фоторезиста [29,30].

В ряде статей [29,31–37] описаны результаты исследования свойств сульфит-тиосульфатного электролита и осадков золота, полученных из него. T. Osaka с соавторами исследовал сульфит-тиосульфатный электролит золочения, синтезированный путем восстановления золотохлористоводородной кислоты избытком сульфит- и тиосульфат-ионов, и микротвердость осадков, полученных из него [31,32]. В работах [31,32] показано, что микротвердость и содержание серы в осаждённых золотых слоях понижаются с увеличением в электролите концентрации ионов таллия и/или сульфита и тиосульфата натрия, как комплексообразующих агентов. Минимальное значение микротвердости осаждённых слоёв золота составило 80 $кг \cdot мм^{-2}$ непосредственно после осаждения и 50 $кг \cdot мм^{-2}$ после отжига при 350 ºС в воздушной среде в течение 1 часа. Было установлено [31,32], что сера соосаждается с золотом в виде $(Au_2S_2O_3)_{ads}$.

В продолжение работ японских исследователей, учёные из университета Ньюкастл исследовали сульфит-тиосульфатный электролит золочения, исключив из его состава таллий и гидрофосфат натрия, и заменив источник золота с тетрахлороаурата натрия на золотохлористоводородную кислоту. Liew [33] и Green [29] оценили влияние длительности работы электролита на его стабильность и свойства осадков: равномерность распределения толщин золотых площадок, их шероховатость и микротвердость. Было установлено, что стабильность электролита и качество осаждённых слоёв сохраняются в течение двух недель [29].

T.A. Green и S. Roy [35] установили, что при pH более 6 в сульфит-тиосульфатном электролите золочения доминирует комплекс $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$, а W.N. Perera с соавторами [36] определили константу устойчивости этого комплекса золота $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$, $\lg \beta = 30{,}8$. E.C. Estrine с соавторами [37] получили катодные поляризационные кривые в сульфит-тиосульфатном электролите с pH=8 и описали электрохимические реакции восстановления золота из соединений разного состава, в том числе из комплекса $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$. Исследование анодных процессов на растворимом золотом электроде в сульфит-тиосульфатном электролите проведено в работе А.Г. Зелинского [38].

Ограничением сульфит-тиосульфатных электролитов является их стабильность при хранении и эксплуатации. Нестабильность связана с реакцией диспропорционирования тиосульфата с образованием коллоидной серы и сульфита ($S_2O_3^{2-} \rightarrow S^0 + SO_3^{2-}$), а также с протонированием и последующей деградацией комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ [37,39]. Эти процессы приводят к помутнению электролита, снижению выхода по току и ухудшению морфологии осадков. Для повышения устойчивости тиосульфатных систем предложено сочетать тиосульфат-ионы и сульфит-ионы в одном растворе, что позволяет формировать более стабильные смешанные комплексы золота, такие как $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$ [36,37].

Устойчивость этого комплекса сопоставима с цианидным комплексом и выгодно выделяет его среди других сульфит-тиосульфатных комплексов золота (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Константы устойчивости (log β) Au(I)-комплексов в цианидной и сульфит-тиосульфатных системах

№	Комплексная частица	log β (25 °C)	Ссылка
1	$[Au(CN)_2]^-$	38,3	[40]
2	$[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$	30,8	[36]
3	$[Au(SO_3)_2]^{3-}$	26,8-27,4	[35,41]
4	$[Au(S_2O_3)(SO_3)]^{3-}$	27,1	[37]
5	$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	23,8-28,7	[40,42]
6	$[AuS_2O_3]^-$	17,43	[36]

В работе [29,34] показано, что сульфит-тиосульфатный электролит характеризуется более стабильным поведением, чем индивидуальные растворы на основе $Na_2S_2O_3$ или Na_2SO_3. При этом золото осаждается в виде плотных и равномерных покрытий при температурах 50-60 °C, без признаков образования осадка в электролите. Вместе с тем, исследования Estrine et al. [37] подтвердили существование устойчивых смешанных Au(I)-комплексов в подобных системах и показали, что именно комплекс $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$ является электроактивным при восстановлении золота на платиновом электроде. Расчётная константа устойчивости ($\lg \beta \approx 30,8$) для этого комплекса значительно выше, чем для $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ ($\lg \beta \approx$ 24-28,7), что объясняет повышенную стабильность электролита и возможность его длительного использования без выпадения серы.

Повышение стабильности сульфит-тиосульфатного электролита золочения остаётся актуальной задачей и было освещено в ряде публикаций последних лет. В работе Li K. et al. [43] обсуждается влияние pH и температуры на стабильность электролита и кинетику восстановления золота из тиосульфатных растворов, где установлено, что повышение температуры ускоряет восстановление, но снижает устойчивость комплекса. В работах [39,44] отмечено, что, действительно, ключевым фактором стабильности таких систем

является баланс между лигандами $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-}, поскольку сульфит выступает «регенератором» тиосульфата, предотвращая образование коллоидной серы.

Однако остаются открытыми вопросы, связанные с влиянием температуры и плотности тока на электрохимическую кинетику осаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита, а также с оценкой энергии активации процесса восстановления золота. В литературе представлены только фрагментарные данные о зависимости морфологии и свойств осадков от режимов осаждения, тогда как электрохимические параметры катодных процессов исследованы в ограниченном объёме.

Другим нерешённым аспектом остаётся вопрос долговременной стабильности сульфит-тиосульфатного электролита. Известно, что при длительном хранении такие системы теряют прозрачность вследствие выпадения осадка серы, особенно при снижении pH [39,44]. При этом, практические методы восстановления стабильности раствора, например, добавлением сульфит-ионов или корректировкой pH, подробно не изучались. В публикациях последних лет по тиосульфатным системам указывается на возможность регенерации раствора добавлением Na_2SO_3 [34], но количественная оценка влияния избытка сульфита на кинетику осаждения и морфологию покрытий золота не уточняется.

1.3 Кинетика и механизмы катодного восстановления золота

1.3.1 Определение энергии активации электрохимической реакции

Состав электролита определяет природу электроактивного комплекса Au(I), его термодинамическую устойчивость и кинетику катодного восстановления. При сопоставлении электролитов суммарную электрохимическую реакцию и отдельные стадии электродного процесса разграничивают. Суммарное восстановление Au(I) до металла представляет собой одноэлектронный процесс. Однако его скорость может лимитировать массоперенос комплекса, перенос заряда или сопряжённые химические и адсорбционные стадии; при этом соотношение этих вкладов зависит от природы лиганда, состава электролита, потенциала и состояния поверхности электрода [34,37].

Режим протекания процесса оценивают по форме поляризационной кривой, предельному току, реакции на перемешивание и температуру. При диффузионном контроле ток пропорционален коэффициенту массопереноса и концентрации электроактивной частицы, а увеличение скорости перемешивания повышает предельный ток. При кинетическом контроле перемешивание влияет заметно слабее, тогда как температурная зависимость выражена сильнее. Это качественный диагностический признак. В области смешанного диффузионно-кинетического контроля процесс одновременно ограничен подводом частиц к электроду и переносом заряда через границу раздела.

Температурную зависимость скорости реакции описывает уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1.1)$$

где E_a – эффективная энергия активации.

Низкие значения, менее 20-24 кДж/моль, характерны для процессов с существенным диффузионным вкладом [45]. Более высокие значения указывают на активационный контроль. Следует, однако, учитывать, что при интерпретации механизма по энергии активации нагрев меняет не только скорость реакции: одновременно изменяются вязкость, распределение комплексов в растворе, адсорбция и состояние поверхности электрода.

1.3.2 Определение механизмов зародышеобразования и роста при электрохимическом осаждении

При катодном восстановлении ионов металла сначала образуются адатомы и небольшие кластеры; устойчивыми зародышами новой фазы становятся лишь те, что достигли критического размера [46,47]. В классической теории свободная энергия зародыша складывается из отрицательного объёмного члена (выигрыш от образования новой фазы) и положительного поверхностного (появление межфазной границы) [46,48]. Рост катодного перенапряжения уменьшает критический размер зародыша и энергетический барьер его образования, поэтому скорость зарождения и плотность центров роста увеличиваются [48–50]. При этом число активных центров зависит и от поверхности: её кристаллографической ориентации, дефектности, наличия оксидных слоёв, адсорбции компонентов электролита [49,51,52]. По скорости появления центров различают мгновенное и прогрессирующее зародышеобразование. В первом случае зародыши возникают на доступных центрах сразу после приложения потенциала, и ток далее определяется ростом уже образовавшихся частиц; во втором новые зародыши появляются непрерывно. При росте трёхмерных островков их диффузионные зоны расширяются и перекрываются, условия массопереноса меняются, что и определяет форму

потенциостатического токового транзиента. Сближаясь, островки коалесцируют; чем выше начальная плотность зародышей и равномернее их расположение, тем при меньшей номинальной толщине слой становится сплошным. Форма транзиента чувствительна к размерности роста и лимитирующей стадии, поэтому по ней судят о механизме: экспериментальные кривые сравнивают с теоретическими. В таблице 1.3 приведены нормированные уравнения транзиентов для моделей Шарифкера–Хиллса (SH), Бьюика-Флейшмана-Тёрска (BFT) и Исаева-Зайкова (IZ); индексы 2D/3D задают размерность роста, I/P – мгновенное или прогрессирующее зарождение, D/K – диффузионный или кинетический контроль.

В нормированных уравнениях время отсчитывается в безразмерных единицах $\tau = t/t_m$, где t – текущее время, а t_m – момент достижения максимальной фарадеевской плотности тока j_m.

Таблица 1.3 – Нормированные уравнения и показатели степенной зависимости плотности тока от времени для разных моделей

№	Модель зародыше-образования и роста	Нормированная зависимость	$r(\tau \to 0)$	α	Источ-ник
1	SH–3D–I–D* 3D, мгновенное зародышеобразование, диффузионный контроль; модель Шарифкера–Хиллса	$J^2 = 1.9542\tau^{-1}(1 - e^{-1.2564T})^2$	$J \propto \tau^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$	[47,51]
2	SH–3D–P–D 3D, прогрессирующее зародышеобразование, диффузионный контроль; модель Шарифкера–Хиллса	$J^2 = 1.2254\tau^{-1}\left(1 - e^{-2.3367T^2}\right)^2$	$J \propto \tau^{\frac{3}{2}}$	$\frac{3}{2}$	[47,51]
3	BFT–2D–I–K 2D, мгновенное зародышеобразование, кинетический контроль встраивания	$J = Texp\left(\frac{1-\tau^2}{2}\right)$	$J \propto \tau$	1	[53]

Продолжение таблицы 1.3

№	Модель зародышеобразования и роста	Нормированная зависимость	$r(\tau \to 0)$	α	Источник
4	BFT–2D–P–K 2D, прогрессирующее зародышеобразование, кинетический контроль встраивания	$J = T^2 exp\left[\frac{2}{3}(1-\tau^3)\right]$	$J \propto \tau^2$	2	[53,54]
5	IZ–3D–I–K 3D, мгновенное зародышеобразование, кинетический контроль	$J = 2.34\,T\,\omega_1(1.50\tau)$	$J \propto \tau^2$	2	[55,56]
6	IZ–3D–P–K 3D, прогрессирующее зародышеобразование, кинетический контроль	$J = 2.25\,\omega_2(1.34\tau)$	$J \propto \tau^3$	3	[55,56]

* Краткие обозначения: SH – модель Шарифкера–Хиллса; BFT – модель Бьюика–Флейшмана–Тёрска; IZ – модель Исаева–Зайкова; I и P – мгновенное и прогрессирующее зародышеобразование соответственно; D и K – диффузионный и кинетический контроль роста.

В последних строках таблицы 1.3 приведены функции модели Исаева–Зайкова:

$$\omega_1(x) = \exp(-x^2)\int_0^x \exp(u^2)\,du \tag{1.2}$$

$$\omega_2(y) = \exp(-y^3)\int_0^y (y^2-u^2)\exp(3yu^2-2u^3)\,du. \tag{1.3}$$

Обе функции безразмерные и описывают токовый транзиент при трёхмерном зародышеобразовании и кинетически контролируемом росте [55,56], учитывая увеличение размеров растущих зародышей и их статистическое перекрывание. Первая функция совпадает с интегралом Доусона и описывает мгновенное зародышеобразование; при малых значениях аргумента $\omega_1(x) \approx x$, нормированная зависимость имеет ранневременной предел

$$J = 2{,}34\,T\,\omega_1(1.50\tau) \propto \tau^2, \tag{1.4}$$

что соответствует $\alpha = 2$.

Функция $\omega_2(y)$ описывает прогрессирующее зародышеобразование: интегрирование учитывает вклад зародышей, возникших в разные моменты времени; при малых значениях аргумента

$$\omega_2(y) \approx \tfrac{2}{3}y^3, \tag{1.5}$$

для $y = 1{,}34\tau$

$$J = 2{,}25\,\omega_2(1.34\tau) \propto \tau^3, \quad (1.6)$$

что соответствует α = 3. Здесь x = 1,50τ и y = 1,34 τ – масштабированные безразмерные времена, а u – вспомогательная переменная интегрирования; коэффициенты 2,34, 1,50, 2,25 и 1,34 получены при нормировке относительно максимума тока и времени его достижения. В расчётах использованы опубликованные округлённые коэффициенты без дополнительного масштабирования функций при τ = 1.

Для количественной характеристики начальной стадии зародышеобразования может быть использована степенная зависимость фарадеевской плотности тока от времени:

$$j_F = K(t - t_0)^{\alpha}, \quad (1.7)$$

где K – коэффициент, включающий кинетические и геометрические параметры процесса, t_0 – момент начала регистрируемого фарадеевского роста, α – показатель степени. После логарифмирования выражение принимает вид:

$$\ln j_F = \ln K + \alpha \ln(t - t_0). \quad (1.8)$$

Показатель α определяется как наклон линейного участка зависимости ln j_F от ln ($t - t_0$). В дифференциальной форме данное выражение имеет вид:

$$\alpha = \frac{d \ln j_F}{d \ln(t - t_0)}. \quad (1.9)$$

Следовательно, этот показатель характеризует относительную скорость увеличения фарадеевского тока по мере развития новой фазы.

Физический смысл α связан с изменением во времени числа растущих зародышей и их электроактивной поверхности. Его значение определяется совокупностью трёх факторов: размерностью роста, характером образования новых центров и лимитирующей стадией процесса. Для 3D-роста при диффузионном контроле теоретические значения составляют α = 0,5 для мгновенного и α = 1,5 для прогрессирующего зародышеобразования. При кинетическом контроле линейный размер зародыша возрастает пропорционально времени, вследствие чего для 2D-моделей α = 1 и 2, а для 3D-моделей – 2 и 3 при мгновенном и прогрессирующем зародышеобразовании соответственно [47,53,55,56].

Однозначной идентификации механизма α не даёт: значение 2 отвечает и прогрессирующему 2D-, и мгновенному 3D-зарождению в кинетическом режиме. Промежуточные величины получаются при одновременном протекании обоих типов зарождения, изменении скорости активации центров, отклонении формы зародышей от модельной или при смешанном контроле переноса заряда и диффузии. Поэтому α используют как дополнительный критерий наряду с прямым сопоставлением нормированных транзиентов с теоретическими кривыми [46].

1.4 Особенности электроосаждения золота на полупроводниковые подложки

1.4.1 Граница полупроводник/электролит

Энергетическое состояние электронов в полупроводнике характеризуется уровнем Ферми E_F, представляющим собой их электрохимический потенциал [57]. Положение E_F относительно нижней границы зоны проводимости E_C и верхней границы валентной зоны E_V определяет вероятности заполнения электронных состояний и равновесные концентрации носителей заряда. В собственном полупроводнике уровень Ферми располагается вблизи середины запрещённой зоны. Донорное легирование увеличивает концентрацию электронов и смещает уровень Ферми E_F к зоне проводимости (Рисунок 1.3а); такой материал относится к полупроводникам n-типа, в которых электроны являются основными носителями заряда. Акцепторное легирование приводит к образованию дырок в валентной зоне и смещению уровня Ферми к её верхней границе. В полупроводниках p-типа основными носителями заряда являются дырки.

Для электролита, содержащего обратимую окислительно-восстановительную пару *Ox/Red*, вводят понятие редокс-уровня Ферми – E_F, *redox*, соответствующего химическому потенциалу электронов данной пары. Положение уровня Ферми определяется формальным потенциалом редокс-системы, активностями окисленной и восстановленной форм и температурой электролита.

До контакта уровни Ферми полупроводника и электролита в общем случае не совпадают (Рисунок 1.3а). При контакте полупроводника с электролитом и наличии межфазного переноса заряда система стремится к выравниванию электрохимического потенциала электронов в полупроводнике с электрохимическим потенциалом окислительно-восстановительной пары раствора (Рисунок 1.3 б, в). Со стороны электролита заряд распределяется в двойном электрическом слое: плотной части (слой Гельмгольца) и диффузной (слой Гуи) (рисунок 1.3). Со стороны полупроводника возникающее перераспределение заряда сопровождается изгибом энергетических зон и формированием слоя пространственного заряда в приповерхностной области (рисунок 1.4). Для полупроводника n-типа положительное смещение потенциала поверхности приводит к обеднению электронами и изгибу зон вверх; отрицательное смещение вызывает накопление основных носителей и изгиб зон вниз. Толщина области пространственного заряда (области изгиба энергетических зон в полупроводнике) зависит от диэлектрической проницаемости и концентрации носителей: при слабом легировании заметная часть приложенного напряжения падает в полупроводнике, при сильном легировании область пространственного заряда становится относительно более узкой.

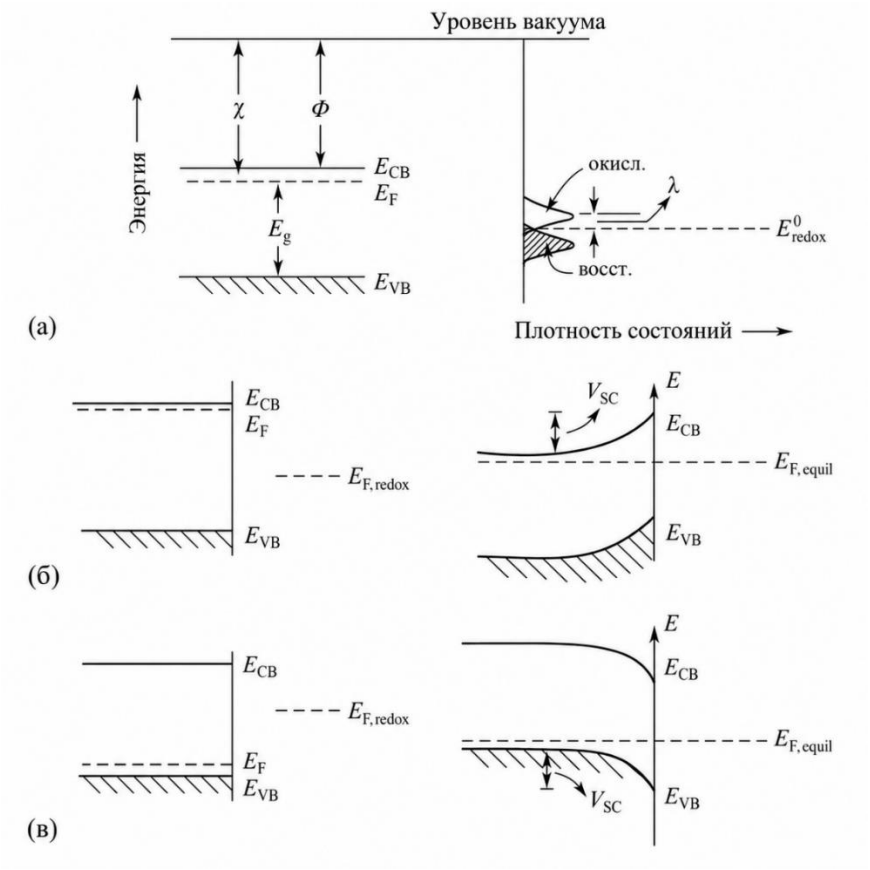


Рисунок 1.3 – (а) Энергетические уровни в полупроводнике (слева) и электролите (справа), относительно уровня вакуума; χ и φ − сродство к электрону и работа выхода полупроводника соответственно. (б) Граница раздела полупроводник / электролит до (слева) и после (справа) установления равновесия для полупроводника n-типа.(в) То же, что и в (б), но для полупроводника p-типа. Адаптировано из [58].

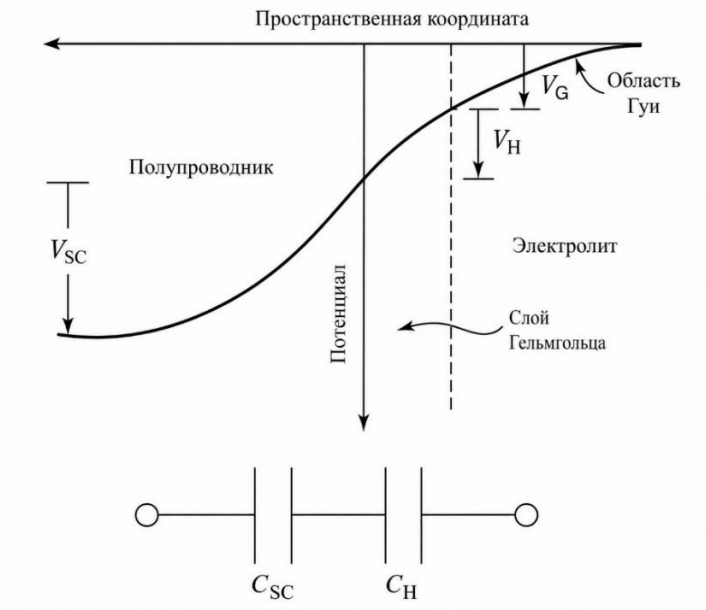


Рисунок 1.4 – Схематичное изображение границы раздела полупроводник / электролит в состоянии равновесия. Адаптировано из [58].

В приближении плоской поверхности зависимость удельной ёмкости области пространственного заряда от потенциала для n-типа описывается уравнением Мотта–Шоттки:

$$\frac{1}{C_{sc}{}'^{2}} = \frac{2}{\varepsilon_s \varepsilon_0 q N_D}\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q}\right), \quad (1.10)$$

где C'_{sc} − ёмкость единицы площади; E_{fb} − потенциал плоских зон; N_D − концентрация доноров. Линейность зависимости нарушается при высокой плотности поверхностных состояний, неоднородности легирования, шероховатости и наличии диэлектрического слоя.

Скорость восстановления металла на полупроводнике определяется концентрацией электронов на поверхности и энергетическим положением окислительно-восстановительного потенциала комплекса. Для n-типа электроны являются основными носителями, однако поверхностное обеднение уменьшает их концентрацию и повышает сопротивление переносу заряда. Освещение создаёт электронно-дырочные пары и может изменять фотопотенциал, что может быть определяющим для процессов, сопряжённых с расходованием неосновных носителей.

1.4.2 Развитие методов электрохимического формирования контактов металл/полупроводник

При производстве полупроводниковых приборов функциональность и надежность устройств в значительной степени определяется контактами, сформированными на полупроводниковой структуре. Выделяют два типа контактов между металлом и полупроводником: омические и барьерные. Первые формируются для подведения к полупроводниковому прибору тока и включению его в цепь; такие контакты характеризуются линейной вольтамперной зависимостью. Омические контакты должны обладать очень низким сопротивлением, поскольку с ростом сопротивления контакт будет нагреваться, что приведет к ухудшению характеристик электронного устройства. Контакты другого типа, барьерные (контакты Шоттки, барьеры Шоттки (БШ)), определяют параметры полупроводникового прибора и характеризуются потенциальным барьером, образующимся в приконтактном слое полупроводника, граничащего с металлом, величина которого в идеальном случае (предел Мотта-Шоттки) может быть рассчитана как разность работ выхода металла и полупроводника. Теоретически варьируя тип металла, можно формировать контакты Шоттки с разной высотой барьера. Однако на практике это не всегда выполняется: при металлизации физическими методами зависимость высоты БШ от работы выхода электрона может быть выражена слабо, такое явление объясняется закреплением

уровня Ферми. Ослабление эффекта закрепления уровня Ферми при использовании «низкоэнергетичных» процессов металлизации, таких как химическое и электрохимическое осаждение (по сравнению с физическими методами), было показано в работах H. Hasegawa [59,60], M. DeLucca [61,62], и S. Forment'a [63]. При электрохимическом формировании барьерных контактов варьирование типа осаждаемого металла дает возможность получать БШ с разной высотой, величина которой может быть теоретически предсказана: большая работа выхода металла соответствует большей высоте барьера на одном типе полупроводника. Достоинством электрохимически осаждённых контактов перед физическими методами металлизации является меньшее количество дефектов, которые образуются на поверхности полупроводника при контакте с высокоэнергетичными частицами металла при напылении, осаждении из газовой фазы и электронно-лучевом нанесении. Кроме того, при жидкостном процессе оксидную фазу на границе металла и полупроводника можно исключить, поскольку процесс идет без промежуточного осушения полупроводниковой структуры и её окисления кислородом воздуха. Все это делает привлекательным жидкостные процессы металлизации, и, особенно, электрохимическое осаждение, которое, по сравнению с химическим, может обладать высокой скоростью и дает возможность формирования металлических слоев толщиной до нескольких микрон, что может быть осуществлено только электрохимическим методом.

При формировании полупроводниковых приборов золото может быть использовано как в качестве омических, так и в качестве барьерных контактов. Электрохимическое осаждение золота на арсенид галлия было описано более полувека назад D. T. Young [64]. В отличие от p-GaAs, осаждение золота на n-GaAs освещено в литературе значительно шире, однако исследование процессов, протекающих между золотом и арсенидом галлия, еще долгое время представляли фундаментальный интерес. В 2003 году L. M. Depestel, K. Strubbe описали влияние кристаллической ориентации полупроводниковой структуры n-GaAs на механизм зародышеобразования при осаждении из электролита, содержащего одновалентное золото [65]. A. De Vrieze с соавторами предложил объяснение разной высоты барьера Шоттки Au/n-GaAs, которое наблюдается при нанесении золота физическими методами: в работе A. De Vrieze [66] показано, что величина барьера зависит от поверхностного состояния полупроводника непосредственно перед осаждением.

В отличие от электрохимического осаждения золота на арсенид галлия, металлизация полупроводникового кремния осложняется плохой адгезией золота к полированной пластине Si, поэтому контакты на кремнии формируются, в основном, физическими методами. Тем не менее, описаны успешные попытки нанесения золота на кремний электрохимическим и химическим методами: L. Magagnin в 2002 сформировал

слои золота на кремнии и германии с ориентацией (100) и (111) методом контактного вытеснения [67], G. Oskam [68,69] в 1998-2000 и T. Fujita [70] в 2007 описали электрохимическое осаждение золота на кремниевые полупроводниковые подложки, L. Lewis в 2007 исследовал химически осажденные слои золота на кремнии [71].

Осаждение металлов на кремний и германий из разбавленных растворов при разомкнутой цепи было описано полвека назад Н.А. Балашовой [72]. Работы Н.А. Балашовой были посвящены исследованию осаждения меди и золота из очень разбавленных растворов – протекание подобных реакций возможно при внесении примесей ионов металлов во фторидсодержащие растворы (буферный травитель HF/NH_4F, раствор плавиковой кислоты), используемые в микроэлектронике для удаления пленки оксида с поверхности полупроводниковых пластин. Внесение даже небольших количеств ионов металлов может приводить к нежелательному осаждению металлических примесей на полупроводниковые структуры и вести к ухудшению работы приборов.

При контактном замещении восстановление ионов золота сопряжено с окислением материала подложки: источником электронов служит реакция окисления полупроводника, а восстановление Au(I) или Au(III) протекает на тех же или соседних участках поверхности. Процесс не требует приложения тока и позволяет формировать зародыши золота непосредственно на полупроводниковых структурах [73], для кремния схематичное протекание реакции приведено на Рисунке 1.5а. По мере покрытия кремниевой подложки золотом доступ электролита к поверхности пластины уменьшается: контактное замещение имеет самограничивающийся характер. При правильно подобранных условиях это используют для получения ультратонких слоёв, однако наличие дефектов и пор в осажденном слое золота делает возможным локальное окисление подложки и последующий неравномерный рост. Gutés с соавторами показали возможность самоограничивающегося формирования гладких плёнок золота на кремнии, одновременно продемонстрировав высокую чувствительность результата к составу электролита и состоянию поверхности [74] (Рисунок 1.5б).

Интерес к процессу контактного замещения, описанному вышеприведенными реакциями, проявился в 1997-1998 годах в работах X. Cheng [75] и M. K. Lee [76], посвященных получению толстых слоев металла на кремнии. Описанный процесс может быть использован в производстве микроэлектроники для германия и кремния n- и p-типа наряду с физическими и электрохимическими методами металлизации; уникальностью осаждения путем контактного вытеснения является высокая конформность распределения и отсутствие необходимости введения затравочных слоев [67]. Недостатком осаждения описанным способом является недостаточная адгезия к кремнию. Для улучшения адгезии

N. Ferralis в 2007 г. [77] предложил использование термической обработки после осаждения тонкого слоя металла, это привело к незначительному повышению адгезии. Осаждение золота на кремний методом контактного замещения используется в производстве микроэлектроники не первый десяток лет, однако фундаментальные вопросы процесса долгое время оставались спорными: некоторые исследования указывают на гетероэпитаксиальный рост золота на кремниевой подложке, другие – на существование интерметаллида из кремния-золота, заключенного между металлическим золотом и подстилающей кремниевой подложкой. S. Y. Sayed, занимающийся вопросами осаждения золота на полупроводниковые структуры, в 2007-2008 годах убедительно указал на формирование гетероэпитаксиального слоя на монокристаллическом кремнии с ориентацией (100), (111) и на кремниевых наноконтактах [73,78].

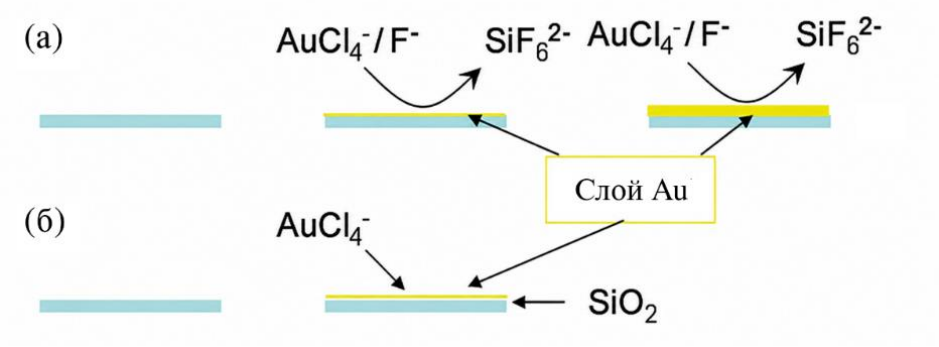


Рисунок 1.5 – Схема гальванического замещения золота на поверхности кремниевой полупроводниковой подложки: (а) – в присутствии фторид-ионов, (б) – самоограничивающееся формирование слоев золота в отсутствии фторид-ионов. Адаптировано из [74].

G. Oskam посвятил ряд работ исследованию электрохимической металлизации полупроводникового кремния, исследовал процессы зародышеобразования и роста золота на кремнии n-типа [69,79]. В 2000 году он установил [79], что рост зародышей золота на n-Si (100) подложке начинается с образования полусферических «островков», рост которых ограничивается диффузией. Плотность этих островков возрастает линейно с течением времени, достигая 10^{10} на квадратный сантиметр. Концентрация образовавшихся зародышей увеличивается при приложении потенциала, близкого к начальному потенциалу осаждения золота, тогда как при более отрицательных потенциалах плотность зародышей остается постоянной, около 10^{10} $см^{-2}$. Для описанного процесса G. Oskam установил экспоненциальную зависимость константы зародышеобразования от приложенного потенциала. Понимание процессов, протекающих при осаждении золота на кремний n-типа, подтолкнуло ученого на использование двухстадийного формирования контактов: на первом этапе 30-60-миллисекундные импульсы в диапазоне потенциалов от -1,5 до -1,7

формируют на поверхности n-Si зародыши с концентрацией около 10^{10} $см^{-2}$, в качестве электролита был использован раствор $K[Au(CN)_2]$. Затем потенциал менялся до -1,1 В, плотность тока при этом составляла около 0,5 $мА/см^2$, что составляет около 20% от диффузионного контроля. рост зародышей золота контролировался в основном кинетически, пока зародыши не разрастались в целостную пленку. По предложенной G. Oskam методике был получен блестящий слой золота, с хорошей адгезией, размером зерен около 60 нм, сопоставимый по электрическим свойствам с металлизацией, полученной путем испарения или распыления.

Двустадийное формирование золотого электрохимического контакта с хорошей адгезией к подложке n-Si (111) через несколько лет провели японские исследователи под руководством T. Fujita [70]. Они предложили на первом этапе формировать адгезионный 0,2-микронный слой золота при постоянном токе 0,75 $мА/см^2$ (электролит - Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd., Japan; K-24EA10, pH 4.0, 40 ºC) и ультразвуковом воздействии, для удаления образующихся пузырьков. После термической обработки первого слоя формировали второй; в приведенных авторами данных общая толщина осажденного золота составляла до 10 мкм. Особенностью осаждения по данной методике является возможность равномерного наполнения «каналов» с высоким аспектным отношением, то есть возможность металлизации узких и глубоких каналов; ширина и глубина каналов в работе T. Fujita составляли 10 мкм и 80 мкм соответственно.

1.5 Свойства диодов Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs

1.5.1 Диоды Шоттки Au/n-Si

Система Au/n-Si служит моделью для оценки влияния подготовки поверхности и способа нанесения металла. Для умеренно легированного n-Si опубликованные значения высоты барьера лежат в диапазоне 0,70-0,85 эВ. Разброс растёт при изменении ориентации подложки, толщины оксида, метода измерения и площади контакта. Состояние межфазной области сказывается и на вакуумно сформированных контактах. Сравнение структур Au/n-Si с нативным оксидом и без него показало, что тонкий слой SiO_2 меняет высоту барьера, показатель идеальности и последовательное сопротивление [80]. Для неотожжённых контактов, полученных вакуумным испарением, зарегистрированы высота барьера 0,82-0,83 эВ и показатель идеальности 1,04. После отжига до 500 °C высота барьера практически не изменялась, а при 600-750 °C снижалась до 0,80-0,79 эВ, и одновременно рос показатель идеальности; эти изменения связывали с термически активированными реакциями в

системе Au/Si [81].

Возможность формирования выпрямляющих контактов Au/n-Si электрохимическим способом показали Oskam с соавторами. Двухстадийный режим, включающий импульсное создание высокой плотности зародышей с последующим ростом, дал сплошные слои Au со средним размером зёрен 50–70 нм; электрические характеристики переходов оказались сопоставимы с контактами, полученными вакуумным испарением и распылением [82]. В последующем исследовании электроосаждения Au на n-Si(100) подтверждены прогрессирующее зародышеобразование и диффузионно-ограниченный рост трёхмерных зародышей [69]. Для электрохимически сформированных наноконтактов Au/n-Si(111):H площадью порядка 10^{-12} см^2 зарегистрированы выпрямляющие характеристики и плотности тока выше значений, предсказываемых моделью термоэлектронной эмиссии; эффективная высота барьера макроконтакта составляла около 0,72 эВ [83].

Опубликованные значения высоты барьера Au/n-Si охватывают интервал 0,56-0,85 эВ. Причина разброса связана с химическим состоянием поверхности кремния, межфазным оксидом, кристаллографической ориентацией, уровнем легирования, структурой слоя Au и масштабом контактной области. Сравнивать параметры диодов корректно лишь при одинаковых способах подготовки поверхности, технологии формирования Au и геометрии контакта. Это справедливо и для контактов Au/n-GaAs, которым посвящён следующий раздел.

1.5.2 Контакты Au/n-GaAs

Электрофизические параметры контактов Au/n-GaAs определяются химическим состоянием поверхности полупроводника. Нативный оксид GaAs многокомпонентен, а уровень Ферми закреплён поверхностными состояниями. Для структур, полученных физическими методами, эффективная высота барьера обычно составляет 0,7-1,0 эВ, показатель идеальности качественных макроконтактов составляет 1,0-1,2. Измерения номинально идентичных диодов выявили разброс локальных значений высоты барьера, связанный с пространственной неоднородностью границы Au/GaAs [84]; существование участков с разной высотой барьера подтверждается и температурными зависимостями вольт-амперных характеристик [85]. Осаждение Au при пониженной температуре давало менее выраженную переходную область и более высокую эффективную высоту барьера, что объясняется меньшим межфазным перемешиванием компонентов. Одновременно возрастал показатель идеальности, что, по-видимому, объясняется сорбцией остаточных примесей охлаждённой поверхностью. Следовательно, повышение структурной резкости

границы Au/GaAs не всегда приближает токоперенос к идеальному термоэмиссионному механизму [86]. Сульфидная пассивация и межфазная гидрогенизация позволяют целенаправленно менять химическое состояние поверхности GaAs и снижать обратные токи контактов [87]. Электрохимическое формирование выгодно тем, что подготовка поверхности и осаждение металла выполняются последовательно, а контакт обработанной поверхности с воздухом минимален. Сопоставление электрохимически и вакуумно сформированных контактов Au/n-GaAs методами баллистической электронной эмиссионной микроскопии и электрических измерений показало зависимость локальной высоты барьера от способа нанесения Au и микроскопической структуры границы раздела [63]. Для электроосаждённых контактов установлена зависимость высоты барьера от потенциала осаждения, который определяет химическое состояние поверхности GaAs и возможность образования межфазного диполя [66]. В контактах микронных размеров заметный вклад в измеряемые параметры вносят периферийный ток, последовательное сопротивление и пространственная неоднородность границы. При увеличении диаметра контактов Au/n-GaAs от 5 до 200 мкм эффективная высота барьера возрастала с 0,83 до 0,93 эВ, а показатель идеальности снижался с 1,110 до 1,006; авторы связывали это с уменьшением относительного вклада периферийного тока и последовательного сопротивления по мере роста площади контакта [88].

1.6 Выводы по главе 1 и постановка задач исследования

1. Для локального формирования слоёв золота микрометровой толщины электрохимическое осаждение предпочтительнее физических методов: скорость процесса достигает 0,5–1 мкм/мин при возможной толщине осадка до нескольких сотен микрон. Расход металла ограничен площадью окон в диэлектрической маске — осаждение на всю поверхность пластины и стенки камеры, как при физических методах, отсутствует, что сокращает стоимость технологичесокго процесса. Ограничения метода связаны с неравномерностью распределения тока по пластине, краевыми эффектами в окнах фоторезистивной маски, соосаждением компонентов электролита и необходимостью совместимости раствора с фоторезистом.

2. Цианидные электролиты характеризуются высокой устойчивостью комплекса $[Au(CN)_2]^-$ ($\lg \beta = 38{,}7$) и позволяют получать пластичные золотые покрытия с высоким выходом по току, однако их применение ограничено токсичностью и агрессивностью по отношению к фоторезистивным маскам. Бесцианидные сульфит-

тиосульфатные электролиты свободны от этих недостатков: при pH 6-8 доминирующий комплекс $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$ ($\lg \beta = 30{,}8$) обеспечивает осаждение гладких мелкозернистых осадков, совместимых с фоторезистом, при 50-60 °C. Стабильность раствора зависит от баланса лигандов SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$: сульфит-ионы предотвращают диспропорционирование тиосульфата с выделением коллоидной серы, а снижение pH ускоряет протонирование и деградацию комплекса $Au(S_2O_3)_2^{3-}$.

3. Структуру и морфологию электроосаждённого золота определяют координационное состояние Au(I), перенапряжение, кинетика межфазного переноса заряда и массоперенос, а также механизм зародышеобразования и роста. Для идентификации лимитирующей стадии и механизма формирования осадка поляризационные и температурно-кинетические зависимости следует анализировать совместно с токовыми транзиентами в рамках моделей зародышеобразования.

4. При электроосаждении золота на полупроводниковые структуры распределение потенциала между слоем пространственного заряда и двойным электрическим слоем зависит от типа и уровня легирования, а скорость восстановления металла определяется химическим и электронным состоянием поверхности полупроводника.

5. Высоту барьера контактов Au/n-Si и Au/n-GaAs определяют поверхностные состояния, межфазный оксидный слой, межфазный диполь, неоднородность границы, концентрация носителей и геометрия контакта. Для Au/n-Si опубликованные значения лежат в интервале 0,56-0,85 эВ; для Au/n-GaAs, сформированных физическими методами – 0,7-1,0 эВ при показателе идеальности 1,0-1,2. При увеличении диаметра электроосаждённых контактов Au/n-GaAs от 5 до 200 мкм высота барьера возрастала с 0,83 до 0,93 эВ, а показатель идеальности снижался с 1,110 до 1,006 [88]. Сопоставление электрофизических параметров диодов корректно лишь при одинаковых способах подготовки поверхности, технологии формирования Au и геометрии контактного окна.

В литературе отсутствует комплексное сопоставление свойств слоёв золота, осаждённых из цианидных и сульфит-тиосульфатных электролитов, — с одновременным анализом кинетики осаждения, морфологии, структуры, микромеханических и термических свойств покрытий. Не выяснены взаимосвязи между подготовкой поверхности полупроводника, механизмом зародышеобразования золота и электрофизическими параметрами контактов разной площади. Эти пробелы обусловливают задачу систематического исследования электроосаждения золота на металлические и полупроводниковые подложки и формирования контактов Au/n-Si и Au/n-GaAs.

Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

В работе использовали комплекс электрохимических, физико-химических, структурных, морфологических, физико-механических и электрофизических методов исследования. Выбор методов определялся необходимостью установить взаимосвязь между составом электролита и режимами электроосаждения, состоянием поверхности полупроводниковых подложек, структурой и свойствами формируемых золотых покрытий, а также характеристиками диодов Шоттки. Экспериментальные процедуры и методы обработки результатов изложены раздельно.

2.1 Реактивы и материалы технологических операций

Химические реактивы и материалы, использованные для подготовки полупроводниковых образцов, проведения химических обработок, формирования контактных структур и приготовления электролитов, приведены в Таблица 2.1

Таблица 2.1 – Реактивы и материалы, использованные для подготовки полупроводниковых образцов, проведения технологических операций и приготовления электролитов

№	Наименование реактива или материала	Марка	Страна	Назначение
1	Кислота фтористоводородная (плавиковая) HF	ОСЧ	Россия	Приготовление 5%-ного раствора HF; смесей HF:C_2H_5OH; электролита C_2H_5OH:HF для формирования пористого кремния; раствора HF:NH_4F:H_2O для жидкостного травления Si_3N_4.
2	Аммоний фтористый NH_4F	ОСЧ	Россия	Приготовление раствора HF:NH_4F:H_2O для жидкостного травления Si_3N_4.
3	Калия гидроокись KOH	ХЧ	Россия	Приготовление 5%-ного раствора KOH для щелочной обработки поверхности кремния.
4	Спирт этиловый C_2H_5OH	Экстра	Россия	Использование в исходном виде для обработки кремния; приготовление смесей HF:C_2H_5OH; приготовление электролита C_2H_5OH:HF для формирования пористого кремния.
5	Кислота серная H_2SO_4	ОСЧ	Россия	Приготовление раствора H_2SO_4:H_2O = 1:10 для предварительной обработки образцов GaAs/TiAu перед электрохимическим осаждением золота.

Продолжение таблицы 2.1

№	Наименование реактива или материала	Марка	Страна	Назначение
6	Перекись водорода H_2O_2	ОСЧ	Россия	Приготовление растворов RCA-очистки[1]:
7	Аммиак водный NH_4OH	ОСЧ	Россия	Приготовление раствора NH_4OH:H_2O_2:H_2O для первой стадии RCA-очистки кремниевых пластин.
8	Кислота соляная HCl	ОСЧ	Россия	Приготовление раствора HCl:H_2O_2:H_2O для второй стадии RCA-очистки кремниевых пластин.
9	Углерод четырёххлористый CCl_4	ОСЧ	Россия	Использование совместно с толуолом для обезжиривания кремниевых пластин перед RCA-очисткой.
10	Диметилформамид C_3H_7NO	ОСЧ	Россия	Использование в качестве растворителя для предварительной обработки пластин GaAs и образцов GaAs/TiAu.
11	Ацетон CH_3COCH_3	ОСЧ	Россия	Приготовление смеси толуол:ацетон для удаления лака ХВ-784.
12	Толуол $C_6H_5CH_3$	ОСЧ	Россия	Использование совместно с углеродом четырёххлористым для обезжиривания кремниевых пластин; приготовление смеси толуол:ацетон для удаления лака ХВ-784.
13	Калий хлористый KCl	ОСЧ	Россия	Приготовление насыщенного раствора KCl для заполнения электрохимического ключа и хлоридсеребряного электрода.
14	Калий бромистый KBr	ОСЧ	Россия	Использование в качестве матрицы при прессовании таблеток порошка кремния для трансмиссионной ИК-Фурье-спектроскопии.
15	Лак ХВ-784	ГОСТ 7313-75	Россия	Формирование химически стойкого изоляционного покрытия рабочего электрода и изолированных меток при определении толщины покрытия.
16	Фоторезист позитивный	MAP1225; Micro resist technology GmbH	Германия	Формирование фоторезистивной маски для локального электрохимического осаждения золота.
18	Натрия гидроокись NaOH	ОСЧ	Россия	Приготовление 0,1 моль/л раствора NaOH для корректировки pH восстановленного сульфит-тиосульфатного электролита золочения.

Продолжение таблицы 2.1

18	Калий дицианоаурат(I) $K[Au(CN)_2]$	ЧДА	Россия	Приготовление цианидного электролита золочения.
19	Аммоний фосфорнокислый однозамещённый $NH_4H_2PO_4$	CAS 7722-76-1	Германия	
20	Аммоний фосфорнокислый двузамещённый $(NH_4)_2HPO_4$	CAS 7783-28-0	Германия	
21	Натрий сернистокислый Na_2SO_3	CAS 7757-83-7	Германия	
22	Таллий(I) азотнокислый $TlNO_3$	CAS 10102-45-1	США	
23	Золотохлористо-водородная кислота $HAuCl_4 \cdot nH_2O$	ХЧ	Россия	Приготовление сульфит-тиосульфатных электролитов золочения.
24	Натрий сернистокислый Na_2SO_3	CAS 7757-83-7	Германия	
25	Натрий серноватистокислый 5-водный$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	ЧДА	Россия	

[1] RCA-обработка − стандартная двухстадийная жидкостная очистка кремниевых пластин, разработанная компанией Radio Corporation of America. Первая стадия проводится в растворе $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O$ и предназначена преимущественно для удаления органических загрязнений и частиц; вторая стадия – в растворе $HCl : H_2O_2 : H_2O$ и предназначена для удаления ионных и металлических загрязнений.

В качестве растворителя и промывочной среды использовали деионизованную воду марки «А» с удельным сопротивлением 18 МОм·см.

Перед проведением электрохимических экспериментов электролит продували газообразным азотом особой чистоты марки 5.0 (объёмная доля N_2 не менее 99,999 %, ГОСТ 9293-74), в течение 20 мин.

2.2 Подготовка полупроводниковых образцов и металлизированных структур, для электрохимических исследований и формирования диодов

2.2.1 Подготовка образцов GaAs/TiAu для электрохимических исследований и исследования свойств осажденных слоев золота

В качестве подложек для электрохимического осаждения золота использовали полупроводниковые структуры на основе арсенида галлия и кремния. Исследования покрытий на структурах GaAs/TiAu проводили на пластинах n-GaAs ориентации (100)

толщиной 500 мкм с предварительно сформированной двухслойной металлизацией Ti/Au толщиной 0,05/0,20 мкм. Титан выполнял функцию адгезионного подслоя, а золото использовали как проводящий и затравочный слой для последующего электрохимического наращивания.

Перед формированием металлизации пластины GaAs обрабатывали в диметилформамиде при нагревании до 150 °C. Непосредственно перед электрохимическими измерениями образцы повторно обрабатывали в диметилформамиде, охлаждали и промывали деионизованной водой. Для электрической изоляции поверхности использовали лак ХВ-784. На одном конце образца оставляли участок для токоподвода, а на другом формировали открытое рабочее окно, погружаемое в электролит. Площадь рабочего участка определяли по прозрачной масштабно-координатной бумаге.

Для исследования свойств покрытий на GaAs/TiAu на поверхности пластин формировали фоторезистивную маску МАР1225 с окнами для локального электроосаждения золота. Перед осаждением образцы обрабатывали в растворе $H_2SO_4 : H_2O = 1 : 10$ в течение 1 минуты и промывали деионизованной водой.

2.2.2 Подготовка кремниевых структур для проведения электрохимических и морфологических исследований

Для исследования кремниевых структур использовали пластины 5КЭФ3/380ЭКЭС0,01 с ориентацией рабочей поверхности (111). Пластина состояла из подложки кремния n-типа, легированного сурьмой, толщиной 380 мкм и удельным сопротивлением около 0,01 Ом·см, а также эпитаксиального слоя кремния n-типа, легированного фосфором, толщиной 5 мкм и удельным сопротивлением около 3 Ом·см.

Кремниевые пластины подвергали стандартной химической очистке ($NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 4$, 70 ºС, 10 минут, $HCl : H_2O_2 : H_2O = 1 : 1 : 4$, 70 ºС, 10 минут), после чего на эпитаксиальную сторону наносили диэлектрические покрытия Si_3N_4 толщиной 0,1 мкм либо SiO_2 толщиной 0,52 мкм, в зависимости от серии экспериментов. Для формирования омического контакта на обратной стороне кремниевых пластин электрохимически осаждали слой NiAu, который подвергали отжигу в атмосфере азота. На лицевой стороне формировали окна для последующего электрохимического осаждения золота. Площадки для проведения электрохимических исследований формировали в диэлектрическом покрытии методом фотолитографии. Для удаления Si_3N_4 использовали реактивное ионное травление и жидкостное химическое травление в смеси

HF : NH_4F : H_2O = 90 : 690: 186 (об.). SiO_2 локально удаляли по маске фоторезиста методом жидкостного травления в смеси этого же состава.

2.2.3 Формирование диодов Au/n-GaAs и Au/n-Si

Для исследования диодов Шоттки Au/n-GaAs использовали промышленные структуры n–n^+-GaAs типа САГ-4Б. Толщина эпитаксиального слоя составляла 0,7 мкм. В приповерхностной области толщиной около 0,2 мкм концентрация свободных носителей составляла 8×10^{16} $см^{-3}$, а в остальной части эпитаксиального слоя – около 3×10^{16} $см^{-3}$. На поверхность структур был нанесён диэлектрический слой SiO_2 толщиной 0,52 мкм.

Для изготовления диодов Au/n-Si после RCA-очистки на эпитаксиальную сторону кремниевых пластин наносили диэлектрик, на обратной стороне формировали омический контакт NiAu, а на лицевой стороне методом фотолитографии получали окна заданного диаметра. Перед электроосаждением золота открытые области кремния обрабатывали в смеси HF : C_2H_5OH = 1:20 в течение 1 минуты. Диоды Au/n-GaAs формировали электроосаждением золота через окна в диэлектрическом слое SiO_2.

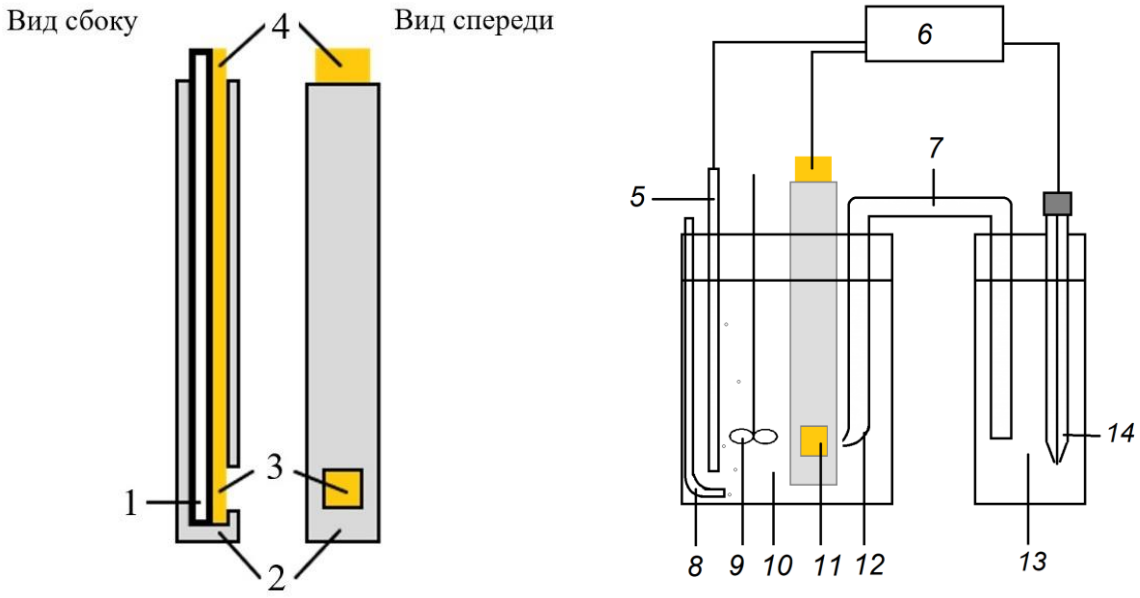
Диаметры окон при изготовлении диодов Au/n-Si и Au/n-GaAs составляли от 5 до 500 мкм.

2.3 Электрохимические методы и аппаратура

2.3.1 Электрохимическая ячейка и условия проведения эксперимента

Электрохимические исследования проводили в кварцевой трёхэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил подготовленный образец полупроводниковой пластины, вспомогательным электродом – платиновая пластина марка Пл99.9, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Электрод сравнения соединяли с электролитом через электрохимический ключ, заполненный насыщенным раствором KCl, и капилляра Габера-Луггина. Схема ячейки и конструкция рабочего электрода приведены на Рисунок 2.1.

Поляризационные и хроноамперометрические измерения выполняли на потенциостате-гальваностате P-40X (Ellins, Россия). Перед снятием поляризационных кривых через ячейку пропускали азот в течение 20 минут. Перемешивание электролита осуществляли верхнеприводной мешалкой. Температуру раствора поддерживали водяной баней ELMI TW-2.02. Потенциалы, измеренные относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода.



(а) (б)

Рисунок 2.1 – Образец и электрохимическая ячейка для снятия поляризационных кривых: (а) – 1 – полупроводниковая пластина арсенида галлия, 2 – изоляционный лак, 3 – напылённый слой TiAu 0.05/0.2 мкм, 4 – место для токоподвода; (б) схема трёхэлектродной ячейки: 5 – вспомогательный электрод, 6 – потенциостат-гальваностат, 7 – электрохимический мост, 8 – поток азота, 9– верхнеприводная мешалка, 10 – электролит золочения, 11 – рабочий электрод, 12 – капилляр Габера-Луггина, 13 – насыщенный раствор хлорида калия, 14 – хлоридсеребряный электрод сравнения.

2.3.2 Потенциодинамическая поляризация и температурно-кинетический анализ

Определение эффективной энергии активации катодных электрохимических процессов проводили температурно-кинетическим методом, основанным на анализе температурной зависимости плотности тока. Потенциодинамические поляризационные кривые регистрировали при температурах 20, 35, 50 и 65 °C. Скорость развертки потенциала составляла от 10 до 200 мВ/с; в сравнительных сериях использовали скорость 20 мВ/с. Для построения температурных зависимостей сопоставляли модули плотности катодного тока, зарегистрированные при одинаковых значениях потенциала и скорости развертки.

Эффективную энергию активации рассчитывали из уравнения Аррениуса. Для выбранных значений потенциала строили зависимости десятичного логарифма модуля плотности тока от обратной абсолютной температуры:

$$\lg |i| = \text{const} - Ea/(2{,}3RT), \qquad (2.1)$$

где i – плотность тока, E_a – эффективная энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Эффективную энергию активации определяли по угловому коэффициенту линейного участка зависимости lg |i| от 1/T:

$$Ea = - 2,3Rb, \quad (2.2)$$

где b – угловой коэффициент линейной зависимости. Полученная величина характеризует совокупное влияние элементарных стадий, определяющих скорость исследуемого катодного процесса при выбранном потенциале, и может включать вклады переноса заряда, диффузии и других сопряжённых процессов. Поэтому при интерпретации результатов учитывали возможность кинетического, диффузионного и смешанного контроля, а также наличие нескольких волн на поляризационных кривых.

Отнесение к тому или иному механизму контроля было проведено на основании рассчианного эффективного значения энергии активации [45,89].

Для оценки вклада диффузионного переноса дополнительно анализировали зависимость модуля плотности тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала. В условиях полубесконечной линейной диффузии плотность тока пика пропорциональна квадратному корню из скорости развертки. Это обусловлено уменьшением толщины диффузионного слоя при увеличении скорости развертки потенциала и соответствующим возрастанием потока электроактивных частиц к поверхности электрода. Линейную зависимость пика плотнотсти тока от квадратного корня из скорости развертки рассматривали как признак существенного вклада диффузионного переноса.

2.3.3 Хроноамперометрия, хронопотенциометрия и анализ зародышеобразования

Нестационарные процессы электроосаждения исследовали методом хроноамперометрии, регистрируя изменение плотности тока во времени при заданном режиме поляризации. В отдельных сериях использовали хронопотенциометрию, при которой регистрировали изменение отклика рабочего электрода во времени при постоянной плотности тока. Хронопотенциометрические зависимости применяли для оценки переходных процессов, поляризации электрода и воспроизводимости режима осаждения.

Показатель α и соответствие начальной стадии теоретическим моделям оценивали по восходящей ветви транзиента. В диапазоне до достижения максимума тока увеличение фарадеевской составляющей определяется преимущественно образованием новых центров

и ростом электроактивной поверхности зародышей. После достижения максимума плотности тока возрастает влияние перекрывания диффузионных зон, коалесценции зародышей, изменения доли покрытой поверхности и перехода к преимущественно плоской диффузии [47,90,91]. Различие между процессами, протекающими до и после достижения максимума тока, подтверждается экспериментальными исследованиями других систем. При осаждении палладия нормированные зависимости согласовывались с моделью Шарифкера-Хиллса до достижения максимума тока, а после его достижения наблюдались прогрессирующее образование центров на непокрытых участках и вклад трёхмерной и плоской диффузии [92].

Поэтому расчёт по восходящей ветви использовали для характеристики механизма начального зародышеобразования, а сопоставление во всём диапазоне – для оценки применимости моделей к описанию последующего развития первичного пика.

Для количественной обработки токовых транзиентов использовали модуль измеренной плотности тока $j_{a\beta s}$. Момент начала регистрируемого фарадеевского роста t_0 определяли по первому локальному минимуму после начального ёмкостного спада, за которым следовали не менее трёх последовательных увеличений плотности тока. Если рост наблюдался с первой зарегистрированной точки, принимали $t_0 = 0{,}10$ с. Участок $t < t_0$, связанный преимущественно с заряжанием двойного электрического слоя, исключали из анализа.

$$jF(t) = j_{a\beta s}(t) - j_\beta \tag{2.3}$$

Фоновую составляющую j_β оценивали по значению плотности тока в момент t_0 и вычитали на всём анализируемом интервале первичного пика, включая восходящую и нисходящую ветви. Время достижения первого основного максимума обозначали t_m. Нормированное время и нормированную плотность тока рассчитывали по выражениям:

$$\tau = (t - t_0)/(t_m - t_0) \tag{2.4}$$

$$J(\tau) = [j_{a\beta s}(t) - j_\beta]/[j_m - j_\beta] \tag{2.5}$$

Показатель степени α определяли по угловому коэффициенту линейной регрессии зависимости ln jF от $\ln(t - t_0)$:

$$jF = K(t - t_0)^\alpha; \quad \ln jF = \ln K + \alpha \ln(t - t_0) \tag{2.6}$$

Теоретические значения α использовали как дополнительный критерий идентификации механизма.Окончательный вывод делали по совокупности значения α и соответствия нормированного транзиента теоретической зависимости.

Качество описания экспериментальных транзиентов оценивали по корню из средней квадратичной ошибки RMSE и коэффициенту детерминации R^2. Для функций модели Исаева–Зайкова использовали 64-узловую квадратуру Гаусса-Лежандра. RMSE и R^2

рассчитывали отдельно для восходящей ветви и полного диапазона первичного пика. Лучшей считали модель с минимальным RMSE; R^2 использовали как дополнительный критерий.

2.3.4 Определение выхода по току

Выход по току золота определяли гравиметрическим методом. Образцы взвешивали до и после осаждения с точностью до четвёртого знака после запятой (весы Pioneer PX224 (OHAUS, США)). После формирования покрытия лак удаляли механически и в смеси толуола с ацетоном в соотношении 1 : 1. По изменению массы образца рассчитывали массу осаждённого золота и сопоставляли её с теоретической массой, рассчитанной по закону Фарадея. Для контроля стабильности электролитов измеряли pH калиброванным портативным pH-тестером HI 98108 pHep$^+$ (Hanna Instruments, США).

2.4 Методы исследования морфологии и геометрии покрытий

2.4.1 Атомно-силовая микроскопия

Морфологию поверхности кремния и золотых покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе SCB8001VEGA (НТ-МДТ, Зеленоград, Россия). Среднеквадратичную шероховатость поверхности Sq определяли по изображениям, полученным на участках размером 1×1 и 10×10 мкм. Размеры зёрен и их распределение определяли по АСМ-изображениям с использованием программного обеспечения Nova PX. Инструментальная погрешность измерения высоты рельефа, обусловленная шумом сканера, составляла ±0,03 нм; неопределённость единичного измерения оценивали с учётом калибровочной погрешности прибора около 0,2 нм.

2.4.2 Сканирующая и оптическая микроскопия

Сканирующую электронную микроскопию контактных площадок и золотых покрытий выполняли на микроскопе с электронным и сфокусированным ионным пучками Quanta 200 3D. Метод применяли для оценки сплошности, однородности, зернистости и состояния контактных окон. Оптическую микроскопию выполняли на конфокальном оптическом профилометре S-Neox (Sensofar, Испания) в режиме двумерной визуализации в светлом поле.

2.4.3 Конфокальная профилометрия

Толщину и равномерность распределения металлических покрытий определяли на конфокальном профилометре S-Neox (Sensofar). Профили снимали относительно участков, закрытых изоляционным лаком или фоторезистом во время осаждения. Измерения выполняли в пяти точках, расположенных в центральной и краевых областях образцов. За толщину покрытия принимали среднее арифметическое значение, рассчитанное по результатам пяти измерений.

2.5 Методы исследования структуры и фазового состава

2.5.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и кристаллическую структуру золотых покрытий исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Tongda TD3700 (Китай) с использованием CuKα-излучения с длиной волны λ = 1,5418 Å. Рентгенограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ = 25-118° с шагом 0,03° и временем накопления 1 с в каждой точке. Исследования проводили для покрытий до и после термической обработки.

2.5.2 Количественный анализ методом Ритвельда

Количественный фазовый анализ выполняли методом Ритвельда в программном пакете TOPAS V4.2 с использованием структурных данных базы ICSD. Определяли фазовый состав, параметр элементарной ячейки, размер областей когерентного рассеяния, микродеформации кристаллической решётки и кристаллографическую текстуру покрытий. Размер ОКР дополнительно использовали для сопоставления с размерами зёрен, установленными по АСМ-изображениям.

2.6 Методы исследования химического состояния поверхности

2.6.1 ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

ИК-спектры кремниевых пластин регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения на спектрометре Bruker Vertex 80, оснащённом приставкой НПВО

с алмазным кристаллом. Исследовали фрагменты пластин размером около 1×1 см. Перед регистрацией спектров измерительную кювету откачивали до давления около 3 гПа. Каждый спектр получали усреднением 64 сканов.

При обработке ИК-спектров учитывали собственное поглощение алмазного кристалла в диапазоне 2600-1900 $см^{-1}$, вклад атмосферного CO_2 в области 2280-2240 $см^{-1}$ и многофононное поглощение монокристаллического кремния. Области, искажённые собственным поглощением кристалла или атмосферным CO_2, исключали из интерпретации.

2.6.2 Трансмиссионная ИК-Фурье-спектроскопия порошка кремния

Дополнительное исследование поверхностных групп проводили методом трансмиссионной ИК-Фурье-спектроскопии с использованием порошка кремния чистотой 4N, спрессованного в таблетки с KBr. После химической обработки порошок осушали при низком давлении около -0,85 кПа в течение 2 минут. Трансмиссионные спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S (Киото, Япония) в диапазоне 4000-400 $см^{-1}$ при разрешении 4 $см^{-1}$ и накоплении 100 сканов. Для оценки позиционного разброса спектры регистрировали в двух положениях таблетки, отличавшихся поворотом на 90°.

2.6.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и определение края валентной зоны

Элементный и химический состав поверхности кремния исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ex situ на установке SPECS ProvenX-ARPES, оснащённой полусферическим анализатором энергий электронов ASTRAIOS 190 и 2D-CMOS-детектором. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное излучение AlKα с энергией фотонов hν = 1486,7 эВ. Энергетическую шкалу спектрометра калибровали по линии Ag $3d_{5/2}$ при энергии связи 368,22 ± 0,05 эВ и по уровню Ферми поверхности поликристаллического серебра.

Положение E_{VBM} определяли по спектрам валентной зоны, зарегистрированным методом РФЭС. Спектры анализировали без дополнительной деконволюции. Для сопоставления образцов шкалу энергии связи корректировали по линии C 1s, соответствующей углеродным фрагментам C–C/C–H, принимаемой равной 284,80 эВ:

$$E_{\mathrm{corr}} = E_{\mathrm{raw}} + \Delta E \qquad (2.7)$$

где E_{corr} и E_{raw} – исходная и скорректированная энергии связи соответственно,

$\Delta E = 284{,}80 - E_{C1s}$.

$$\Delta E = 284{,}80 - E_{C1s} \quad (2.8)$$

После коррекции уровень Ферми принимали за $E_F = 0$ эВ.

Для определения E_{VBM} на каждом спектре выделяли два участка: фоновый участок вблизи уровня Ферми и линейный участок переднего края валентной зоны. Для каждого участка методом наименьших квадратов строили линейные зависимости интенсивности от энергии связи. Положение потолка валентной зоны определяли как абсциссу точки пересечения этих прямых.

2.7 Методы исследования физико-механических свойств и термической стабильности

2.7.1 Наноиндентирование

Физико-механические свойства золотых покрытий исследовали методом наноиндентирования на системе NanoTest (Micro Materials Ltd., Рексем, Великобритания) с использованием индентора Берковича в режиме контроля нагрузки. Время нагружения и разгружения составляло 20 секунд, выдержка при максимальной нагрузке – 10 секунд, выдержка при 90%-ной разгрузке для коррекции термического дрейфа – 60 секунд. Для каждой нагрузки выполняли не менее 10 отпечатков, расстояние между соседними отпечатками составляло 50 мкм. Максимальную нагрузку изменяли от 2 до 10 мН.

Чтобы исключить влияние подложки, максимальную глубину внедрения индентора поддерживали менее 10 % толщины исследуемого покрытия. Твёрдость определяли по кривым «нагрузка–перемещение» с использованием метода Оливера-Фарра.

2.7.2 Термическая обработка покрытий

Для оценки влияния термической обработки золотые покрытия отжигали в атмосфере азота при температуре 270 °C в течение 10 минут. Отжиг выполняли в печи SNOL 15/900 (AB UMEGA, Литва). После термообработки повторно исследовали морфологию, шероховатость, фазовый состав, параметры кристаллической структуры и физико-механические свойства покрытий.

2.8 Измерение электрофизических характеристик диодов Шоттки

Электрические характеристики диодов Шоттки измеряли на зондовой станции Cascade Microtech M150 с использованием анализатора электрических характеристик полупроводниковых приборов Agilent B1500A. Регистрировали прямые и обратные вольт-амперные характеристики сформированных структур. Высоту барьера Шоттки φB и показатель идеальности n определяли по прямой ветви ВАХ на участках, где ток описывался термоэлектронной моделью переноса заряда.

По наклону линейного участка зависимости логарифма тока от напряжения определяли показатель идеальности, а по току насыщения рассчитывали высоту барьера. Для контактов Au/n-GaAs результаты пяти измерений обрабатывали статистически, итоговым значением принимали медиану.

2.9 Методы статистической обработки и представления результатов

Экспериментальные данные обрабатывали методом линейной регрессии с оценкой параметров по методу наименьших квадратов. Для параметров, полученных по серии измерений, рассчитывали средние или медианные значения в зависимости от характера распределения и устойчивости к выбросам. Для показателя α определяли стандартную ошибку углового коэффициента и двусторонний 95%-ный доверительный интервал с использованием распределения Стьюдента.

При сравнении теоретических и экспериментальных зависимостей использовали RMSE и R^2. При анализе рентгенограмм применяли количественное уточнение методом Ритвельда. При анализе спектров валентной зоны устойчивость определения EVBM оценивали повторным расчётом при изменении границ линейных участков и использовали медианное значение. Графическое представление результатов выполняли с сохранением исходных экспериментальных точек и указанием условий измерения.

Глава 3. ОСАЖДЕНИЕ Au НА TiAu ИЗ СУЛЬФИТ-ТИОСУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА СВОЙСТВА СЛОЕВ ЗОЛОТА

Настоящая глава посвящена исследованию влияния условий электрохимического осаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита на свойства слоёв, формируемых на структурах GaAs/TiAu. Выбор составов электролитов основывался на необходимости оценить влияние лигандного состава и pH на кинетику осаждения, стабильность раствора и свойства получаемых покрытий. В золотосодержащих электролитах концентрации соединений золота и тиосульфат-ионов оставались неизменными, а варьируемыми параметрами являлись содержание сульфит-ионов и pH. Наряду со свежеприготовленным электролитом исследовали фоновый раствор без соединений золота, электролит с 50%-ным избытком сульфит-ионов и восстановленные растворы с различными значениями pH. Такое сопоставление позволяло отделить токи восстановления золота от фоновых катодных процессов и оценить влияние избытка сульфит-ионов и pH на электрохимическое поведение и стабильность электролита.

На основании поляризационных и температурно-кинетических зависимостей рассмотрены особенности протекания катодных процессов, а также влияние температуры и плотности тока на выход по току, скорость осаждения, морфологию, шероховатость и твёрдость покрытий. Дополнительно оценено изменение свойств слоёв золота после низкотемпературного отжига. Отдельное внимание уделено стабильности электролита при хранении и эксплуатации, а также возможности его восстановления путём введения избытка сульфит-ионов.

3.1 Экспериментальная часть

Составы сульфит-тиосульфатных электролитов, используемых в исследованиях настоящей главы, приведены в Таблица 3.1.

Таблица 3.1 – Составы сульфит-тиосульфатных электролитов для снятия поляризационных кривых и оценки влияния сульфит-иона на стабильность электролита.

Электролит	**Состав и концентрация компонентов электролита**					
	Золото в виде $HAuCl_4$		**Na_2SO_3**		**$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$**	
	г/л	**моль/л**	**г/л**	**моль/л**	**г/л**	**моль/л**
Электролит 1 (Сульфит-тиосульфатный свежеприготовленный, pH 5,7)	9,5	0,05	52,93	0,42	104,2	0,42
Электролит 2 (Фоновый электролит, pH 5,5)	-	-	52,93	0,42	104,2	0,42

Продолжение таблицы 3.1

Электролит	Состав и концентрация компонентов электролита					
	Золото в виде $HAuCl_4$		Na_2SO_3		$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	
	г/л	моль/л	г/л	моль/л	г/л	моль/л
Электролит 3 (Сульфит-тиосульфатный с 50 % избытком сульфит-иона, pH 4,1)	9,5	0,05	79,40	0,63	104,2	0,42
Электролит 4 (Сульфит-тиосульфатный электролит после выпадения осадка серы при хранении, восстановленный введением 50 % избытка сульфит-ионов, pH 3,5)	9,5	0,05	79,40	0,63	104,2	0,42
Электролит 5 (Электролит 4 после введения 0,1 М NaOH до достижения pH 5,7)	9,5	0,05	79,40	0,63	104,2	0,42

3.2 Исследование влияния условий осаждения на выход по току и свойства осажденных слоев золота

На поляризационных кривых, снятых из сульфит-тиосульфатного электролита золочения, наблюдается тенденция уменьшения поляризации при увеличении температуры процесса (Рисунок 3.1). Вне зависимости от температуры на всех кривых наблюдаются 4 характерные волны.

Согласно [44], первая волна (участки I и II) поляризационной кривой соответствует реакции восстановления золота из тиосульфатного комплекса

$$[Au(S_2O_3)_2]^{3-} + e^- \rightarrow Au + 2S_2O_3^{2-} \quad (3.1)$$

При потенциале 0 В расчетная энергия активации для этой реакции составляет 27,4 кДж/моль, что указывает на смешанный диффузионно-кинетический механизм. В диапазоне потенциалов от -0,05 В до -0,15 В вклад диффузионного контроля возрастает, а энергия активации восстановления комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ снижается с 20,6 до 16,7 кДж/моль (Рисунок 3.2).

На второй «волне» поляризационной кривой (участки III и IV), протекает разряд адсорбированных промежуточных продуктов (реакции (3.2), (3.3)), распад которых в кислой среде у поверхности электрода усиливается [37]:

$$2[Au(S_2O_3)_2]^{3-} \rightarrow Au_2S_2O_{3\ ads} + 3S_2O_3^{2-}, \quad (3.2)$$

$$Au_2S_2O_{3\ ads} + 2e^- \rightarrow 2Au + S_2O_3^{2-}. \quad (3.3)$$

Энергия активации этой реакции составляет 19,4-20,4 кДж/моль и, так же как процесс (3.1), протекает в условиях диффузионного контроля.

На третьей волне (участки V и VI) поляризационной кривой механизм электрохимической реакции изменяется с диффузионного на смешанный (Ea составляет

23-25 кДж/моль). Наблюдается существенный рост катодной плотности тока, обусловленный протеканием реакции восстановления золота из сульфит-тиосульфатного комплекса $Au(S_2O_3)(SO_3)_2^{5-}$ [37]:

$$[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-} + e^- \rightarrow Au + S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} \quad (3.4)$$

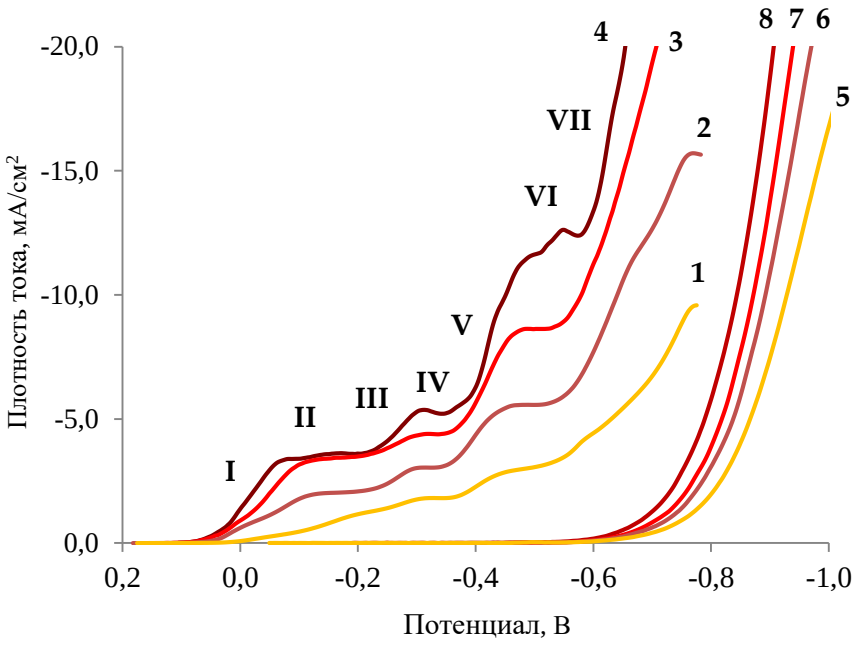


Рисунок 3.1 – Поляризационные кривые осаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита золочения (кривые 1-4) и фонового (кривые 5-8) электролита при температурах 1, 5 – 20°С, 2, 6 – 35°С, 3, 7 – 50°С, 4, 8 – 65°С.

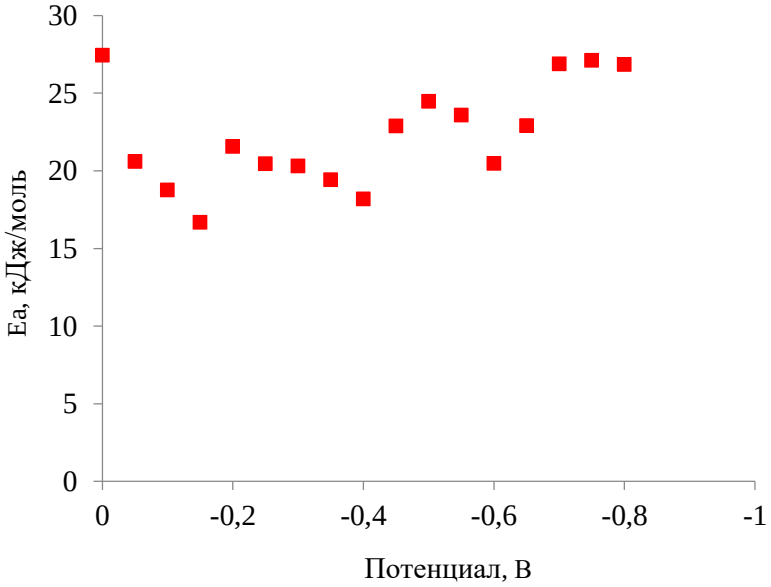


Рисунок 3.2 – Зависимость энергии активации от потенциала осаждения в сульфит-тиосульфатном электролите золочения.

На VII участке поляризационной кривой, начиная с -0,55 В, протекают реакции восстановления сульфит-иона и выделения водорода, что понижает выход по току (Таблица 3.2):

$$2SO_3^{2-} + 2e^- + 2H_2O \rightarrow S_2O_4^{2-} + 4OH^-, \quad (3.5)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-. \quad (3.6)$$

Таблица 3.2 – Выход по току и скорость осаждения золота в зависимости от температуры и плотности тока

Температура	**Плотность тока осаждения**			
	2 мА/см²	**4 мА/см²**	**7 мА/см²**	**10 мА/см²**
35 °C	-	100 % 0,25 мкм/мин	83,5 % 0,36 мкм/мин	-
50 °C	100 % 0,13 мкм/мин	100 % 0,25 мкм/мин	100 % 0,44 мкм/мин	80,4 % 0,48 мкм/мин
65 °C	100 % 0,13 мкм/мин	100 % 0,25 мкм/мин	100 % 0,44 мкм/мин	100 % 0,59 мкм/мин

Осаждение золота из сульфит-тиосульфатного электролита в диапазоне плотностей тока 2-10 мА/см^2 и температур 35-65 °C демонстрирует выраженную зависимость морфологии, микроструктуры, шероховатости и микротвердости получаемых покрытий от потенциалов осаждения, соответствующих различным участкам поляризационных кривых.

На участках I–II (первая волна), характеризующихся восстановлением комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ (реакция (3.1)) и смешанным диффузионно-кинетическим контролем, формируются покрытия с крупнозернистой структурой (Рисунок 3.3). При плотности тока 2 мА/см^2 и температурах 50-65 °C осадки обладают выраженными межзеренными границами (Рисунок 3.4), что приводит к повышенным значениям шероховатости (Sq 34-36 нм, Рисунок 3.5) и умеренной твёрдости 1,55-1,98 ГПа (Рисунок 3.6) вследствие ослабленного действия механизма Холла–Петча. Выход по току в этих условиях остаётся близким к 100% току (Таблица 3.2).

На АСМ-изображениях образцов (Рисунок 3.4), осаждённых при потенциалах, соответствующих участкам III–IV (вторая волна поляризационных кривых) при 50 и 65°C и плотности тока 4 мА/см^2 видно, что осадки, характеризуются крупными, сферическими зернами и шероховатостью Sq 30-34 нм.

АСМ-изображение слоя золота, осажденной при 4 мА/см² и температуре 50 °C (Рисунок 3.4), демонстрирует признаки проскальзывания зонда (менее 3% площади изображения), проявляющиеся в виде горизонтальной полосы. Механические свойства таких осадков соответствуют значениям первой волны, а выход по току также остаётся близким к 100%.

При 35 °C тот же уровень плотности тока, 4 мА/см^2, вызывает смещение потенциала в область более отрицательных значений (до -0,4 В), что соответствует началу третьей волны. В этих условиях образуются слои золота с меньшей шероховатостью (Sq 25 нм, Рисунок 3.5, а). Твердость равна 2,04 ГПа (Рисунок 3.6, а), зерна имеют продолговатую

форму (Рисунок 3.4) и осажденные слои характеризуется неравномерностью толщины: измеренные на образце площадью 2,5 см^2 толщины осадков золота составляют от 1,6 мкм до 2,4 мкм в разных частях образца.

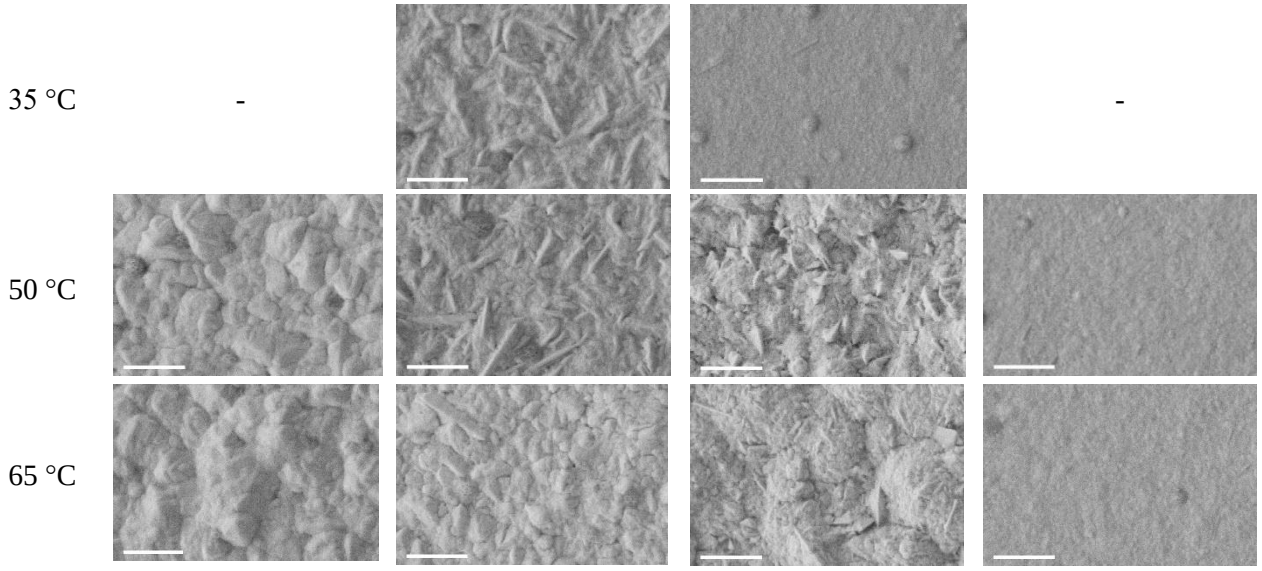


Рисунок 3.3 – СЭМ-фотографии слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита при температурах 35-65 °С и плотностях тока 2-10 мА/см^2 (шкала – 500 нм).

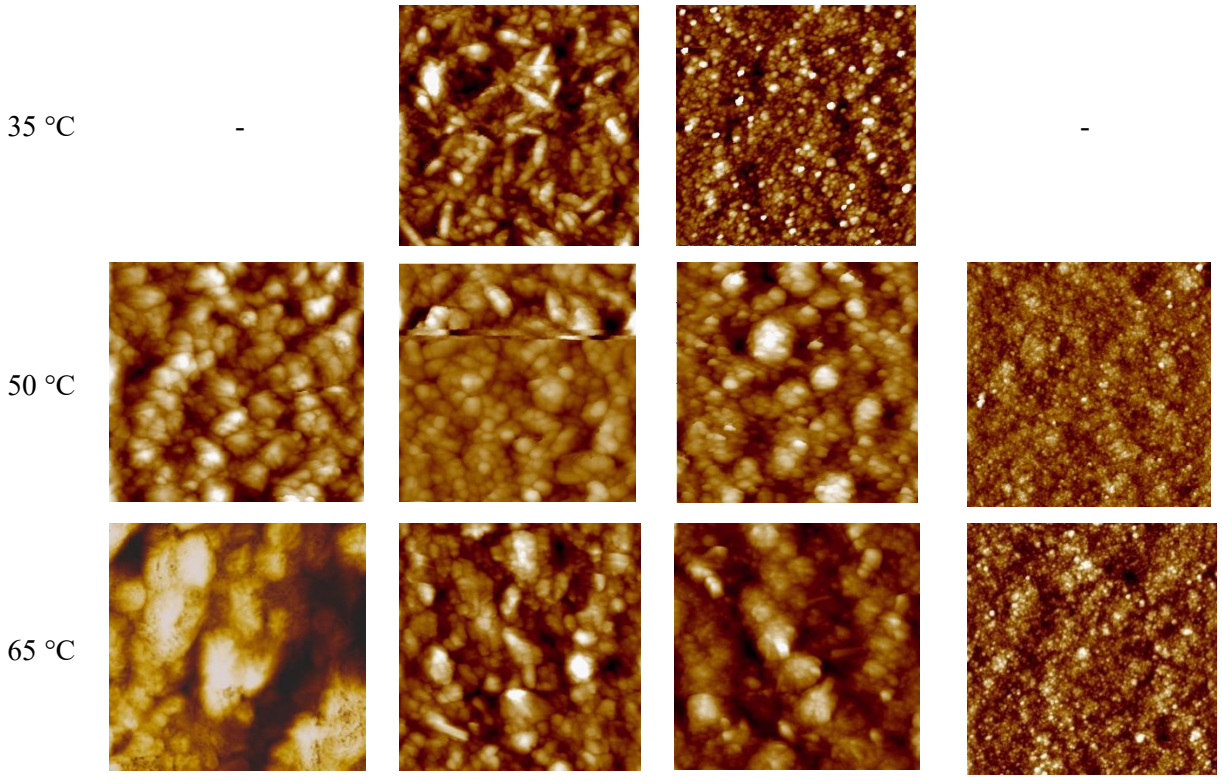
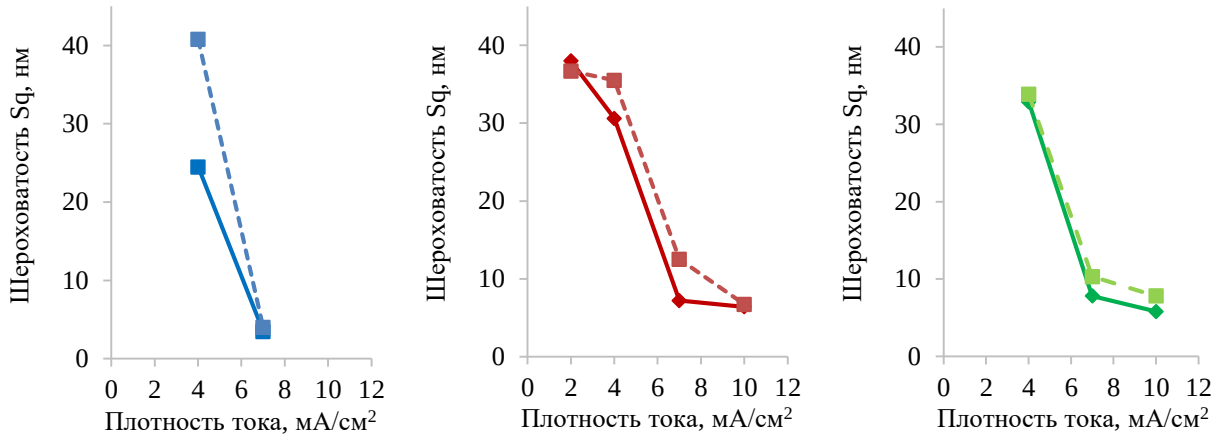
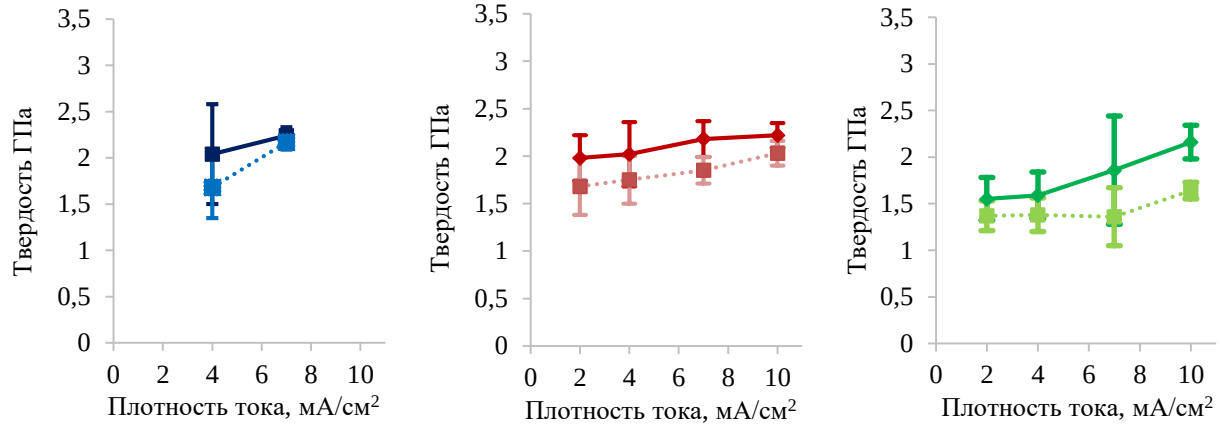


Рисунок 3.4 – АСМ-изображения слоев золота, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита при разных температурах и плотностях тока (размер участка на изображении – 3*3 мкм). Для образца, осажденного при 4 мА/см^2 и 50 °С, видны линейные искажения, характерные для проскальзывания зонда.



(а) (б) (в)

Рисунок 3.5 – Шероховатость образцов, осажденных при температурах 35 °С (а), 50 °С (б) и 65 °С (в), до (сплошная линия) и после отжига (пунктирная линия).



(а) (б) (в)

Рисунок 3.6 – Твердость образцов, осажденных при температурах 35 °С (а), 50 °С (б) и 65 °С (в), до (сплошная линия) и после отжига (пунктирная линия).

На участке V (третья волна), характеризующемся восстановлением золота из сульфит-тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$ (реакция (3.4)), формируются наиболее однородные и мелкозернистые структуры. При плотностях тока 7 мА/см^2 для температур 50 и 65 °С, а также 10 мА/см^2 для 65 °С, осаждение протекает при потенциалах до -0,45 В. Эти условия обеспечивают минимальные значения шероховатости (6-8 нм, Рисунок 3.5) и плотную упаковку мелких зерен (Рисунок 3.4). Выход по току в данных режимах остаётся близким к 100%, что свидетельствует об очень малой скорости реакции выделения водорода. Твёрдость покрытий при 50-65 °С варьирует в пределах 1,55-2,22 ГПа. Осаждение при 65 °С и 10 мА/см^2 характеризуется высокой

скоростью роста (0,59 мкм/мин), мелкозернистой однородной структурой и минимальной шероховатостью – 6 нм (Рисунок 3.5, в).

Осаждение золота, как и снятие поляризационных кривых, проводили в условиях с одинаковой скоростью вращения верхнеприводной мешалки в растворе одного и того же состава, поэтому толщина диффузионного слоя зависела, в основном, от температуры. Действительно, предельные диффузионные плотности тока реакций восстановления золота из различных частиц (Рисунок 3.1, участки II, IV, VI на кривых 1-4) возрастают с увеличением температуры.

Необходимо отметить, что при плотности тока 7 мА/см^2 при температуре 35 °С в соответствии с поляризационной кривой (Рисунок 3.1, кривая 2) осаждение золота происходит при потенциалах, соответствующих участку VII, когда скорость побочных реакций (3.5) и (3.6) достаточно велика, поэтому выход по току золота составляет 83,5% (Таблица 3.2). При плотности тока 10 мА/см^2 и температуре 50°С потенциал катода под током также соответствует участку VII (Рисунок 3.1, кривая 3) и выход по току равен 80%. Слои золота, осажденные при потенциалах VII участка поляризационных кривых, характеризуются минимальными значениями шероховатости и максимальными значениями твердости: при 35 °С и 7 мА/см^2 и 50 °С и 10 мА/см^2 Sq составляет 4 и 6,7 нм, твердость – 2,17 и 2,22 ГПа соответственно. Наблюдаемое сочетание минимальной шероховатости и максимальной микротвёрдости может быть объяснено особенностью процессов электрокристаллизации. Во-первых, при потенциалах, соответствующих VII участку, осаждение золота протекает в условиях значительного перенапряжения, что приводит к резкому увеличению скорости зародышеобразования по сравнению со скоростью роста уже сформированных кристаллитов. В результате формируется мелкозернистая структура с высокой плотностью зародышей, что способствует выравниванию поверхности и обусловливает низкие значения шероховатости Sq. Во-вторых, интенсивное зародышеобразование и быстрый рост в условиях ограниченного массопереноса приводят к формированию покрытия с высокой плотностью дефектов кристаллической решётки (границ зёрен, дислокаций) которые могут быть причиной увеличения твердости.

Таким образом, оптимальные условия осаждения золота, обеспечивающие выход по току, близкий к 100 %, низкую шероховатость Sq 5,8-7,8 нм и высокую микротвердость 1,86-2,18 ГПа покрытий, соответствуют потенциалам участка V поляризационной кривой при температурах 50 °С – 7 мА/см^2, при температуре 65 °С – 7 и 10 мА/см^2. Эти режимы позволяют получать однородные мелкозернистые покрытия с низкой шероховатостью и высокой прочностью.

3.3 Оценка влияния отжига на физические свойства слоев золота

В микроэлектронике после электрохимического осаждения для снятия напряженности и облегчения процесса пайки используется низкотемпературный (до 300 °C) отжиг. Для исследования влияния отжига на физические характеристики золота образцы отжигали при 270 °C в течение 10 минут в атмосфере азота. Термическая обработка изменяет свойства осажденных слоев: возрастает шероховатость (Рисунок 3.5) и уменьшается твердость (Рисунок 3.6).

Для образцов, потенциал осаждения которых соответствует VII участку поляризационных кривых (35 °C и 7 мА/см^2, 50 °C и 10 мА/см^2), влияние отжига на шероховатость и твердость выражено слабо: шероховатость изменяется менее чем на 3 %, твердость – на 3 и 10 % для образцов, осажденных при 35 °C и 50 °C соответственно.

Наиболее заметное увеличение шероховатости и одновременное снижение твёрдости (Рисунок 3.5, Рисунок 3.6) наблюдается для образцов, осаждённых при 35 °C и 4 мА/см², 50 и 65 °C при 7 мА/см², а также при 65 °C и 10 мА/см², потенциалы осаждения которых соответствуют V участку поляризационных кривых (Рисунок 3.1). Для режима 35 °C, 4 мА/см² твёрдость после отжига уменьшается с 2,04 до 1,68 ГПа (18%), тогда как шероховатость Sq возрастает с 25 до 31 нм (Рисунок 3.5, а). При 50 °C и 7 мА/см^2 твёрдость снижается с 2,18 до 1,85 ГПа (15%) при одновременном увеличении шероховатости с 6-7 до 9-10 нм (Рисунок 3.6, б). Для режима 65 °C и 10 мА/см² изменения выражены слабее: микротвёрдость уменьшается с 2,22 до 2,03 ГПа, а шероховатость возрастает с 6 до 8 нм (Рисунок 3.5, в). Микроструктура этих образцов схожа, представляет собой агломераты зерен (Рисунок 3.4), расстояние между которыми после отжига уменьшается (Рисунок 3.7).

Микротвердость после осаждения высока из-за высокой плотности дефектов. Границы зерен блокируют движение дислокаций, что проявляется как высокая твердость (эффект Холла-Петча). Отжиг пленок золота при температурах 100-300 °C может быть причиной роста зерен и их рекристаллизации, что коррелирует с известными литературными данными о поведении тонких золотых покрытий при термическом воздействии. Авторы [93] напрямую связывают это изменение микроструктуры со снижением твердости. Рост зерен ослабляет эффект Холла-Петча, делая материал мягче [94]. Снятие внутренних напряжений и рекристаллизация являются первичными причинами разупрочнения при низкотемпературном отжиге.

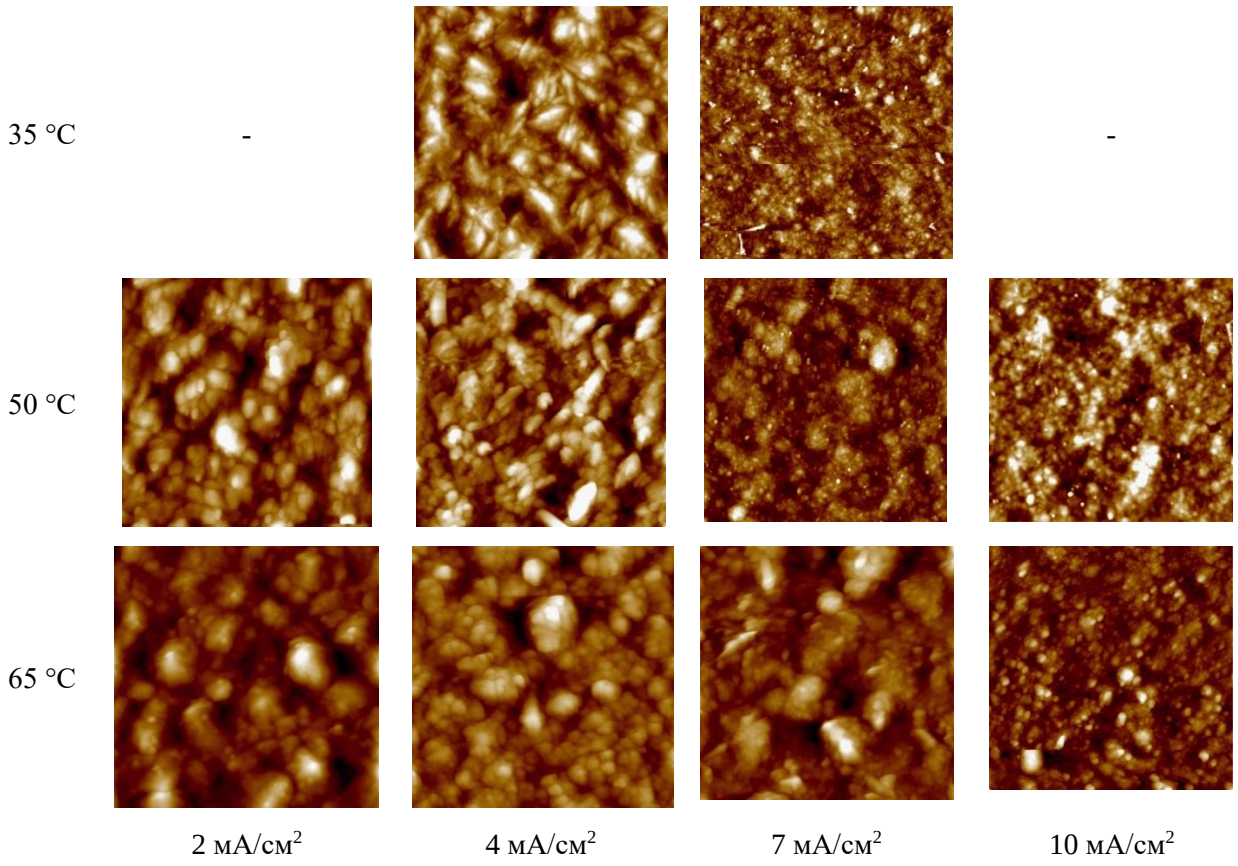


Рисунок 3.7 – АСМ-изображения слоев золота, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита при разных температурах и плотностях тока, после отжига (размер участка на изображении – 3*3 мкм)

Понижение микротвердости после термической обработки способствует улучшению паяемости и используетсямеду в микроэлектронике для снятия напряженности после электрохимического осаждения и облегчения процесса пайки. Высокая шероховатость после осаждения обусловлена кинетикой роста, приводящей к образованию выступов, и неровностей на границах зерен [95]. Отжиг сглаживает поверхность за счёт термодинамически управляемых процессов; при повышенных температурах атомы на поверхности приобретают высокую подвижность, что ведёт к минимизации поверхностной энергии [96]. Протекающие процессы идентичны процессам на напылённых плёнках золота, подробно показанным Bonyár & Lehoczki: в работе [97] отжиг при 230-420 °C вызывает коалесценцию зёрен и существенное уменьшение шероховатости по AFM.

3.4 Стабильность сульфит-тиосульфатных электролитов золочения

Оценку стабильности сульфит-тиосульфатного электролита проводили исходя из предположения о существенном влиянии концентрации сульфит-ионов на равновесие комплексных соединений золота(I) и устойчивость тиосульфат-ионов. Предполагалось, что

изменение содержания сульфит-ионов при хранении и эксплуатации электролита может влиять на образование осадка серы, электрохимическую активность раствора и морфологию осаждаемых слоёв золота. Для проверки данного предположения исследовали изменение pH и образование осадка при хранении контрольной порции электролита и раствора, из которого периодически проводили осаждение золота. Дополнительно оценивали влияние избытка сульфит-ионов на поляризационное поведение системы и возможность восстановления электролита после выпадения осадка серы.

3.4.1 Исследование влияния срока хранения и использования сульфит-тиосульфатного электролита золочения на его стабильность и морфологию осажденных слоев золота

Для оценки влияния срока хранения и использования сульфит-тиосульфатного электролита золочения на его стабильность и морфологию осажденных слоев золота приготовили порцию электролита. Бесцветный прозрачный свежеприготовленный электролит с pH 6,85 разделили на две части: из одной части вели осаждение золота, вторая, контрольная порция, была использована только для анализа величины pH, в зависимости от срока хранения. Спустя месяц в контрольной партии электролита начал накапливаться светлый осадок, значение pH при этом понизилось до 5,3. Через 2,5 месяца в контрольной порции электролита количество осадка увеличилось, а pH понизился до 3,1 (Рисунок 3.8).

Выпадение осадка, идентифицированного методом РФА как ромбическая сера (Рисунок 3.9), может быть обусловлено усилением диспропорционирования тиосульфат-ионов при снижении pH электролита.

Следует отметить, что в электролите, из которого проводили электроосаждение золота, осадок не выпадал. Величина pH достигала, практически, постоянного значения 5,3 через 2,5 месяца. Стабильность сульфит-тиосульфатного электролита золочения в процессе его применения, обусловлена рядом электрохимических превращений, описанных выше.

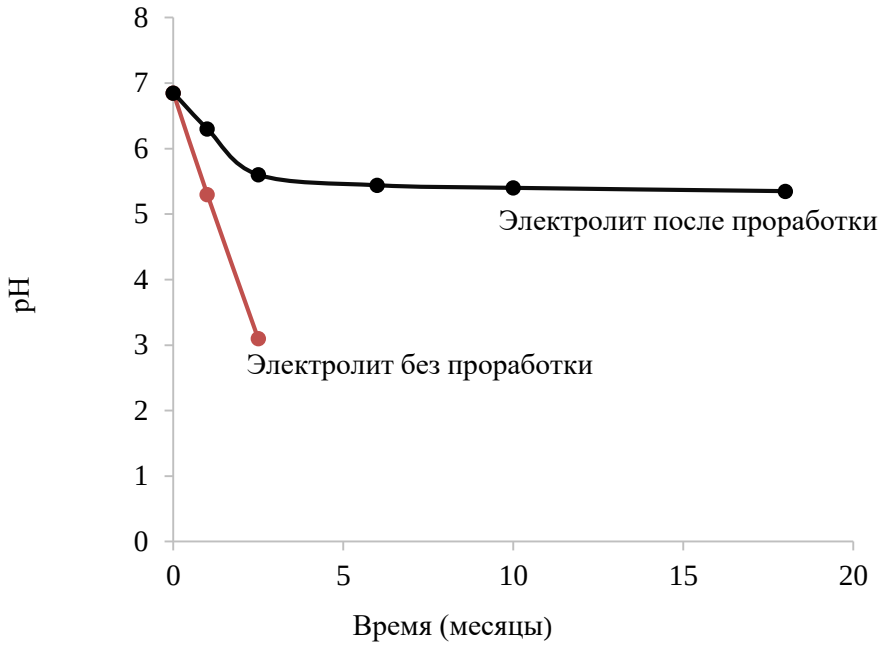


Рисунок 3.8 – Зависимость значения pH сульфит-тиосульфатного электролита от времени: 1 – порция электролита после электрохимического осаждения, 2 – порция без электрохимического осаждения.

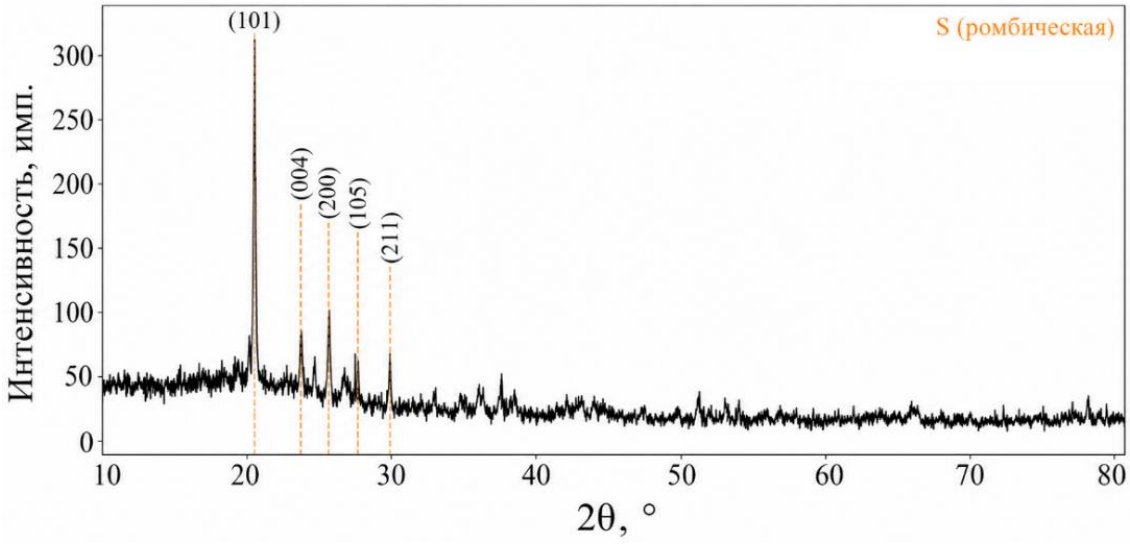


Рисунок 3.9 – Дифрактограмма осадка, выпавшего в электролите при его хранении через 2,5 месяца (pH 3,1).

Так, спустя 4,5 года сульфит-тиосульфатный лектролит золочения, из которого периодически вели осаждение золота, оставался прозрачным и без признаков седиментации, несмотря на то, что концентрация золота в нем снизилась с 9,8 г/л до 8 г/л, а pH электролита уменьшилась до 4,7. Слои золота, осажденные из этого электролита, были золотистыми и блестящими.

АСМ-изображения электроосажденных слоёв золота приведены на рисунке (Рисунок 3.10). Покрытия, полученные из свежеприготовленного сульфит-тиосульфатного

электролита, характеризуются более мелкозернистой структурой и гладкостью по сравнению с осадками золота, полученными из электролита, выдержанного в течение 2,5 месяцев. Шероховатость Sq составляет соответственно 7,8 нм и 29 нм.

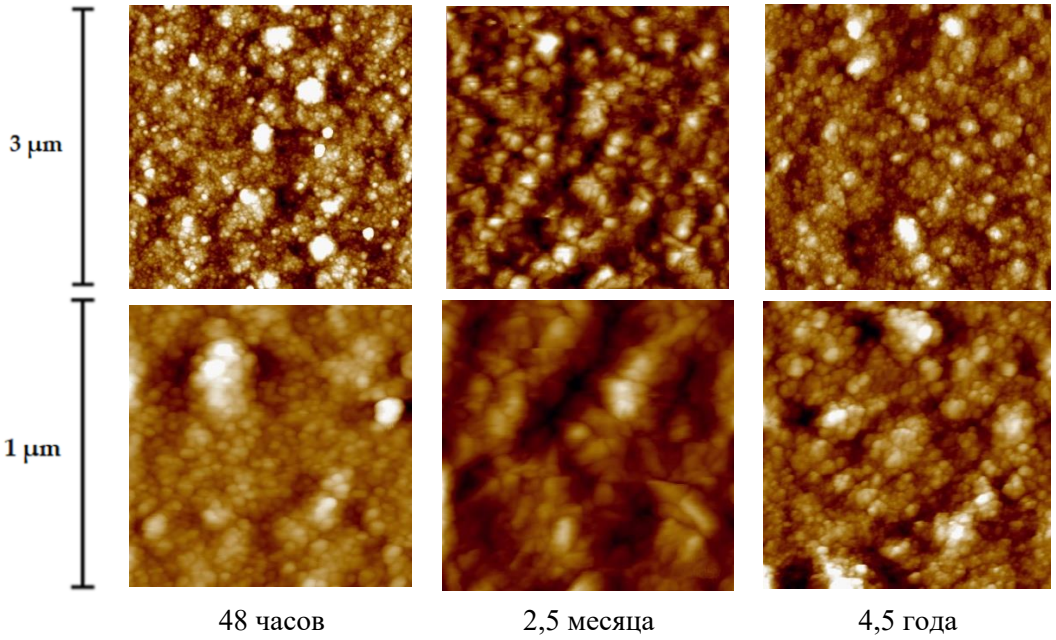


Рисунок 3.10 – АСМ-изображения слоёв золота, осаждённых из сульфит-тиосульфатного электролита золочения. Время после приготовления электролита: 2 суток, 2,5 месяца, 4,5 года. Толщина осаждённых слоёв золота – 2 мкм, плотность тока осаждения – 10 мА/см^2, температура осаждения – 65 °С.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что проработка электролита увеличивает его стабильность вследствие подавления седиментации ромбической серы, ускоряющейся при понижении кислотности среды. При этом, в процессе использования электролита наблюдается небольшое снижение pH, что приводит к получению более крупнозернистых и менее гладких слоев золота по сравнению с осадками из свежеприготовленного электролита.

3.4.2 Анализ поляризационного поведения сульфит-тиосульфатного электролита при 50 % избытке сульфит-иона

Для оценки влияния концентрации сульфит-ионов на электрохимический процесс осаждения золота сняли поляризационные кривые из электролита с 50% избытком сульфит-ионов (Рисунок 3.11, Таблица 3.1 электролит 3).

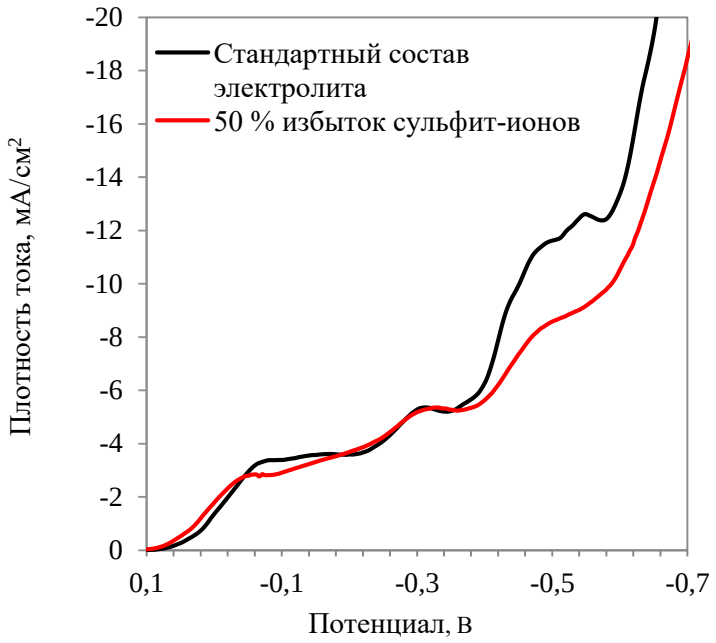


Рисунок 3.11 – Влияние состава сульфит-тиосульфатного электролита на ход поляризационных кривых.

При потенциалах от -0,4 В до -0,6 В на поляризационной кривой электролита 3 предельная плотность тока реакции понижается с 12 мА/см^2 до 9 мА/см^2.

Понижение предельной плотности катодного тока при введении избытка сульфит-ионов может быть связано с изменением природы доминирующих в электролите частиц и кинетики восстановления золота(I) в сульфит-тиосульфатной системе. Повышение концентрации SO_3^{2-} смещает равновесие комплексообразования, способствуя образованию более стабильных и менее электрохимически активных комплексов Au(I)-сульфит по сравнению с тиосульфатными формами. В результате снижается эффективная концентрация восстанавливающихся частиц у поверхности катода и вследствие диффузионных ограничений понижается ток насыщения реакции. Кроме того, сульфит способен адсорбироваться на золотой поверхности образца, изменяя структуру двойного электрического слоя и затрудняя перенос заряда, а также конкурировать за электроны, изменяя соотношение токов восстановления золота и побочных процессов. Совокупное действие этих факторов приводит к снижению наблюдаемой предельной плотности катодного тока при фиксированном потенциале.

3.4.3 Оценка возможности растворения осадка серы при введении избытка сульфит-ионов

Для оценки влияния избытка сульфит-ионов на возможность растворения

выпадающей в осадок серы в сульфит-тиосульфатный электролит золочения после седиментации при хранении был введен 50 % избыток сульфит-ионов (Таблица 3.1, электролиты 4, 5). Введение избытка сульфит-иона привело к полному растворению выпавшей в осадок серы (Рисунок 3.12) и повысило pH электролита до 3,5.

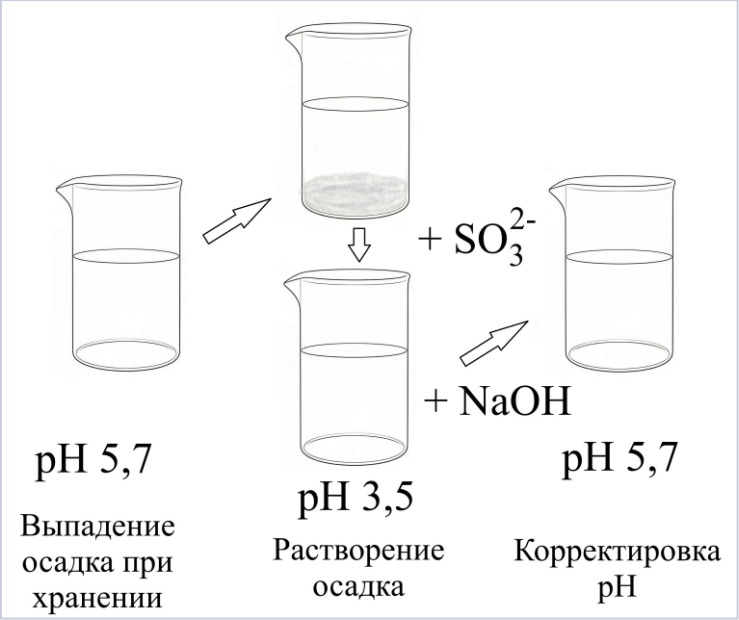
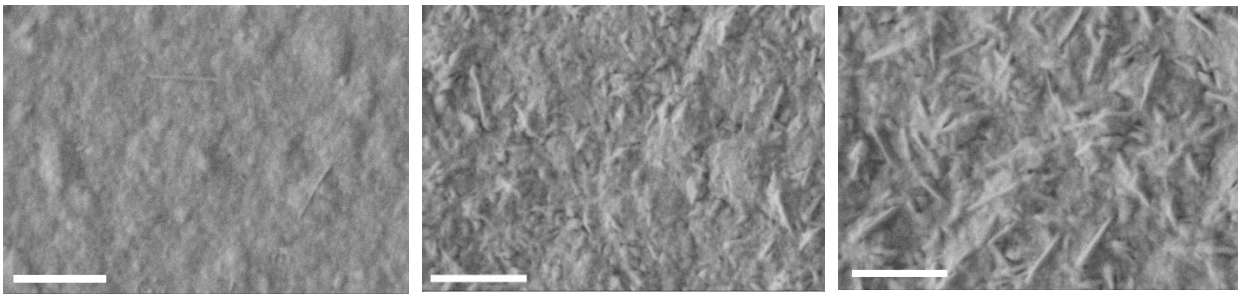


Рисунок 3.12 – Схема регенерации сульфит-тиосульфатного электролита золочения после образования в нем осадка серы.

Для достижения значения pH 5,7, характерного для свежеприготовленного электролита, в порцию электролита после введения сульфит-иона был добавлен 0,1 М раствор щелочи NaOH. Для оценки влияния концентрации сульфит-иона и значения pH на структуру осажденных слоев из электролитов 1, 4 и 5 (Таблица 3.1) осадили 2 мкм золота при температуре 65 °С и плотности тока 10 мА/см^2 (Рисунок 3.13).



(а) (б) (в)

Рисунок 3.13 – СЭМ-изображения слоев золота, осажденных из свежеприготовленного сульфит-тиосульфатного электролита (а), и из восстановленных электролитов с pH 3,5 (б) и pH 5,7 (в). Толщина осаждённых слоёв золота – 2 мкм, плотность тока осаждения – 10 мА/см^2, температура осаждения – 65 °С, шкала – 50 нм.

Качество осадка после восстановления электролита ухудшается: слои золота становятся более темными и шероховатыми. Среднеквадратичная шероховатость Sq слоев

золота, полученных из восстановленных электролитов с pH 3,5 и 5,7 составляет соответственно 12,1 и 35 нм против 7,2 нм для свежеприготовленного электролита. Структура осадка приобретает игольчатый характер. Такое изменение структуры осадка может указывать на изменение состава восстанавливаемых частиц золота и кинетики реакции электрохимического осаждения.

3.5 Выводы по главе 3

Проведённые исследования позволили установить взаимосвязь между условиями и механизмом электрохимического осаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита, структурой и физико-механическими свойствами получаемых покрытий, а также устойчивостью электролита при хранении и эксплуатации.

1. Исследовано электрохимическое осаждение золота из сульфит-тиосульфатного электролита на подложки GaAs-Ti/Au в диапазоне температур 20-65 °C и плотностей тока 2-10 мА/см^2. Установлено, что увеличении температуры от 20 до 65 °C рост плотности тока от 2 до 10 мА/см^2 приводит к незначительному изменению потенциала осаждения (от -0,38 В до -0,45 В), что позволяет повысить скорость осаждения без ухудшения морфологии осадков. При 65 °C и 7-10 мА/см^2 получены плотные мелкозернистые покрытия со среднеквадратичной шероховатостью 6-8 нм и выходом по току, близким к 100 %. При 65 °C и 10 мА/см^2 скорость осаждения достигает 0,59 мкм/мин.

2. Проведена интерпретация поляризационных зависимостей с учётом ранее описанного многостадийного механизма катодного восстановления золота(I) в сульфит-тиосульфатном электролите, предполагающего участие нескольких комплексных форм. Все потенциалы далее приведены относительно стандартного водородного электрода. На первой волне поляризационной кривой, соответствующей участкам I–II, катодный процесс связывали с восстановлением тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ по реакции (3.1). При потенциале 0 В эффективная энергия активации составляла 27,4 кДж/моль, а в интервале от -0,05 до -0,15 В снижалась с 20,6 до 16,7 кДж/моль, что указывает на увеличение вклада диффузионного контроля.

3. На второй волне поляризационной кривой, соответствующей участкам III–IV и области потенциалов приблизительно от -0,20 до -0,38 В, процесс связывали с образованием и последующим электрохимическим восстановлением адсорбированного промежуточного соединения $Au_2S_2O_{3адс}$ по реакциям (3.2) и (3.3). Эффективная энергия

активации этого процесса составляла 19,4-20,4 кДж/моль, что соответствует преимущественно диффузионному контролю.

4. В интервале от -0,38 до -0,55 В в катодном процессе возрастает вклад восстановления смешаннолигандного сульфит-тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$ по реакции (3.4). Эффективная энергия активации составляла 23-25 кДж/моль, при этом механизм процесса изменяется от диффузионного к смешанному диффузионно-кинетическому. Данный диапазон потенциалов соответствует рабочим плотностям тока 4-10 мА/см^2 и обеспечивает формирование плотных мелкозернистых покрытий с низкой шероховатостью и выходом по току, близким к 100 %.

5. Установлено, что при потенциалах отрицательнее -0,55 В возрастает вклад побочных катодных реакций, включая восстановление сульфит-иона и выделение водорода. Протекание этих процессов сопровождается снижением выхода по току золота и ухудшением морфологии покрытий. Таким образом, область потенциалов от -0,38 до - 0,55 В является оптимальной для получения качественных покрытий.

6. Показано, что низкотемпературный отжиг осажденных слоев золота при 270 °С в течение 10 минут приводит к увеличению шероховатости и понижению твердости, которое наиболее выражено у образцов, осаждённых при 35 °С и 4 мА/см^2, 50 и 65 °С при 7 мА/см^2, а также при 65 °С и 10 мА/см^2, потенциалы осаждения которых соответствуют V участку поляризационных кривых.

7. Установлено, что стабильность сульфит-тиосульфатного электролита зависит от условий его хранения и эксплуатации. В электролите, не подвергавшемся электрохимической нагрузке, через 2,5 месяца pH снизился до 3,1 и наблюдалось выпадение осадка ромбической серы вследствие разложения тиосульфат-ионов в кислой среде. Электролит, регулярно использовавшийся для осаждения золота, сохранял прозрачность и работоспособность более четырёх лет. Повышенная стабильность эксплуатируемого электролита может быть обусловлена совокупным влиянием локального повышения pH в приэлектродном слое при выделении водорода и регенерации лигандов при восстановлении смешанных комплексов золота(I). Высвобождение координированных сульфит-ионов в раствор может способствовать поддержанию лигандного равновесия и смещению реакции образования элементарной серы в сторону тиосульфат-ионов.

8. Показано, что введение 50%-ного избытка сульфит-ионов обеспечивает растворение выпавшей серы и восстановление прозрачности электролита. Вместе с тем изменение соотношения $SO_3^{2-}/S_2O_3^{2-}$ сопровождается снижением pH, увеличением шероховатости покрытий и формированием игольчатых зёрен. Следовательно, избыток сульфит-ионов повышает устойчивость раствора, но изменяет соотношение комплексных

форм золота(I) и кинетику их катодного восстановления, вследствие чего ухудшается морфология осадков.

Определены рациональные условия электроосаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита: температура 50-65 °С, плотность тока 7-10 мА/см^2 и потенциалы от -0,38 до -0,55 В относительно СВЭ. В указанных условиях обеспечиваются скорость осаждения до 0,59 мкм/мин, выход по току, близкий к 100 %, и формирование плотных мелкозернистых покрытий со среднеквадратичной шероховатостью 6-8 нм. Для сохранения стабильности электролита необходимо контролировать pH и соотношение сульфит- и тиосульфат-ионов, поскольку введение 50%-ного избытка сульфита, несмотря на растворение серы, ухудшает морфологию покрытий.

Глава 4. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЁННЫХ ИЗ ЦИАНИДНОГО И СУЛЬФИТ-ТИОСУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОДЛОЖКИ GaAs/TiAu

В предыдущей главе установлены основные закономерности электрохимического осаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита на структурах GaAs/TiAu и определены условия формирования однородных мелкозернистых покрытий. Для оценки технологических преимуществ и ограничений данного электролита необходимо провести его непосредственное сопоставление с традиционным цианидным электролитом золочения при сопоставимых условиях осаждения.

Настоящая глава посвящена сравнительному исследованию кинетики электроосаждения, кристаллической структуры, морфологии, шероховатости и микромеханических свойств золотых слоёв, полученных из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов на структурах GaAs/TiAu. Сопоставление проводили для покрытий толщиной 2 мкм, осаждённых при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2. Дополнительно исследовали изменения структуры и физико-механических свойств покрытий после отжига при температуре 270 °C в течение 10 мин, а также совместимость электролитов с маской позитивного фоторезиста ma-P1225. Такой подход позволил оценить совокупное влияние состава электролита и условий электроосаждения на свойства золотых покрытий и точность формирования контактных площадок.

4.1 Экспериментальная часть

Электрохимическое осаждение золота проводили из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов. Цианидный электролит содержал золото в концентрации 15 г/л (0,08 моль/л), в виде калия дицианоаурата(I) $K[Au(CN)_2]$, аммоний фосфорнокислый однозамещённый $NH_4H_2PO_4$ − 30 г/л (0,26 моль/л), аммоний фосфорнокислый двузамещённый $(NH_4)_2HPO_4$ − 60 г/л (0,45 моль/л), натрий сернистокислый Na_2SO_3 − 2,4 г/л (0,02 моль/л) и таллий(I) азотнокислый $TlNO_3$ − 0,015 г/л ($5{,}6\cdot10^{-5}$ моль/л). Значение pH электролита составляло 5,7. Состав сульфит-тиосульфатного электролита золочения приведён в Таблица 3.1 (электролит 1) с pH 5,7.

Для оценки структуры и физических свойств осажденных слоев золота и исследования совместимости электролитов с фоторезистивными материалами на полированные полупроводниковые пластины с напыленной металлизацией TiAu наносили фоторезистивую маску MAP1225, в которой вскрывали окна для локального электрохимического осаждения золота. Образцы обрабатывали в растворе

$H_2SO_4 : H_2O = 1 : 10$ в течение 1 минуты, промывали деионизованной водой с сопротивлением 18 МОм и проводили электрохимическое осаждение золотых слоев толщиной 2 мкм. Условия осаждения образцов приведены в таблице (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Условия осаждения золота на образцы GaAs/TiAu

№ образца	**Тип электролита золочения**	**Плотность тока осаждения, мА/см^2**	**Толщина осажденного слоя золота, мкм**
1	Цианидный электролит	4	2
2		10	2
3	Сульфит-тиосульфатный электролит	4	2
4		10	2

4.2 Сравнительный анализ процессов электроосаждения золота из разных электролитов

В цианидном электролите золочения была снята серия поляризационных кривых при температурах 20, 35, 50 и 65 °С и определена энергия активации процесса. Поляризационные кривые (Рисунок 4.1, а), характеризуются единственной волной, обусловленной реакцией восстановления дицианоаурат-иона:

$$[Au(CN)_2]^- + \bar{e} \rightarrow Au + 2\ CN^{-\cdot} \quad (4.1)$$

Зависимость плотности тока пика от корня квадратного из скорости развертки (Рисунок 4.1, б) имеет линейный характер, что указывает на диффузионную природу пика. При выборе рабочих плотностей тока учитывали соответствующие им положения потенциала катода на поляризационной кривой, отдавая предпочтение режимам, близким к потенциалу полуволны и не превышающим предельную диффузионную плотность тока. Такой подход согласуется с данными литературных источников [17,98], в которых рекомендуют значения плотности тока осаждения золотых покрытий из цианидного электролита от 4 до 10 мА/см^2 в зависимости от температуры.

Значения энергии активации процесса осаждения золота в области потенциалов от - 0,4 В до - 0,55 В представлена на Рисунок 4.2, б. Рассчитанная энергия активации реакции восстановления дицианоаурат-ионов составляет 70,0-74,2 кДж/моль, что соответствует кинетическому механизму электрохимического процесса [45,89,99]. Для сульфит-тиосульфатного электролита рассчитанная в Главе 3 эффективная энергия активации составила 16,7 до 27,4 КДж/моль, что характеризует протекание

электрохимической реакции по диффузионному и смешанному механизмам [100].

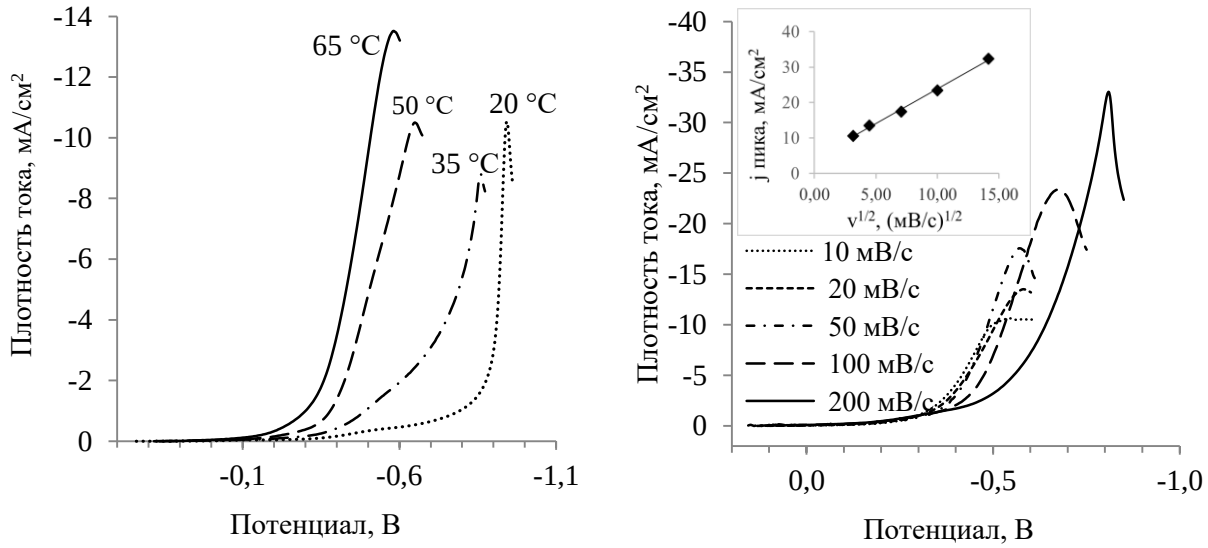


Рисунок 4.1 – (а) Катодные поляризационные кривые осаждения золота на GaAs/TiAu в цианидном электролите при температурах 20, 35, 50 и 65 °С при скорости развертки 20 мВ/с. (б) - Поляризационные кривые, снятые в цианидном электролите золочения на образцах GaAs/TiAu при 65 ºС и скоростях развертки потенциала 10, 20, 50, 100, 200 мВ/сек, и зависимость плотности тока пика от корня квадратного скорости развертки (показана на вставке)

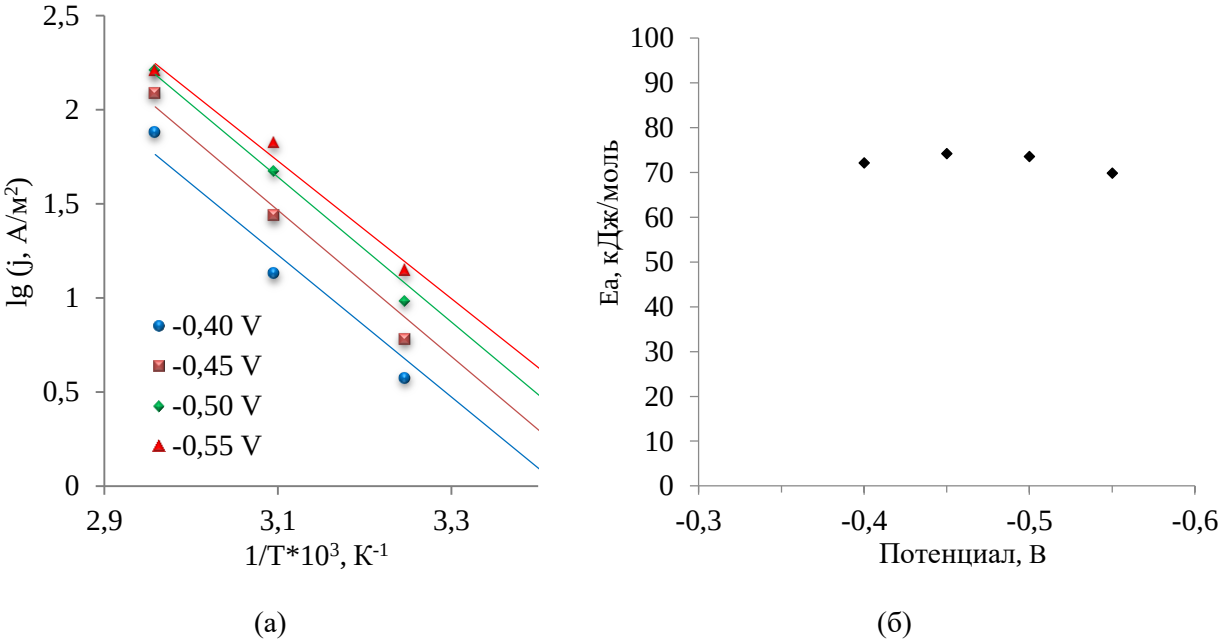


Рисунок 4.2 – (а) Линейные зависимости lg i от 1/T для цианидного электролита золочения, рассчитанные для потенциалов (снизу вверх на графике) от -0,4 В до -0,55 В, с шагом 0,05 В, (б) – рассчитанные значения энергии активации для цианидного электролита золочения

Для сравнительного анализа свойств покрытий были получены осадки золота толщиной 2 мкм из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2. В цианидном электролите при обоих плотностях тока восстановление золота протекает по реакции (4.1) из цианидного комплекса. В сульфит-тиосульфатном

электролите механизм реакции, как было установлено и описано ранее, более сложный: при плотности тока 4 мА/см^2 восстановление золота протекает с участием тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ и адсорбированного соединения $Au_2S_2O_3$, а при плотности тока 10 мА/см^2 существенную роль играет восстановление устойчивого сульфит-тиосульфатного комплекса $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$.

4.3 Сравнительный анализ структуры слоев золота, полученных из разных электролитов

Рентгенофазовый анализ (РФА) слоев золота, осажденных из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов (образцы 1-4), выявил различия в кристаллической структуре, текстуре. Во всех исследованных образцах наблюдаются дифракционные пики, соответствующие гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке золота, что свидетельствует об отсутствии посторонних фаз и формировании однофазных металлических покрытий. Основные рефлексы соответствуют плоскостям (111), (200), (220), (311) и (222), что согласуется с эталонными данными для золота (Рисунок 4.3, Рисунок 4.4).

Для образцов, осаждённых из цианидного электролита, наблюдается интенсивный пик Au (111), значительно превосходящий по интенсивности остальные рефлексы. Это свидетельствует о предпочтительной ориентации зёрен вдоль направления (111), с доминированием плоскостей (111), параллельных поверхности подложки, что отражает стабилизацию наиболее плотноупакованных плоскостей и благоприятствует снижению удельной поверхностной энергии растущих зерен [101,102].

В покрытиях, осаждённых из сульфит-тиосульфатного электролита, наблюдается существенное ослабление текстуры {111}, сопровождающееся перераспределением относительных интенсивностей дифракционных рефлексов и увеличением вклада отражений от плоскостей (200), (220), (311) и (420). Усиление высокоиндексных рефлексов (311) и (420) свидетельствует о снижении степени предпочтительной ориентации кристаллитов относительно поверхности подложки и формировании более слаботекстурированной структуры, характерной для неравновесных условий роста. Это может отражать разные механизмы зародышеобразования и роста кристаллов при изменении механизма электрохимической реакции с кинетического контроля для цианидного электролита на смешанный контроль для сульфиит-тиосульфатного, а также может быть связано с разной природой комплексообразователя.

Следует отметить, что цианидный электролит содержал модифицирующие добавки

на основе таллия, которые, как известно, влияют на механизм электроосаждения, предпочтительную кристаллографическую ориентацию, рост зерен и внутренние напряжения электроосаждённого золота. Поэтому наблюдаемые различия между покрытиями, полученными из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов, обусловлены не только природой комплексообразующих лигандов, но и воздействием Tl-содержащих добавок.

Сравнительный анализ дифрактограмм образцов 1-4 показывает, что ширина дифракционных пиков зависит как от состава электролита, так и от плотности тока осаждения (Рисунок 4.3, Рисунок 4.4). Уширение дифракционных рефлексов может быть обусловлено как размерным фактором, согласно уравнению Шеррера [103,104], так и вкладом микродеформаций кристаллической решётки, связанных с дислокациями и остаточными внутренними напряжениями.

Согласно рассчитанным значениям областей когерентного рассеяния (Рисунок 4.5), размеры кристаллитов для покрытий, полученных из обоих типов электролитов, сопоставимы и находятся в диапазоне 29-36 нм. Это указывает на близкий вклад размерного уширения в формирование ширины дифракционных пиков. В связи с этим наблюдаемое дополнительное уширение рефлексов в покрытиях, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита, не может быть объяснено исключительно уменьшением размеров кристаллитов и, следовательно, преимущественно обусловлено вкладом микродеформаций решётки.

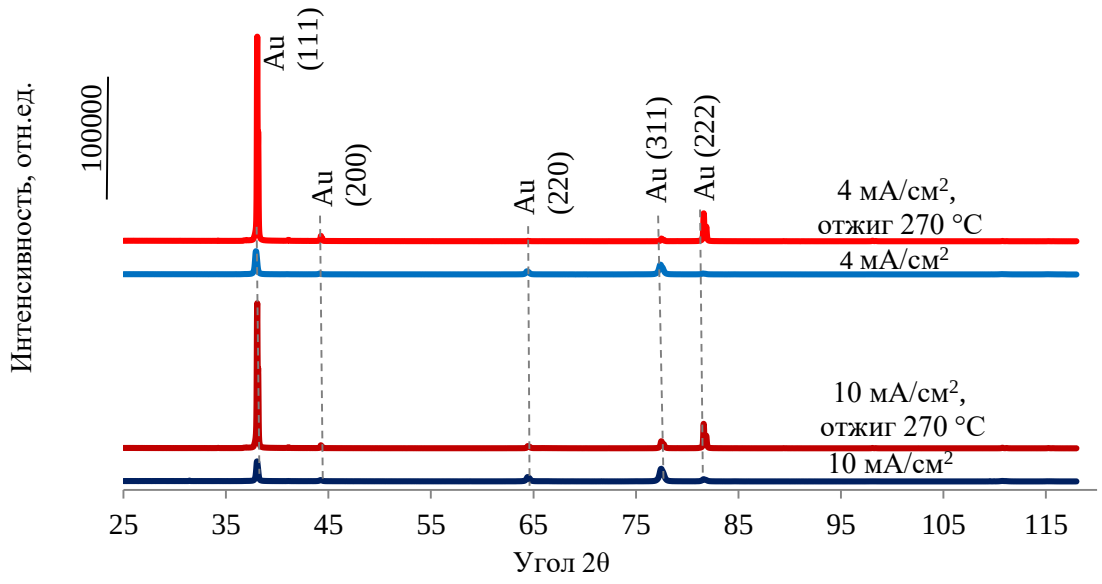


Рисунок 4.3 – Дифрактограммы слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных из цианидного электролита золочения на GaAs/TiAu при плотностях тока 4 мА/см^2 и 10 мА/см^2 без отжига и после отжига при температуре 270 °С, 10 минут.

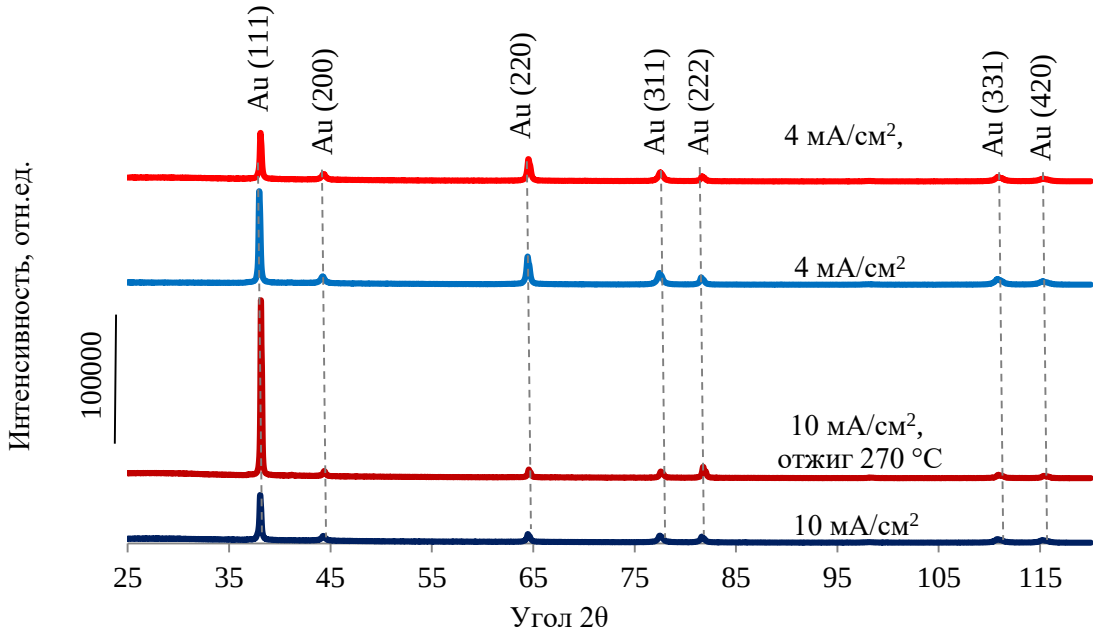


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита золочения на GaAs/TiAu при плотностях тока 4 мА/см^2 и 10 мА/см^2, без отжига и после отжига при 270 °С, 10 минут.

Покрытия, полученные из сульфит-тиосульфатного электролита (образцы 3 и 4), характеризуются несколько более широкими дифракционными пиками по сравнению с цианидными покрытиями (Рисунок 4.3, Рисунок 4.4), что может быть связано с меньшим размером областей когерентного рассеяния и дополнительным вкладом структурных искажений решётки. При увеличении плотности тока наблюдается тенденция к дополнительному уширению рефлексов, что согласуется с более неравновесными условиями роста покрытия.

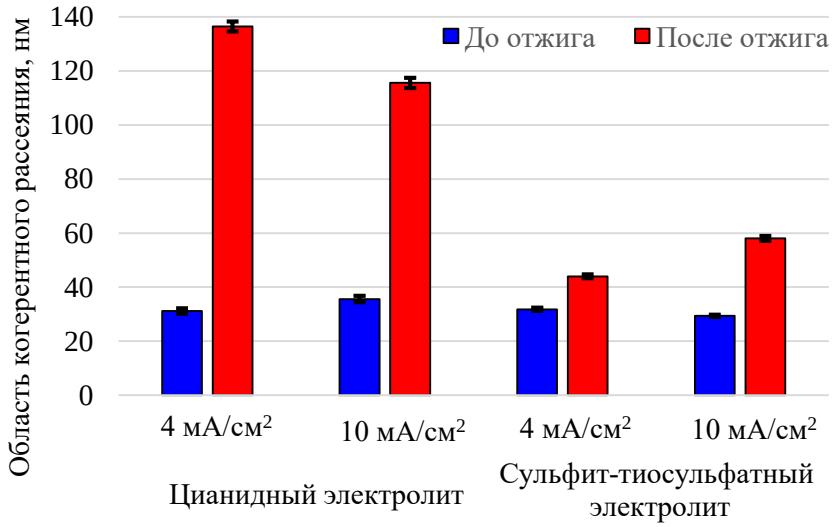


Рисунок 4.5 – Зависимость размера областей когерентного рассеяния, рассчитанных из дифрактограмм методом Ритвельда, от режимов осаждения для слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных на GaAs/TiAu из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2. Синие гистограммы – образцы до отжига, красные – после отжига при 270 °С, 10 минут.

Параметр решётки золота в исследованных образцах находится в диапазоне 4,076-4,078 Å (Рисунок 4.6), что близко к табличному значению для объемного золота (4,078 Å). Небольшие отклонения от равновесного значения указывают на наличие остаточных механических напряжений и дефектов кристаллической решётки, возникающих в процессе электроосаждения.

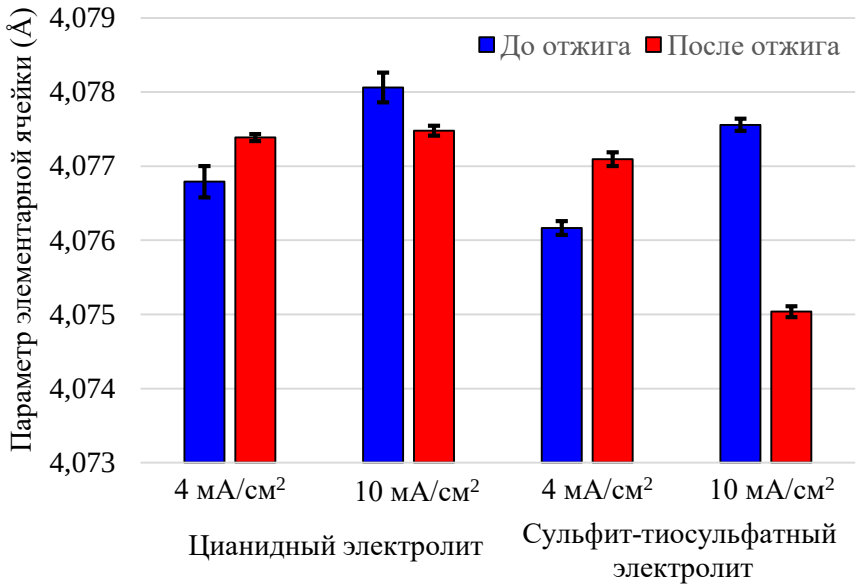
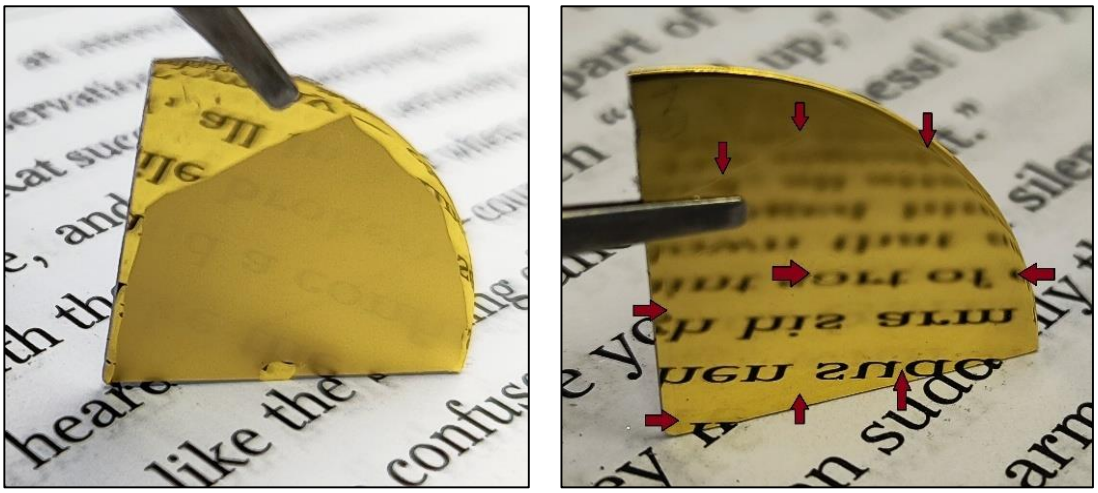


Рисунок 4.6 – Зависимость параметров элементарной ячейки от режимов осаждения для слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных на GaAs/TiAu из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2. Синие гистограммы – образцы до отжига, красные – после отжига при 270 °С, 10 минут.

4.4 Исследование морфологии образцов

Слои золота, осажденные из цианидного электролита и из сульфит-тиосульфатного при плотности тока 4 мА/см^2, имеют матовую текстуру. Осаждение из сульфит-тиосульфатного комплекса при плотности тока 10 мА/см^2 приводит к формированию зеркальных золотых слоев (Рисунок 4.7). Значения среднеквадратичной шероховатости Sq приведены на Рисунок 4.8. У покрытий, осажденных при плотности тока 10 мА/см^2, среднеквадратичная шероховатость Sq слоев золота из сульфит-тиосульфатного электролита в несколько раз ниже, чем шероховатость покрытий, полученных из цианидного электролита (5,8 нм) в несколько раз ниже, чем шероховатость покрытий, полученных из цианидного электролита (43,5 нм) (Рисунок 4.8). Осаждение при плотности тока 4 мА/см^2 приводит к получению сопоставимых по значениям шероховатости слоев золота – 34,8 нм и 32,9 нм из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов соответственно.



(а) (б)

Рисунок 4.7 – Фотографии образцов золота толщиной 2 мкм, осажденных на GaAs/TiAu из цианидного (а) и сульфит-тиосульфатного (б), стрелками показана граница гальванически осажденного золота) электролитов золочения при плотности тока 10 мА/см^2.

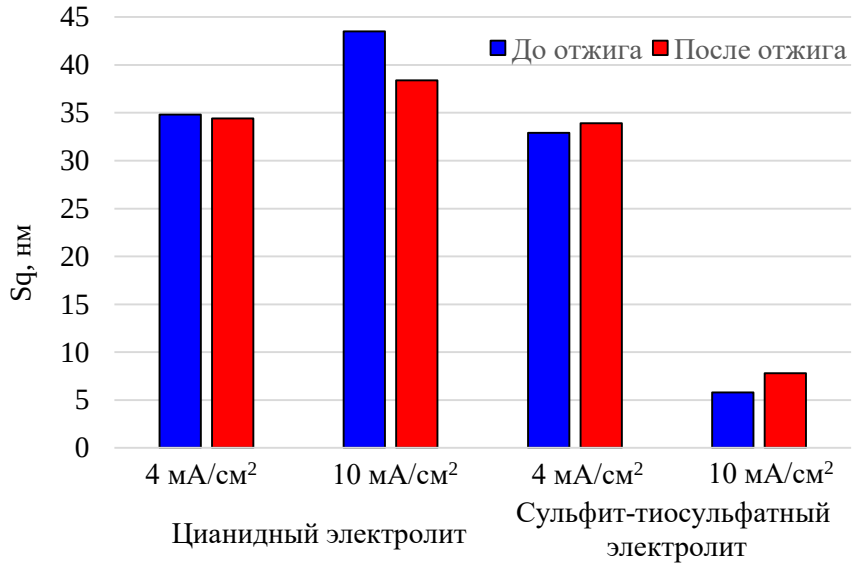
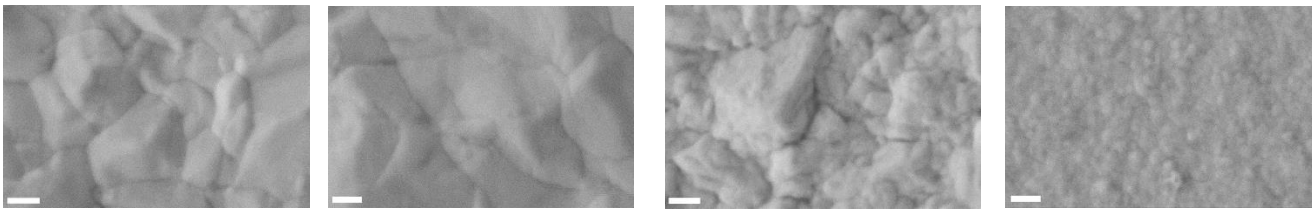


Рисунок 4.8 – Зависимость среднеквадратичной шероховатости Sq от режимов осаждения для слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных на GaAs/TiAu из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2. Синие гистограммы – образцы до отжига, красные – после отжига при 270 °С, 10 минут.

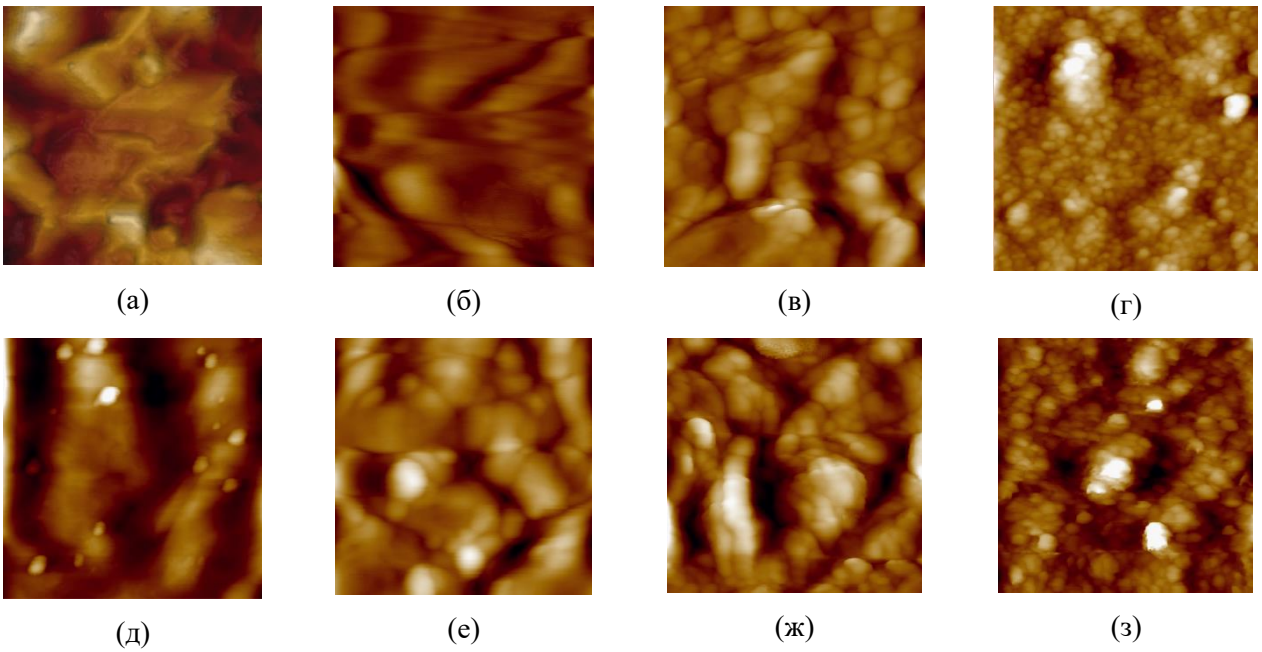
Исследование морфологии образцов было выполнено с помощью сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 4.9) и атомно-силовой микроскопии (Рисунок 4.10). Слои золота, осажденные из сульфит-тиосульфатного электролита, характеризуются оформленной зернистостью (Рисунок 4.9, в, г, Рисунок 4.10, в, г). В осадках из цианидного электролита границы зерен выражены слабее (Рисунок 4.9, а, б, Рисунок 4.10, а, б).

Оценка размера кристаллитов осажденного золота, помимо данных рентгеновской дифракции (Рисунок 4.3, Рисунок 4.4), была проведена на основе АСМ-изображений золота (Рисунок 4.10).



(а) (б) (в) (г)

Рисунок 4.9 – СЭМ-изображения слоев золота, осажденного из цианидного (а, б) и сульфит-тиосульфатного (в, г) электролитов золочения на GaAs/TiAu при плотностях тока 4 мА/см^2 (а, в) и 10 мА/см^2 (б, г), толщина осажденного слоя золота – 2 мкм (шкала – 100 нм).



(а) (б) (в) (г)

(д) (е) (ж) (з)

Рисунок 4.10 – АСМ-изображения слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных из цианидного (а, б, д, е) и сульфит-тиосульфатного (в, г, ж, з) электролитов золочения на GaAs/TiAu при плотностях тока 4 мА/см^2 (а, д, в, ж) и 10 мА/см^2 (б, е, г, з), (размер участка на изображении –1х1 мкм); а-г – образцы без отжига, д-з – образцы после отжига при 270 °С, 10 минут.

Количественный анализ АСМ-изображений позволил построить гистограммы распределения размера зерна для образцов, осаждённых из сульфит-тиосульфатного электролита (Рисунок 4.11). Отсутствие выраженной зернистости в АСМ-изображениях цианидных образцов (Рисунок 4.9, Рисунок 4.10) при наличии конечного размера кристаллитов, по данным РФА, указывает на формирование плотной мелкокристаллической структуры, в которой кристаллиты слабо проявляются на уровне поверхностной топографии.

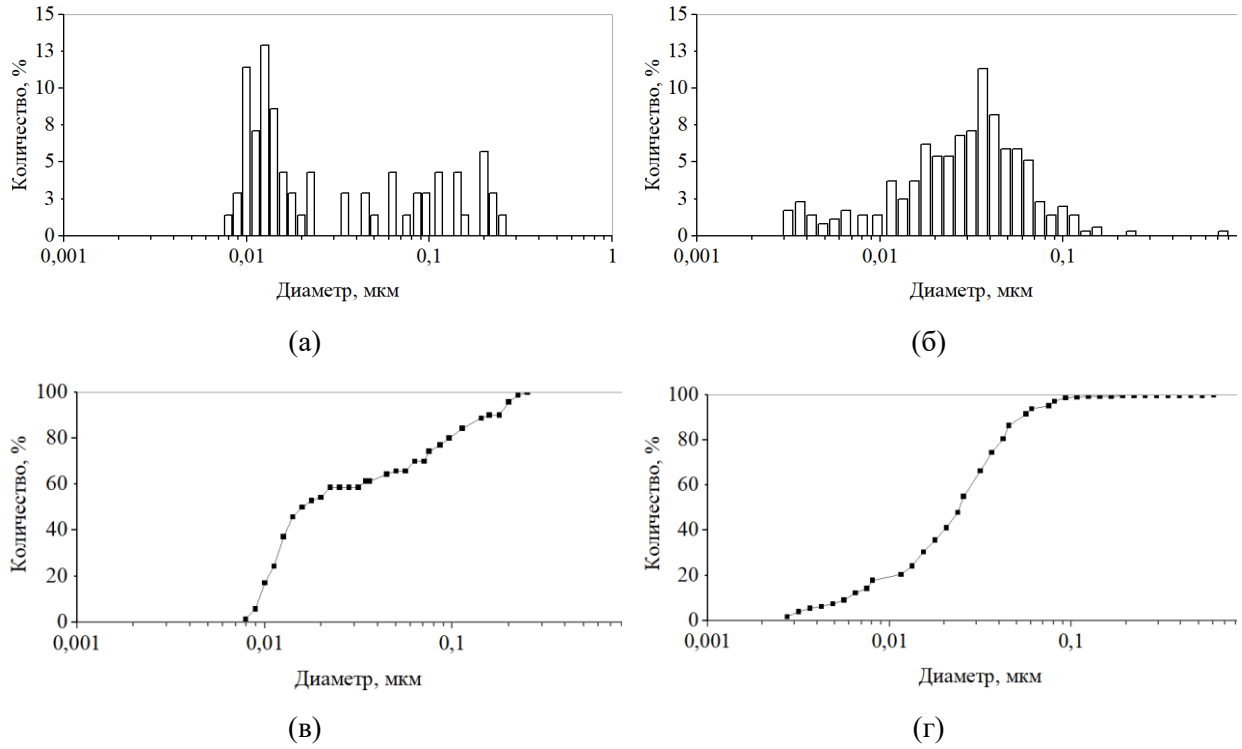


Рисунок 4.11 – Гистограммы распределения кристаллитов по размерам в слоях золота (а, б) и интегральные кривые гранулометрическоого состава (в, г), проведенные на основе АСМ-изображений слоев золота, осажденного из сульфит-тиосульфатного электролита на GaAs/TiAu при плотностях тока 4 мА/см^2 (а, в) и 10 мА/см^2 (б, г).

Для образца, осаждённого при плотности тока 10 мА/см^2 (Рисунок 4.11, б, г), распределение характеризуется симметричным унимодальным пиком с модой в диапазоне 31-37 нм; около 60% зёрен сосредоточено в диапазоне 15-50 нм, что свидетельствует о формировании однородной мелкозернистой структуры с умеренным разбросом размеров. Полученное значение хорошо согласуется с размером ОКР по методу Ритвельда (~29 нм) (Рисунок 4.5). Небольшое превышение размеров по данным АСМ над ОКР может быть обусловлено тем, что АСМ характеризует морфологический размер поверхностных зёрен, тогда как ОКР отражает размер когерентно рассеивающих областей внутри материала.

Образец, осаждённый при плотности тока 4 мА/см^2 (Рисунок 4.11 а, в), демонстрирует существенно более широкое бимодальное распределение в диапазоне до 180 нм, с двумя выраженными максимумами: первым – в области 10-13 нм и вторым, широким – в диапазоне 48-75 нм. Такой характер распределения указывает на неоднородность зернообразования: часть зёрен сохраняется в мелкокристаллическом состоянии, тогда как другая характеризуется более быстрым ростом. Размер ОКР (~32 нм) (Рисунок 4.5) соответствует центру тяжести между двумя пиками распределения. Наблюдаемая неоднородность распределения размера кристаллитов коррелирует со значением среднеквадратичной шероховатости Sq=32,9 нм: присутствие зёрен размером 50-75 нм на фоне матрицы из зёрен 10-13 нм формирует развитый рельеф поверхности.

Более широкий разброс в размерах зёрен при данной плотности тока согласуется с особенностями механизма осаждения: при 4 мА/см^2 восстановление золота протекает преимущественно через тиосульфатный комплекс $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ без значительного участия устойчивого смешанного комплекса $[Au(S_2O_3)(SO_3)_2]^{5-}$, что соответствует менее контролируемым условиям зародышеобразования.

4.5 Твёрдость покрытий: механизмы упрочнения и роль серосодержащих включений

Результаты наноиндентирования выявили противоположные зависимости твёрдости от плотности тока покрытий из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов (Рисунок 4.12).

Для покрытий, осажденных из цианидного электролита, наблюдается снижение твердости с 1,73 ГПа при плотности тока 4 мА/см^2 до 0,82 ГПа при 10 мА/см^2. Это коррелирует с изменением размера зерна при увеличении плотности тока (Рисунок 4.9, а, б, Рисунок 4.10, а, б). Наблюдаемое снижение твердости с увеличением размера зерна качественно согласуется с соотношением Холла–Петча; однако величина снижения твердости (с 1,73 до 0,82 ГПа) превышает ожидаемую величину при изменении размера зерна в диапазоне 31,2-35,6 нм. В соответствии с классическим соотношением Холла–Петча, прочностные характеристики поликристаллических материалов имеют линейную зависимость от обратного корня размера зерна [94]. Согласно экспериментальным данным, изменение $d^{-1/2}$ на 6 % соответствует снижению твердости в 2,1 раза. Это указывает на то, что, помимо снижения твердости за счет уменьшения размеров кристаллитов, вклад в твердость покрытий, осажденных из цианидного электролита, вносят и другие структурные факторы. Согласно результатам энергодисперсионного анализа, примеси элементов в слоях золота, осажденных из цианидного электролита, отсутствуют. Отсутствие включений дает основания говорить об определяющей роли кристаллографической текстуры на твердость слоев золота. Согласно данным рентгенофазового анализа, покрытия, осажденные при меньшей плотности тока (4 мА/см^2), характеризуются более выраженной текстурой {111}, тогда как при увеличении плотности тока наблюдается перераспределение интенсивностей дифракционных рефлексов и относительное усиление вкладов от плоскостей (200) и (220), что свидетельствует об ослаблении предпочтительной ориентации (Рисунок 4.3). Поскольку плоскости семейства {111} в гранецентрированной кубической решетке золота обладают минимальной поверхностной энергией и максимальной плотностью упаковки атомов

[101,102], их доминирование связано с повышенной сопротивляемостью пластической деформации. Ослабление текстуры {111} приводит к увеличению доли менее плотноупакованных ориентаций, для которых активация скольжения происходит при меньших напряжениях, что дополнительно снижает твердость покрытия.

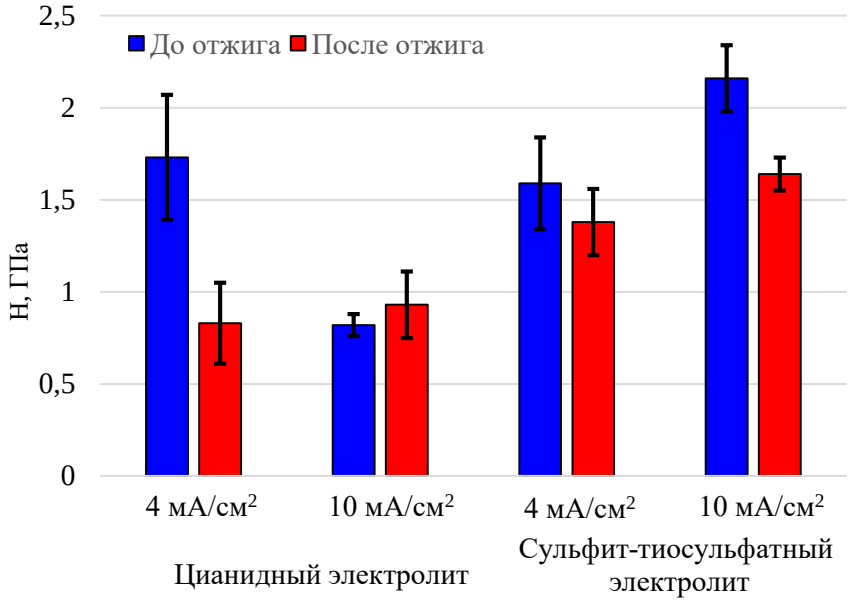


Рисунок 4.12 – Зависимость твердости от режимов осаждения для слоев золота толщиной 2 мкм, осажденных на GaAs/TiAu из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2. Синие гистограммы – образцы до отжига, красные – после отжига при температуре 270 °С, 10 минут.

Для покрытий, полученных из сульфит-тиосульфатного электролита, с увеличением плотности тока от 4 до 10 мА/см^2 наблюдается рост микротвёрдости с 1,59 до 2,16 ГПа (Рисунок 4.12). Размер кристаллитов при увеличении плотности тока составляет 31,8 нм и 29,4 нм (Рисунок 4.5). Таким образом, уменьшение размера кристаллитов не превышает 8%, в то время как твердость возрастает на 36%. Значительное увеличение твердости при относительно небольшом изменении размера зерна указывает на ограниченный вклад эффекта Холла-Петча, как и для покрытий, осажденных из цианидного электролита. Следовательно, определяющую роль в упрочнении в сульфит-тиосульфатной системе играет не размерный фактор, а, возможно, изменение дефектного состояния и химического состава осадка.

По результатам энергодисперсионного анализа в осадках золота, полученных при плотности тока 10 мА/см^2, наблюдается содержание серы до 0,012 %. Следует отметить, что измеренное содержание серы находится вблизи предела обнаружения метода, поэтому данные результаты следует рассматривать как качественное подтверждение её присутствия.

Ранее было установлено, что твёрдость возрастает с увеличением содержания серы

в осадке, при этом содержание серы снижается с увеличением общей концентрации лиганда в электролите/ Атомы серы, включенные в кристаллическую решётку или расположенные на границах зёрен, создают зоны локального искажения решётки, которые служат дополнительными барьерами для движения дислокаций, повышая твёрдость по аналогии с механизмом твёрдорастворного упрочнения [25,31].

4.6 Влияние отжига на свойства покрытий

Анализ дифрактограмм (Рисунок 4.3, Рисунок 4.4) показывает, что термическая обработка приводит к сужению дифракционных пиков во всех образцах. Степень этого сужения зависит от типа электролита: для покрытий, осажденных из цианидного электролита, наблюдается выраженное уменьшение ширины рефлексов, особенно для образца, полученного при плотности тока 4 мА/см^2. Одновременно наблюдается усиление текстуры {111} и снижение относительного вклада высокоиндексных отражений, что свидетельствует о структурной релаксации и перераспределении ориентировок кристаллитов в сторону термодинамически предпочтительных плоскостей {111}.

В случае сульфит-тиосульфатного электролита сужение пиков выражено слабее, при этом сохраняется вклад высокоиндексных рефлексов (311) и (420), что указывает на сохранение более высокой степени разориентированности зёрен и меньшей выраженности текстуры после отжига. Таким образом, различия в ширине пиков отражают различную степень структурной релаксации.

Изменения ширины дифракционных пиков после отжига согласуются с поведением параметра элементарной ячейки. Для образцов, осажденных из цианидного электролита при плотности тока 4 и 10 мА/см^2 и из сульфит-тиосульфатного при плотности тока 4 мА/см^2, его значение приближается к табличному значению для золота, что свидетельствует о снижении внутренних напряжений. Исключение составляет образец, полученный из сульфит-тиосульфатного электролита при плотности тока 10 мА/см^2, для которого наблюдается уменьшение параметра решётки до 4,075 Å. Это может быть обусловлено сегрегацией атомов серы из решётки на границы зёрен или образованием дисперсных выделений, приводящих к возникновению сжимающих напряжений в объёме кристаллитов.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для неотожжённых образцов составляет 29-36 нм. Термический отжиг приводит к укрупнению кристаллитов. Для покрытий, осажденных из цианидного электролита, ОКР увеличивается с 31-36 до 115-

137 нм (в 3,5-4,5 раза), для слоев из сульфит-тиосульфатного электролита рост ОКР менее выражен и составляет от 29-32 до 44-58 нм (в 1,5-1,8 раза).

Более существенное увеличение размера зерна у осадков из цианидного электролита указывает на высокую подвижность границ зерен и эффективную релаксацию структуры при отжиге. Напротив, ограниченное увеличение размеров областей когерентного рассеяния для покрытий, полученных из сульфит-тиосульфатного электролита, указывает на наличие факторов, стабилизирующих границы зерен и препятствующих их миграции. Одной из возможных причин может являться присутствие следовых количеств серы, выявленных методом EDX-анализа. Вероятно, серосодержащие компоненты и связанное с ними повышенное дефектное состояние способствуют подавлению роста кристаллитов при термообработке. В результате уширение дифракционных пиков для покрытий из сульфит-тиосульфатного электролита определяется не только малым размером кристаллитов, но и вкладом микродеформаций кристаллической решётки.

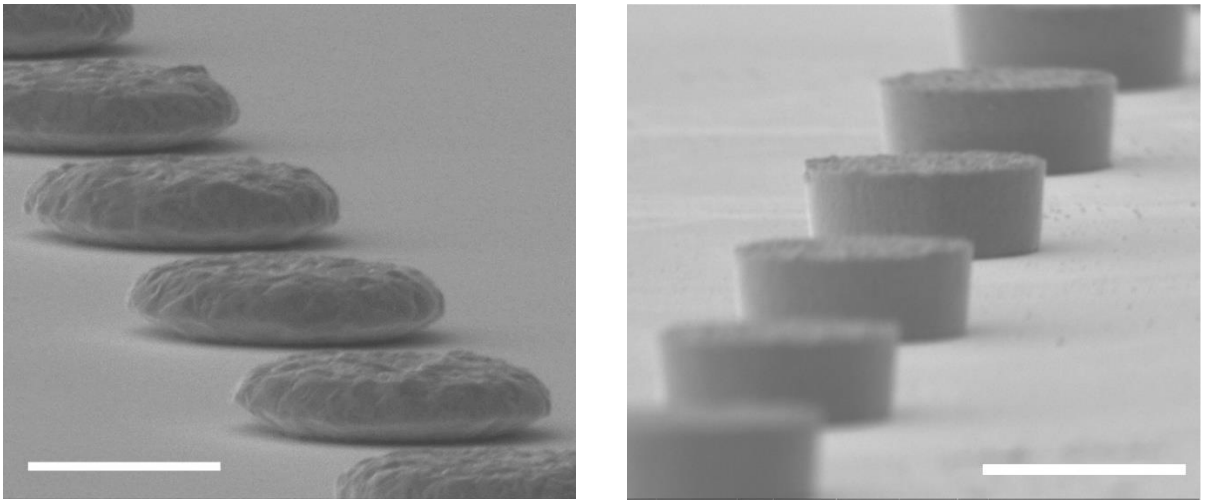
Полученные результаты рентгенофазового анализа согласуются с морфологией поверхности плёнок золота, наблюдаемой на АСМ-изображениях. Увеличение размеров ОКР указывает на термически индуцированный рост кристаллитов, который на АСМ-изображениях проявляется укрупнением поверхностных зерен, уменьшением плотности их границ и появлением более выраженной зернистости поверхности (Рисунок 4.10, д-з).

У покрытий, полученных из цианидного электролита, после отжига наблюдается снижение шероховатости, особенно выраженное для образца при 10 мА/см^2 (с 44 до 38 нм), что связано с более развитым исходным рельефом поверхности, сформированным при высокой плотности тока. Такая морфология характеризуется повышенной кривизной и, соответственно, высокой поверхностной энергией, что создаёт значительную движущую силу для её релаксации при отжиге. Активируемая при нагреве поверхностная диффузия приводит к перераспределению вещества от выступов к впадинам, по механизму капиллярного сглаживания [105,106], обеспечивая эффективное сглаживание. В случае осаждения при плотности тока 4 мА/см^2 исходная поверхность более однородна, поэтому изменение шероховатости незначительно.

4.7 Локальное осаждение золота по маске позитивного фоторезиста

В технологии микроэлектроники для формирования контактных площадок и столбиковых выводов используется локальное электрохимическое осаждение золота. Цианид-ионы агрессивны по отношению к фоторезисту [16], приводят к его деградации и

осаждению золота под маску фоторезиста [45]. Для стабилизации фоторезиста используются режимы температурной обработки фоторезиста, которые уменьшают его деградацию, но ведут к потере вертикальности стенок фоторезиста и изменению топологических размеров вследствие оплавления. Использование химически стойких резистов серии МАР показало их частичную совместимость с цианидным электролитом золочения. Осаждение цианидного золота при плотности тока 10 мА/см^2 по маске фоторезиста МАР1225 привело к отклонению топологических размеров золотых площадок: в окнах фоторезистивной маски диаметром 6 мкм были получены площадки диаметром 8,1 мкм, верхний профиль имеет куполообразную форму, боковые стенки не вертикальны (Рисунок 4.13, а). Локальное осаждение из сульфит-тиосульфатного электролита обеспечивает точное воспроизведение топологии фоторезистивной маски: диаметр контактных площадок составляет 6,1 мкм при заданных 6 мкм, уклон боковых стенок – 6° (Рисунок 4.13, б).



(а) (б)

Рисунок 4.13 – СЭМ-изображения золотых контактных площадок толщиной 2 мкм и диаметром 6 мкм, осажденных из цианидного (а) и сульфит-тиосульфатного (б) электролитов золочения. Плотность тока осаждения – 10 мА/см^2 (шкала – 5 мкм).

Таким образом, использование сульфит-тиосульфатного электролита золочения по сравнению с цианидным дает возможность получать контактные площадки по маске фоторезиста с вертикальными стенками. При этом покрытия золота из сульфит-тиосульфатного электролита характеризуются малым размером зерна, низкой шероховатостью и высокой микротвердостью, по сравнению с осадками из цианидного электролита.

Влияние типа электролита и плотности тока на равномерность локального

электрохимического осаждения золота по маске фоторезиста в окна диаметром 5, 50 и 500 мкм представлено на Рисунок 4.14. Цианидный электролит характеризуется большей неравномерностью осаждения в зависимости от диаметра контактных площадок, по сравнению с сульфит-тиосульфатным электролитом. При плотности тока 4 мА/см^2 толщина контактных площадок диаметром 5 и 500 мкм для цианидного электролита составляет 2,26 мкм и 1,90 мкм, для сульфит-тиосульфатного – 2,05 мкм и 1,99 мкм. Такая разница толщин для разных типов электролитов может быть объяснена разными механизмами осаждения. В условиях кинетических ограничений (определяется рассчитанной энергией активации 70-74 кДж/моль) при электрохимическом осаждении золота из цианидного электролита через маску природа возникновения разброса толщины может быть объяснена действием «краевого эффекта» («current crowding») [13,108]. Вблизи краев площадок большого размера и на площадках малого размера наблюдается уплотнение силовых линий электрического поля и, следовательно, увеличение плотности тока осаждения. Возрастание плотности тока приводит к увеличению скорости осаждения в окнах диаметром 5 мкм, по сравнению с окнами диаметром 500 мкм.

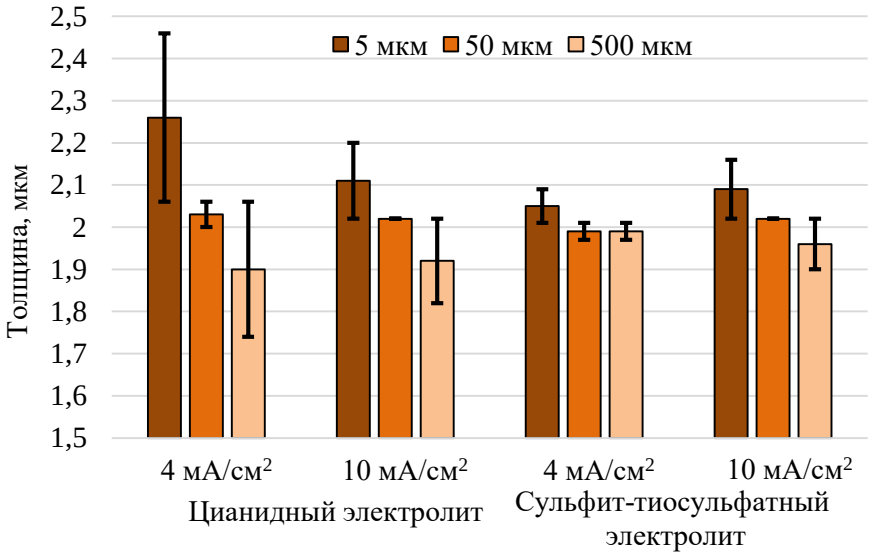


Рисунок 4.14 – Толщины слоёв золота, осажденные из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2 в окна фоторезистивной маски диаметром 5, 50 и 500 мкм.

При увеличении плотности тока осаждения с 4 мА/см^2 до 10 мА/см^2 в цианидном электролите наблюдается более равномерное по толщине осаждение золота для окон разного диаметра. При расчётной толщине 2 мкм фактически полученные значения составили 2,26, 2,03 и 1,90 мкм при плотности тока 4 мА/см^2, и 2,11, 2,02 и 1,92 мкм при плотности тока 10 мА/см^2 для диаметров 5, 50 и 500 мкм соответственно. Для количественной оценки равномерности осаждения использовали относительный разброс толщины $\delta = (h_{max} - h_{min})/h_{max} \cdot 100$ %, где h_{max} и h_{min} - максимальная и минимальная толщины

покрытий в окнах различного диаметра при одной плотности тока. Для цианидного электролита при увеличении плотности тока с 4 до 10 мА/см^2 относительный разброс толщины уменьшается с 15,9 до 9,0 %. Уменьшение разброса распределения толщин при увеличении плотности тока с 4 до 10 мА/см^2 может быть объяснено близостью тока осаждения к предельному (Рисунок 4.1, а) и началом конкурирующей реакции выделения водорода. Для окон малого диаметра этот эффект выражен сильнее, и выход по току реакции осаждения золота понижается. В окнах большего диаметра выход по току остается близким к 100 %, за счет чего происходит выравнивание скорости осаждения и толщины осажденных слоев.

В отличие от цианидного электролита, осаждение из сульфит-тиосульфатного комплекса характеризуется смешанным – диффузионно-кинетическим механизмом, как было установлено в Главе 3 [100]. В условиях смешанной кинетики при осаждении из сульфит-тиосульфатного электролита также наблюдается зависимость толщины осадка от диаметра окон, однако она выражена слабее.

Для сульфит-тиосульфатного электролита при плотности тока 4 мА/см² толщина покрытия составляет 2,05, 1,99 и 1,99 мкм для окон диаметром 5, 50 и 500 мкм соответственно; относительный разброс толщины составляет 2,9 %. При плотности тока 10 мА/см^2 получены значения 2,09, 2,02 и 1,96 мкм соответственно, а относительный разброс толщины составляет 6,2 %.

4.8 Выводы по главе 4

Проведённое сравнительное исследование позволило установить влияние природы электролита и последующего отжига на структуру, морфологию и микромеханические свойства золотых покрытий, осаждённых на подложки GaAs/TiAu, а также оценить их термическую стабильность.

1. Установлено, что состав электролита определяет механизм электроосаждения золота и, как следствие, структуру и свойства формируемых покрытий. В цианидном электролите восстановление золота из комплекса $Au(CN)^{2-}$ протекает преимущественно в условиях кинетического контроля; при потенциалах от -0,4 до -0,55 В, соответствующих рабочим плотностям тока 4-10 мА/см^2, эффективная энергия активации процесса составляет 70-75 кДж/моль. В сульфит-тиосульфатном электролите восстановление золота характеризуется преобладанием смешанного диффузионного-кинетического контроля. Различия в механизме осаждения приводят к формированию различной кристаллографической текстуры, морфологии и напряжённого состояния

покрытий: слои, осаждённые из цианидного электролита, обладают выраженной текстурой с доминирующей ориентацией {111}, тогда как покрытия из сульфит-тиосульфатного электролита характеризуются более слабой текстурой.

2. Показано, что различия в ширине дифракционных пиков для покрытий, полученных из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов, свидетельствуют о различном соотношении вкладов размерного фактора и структурных искажений решётки. Размер областей когерентного рассеяния до отжига составляет 29-36 нм для всех образцов. Результаты количественного анализа АСМ-изображений согласуются с данными РФА: при плотности тока 10 мА/см^2 установлено унимодальное распределение с максимумом распределения в диапазоне 31-37 нм (60 % зёрен в диапазоне 15–50 нм), что соответствует размеру ОКР 29 нм и свидетельствует об однородной мелкозернистой структуре. При 4 мА/см^2 выявлено бимодальное распределение с максимумами в областях 10-13 нм и 48-75 нм; бимодальность коррелирует с повышенной шероховатостью Sq = 32,9 нм.

3. Установлено, что термическая обработка при 270 °C приводит к укрупнению кристаллитов, однако степень роста существенно различается: до 115-137 нм для покрытий из цианидного и до 44-58 нм из сульфит-тиосульфатного электролитов. Это свидетельствует о высокой подвижности границ зерен при осаждении золота из цианидного раствора. Ограничение роста зерен в покрытиях из сульфит-тиосульфатного электролита связано с включением серосодержащих компонентов, которые вызывают локальные искажения кристаллической решётки и закрепляют границы зерен, препятствуя их миграции при отжиге.

4. Установлено, что формирование механических свойств покрытий определяется различными доминирующими механизмами упрочнения и зависят от состава электролита нанесения покрытий. Для покрытий, осаждённых из цианидного электролита, при увеличении плотности тока от 4 до 10 мА/см^2 твёрдость снижалась с 1,73 до 0,82 ГПа, а размер кристаллитов возрастал с 31,2 до 35,6 нм. Увеличение размера кристаллитов и соответствующее уменьшение $d^{-1/2}$ приблизительно на 6 % качественно согласуются с соотношением Холла–Петча [94]. Однако снижение твёрдости примерно в 2,1 раза существенно превышает изменение, которое можно связать только с размерным фактором. Следовательно, увеличение размера кристаллитов вносит вклад в снижение твёрдости, но не объясняет его полностью; на механические свойства покрытий влияют также другие структурные факторы.

5. Показано, что равномерность покрытий при формировании контактных площадок диаметром 5-500 мкм зависит от состава электролита и плотности тока. Относительный разброс толщины покрытий, рассчитанный как отношение разности

максимальной и минимальной толщин к максимальной толщине, в цианидном электролите составляет 15,9 % при 4 мА/см^2 и уменьшается до 9,0 % при 10 мА/см^2. Для сульфит-тиосульфатного электролита соответствующие значения составляют 2,9 и 6,2 %. Таким образом, сульфит-тиосульфатный электролит обеспечивает более высокую равномерность толщины покрытий в исследованном диапазоне диаметров контактных площадок при обеих плотностях тока. Полученные результаты в совокупности с установленной совместимостью с фоторезистивными материалами подтверждают перспективность его применения взамен цианидного электролита в технологических процессах микроэлектроники.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН НА СТРУКТУРУ ОСАЖДЁННЫХ СЛОЁВ И КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Классическим способом подготовки кремния является удаление естественного оксида в растворах плавиковой кислоты. Такая обработка приводит к формированию преимущественно гидрогенизированной поверхности, содержащей связи Si–H [109–111]. Исследования устойчивости H-терминированного кремния показывают, что в водных растворах поверхность постепенно окисляется, причем скорость изменения зависит от pH и структуры кремния [112]. Следовательно, удаление оксида само по себе не гарантирует однородного зародышеобразования и получения сплошного металлического слоя.

Подходы к повышению электрохимической активности кремния можно условно разделить на две группы. Первая группа основана на морфологической активации, то есть на увеличении истинной площади поверхности и числа потенциальных центров восстановления. К ней относятся реактивное ионное травление, анизотропное химическое травление и формирование пористого кремния. Развитая поверхность создает большое количество участков зародышеобразования и может интенсифицировать осаждение металла. В частности, пористый кремний широко используется как матрица для электрохимического и иммерсионного осаждения металлов благодаря высокой удельной поверхности и системе открытых пор [113–115].

Однако, морфологическая активация не всегда совместима с требованиями технологии планарных полупроводниковых приборов.

Вторая группа подходов может быть обозначена как химическая активация. В этом случае предполагается изменение состава и терминации поверхности кремния без существенного увеличения ее геометрической площади. Химическое состояние границы раздела способно влиять на смачивание, адсорбцию компонентов электролита, плотность поверхностных состояний и кинетику переноса заряда.

Целью настоящей главы являлась оценка влияния морфологической и химической модификации поверхности кремния на механизм электрохимического осаждения золота и его зародышеобразования. В качестве способов морфологической активации исследовали реактивное ионное травление, обработку в растворе KOH и электрохимическое формирование пористого кремния; химическую модификацию проводили в растворах на основе спирта. Для оценки возможности технологической применимости предложенных режимов химической обработки кремния провели сравнительное исследование процесса

осаждения и структуры золотых покрытий, осажденных из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов.

5.1 Влияние способа химической обработки на морфологию кремниевых пластин, осажденных слоев золота и процесс электрохимического осаждения из цианидного электролита

В качестве полупроводниковых кремниевых структур использовали пластины 5КЭФ3/380ЭКЭС0,01 с ориентацией (111). На эпитаксиальный слой наносили диэлектрическое покрытие Si_3N_4 толщиной 0,1 мкм, а на обратной стороне пластины формировали омический контакт NiAu. Методом фотолитографии на рабочей (эпитаксиальной) стороне формировали окна площадью 8 мм^2 и по маске фоторезиста удаляли Si_3N_4. Для удаления слоя диэлектрика использовали 2 способа, применяемых в производстве полупроводниковых приборов: реактивное ионное травление и жидкостное химическое травление в смеси HF : NH_4F : H_2O = 90 : 690: 186 (об.).

Для оценки влияния обработки все образцы выдерживали в 5% растворе плавиковой кислоты в течение 1 мин, промывали деионизованной водой с сопротивлением 18 МОм в течение 2-3 минут, затем, без осушения, проводили одну из химических обработок для структурной модификации поверхности кремния (Таблица 5.1, обработки 2, 3).

Таблица 5.1 – Обработки полупроводниковых кремниевых пластин перед электроосаждением золота и поляризационными исследованиями

№	Способ обработки поверхности	
1.	HF	Химическая обработка в 5% растворе HF 1 мин, промывка в деионизованной воде 2-3 мин
2.	KOH	Химическая обработка в 5%-ном растворе KOH, 1 мин; промывка в деионизованной воде воде 2-3 мин
3.	Si-por	Анодная электрохимическая обработка в электролите HF : C_2H_5OH = 1 : 1, плотность тока 7 мА/см^2, в течение 6 сек, без последующей промывки и осушения образца
4.	C_2H_5OH (этанол)	Химическая обработка в этаноле 1 мин; без последующей промывки и осушения образца
5.	HF : C_2H_5OH, 1 : 1	Химическая обработка в растворе HF : C_2H_5OH, 1 : 1 (об.), 10 сек; без последующей промывки и осушения образца
6.	HF : C_2H_5OH, 1 : 20	Химическая обработка в растворе HF : C_2H_5OH, 1 : 20 (об.), 1 мин; без последующей промывки и осушения образца

Для сопоставления влияния различных способов подготовки кремния на морфологию формирующихся слоев золота электроосаждение проводили при плотности тока 10 мА/см^2 в течение 6 с (расчетная толщина покрытия 0,06 мкм) (Рисунок 5.1).

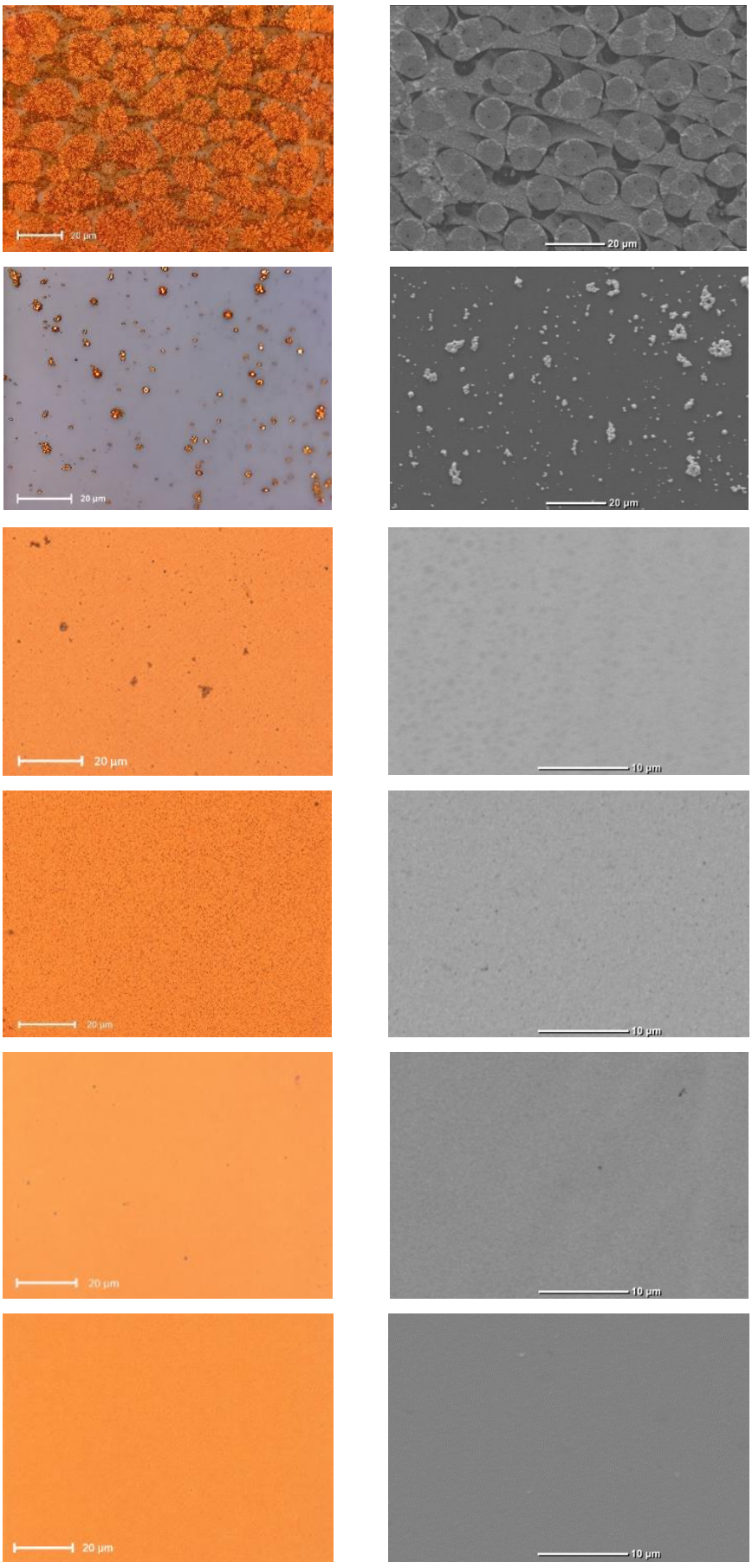


Рисунок 5.1 – Оптические изображения, полученные на 3D-профилометре S-Neox (слева), и СЭМ-изображения (справа) слоев золота, осажденных на кремний после различных обработок.

В качестве контрольных использовали образцы после стандартного травления в растворе HF, относительно которых анализировали результаты морфологической и химической модификации кремния. Несмотря на удаление оксидной пленки, на контрольных образцах наблюдалось островковое зародышеобразование золота, что указывает на недостаточную электрохимическую активность кремния в данных условиях.

Катодные поляризационные кривые осаждения золота на кремний после различных обработок приведены на рисунке (Рисунок 5.2). Способ удаления диэлектрика существенно влияет на ход поляризационных кривых. Например, после обработки в растворе плавиковой кислоты на образцах, где диэлектрический слой Si_3N_4 удаляли методом реактивного ионного травления (РИТ), рост катодного тока начинается при потенциалах отрицательнее - 0,2 В, по сравнению с - 0,43 В для образцов, на которых Si_3N_4 удаляли методом жидкостного травления (Рисунок 5.2, вставка). Кроме того, при одинаковых потенциалах плотность катодного тока после РИТ значительно выше. Это, вероятно, связано со структурными изменениями поверхности.

После жидкостного травления поверхность характеризуется сравнительно гладким рельефом со среднеквадратичной шероховатостью Sq = 0,14 нм. На АСМ-изображении наблюдаются плавные изменения высоты поверхности без выраженного развития наномасштабного рельефа (Рисунок 5.3 а).

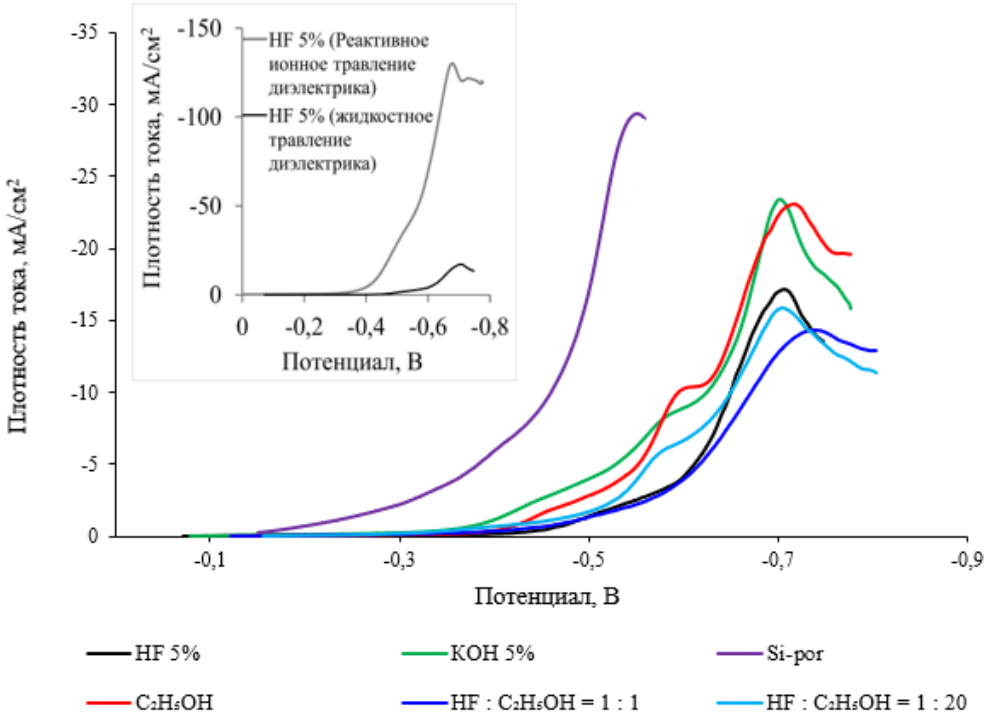
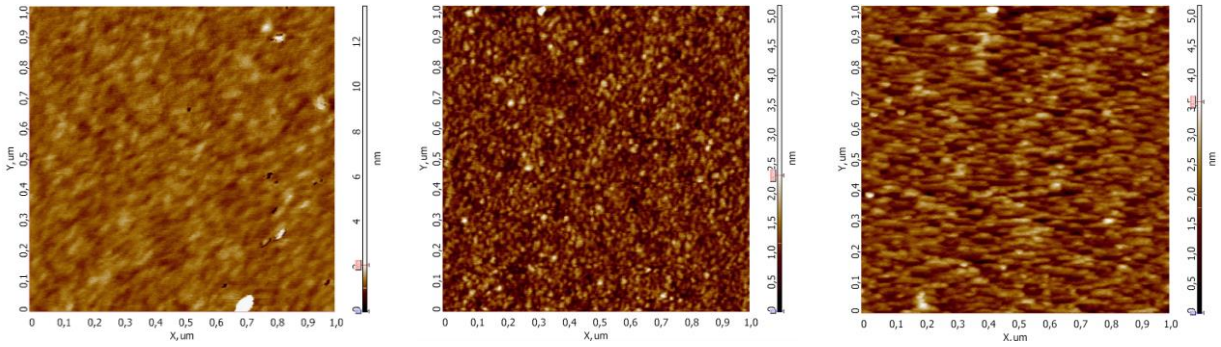


Рисунок 5.2 – Влияние химической обработки кремниевых полупроводниковых структур на ход катодных поляризационных кривых в цианидном электролите золочения; вставка - влияние способа удаления диэлектрической маски Si_3N_4 на плотность тока электрохимического осаждения золота после химической обработки кремниевых структур в 5% HF.

После реактивного ионного травления среднеквадратичная шероховатость увеличивается более чем в два раза и составляет Sq = 0,30 нм. При этом поверхность приобретает развитый наномасштабный рельеф с высокой плотностью локальных выступов и впадин (Рисунок 5.3, б), что свидетельствует об увеличении истинной площади поверхности и числа потенциальных центров электрохимического восстановления. Развитый наномасштабный рельеф, увеличение истинной площади поверхности и плотности структурных дефектов создают дополнительные активные центры электрохимического восстановления и зародышеобразования, способствуя снижению энергетического барьера начальных стадий осаждения золота. Дополнительным фактором может являться изменение электронных свойств приповерхностного слоя кремния – формирующиеся в процессе реактивного ионного травления дефекты могут приводить к увеличению плотности поверхностных состояний и облегчению переноса заряда через границу раздела кремний-электролит.



(а) (б) (в)

Рисунок 5.3 – АСМ-изображения (1x1 мкм) кремниевых образцов после удаления слоя Si_3N_4 методами жидкостного (а) и реактивного ионного травления (б);
(в) - АСМ-изображения кремниевых образцов после обработки в КОН 5%

Обработка в растворе 5% KOH так же, как РИТ, приводит к увеличению шероховатости поверхности кремния – до Sq = 0,42 нм, и формированию выраженного рельефа (Рисунок 5.3, в). Однако, несмотря на увеличение истинной площади поверхности, осаждение золота носит локальный характер: покрытие формируется в виде отдельных участков, а плотность катодного тока существенно ниже, чем после реактивного ионного травления (Рисунок 5.2). Вероятной причиной наблюдаемого явления выступает пассивация поверхности, препятствующая равномерному переносу заряда. В ряде исследований продемонстрирована эффективность щелочной активации кремниевых подложек перед электрохимическим осаждением других металлов, в частности, никеля. Согласно данным [116], щелочная обработка способствует формированию на поверхности кремния гидроксильных групп (– OH), которые в дальнейшем обеспечивают образование подвижных мостиковых связей Si – O – Me, значительно улучшающих адгезию осадка. Тем

не менее, в контексте настоящего исследования, при электрохимическом осаждении золота из цианидных электролитов на кремний (111), щелочная обработка не обеспечила формирование сплошных золотых покрытий. Это может быть связано с кристаллографической ориентацией используемых подложек. Травление кремниевых пластин ориентации (111) в растворах щелочи протекает значительно медленнее и сложнее, чем для ориентаций (100) или (110), поскольку плоскость (111) обладает максимальной плотностью упаковки атомов и наибольшей энергией связи [117]. В ходе щелочного травления на плоскости (111) активно протекают реакции окисления с образованием гидратированного слоя оксида/гидроксида кремния. Согласно современным представлениям, при взаимодействии кремния с щелочными растворами на поверхности образуются гидроксилированные оксидные (SiOx, Si – OH) и силикатные поверхностные соединения, формирующие поверхностный слой, влияющий на перенос заряда через границу раздела кремний–электролит [117,118]. Такой слой существенно затрудняет перенос электронов через границу раздела кремний–электролит и ограничивает восстановление ионов золота отдельными локальными участками нарушения пассивной пленки [119–121]. Этот пассивирующий слой блокирует электрохимическое восстановление ионов золота, вынуждая процесс протекать лишь в локальных точках пробоя пленки. Для сравнения, при ориентации поверхности кремния (100) щелочная обработка обычно приводит к формированию правильного пирамидального нанорельефа (ямок травления) без столь выраженного сплошного пассивирующего слоя [122,123], что может способствовать более равномерному распределению центров зарождения и улучшению качества осаждаемого покрытия.

Анодная обработка кремниевых образцов в смеси C_2H_5OH : HF = 1 : 1 (Si-por) привела к формированию сплошного золотого покрытия (Рисунок 5.1). Потенциал начала катодной реакции осаждения золота при этом составляет -0,18 В, и близок к потенциалу начала реакции для образцов кремния, активированных методом реактивного ионного травления, а катодный ток осаждения золота выше, чем, для других видов химических обработок образцов (Рисунок 5.2), за счет увеличения эффективной площади при формировании пористой структуры.

Несмотря на более интенсивное протекание электрохимического процесса осаждения золота после реактивного ионного травления (РИТ) и формирования пористого кремния (Si-por), применимость данных методов имеет существенные ограничения в контексте производства полупроводниковых приборов. Оба подхода приводят к увеличению эффективной площади поверхности и формированию развитого нанорельефа, что критически сказывается на электрофизических характеристиках

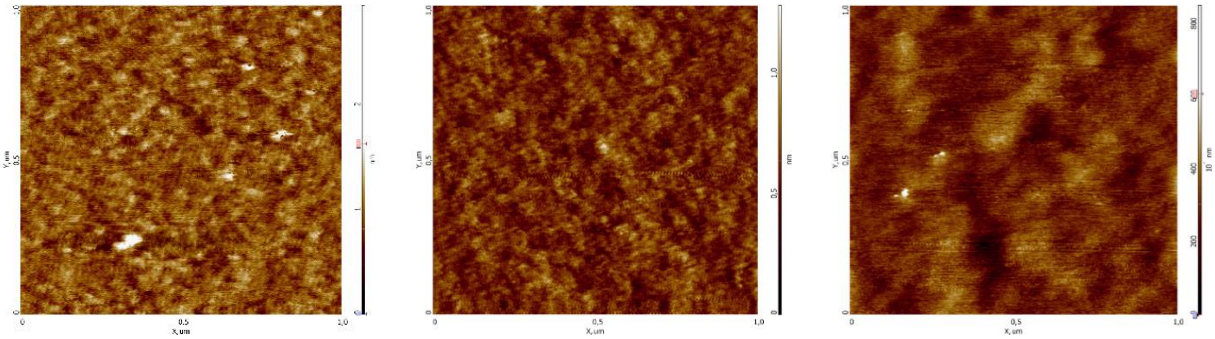
приборов. Во-первых, структурные повреждения приповерхностного слоя, вызванные ионной бомбардировкой при РИТ, провоцируют рост обратных токов утечки и деградацию характеристик p-n-переходов [124]. Во-вторых, увеличение площади границы раздела металл–полупроводник сопровождается ростом барьерной емкости контакта, а также усилением влияния поверхностных состояний, что приводит к увеличению паразитических емкостей и ухудшению высокочастотных характеристик приборов [125]. Кроме того, слои пористого кремния характеризуются пониженной механической прочностью и внутренними напряжениями [126,127], что может приводить к отслоению металлизации и снижению надежности кристалла в целом. Таким образом, искусственное увеличение площади поверхности вступает в противоречие с требованиями к минимизации поверхностных дефектов в активных элементах микросхем, что обуславливает необходимость поиска методов химической модификации без существенного изменения геометрии поверхности.

В рамках настоящей работы была выдвинута гипотеза, что предварительная обработка кремния в спиртосодержащих растворах позволит повысить сплошность и адгезию электроосаждённых слоёв золота. Этанол снижает поверхностное натяжение жидкой фазы и улучшает её контакт с поверхностью кремния, что может способствовать более однородному зародышеобразованию золота [128].

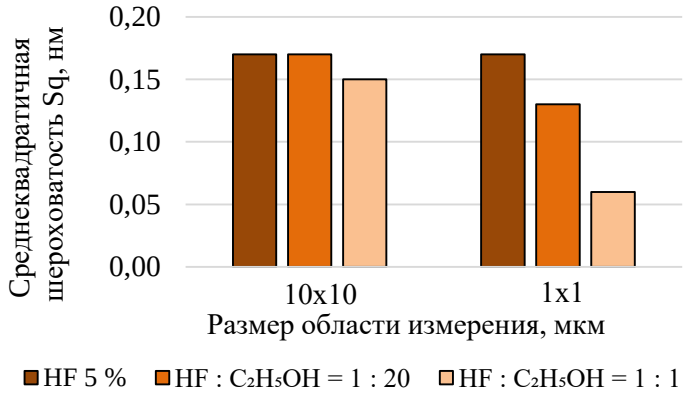
Смеси $HF : C_2H_5OH$ обеспечивают удаление поверхностного оксида при одновременном контакте освобождённой от оксида поверхности со спиртовой средой. Для оценки гипотезы исследовали растворы с соотношением компонентов 1 : 1 и 1 : 20. Состав 1 : 1 соответствует электролитам, применяемым для формирования пористого кремния, тогда как состав 1 : 20 выбран как менее активный по отношению к слоям SiO_2 и Si_3N_4 и потенциально более совместимый с технологическими процессами изготовления полупроводниковых приборов.

По данным АСМ, обработки в растворах $HF : C_2H_5OH$ обеспечивают сохранение гладкой поверхности кремния без формирования развитого рельефа. На участках размером 10×10 мкм значения среднеквадратичной шероховатости после обработки в 5% растворе HF и смесях $HF : C_2H_5OH$ с соотношениями 1 : 20 и 1 : 1 составляют соответственно 0,17, 0,17 и 0,15 нм. Для данного масштаба участка поверхности влияние состава раствора незначительно. На участках 1×1 мкм уменьшение Sq от 0,17 до 0,13 и 0,06 нм указывает на более выраженное изменение локальной шероховатости, наиболее заметное для смеси 1 : 1. Такая зависимость согласуется с представлением об улучшении смачиваемости поверхности кремния и пространственной однородности удаления оксидных и загрязняющих участков. Сохранение близких значений Sq на площади 10×10 мкм

обусловлено вкладом протяжённых неоднородностей и единичных выступающих частиц.



(а) (б) (в)



(г)

Рисунок 5.4 – АСМ-изображения образцов кремния (участок 1x1 мкм), обработанного в (а) – HF 5%, (б) – HF : C_2H_5OH, 1 : 20, 1 мин, (в) – HF : C_2H_5OH, 1 : 1, 1 мин, (г) – зависимость шероховатости образцов в зависимости от размера участка АСМ-изображения и обработки поверхности кремния.

Поляризационные кривые (Рисунок 5.2) и хронопотенциограммы (Рисунок 5.5) демонстрируют согласующееся влияние способа подготовки поверхности кремния на процесс электрохимического осаждения золота. В гальваностатическом режиме при плотности тока 10 мА/см^2 минимальная поляризация наблюдается после обработки в смеси этанола и плавиковой кислоты, тогда как для образцов после обработки в KOH потенциал быстро смещается в область около -2,2 В и остается практически неизменным в течение всего процесса осаждения. Для образцов после обработки в HF и выдержки в этаноле потенциал занимает промежуточное положение.

Интересная особенность наблюдается для образцов, обработанных в смесях этанола и плавиковой кислоты. Несмотря на то что для пористого кремния характерно более раннее начало восстановления золота, на поляризационных кривых, в условиях гальваностатического осаждения, образцы, обработанные в смеси HF : C_2H_5OH, характеризуются наиболее положительными значениями потенциала. Это свидетельствует о снижении поляризации процесса на стадии роста покрытия по сравнению с другими исследованными способами обработки поверхности. Аналогично данным Niwa et al.[128],

наблюдаемое изменение потенциала в начальный момент времени (Рисунок 5.5, обработки HF : C_2H_5OH с соотношениями 1 : 20 и 1 : 1, Таблица 5.1) может быть связано с формированием переходного поверхностного состояния, предшествующего интенсивному зародышеобразованию золота.

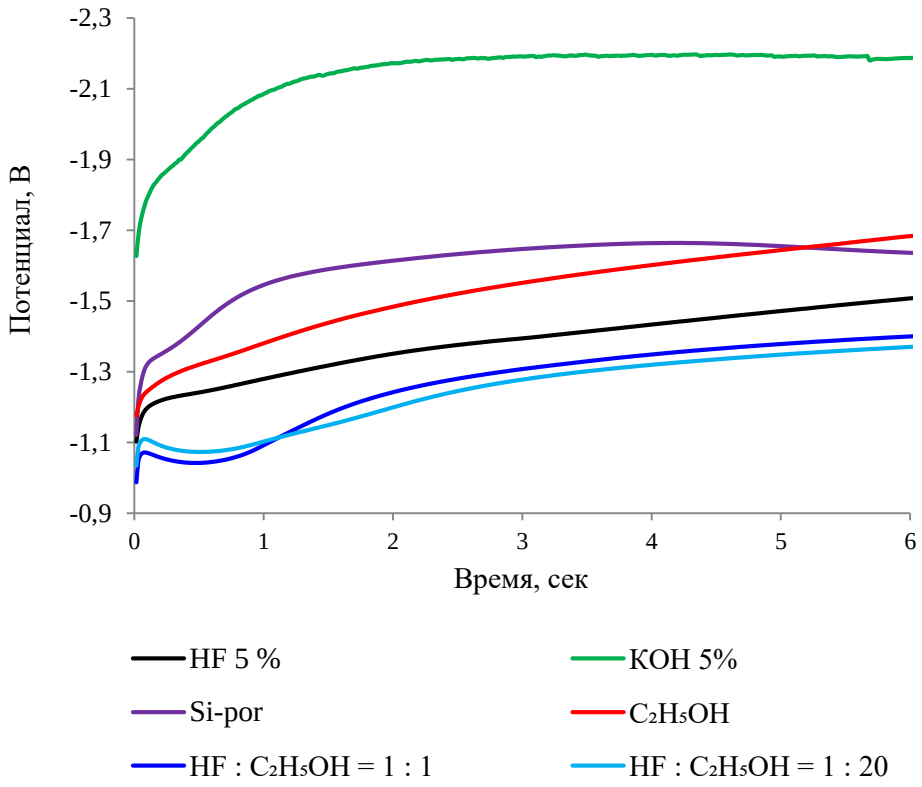
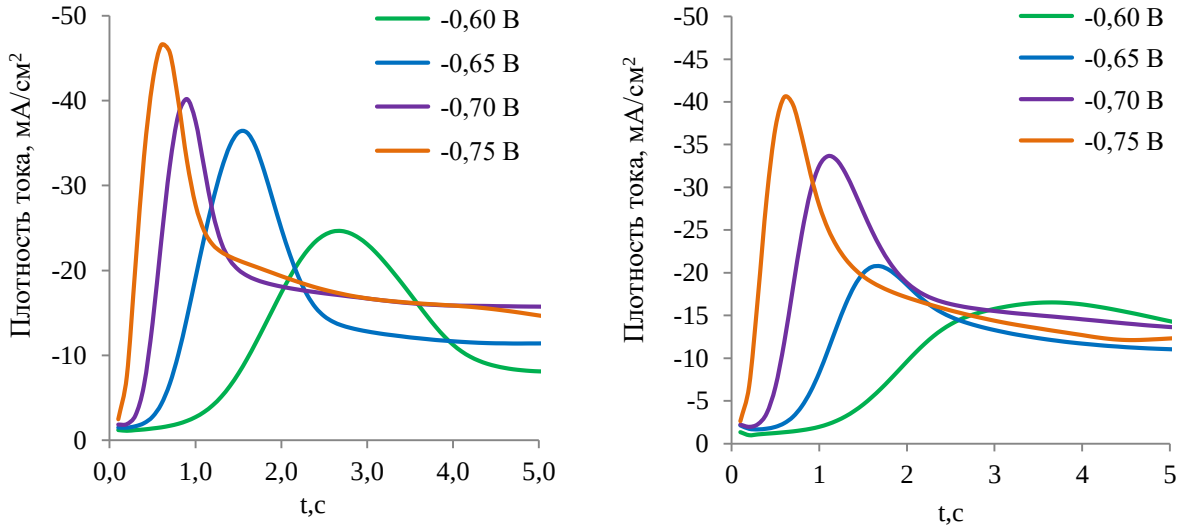


Рисунок 5.5 – Влияние химической обработки кремниевых полупроводниковых структур на хронопотенциометрические кривые осаждения золота из цианидного электролита

Таким образом, электроосаждение золота определяется совокупным влиянием морфологии и химического состояния поверхности кремния. Обработка в смеси HF с этиловым спиртом обеспечивает более однородное формирование слоя золота без существенного увеличения шероховатости. Однако, роль этилового спирта в данном эффекте требует уточнения: полученные результаты не позволяют установить, влияет ли он преимущественно на смачивание и химическое состояние поверхности, на активацию центров или непосредственно на соотношение процессов зародышеобразования и роста. В связи с этим далее проведен количественный анализ токовых транзиентов, полученных после обработки кремния в 5% растворе HF и в этиловом спирте.

5.2 Исследование механизма зародышеобразования золота, осажденного из цианидного электролита на кремниевые пластины 5КЭФ3 после обработок в HF и C_2H_5OH

Для оценки механизмов зародышеобразования после скачкообразного изменения потенциала до заданного значения регистрировали потенциостатические транзиенты плотности тока *j(t)*, представляющие собой зависимости плотности тока от времени при различных потенциалах. Ход токовых транзиентов, снятых после обработки кремниевых образцов в HF и C_2H_5OH (Таблица 5.1), для осаждения золота из цианидного электролита имеет классическую форму(Рисунок 5.6) – после достижения максимума плотность катодного тока понижается и выходит на плато.



(а) (б)

Рисунок 5.6 – Зависимости плотности тока осаждения золота из цианидного электролита от времени, после обработки кремниевых образцов в HF 5% (а) и C_2H_5OH (б).

Количественный анализ транзиентов, полученных из цианидного электролита, проводили в рамках кинетической теории электрохимического зародышеобразования и роста, развитой в моделях Бьюика–Флейшмана–Тёрска (BFT), Шарифкера–Хиллса (SH) и Исаева–Зайкова (IZ) [46,47,53,55]. Обозначения 2D и 3D характеризуют двумерный и трехмерный рост соответственно; I и P − мгновенное и прогрессирующее зародышеобразование; D и K − диффузионный и кинетический контроль роста. Экспериментальные транзиенты сопоставляли с нормированными зависимостями указанных моделей.

Расчёт показателя α и сопоставление экспериментальных транзиентов с теоретическими моделями зародышеобразования выполняли при потенциалах - 0,60 и - 0,65 В (Рисунок 5.7, Рисунок 5.8). На восходящей ветви модель IZ–3D–P–K имела

минимальное значение RMSE для трёх из четырёх транзиентов: после обработок HF при обоих потенциалах и HF, C_2H_5OH при - 0,65 В. Для обработки HF, C_2H_5OH при - 0,60 В наилучшее соответствие получено для модели BFT–2D–P–K. Таким образом, начальная стадия осаждения в исследованном диапазоне потенциалов согласуется преимущественно с прогрессирующим зародышеобразованием при кинетическом контроле роста. При - 0,65 В для обоих способов обработки поверхности установлено соответствие модели прогрессирующего 3D-зародышеобразования Исаева–Зайкова.

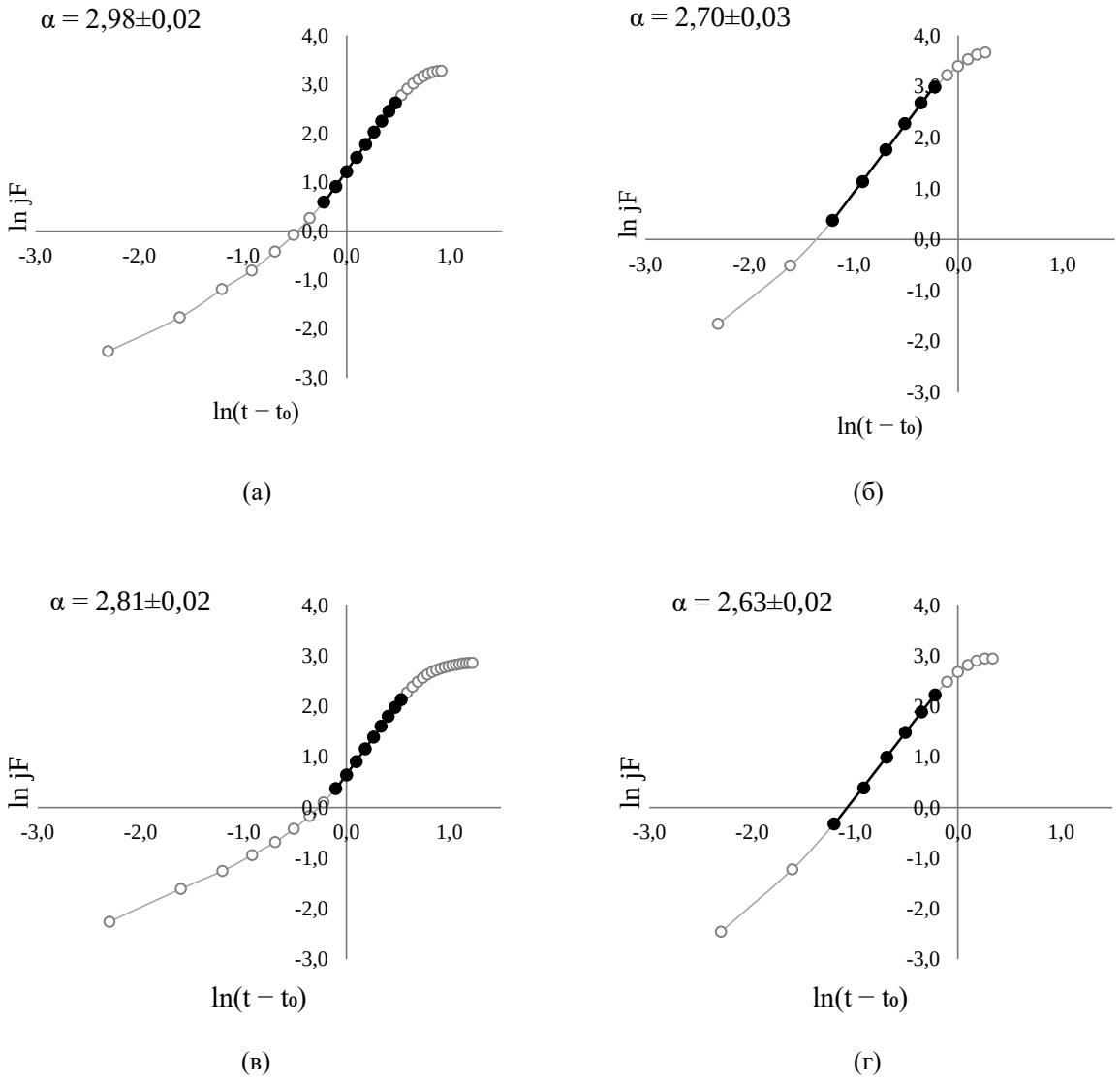


Рисунок 5.7 – Линейные участки регрессии и рассчитанные для них коэффициенты α при осаждении золота из цианидного электролита при потенциалах -0,6 В (а, в) и -0,65 В (б, г) после химической обработки кремния в HF (а, б) и HF, C_2H_5OH (в, г).

Рассчитанные значения показателя α составили 2,98 и 2,70 после обработки в HF при потенциалах -0,60 и -0,65 В соответственно и 2,81 и 2,62 после обработки в HF, C_2H_5OH. Все полученные значения α превышают 2 и в целом ближе к значению α = 3,

характерному для трёхмерного прогрессирующего зародышеобразования при кинетическом контроле. Вместе с тем для поверхности, обработанной в HF, C2H5OH, при потенциале -0,60 В минимальное значение RMSE получено для модели BFT–2D–P–K. Таким образом, прогрессирующий характер зародышеобразования и кинетический контроль в данном случае подтверждаются обоими критериями, тогда как вывод о размерности роста не является однозначным: значение α указывает преимущественно на трёхмерный рост, а критерий минимального RMSE − на двумерную модель BFT–2D–P–K.

При анализе полного диапазона первичного пика после обработки поверхности в HF минимальные значения RMSE получены для модели BFT–2D–P–K при обоих исследованных потенциалах (Таблица 5.2). Переход от модели IZ–3D–P–K на восходящей ветви к модели BFT–2D–P–K при описании полного транзиента указывает прежде всего на изменение геометрии роста и площади электроактивной поверхности после достижения максимума тока при сохранении кинетического контроля. После обработки в HF, C_2H_5OH полные транзиенты лучше описываются диффузионной моделью SH–3D–P–D, что свидетельствует об увеличении вклада диффузионного массопереноса на нисходящей ветви. Таким образом, механизм начального зародышеобразования следует характеризовать по восходящей ветви, а результаты сопоставления во всём диапазоне использовать для оценки применимости моделей к последующему росту слоя.

Таким образом, в диапазоне потенциалов - 0,60…- 0,65 В начальная стадия осаждения золота характеризуется прогрессирующим зародышеобразованием при кинетическом контроле роста. Для трёх из четырёх транзиентов минимальное значение RMSE на восходящей ветви получено для модели трёхмерного роста Исаева-Зайкова. Исключение составляет осаждение при - 0,60 В после обработки в HF, C_2H_5OH, которое лучше описывается двумерной моделью Бьюика-Флейшмана-Тёрска. Изменение модели при включении нисходящей ветви свидетельствует об усложнении процесса после достижения максимума тока. После обработки в HF это изменение преимущественно связано с переходом к двумерной геометрии роста при сохранении кинетического контроля, тогда как после обработки в HF, C_2H_5OH соответствие модели SH–3D–P–D указывает на увеличение вклада диффузионного массопереноса. Поэтому результаты моделирования в первую очередь характеризуют начальный этап формирования покрытия и не подтверждают сохранение механизма после достижения максимума плотности катодного тока.

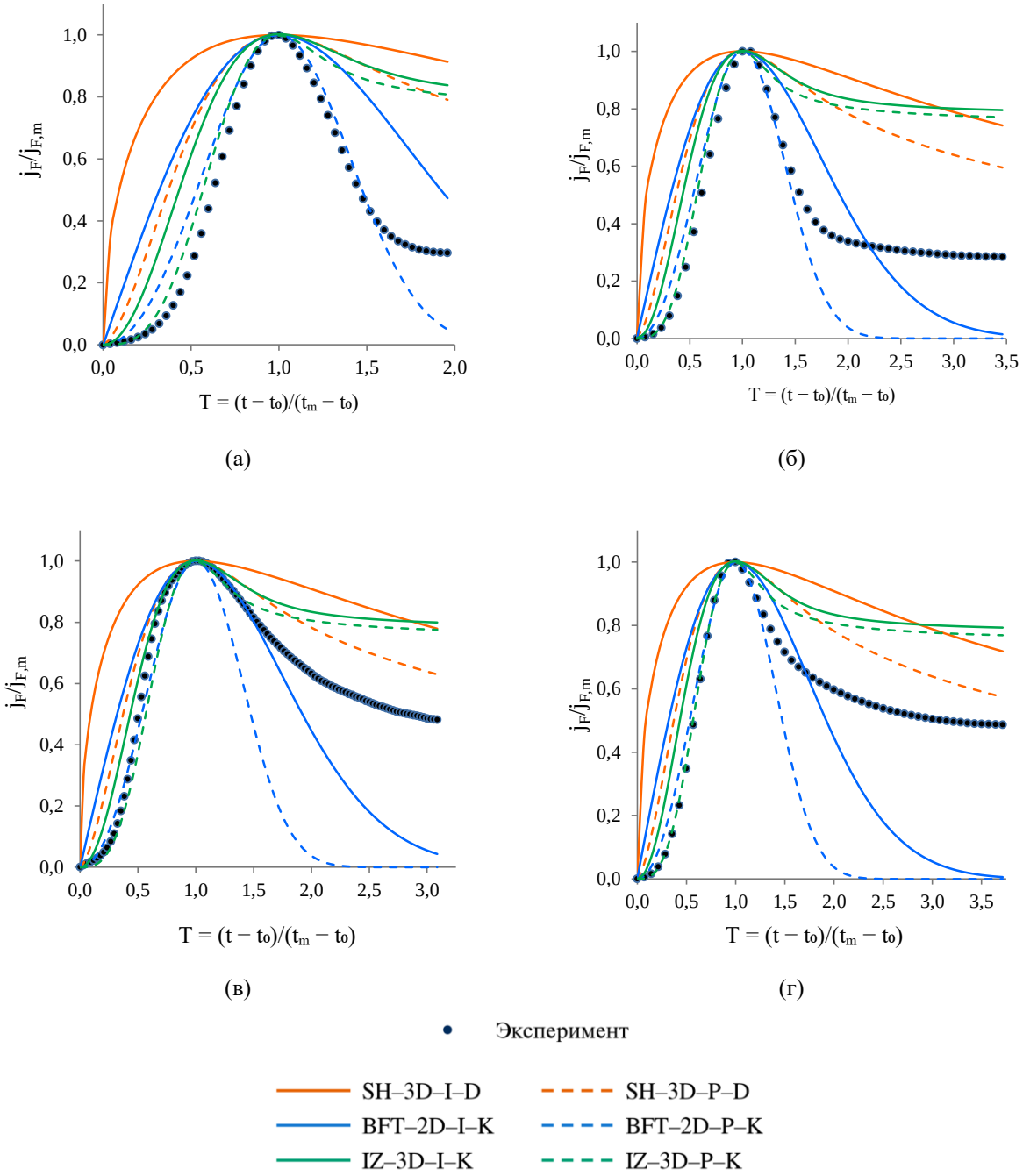


Рисунок 5.8 – Результаты количественного сопоставления экспериментальных транзиентов плотности тока с теоретическими моделями зародышеобразования и роста золота при потенциалах -0,6 В (а, в) и -0,65 В (б, г) после химической обработки кремния в HF (а, б) и HF, C_2H_5OH (в, г).

Таблица 5.2 – Результаты количественного сопоставления экспериментальных данных теоретическим моделям зародышеобразования и роста золота на кремнии после обработок в HF и HF, C_2H_5OH

№	Способ обработки поверхности кремния	Потенциал осаждения E, В	Модель с минимальным RMSE для восходящей ветви транзиента*	RMSE	R^2	Модель с минимальным RMSE для полного диапазона первичного тока	RMSE	R^2
1	HF	−0,60 В	IZ–3D–P–K	0,069	0,966	BFT–2D–P–K	0,112	0,883
2	HF	−0,65 В	IZ–3D–P–K	0,053	0,979	BFT–2D–P–K	0,217	0,326
3	HF, C_2H_5OH	−0,60 В	BFT–2D–P–K	0,056	0,980	SH–3D–P–D	0,139	0,743
4	HF, C_2H_5OH	−0,65 В	IZ–3D–P–K	0,012	0,999	SH–3D–P–D	0,169	0,521

* Краткие обозначения: SH − модель Шарифкера-Хиллса; BFT − модель Бьюика-Флейшмана-Тёрска; IZ − модель Исаева-Зайкова; I и P − мгновенное и прогрессирующее зародышеобразование соответственно; D и K − диффузионный и кинетический контроль роста; RMSE − корень из средней квадратичной ошибки; R^2 − коэффициент детерминации. Расчёты выполнены для нормированных значений плотности тока

При близких значениях шероховатости кремния различия в формировании золотого слоя после обработки поверхности в 5% растворе HF и спиртосодержащих растворах нельзя объяснить только морфологией подложки. Они могут быть связаны с изменением характера химических связей на поверхности и условий переноса заряда на границе кремний/электролит. Для проверки этого предположения исследовали химическое состояние кремния после соответствующих обработок.

5.3 Исследование влияния спиртосодержащих растворов на химическое состояние поверхности кремния

Методами ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) сопоставляли состояние поверхности кремния после обработки в 5% растворе HF, последующей обработки в C_2H_5OH, а также в смесях HF : C_2H_5OH с соотношениями компонентов 1 : 20 и 1 : 1. При интерпретации ИК-спектров НПВО необходимо учитывать многофононное поглощение монокристаллического кремния. Для Si характерны полосы около 1448, 1378, 1121, 964, 896, 819, 740, 689 и 610 $см^{-1}$, что согласуется с широкими максимумами в исследуемых спектрах [129,130]. Поэтому области 600-1500 $см^{-1}$ следует рассматривать как результат наложения многофононного поглощения решётки Si и

колебаний поверхностных соединений, избегая однозначного отнесения широких полос только к химическим группам поверхности.

Удаление естественного оксида растворами HF сопровождается формированием преимущественно гидрид-терминированной поверхности Si-H. Ранее методами ИК-спектроскопии было показано присутствие моно-, ди- и тригидридных центров на поверхности Si(111) после HF-обработки [131]. Впоследствии для Si(111) была продемонстрирована возможность получения упорядоченной поверхности, преимущественно терминированной моногидридными группами [132]. Теоретический анализ механизма HF-травления также показал, что замещение поверхностных связей Si–O связями Si–H является закономерным результатом взаимодействия кремния с HF [133].

Следовательно, добавление этанола в смесь для химической обработки кремния после обработки в 5% HF следует рассматривать на фоне уже протекающих процессов удаления SiO_2 и гидридной терминации.

Несмотря на преимущественно гидридную терминацию кремния после удаления оксида растворами HF, непосредственный контакт поверхности с фторидсодержащей средой допускает сохранение остаточных фторсодержащих состояний. Для оценки вероятности их образования необходимо учитывать влияние концентрации HF, состава растворителя, кристаллографической ориентации кремния, продолжительности обработки и последующей промывки. При этом следует различать ковалентно связанные поверхностные группы Si–F, смешанные H–Si–F-содержащие формы и адсорбированные либо ионосорбированные частицы F^-, HF_2^- и других фторидных комплексов, поскольку обнаружение фтора методом РФЭС не позволяет однозначно установить характер его связи с кремнием.

Использование в качестве фторидсодержащего компонента водного раствора плавиковой кислоты, в отличие от безводного фторида аммония, обусловливает присутствие воды в этанольной смеси и требует учитывать взаимодействие всех трёх компонентов. Наличие воды в растворе обработки может приводить к образованию на поверхности кремния ≡Si–OH групп, наиболее прямым механизмом образования которых является гидролиз остаточных Si–F-связей

$$\equiv Si–F + H_2O \rightarrow \equiv Si–OH + HF \qquad (5.1)$$

Дополнительное гидроксилирование может происходить вследствие более медленного взаимодействия воды или OH^- групп с Si–H-центрами, прежде всего

на атомных ступенях, дефектах и шероховатых участках, а также при неполном удалении исходного оксида и начальном повторном окислении поверхности.

При контакте этанола с гидрид-терминированной поверхностью кремния наиболее вероятна физическая адсорбция молекул спирта. Образование ковалентных связей при кратковременном взаимодействии этанола с гидрид-терминированной поверхностью кремния маловероятно (см. главу 1). Тем не менее, возможность формирования связей $Si-C_2H_5$ и $Si–O–C_2H_5$ после обработки кремниевых образцов смесью HF : C_2H_5OH в литературе освещена недостаточно и была оценена в рамках настоящей работы. Поскольку измерения методами ИК-НПВО и РФЭС проводили в вакууме, слабо физически адсорбированные молекулы этанола должны были преимущественно десорбироваться. На образование ковалентных связей могли бы указывать устойчивые полосы валентных колебаний С–Н этильных групп в области 2850–3000 $см^{-1}$ и полосы Si–O–C в области 1000–1170 $см^{-1}$ в ИК-спектрах, а также низкоэнергетическая компонента C 1s при 283,5–284,0 эВ, соответствующая связи C–Si, или компонента при 286,2–286,8 эВ, относимая к атому углерода в группе $O–CH_2$ [134,135]. Однако, в ИК-НПВО- и РФЭС-спектрах указанные признаки химически связанных с кремнием этильных групп не регистрировались (Рисунок 5.9). Следовательно, полученные результаты не подтверждают образование связей $Si–C_2H_5$ и $Si–O–C_2H_5$ в пределах чувствительности использованных методов.

Оценка появления Si-H связей после обработки в 5% растворе плавиковой кислоты и сохранение гидридной терминации после промывки в этиловом спирте может быть подтверждено по полосам валентных колебаний $Si–H/SiH_x$ в области 1980-2220 $см^{-1}$. Однако, в использованной геометрии приставки нарушенного полного отражения (НПВО) с алмазным кристаллом диагностическая для связей Si–H область 1900-2300 $см^{-1}$ характеризуется значительным вкладом собственного поглощения кристалла [136]. На ИК-спектрах НПВО отсутствует характерный узкий пик в области 2070-2090 $см^{-1}$ (Рисунок 5.9) [128,137,138], поэтому ИК-спектры НПВО не позволяют независимо подтвердить или исключить гидридную терминацию поверхности.

Для дополнительного исследования поверхностных гидридов была применена трансмиссионная ИК-Фурье-спектроскопия порошков кремния после химической обработки, осушки при низком давлении и таблетирования в матрице KBr. В спектре исходного порошка обособленная полоса в области 1980–2220 $см^{-1}$ не выделялась (Рисунок 5.9). После обработки в 5% растворе HF во всех исследованных сериях появлялась широкая полоса с максимумом 2087–2095 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям $Si–H/SiH_x$. В серии сопоставляемых измерений интегральная интенсивность этой полосы после обработки в 5%-ном растворе HF увеличилась приблизительно в 3,5 раза

по сравнению с исходным порошком кремния. Уширение полосы по сравнению с монокристаллическим кремнием может быть обусловлено присутствием на поверхности частиц различных кристаллографических граней и дефектов, и, в меньшей степени, моно-, ди- и тригидридных центров. Последующая обработка порошка кремния после травления в HF и обработки в этиловом спирте не приводила к исчезновению полосы Si–H. Одновременно не было обнаружено воспроизводимого увеличения интенсивности полос валентных колебаний C–H в области 2800-3000 $см^{-1}$. Уменьшение интенсивности и ширины O-H связи в диапазоне (3000-3700 $см^{-1}$) обусловлено снижением содержания воды при спиртовой обработке порошков.

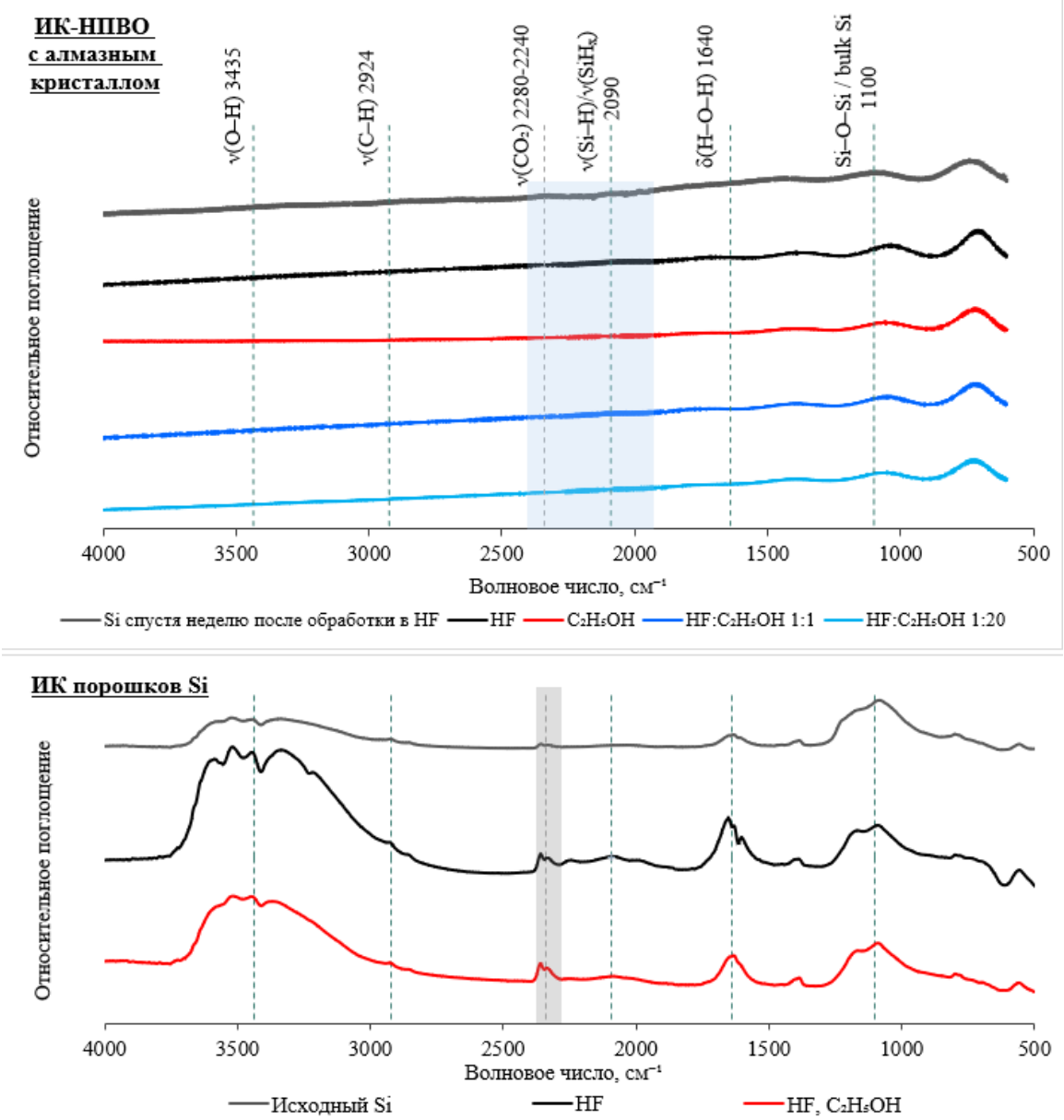


Рисунок 5.9 – ИК-НПВО и ИК-Фурье спектры кремниевых пластин и порошка Si после различных обработок. Заштрихованные диапазоны – исключенные для анализа области собственных фононных колебаний алмазного кристалла ИК-НПВО (голубым) и атмосферного CO_2 (серым).

По ИК-спектрам НПВО плоских кремниевых образцов оценивали возможное образование гидроксильных Si–OH групп. Положение ИК-полос поверхностных Si–OH-групп зависит от их химического окружения и степени водородного связывания. Наиболее специфичным признаком изолированных Si–OH на поврехности кремния является узкая полоса валентных колебаний O–H в области 3680-3730 $см^{-1}$; для силанольных групп поверхностного SiO_x/SiO_2 она может смещаться к 3740-3750 $см^{-1}$ [139,140], и колебания Si–O–H около 775-835 и 950-980 $см^{-1}$. Диапазон обнаружения последних, однако, недостаточно информативен, поскольку перекрывается полосами Si–O–Si, Si–O–C_2H_5 и C – O [140]. Поэтому отсутствие в полученных спектрах воспроизводимой узкой полосы при 3680-3750 $см^{-1}$ указывает на отсутствие спектроскопически определяемого количества изолированных Si–OH-групп, но не исключает их локального или субмонослойного содержания.

По данным РФЭС, линия Si 2p для всех четырех исследованных образцов удовлетворительно описывалась дублетом элементарного кремния Si^0 (Рисунок 5.10). Введение дополнительной разрешенной компоненты SiO_x не улучшало качество аппроксимации. Это указывает на отсутствие обнаруживаемого слоя оксида.

Слабый сигнал F 1s в области 685,97-686,75 эВ свидетельствует о сохранении небольшого количества фторсодержащих частиц после HF-обработки. Наряду с ковалентно связанными группами Si–F и смешанными H–Si–F-содержащими состояниями сигнал фтора после HF-обработки может быть обусловлен остаточными компонентами травящего раствора. Асимметрия спектров F 1s позволяет выделить низкоэнергетическую составляющую при 686,0-686,3 эВ и высокоэнергетическую составляющую при 687,2-687,5 эВ, близкие к значениям, отнесённым Portillo с соавторами соответственно к Si–F и кислородсодержащему окружению фтора [141]. После обработки этанолом нормированная интенсивность F 1s уменьшается до 0,6–0,8 от значения после HF, тогда как для смесей HF:C_2H_5OH = 1 : 20 и 1 : 1 она составляет соответственно около 0,8-0,9 и 1,4-1,8. Таким образом, обработка смесью 1 : 1 приводит преимущественно к увеличению количества Si–F-центров. Высокоэнергетическая составляющая допускает присутствие небольшого количества центров F–Si–O или SiO_xF_γ, однако её нельзя однозначно приписывать этим состояниям, поскольку в той же области могут проявляться адсорбированные HF и другие остаточные фторидные частицы. Отсутствие роста O/Si и разрешённого сигнала SiO_x в спектрах Si 2p свидетельствует против образования значительного оксифторидного слоя. Поэтому наиболее обоснованной является модель преимущественно гидрид-терминированной поверхности, содержащей субмонослойное количество Si–F и, возможно, меньшую долю кислородсодержащих фторированных центров.

В исследованных спектрах РФЭС максимум O 1s как после обработки 5% HF, так и после последовательной обработки в HF и в этиловом спирте, а также обработки смесями HF : C_2H_5OH = 1 : 20 и 1 : 1 находился соответственно при 532,3; 532,4; 532,6 и 532,4 эВ. Двухкомпонентная аппроксимация выявила O-I при 532,3-532,4 эВ и O-II при 533,3-533,5 эВ. После обработки кремния в 5% растворе HF относительная доля высокоэнергетической составляющей O-II составляла 25,0 %. Последующая обработка этанолом приводила к её снижению до 16,7 %, а применение смесей HF : C_2H_5OH с соотношениями 1 : 20 и 1 : 1 – до 9,2 и 12,3 % соответственно. Наиболее выраженное снижение O-II наблюдалось для смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20. Полученные результаты указывают на уменьшение вклада кислородсодержащих состояний с большей энергией связи при спиртосодержащей обработке. При этом O-II нельзя однозначно отнести к Si–OH, поскольку в данной области могут проявляться адсорбированная вода и этанол, связи C–O и Si–O–C_2H_5. Более того, для модельной H/OH-терминированной поверхности Si сигнал Si–OH был зарегистрирован около 532,3-532,4 эВ, то есть вклад гидроксильных центров может присутствовать и в основной компоненте O-I [142]. Отсутствие разрешённого сигнала SiO_x в области 102-104 эВ спектров Si 2p исключает образование значительного оксидного слоя, но не исключает отдельных Si–OH-центров, связанных с Si в низкой степени окисления.

Таким образом, после 5% HF и водной промывки присутствие локализованных Si–OH-центров достаточно вероятно, хотя поверхность остаётся преимущественно гидрид-терминированной. После обработки этанолом и смесью HF : C_2H_5OH = 1 : 20 присутствие Si–OH также возможно, однако отсутствие заметного увеличения отношения O/Si по данным РФЭС и выраженной полосы Si–O–H в ИК-спектрах указывает на невысокую поверхностную концентрацию этих групп. После обработки HF : C_2H_5OH = 1:1 без водной промывки перед погружением в электролит наиболее вероятно преобладание Si–H и Si–F при сравнительно малой доле Si–OH. Вместе с тем, именно этот образец обладает наибольшим количеством Si–F-центров и поэтому может испытывать наиболее выраженное кратковременное гидроксилирование при последующем контакте с водным электролитом. Имеющиеся результаты допускают образование субмонослойного количества Si–OH, но не подтверждают доминирующую гидроксильную терминацию или определяющую роль Si–OH в зародышеобразовании золота. Формирование значительного количества Si–O–C_2H_5 также маловероятно вследствие кратковременности обработки, присутствия воды и HF и отсутствия соответствующих сигналов в ИК-спектрах.

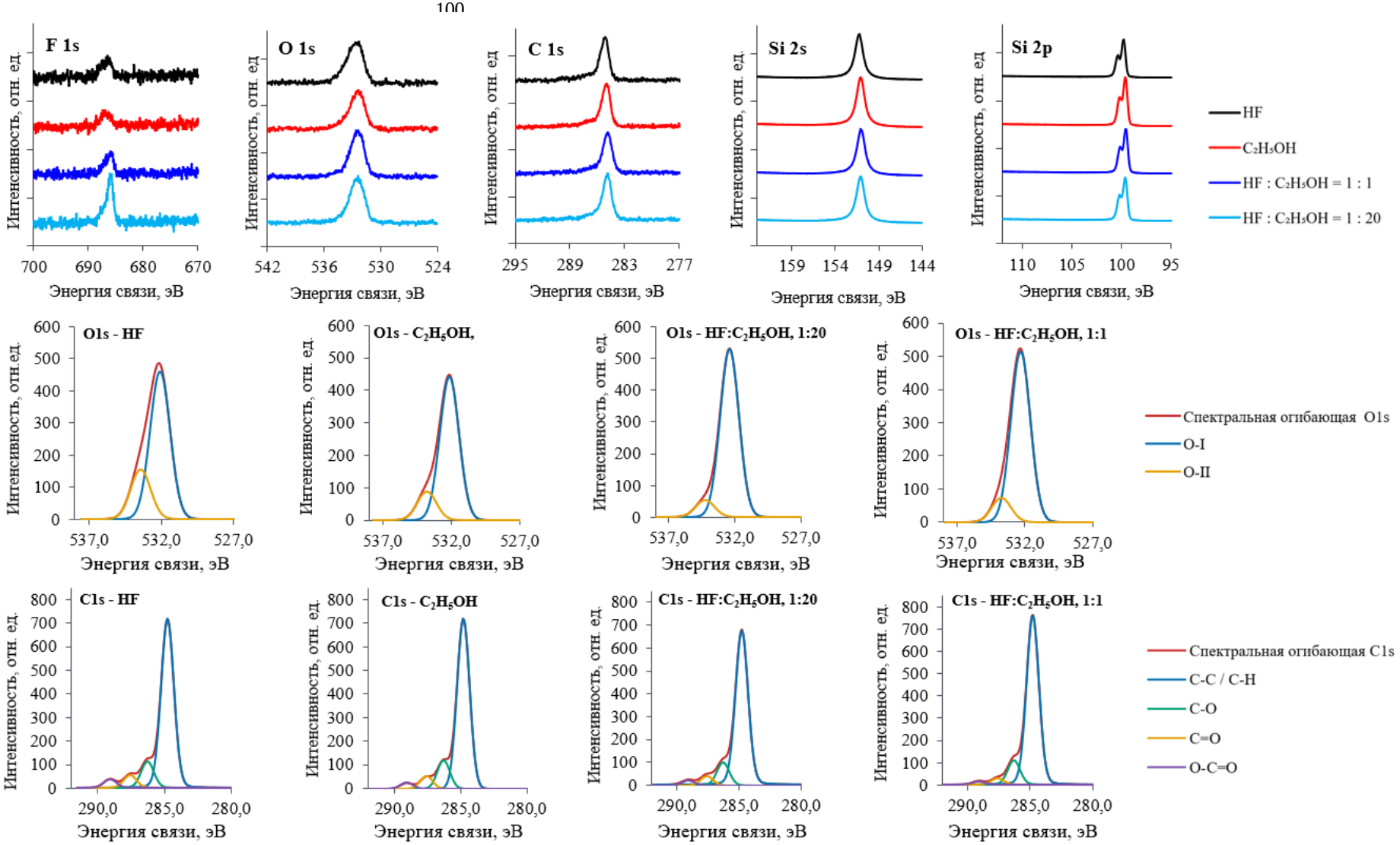


Рисунок 5.10 – РФЭС спектры кремниевых образцов после обработок в HF, C_2H_5OH, C_2H_5OH : HF = 1 : 1 и C_2H_5OH : HF = 1 : 20.

Совместный анализ методами ИК-спектроскопии и РФЭС показал, что после всех HF-содержащих обработок поверхность кремния остается преимущественно гидрид-терминированной и не содержит обнаруживаемого слоя SiO_x. Этанол не разрушает связи Si–H и не приводит к образованию устойчивого слоя, содержащего связи $Si–C_2H_5$ или $Si–O–C_2H_5$. Основные различия между исследованными обработками связаны с содержанием остаточных фторсодержащих и кислородсодержащих центров. При этом локальные Si–OH-группы могут присутствовать в субмонослойном количестве, однако их преобладание на поверхности экспериментально не подтверждено. Следовательно, действие этанола связано не с формированием нового поверхностного слоя, а с изменением химической неоднородности исходной гидрид-терминированной поверхности.

Соотношение и распределение Si–H-, Si–F- и Si–OH-состояний могут определять число и электрохимическую активность участков, на которых начинается восстановление золота. При погружении кремния в водный электролит остаточные Si–F-центры способны гидролизоваться с образованием локальных Si–OH-групп, изменяя состояние границы кремний–электролит. Одновременно присутствие этанола улучшает смачиваемость поверхности и способствует более равномерному контакту с электролитом. Совокупность этих факторов согласуется с более однородным зародышеобразованием золота после обработки в C_2H_5OH и смеси HF с C_2H_5OH. При этом общий кинетический контроль начальной стадии сохраняется, то есть химическая модификация изменяет условия переноса заряда и распределение активных центров, но не приводит к принципиальной смене механизма восстановления золота.

5.4 Влияние типа электролита и способа химической обработки кремниевой подложки на кинетику электроосаждения и свойства слоёв золота

На основании результатов предыдущего раздела для использования в технологии производства полупроводниковых приборов перед осаждением золота из цианидного электролита может быть рекомендован режим обработки кремниевых подложек в смеси $HF : C_2H_5OH = 1 : 20$. Данный режим обеспечивает химическую активацию поверхности без формирования развитого рельефа и был выбран для последующих исследований.

В настоящем разделе рассмотрена возможность применения сульфит-тиосульфатного электролита в качестве бесцианидной альтернативы при формировании золотых слоев на кремнии. Для образцов после стандартного травления в HF и обработки в смеси HF с C_2H_5OH : HF сопоставлены поляризационные зависимости, морфология, сплошность и адгезия слоёв золота, полученных из цианидного и сульфит-тиосульфатного

электролитов. Интерпретацию особенностей катодного процесса в сульфит-тиосульфатном электролите проводили с учётом закономерностей, установленных в главе 3. Такой подход позволил установить совместное влияние состава электролита и состояния поверхности кремния на кинетику осаждения и формирование золотого покрытия.

В цианидном и сульфит-тиосульфатном электролитах золочения после обработки кремниевых образцов в растворе 5% HF и смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 (Таблица 5.1) была снята серия поляризационных кривых при температурах 20, 35, 50 и 65 °С (Рисунок 5.2). Энергия активации восстановления золота была рассчитана из уравнения Аррениуса [45,143,144]. Метод Аррениуса применим для расчета эффективной энергии активации при потенциалах, где нет пересечения поляризационных кривых, снятых при разных температурах. Для сульфит-тиосульфатного электролита это условие не соблюдается (Рисунок 5.11 в, г); на поляризационной кривой присутствует несколько участков, которые, как было установлено ранее, обусловлены восстановлением золота из разных комплексных частиц [37,100].

Рассчитанные энергии активации осаждения золота из цианидного электролита близки для обработок кремния в HF и HF : C_2H_5OH = 1 : 20, и составляют 58-81 кДж/моль (Рисунок 5.12). Единственная волна на катодной поляризационной кривой в цианидном электролите и рассчитанные значения энергия активации для рабочего диапазона потенциалов от - 0,5 до - 0,7 В указывают на кинетический механизм осаждения. Это указывает на сохранение механизма осаждения из цианидного электролита золочения, при замене подложки с GaAs/TiAu (глава 4) на Si.

Для оценки влияния типа электролита золочения и способа химической обработки кремниевых образцов на структуру осажденных слоев золото осаждали при температуре 65 ºС плотностях тока 4 и 10 мА/см^2, ранее опробованных при осаждении золота на GaAs/TiAu подложки (Главы 3, 4). Время осаждения золота из цианидного электролита было подобрано таким образом, чтобы обеспечить осаждение сплошного слоя золота из цианилного электролита для формирования диодов Au/Si. Как было показано в разделе 5.1, за 6 с осаждения золота при плотности тока 10 мА/см^2 после обработки в HF формируется островковый осадок (Рисунок 5.1). Увеличение времени осаждения до 12 с приводит к формированию сплошного, но не равномерного слоя золота (Рисунок 5.13, а, Рисунок 5.14), с толщиной до 0,12 мкм. За 30 с осаждается слой толщиной до 0,3 мкм, который, однако, характеризуется слабой адгезией к кремниевым подложкам: при промывке образца участки круглой формы, на которых начиналось зародышеобразование, отслаиваются (Рисунок 5.13, б).

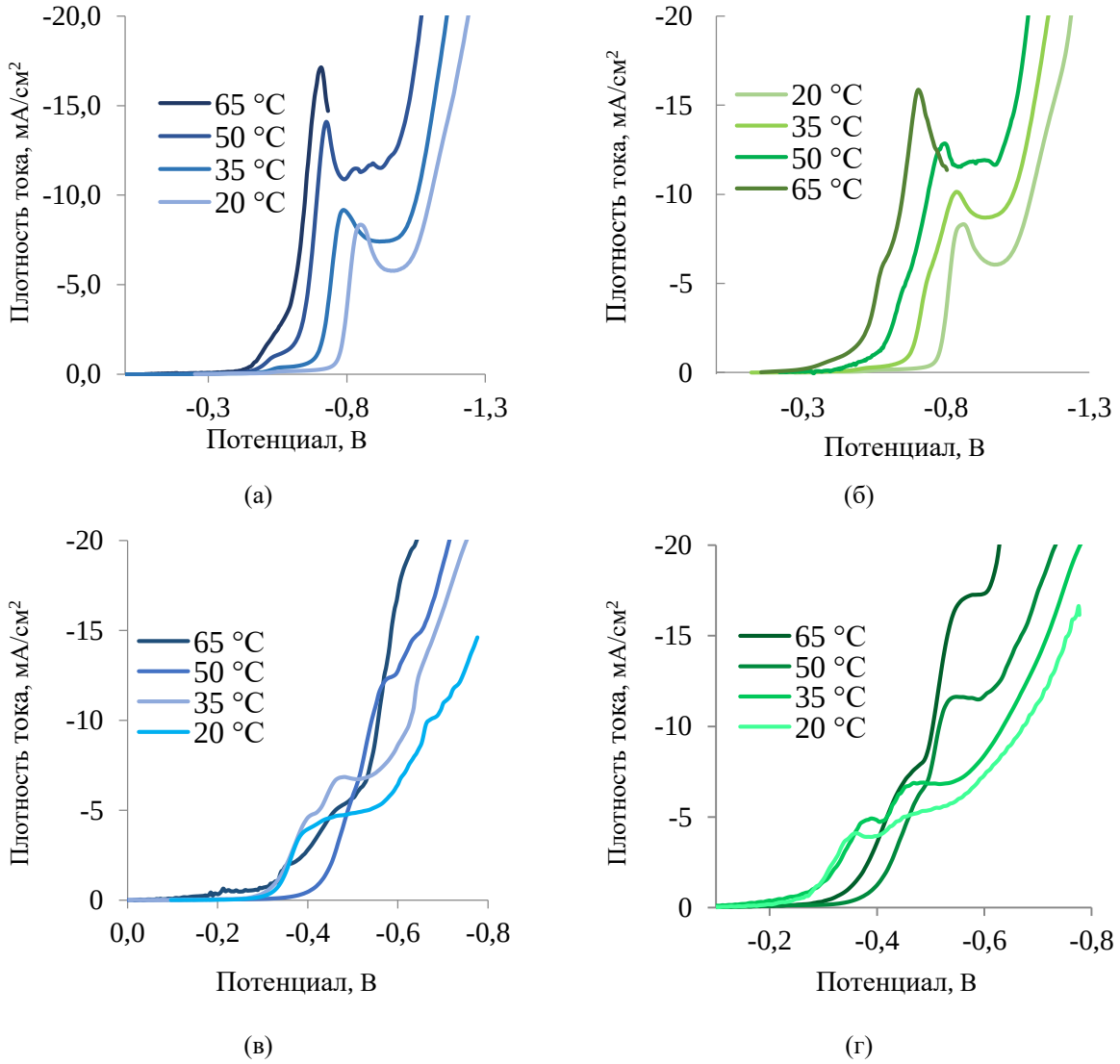


Рисунок 5.11 – Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения золота из цианидного (а, б) и сульфит-тиосульфатного (в, г) электролитов после обработки кремния в растворе плавиковой кислоты (а, в) и смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 (б, г).

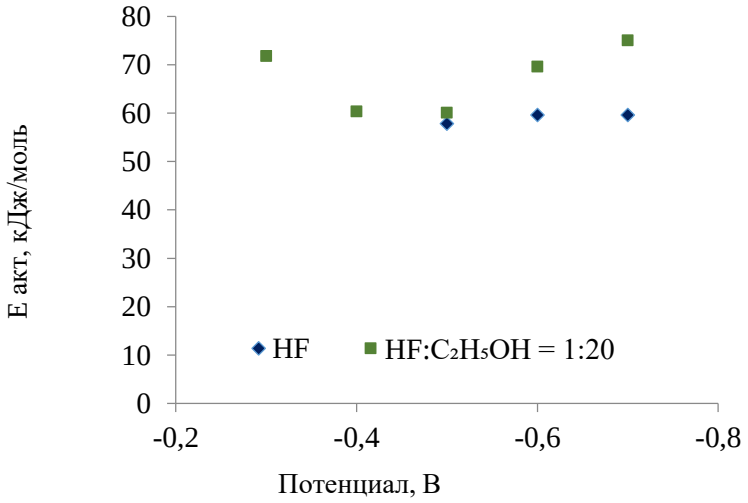
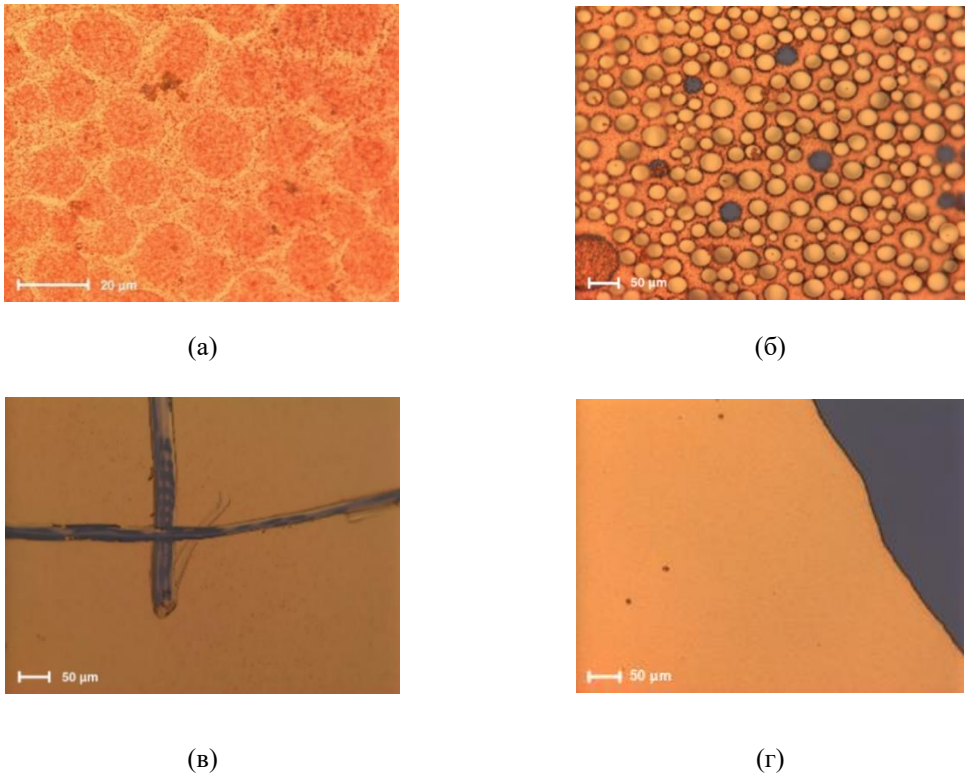


Рисунок 5.12 – Рассчитанная энергия активации электрохимического осаждения золота на кремний после обработки в 5% растворе HF и смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20.

В этом контексте важно подчеркнуть технологическую применимость результатов предыдущих разделов, поскольку предложенные обработки в спиртовых смесях с плавиковой кислотой дают возможность формирования на кремнии сплошных, однородных слоев золота, с хорошей адгезией к полупроводниковой кремниевой подложке (Рисунок 5.13, в). Предложенный в предыдущем разделе способ [145] обработки кремния дает возможность формирования диодов Шоттки Au/Si, электрофизические характеристики которых будут описаны в следующей главе.

Уменьшение плотности тока осаждения золота с 10 до 4 мА/см^2 увеличивает неоднородность осажденных из цианидного электролита слоев золота для обоих типов обработок кремния (Рисунок 5.14).



(а) (б)

(в) (г)

Рисунок 5.13 – Оптические изображения слоёв золота, осаждённых из цианидного электролита на кремний при плотности тока 10 мА/см² в течение 12 с (а) и 30 с (б) после обработки в 5 % растворе HF; из цианидного (в) и сульфит-тиосульфтаного (г) электролитов в течение 30 сек после обработки в HF : C_2H_5OH = 1 : 20. На (в) и (г) след после скрайбирования образцов.

Осаждение золота из сульфит-тиосульфатного электролита на кремниевые подложки после обработки в HF приводит к формированию островкового осадка (Рисунок 5.15), который, однако, при условиях осаждения, идентичных с цианидным электролитом (4 мА/см^2 30 сек, 10 мА/см^2 12 сек), не переходит в сплошной осадок, а сохраняет островковую структуру. Изменение способа обработки кремниевых образцов на раствор HF : C_2H_5OH = 1 : 20 увеличило однородность слоев золота, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита (Рисунок 5.15). Влияние плотности тока выражается в формировании зернёной, не сплошной структуры при плотности тока 4 мА/см^2 и

сплошного, однородного слоя золота при плотности тока 10 мА/см^2 (Рисунок 5.15). Общий вид поляризационных кривых при осаждении золота из сульфит-тиосульфатного электролита на кремниевые подложки (Рисунок 5.11) совпадает с катодными потенциодинамическими кривыми осаждения на GaAs/TiAu (Рисунок 3.1). Различия в морфологии осажденных на кремний золотых слоев после обработки в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 обусловлены, вероятно, разными комплексными частицами, из которых происходит восстановление золота при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2.

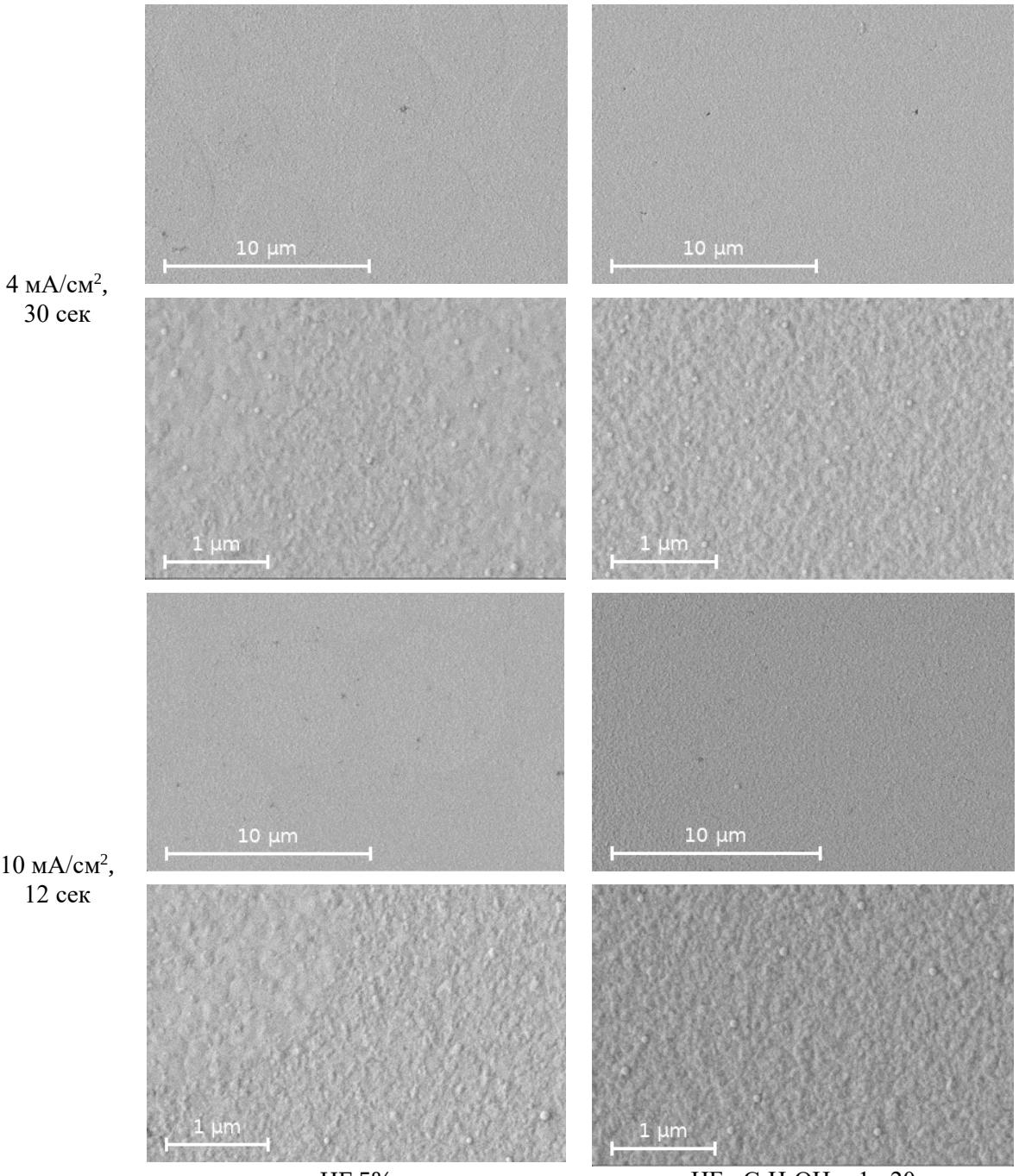


Рисунок 5.14 – СЭМ-изображения слоев золота, осажденных на кремниевые структуры, в зависимости от химических обработок кремния и плотности тока осаждения золота из цианидного электролита.

В отличие от цианидного электролита, осажденный после обработки кремния в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 при плотности тока 10 мА/см^2 слой золота характеризуется слабой адгезией и отслаивается при проведении скрайбирования (Рисунок 5.13, г).

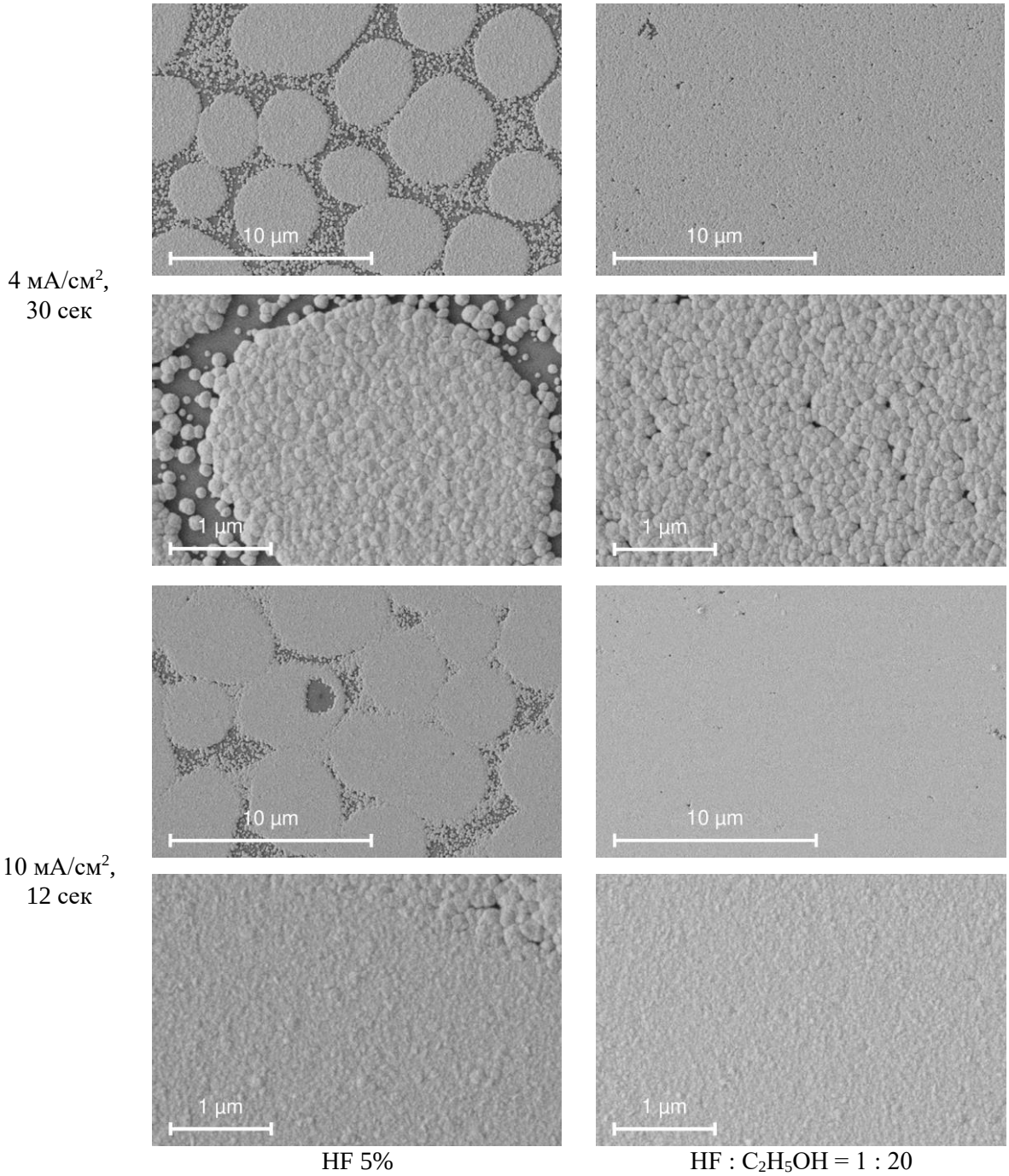


Рисунок 5.15 – СЭМ-изображения слоев золота, осажденных на кремниевые структуры, в зависимости от химических обработок кремния и плотности тока осаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита.

Таким образом, в исследованных условиях для электроосаждения золота на полупроводниковые кремниевые структуры более предпочтителен цианидный электролит. Его применение в сочетании с предварительной обработкой кремния в смеси

HF с C_2H_5OH обеспечивает формирование сплошных слоев золота, прочно сцепленных с подложкой.

5.5 Выводы по главе 5

Проведённое исследование позволило установить взаимосвязь между способом морфологической и химической модификации поверхности кремния, механизмом зародышеобразования и кинетикой электроосаждения золота, структурой и адгезией формируемых покрытий, а также обосновать выбор обработки в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 в сочетании с цианидным электролитом для формирования контактных структур Au/Si.

1. Установлено, что морфологическая активация кремния интенсифицирует катодный процесс. После реактивного ионного травления среднеквадратичная шероховатость возрастала с 0,14 до 0,30 нм, а потенциал начала катодного процесса смещался от - 0,43 до - 0,20 В. Обработка в 5%-ном растворе KOH приводила к увеличению Sq до 0,42 нм, но вследствие пассивации поверхности кремния золото осаждалось локально. Формирование пористого кремния обеспечивало получение сплошного золотого покрытия, однако сопровождалось существенным развитием рельефа. Поэтому применение данного способа ограничено структурами, для которых увеличение шероховатости и локальное изменение геометрии поверхности не являются критичными.

2. Показано, что обработка в смесях HF : C_2H_5OH обеспечивает химическую модификацию кремния без существенного увеличения шероховатости. На участках размером 10×10 мкм значения Sq после обработки в 5%-ном растворе HF и смесях HF : C_2H_5OH = 1 : 20 и 1 : 1 составляли соответственно 0,17; 0,17 и 0,15 нм, а на участках 1×1 мкм − 0,17; 0,13 и 0,06 нм. Применение спиртосодержащих смесей снижало катодную поляризацию и повышало однородность осаждения золота. С учётом сохранения гладкой поверхности и совместимости с технологическими слоями для дальнейших исследований выбран состав HF : C_2H_5OH = 1 : 20.

3. Установлено, что при потенциалах - 0,60 и - 0,65 В начальная стадия осаждения золота из цианидного электролита характеризуется преимущественно прогрессирующим зародышеобразованием при кинетическом контроле роста. После обработки в HF значения α при указанных потенциалах составляли соответственно 2,98 ± 0,02 и 2,70 ± 0,03, а после обработки в HF, C_2H_5OH – 2,81 ± 0,02 и 2,63 ± 0,02. Для трёх из четырёх транзиентов на восходящей ветви наблюдалась лучшая сходимость по критерию RMSE для модели IZ–3D–P–K. После обработки в HF, C_2H_5OH при - 0,60 В экспериментальным данным лучше соответствовала модель BFT–2D–P–K, поэтому

размерность роста в данном случае не может быть определена однозначно. Изменение моделей при анализе полного первичного пика свидетельствует об усложнении процесса после достижения максимума тока. После обработки в HF оно преимущественно связано с изменением эффективной геометрии роста без подтверждения преобладающего диффузионного контроля. После обработки в HF, C_2H_5OH лучшее соответствие модели SH–3D–P–D согласуется с возрастанием роли диффузионных ограничений после достижения максимума тока.

4. Совокупность результатов ИК-спектроскопии и РФЭС согласуется с преимущественно гидрид-терминированным состоянием поверхности кремния после HF-содержащих обработок. В трансмиссионных ИК-спектрах порошка после обработки в HF регистрировалась полоса Si–H/SiHx с максимумом 2087-2095 $см^{-1}$, которая сохранялась после последующей обработки этанолом. Методом РФЭС обнаруживаемый слой SiOx не выявлен; при обработке в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 доля высокоэнергетической составляющей O 1s снижалась с 25,0 до 9,2 %. Полученные данные не подтверждают образование устойчивого слоя, содержащего связи Si–C2H5 или Si–O–C_2H_5. Влияние этанола может быть связано с улучшением смачивания и изменением распределения Si–H- , Si–F- и Si–OH-центров без формирования нового поверхностного слоя.

5. Рассчитанные эффективные энергии активации осаждения золота из цианидного электролита при потенциалах -0,50; -0,60 и -0,70 В составляли соответственно 57,8; 59,6 и 81,7 кДж/моль после обработки в HF и 60,1; 69,6 и 75,0 кДж/моль после обработки в HF : C_2H_5OH = 1 : 20 Полученные значения указывают на преимущественно кинетический контроль электрохимического восстановления золота. Для сульфит-тиосульфатного электролита расчёт энергии активации этим методом не проводили вследствие пересечения поляризационных кривых, зарегистрированных при различных температурах.

6. Показано, что в исследованных условиях состав электролита определяет сплошность и адгезию золотого покрытия на кремнии. После обработки в HF осаждение из сульфит-тиосульфатного электролита при плотностях тока 4 и 10 $мА/см^2$ сохраняло островковый характер. Обработка в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 повышала однородность осаждения: при 10 $мА/см^2$ формировался сплошной слой золота, который, однако, обладал недостаточной адгезией и отслаивался при скрайбировании. Применение цианидного электролита после обработки кремния в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 при плотности тока 10 $мА/см^2$ обеспечивало формирование сплошных, однородных и прочно сцепленных с подложкой слоёв золота и было выбрано для последующего формирования контактных структур Au/Si.

Глава 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИОДОВ ШОТТКИ Au/n-Si И Au/n-GaAs, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

В предыдущих главах установлены закономерности электрохимического осаждения золота из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов на структуры GaAs/TiAu и кремниевые подложки, определены особенности кинетики процесса, морфологии и адгезии формируемых покрытий. Однако структурные характеристики золотого слоя не позволяют в полной мере оценить перспективы его использования в полупроводниковых приборах. Дополнительную информацию о свойствах сформированного контакта дают электрофизические параметры диода Шоттки − высота потенциального барьера, показатель идеальности, величины прямого и обратного токов, которые зависят от состояния границы металл–полупроводник.

В настоящей главе исследованы электрофизические характеристики диодов Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs, золотые контакты которых сформированы методом электрохимического осаждения. Для структур Au/n-Si использовали разработанную в главе 5 предварительную обработку кремния в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 и осаждение золота из цианидного электролита. На основании вольт-амперных характеристик определяли высоту барьера Шоттки и показатель идеальности, оценивали влияние диаметра контакта, а полученные значения сопоставляли с химическим состоянием поверхности и положением энергетических зон, установленными методом РФЭС.

Для структур Au/n-GaAs проведено сравнительное исследование контактов, сформированных из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов при различных плотностях тока в окнах диаметром от 5 до 500 мкм. Возможность непосредственного применения сульфит-тиосульфатного электролита для формирования диодов Шоттки Au/n-GaAs изучена недостаточно, поэтому особое внимание уделено взаимосвязи между типом электролита, условиями электроосаждения, морфологией золотого слоя и электрофизическими параметрами контакта. Проведённое сопоставление позволило оценить влияние технологии формирования золота на характеристики диодов Шоттки и определить ограничения использования исследованных электролитов при изготовлении полупроводниковых контактных структур.

6.1 Электрофизические характеристики диодов Шоттки Au/n-Si и положение энергетических зон в приповерхностной области кремния

6.1.1 Вольт-амперные характеристики диодов Шоттки Au/n-Si

Прямые вольт-амперные характеристики диодов приведены на Рисунок 6.1. Основные электрофизические характеристики – высота барьера и показатель идеальности, приведены в таблице, в сопоставлении с литературными данными (Таблица 6.1). Для диодов с диаметрами 500, 200, 100 и 50 мкм показатели идеальности возрастают с уменьшением диаметра контактов от 1,05 до 1,25. Рост показателя идеальности с уменьшением диаметра контактов сопровождается увеличением высоты барьера Шоттки от 0,53 эВ до 0,57 эВ – такая закономерность обусловлена, вероятнее всего, увеличением количества локальных неоднородностей при уменьшении диаметра окон. Увеличение локальных неоднородностей, в свою очередь, может быть следствием перераспределения тока с изменением размера окон при проведении процесса электрохимического осаждения.

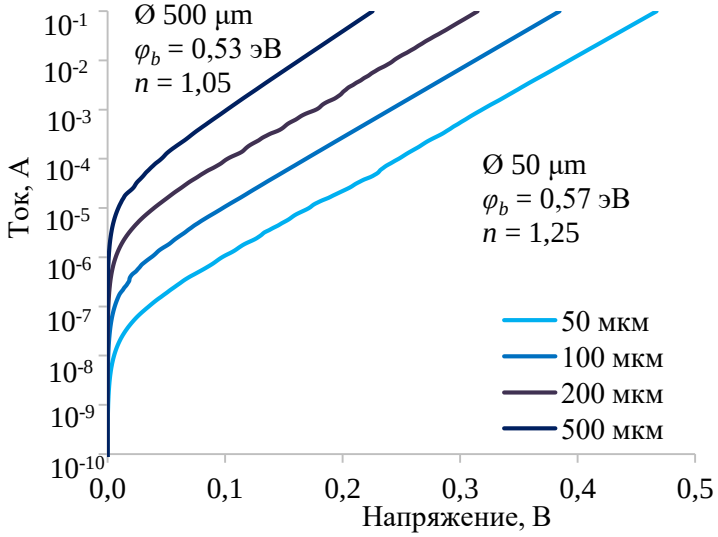


Рисунок 6.1 – Прямые вольт-амперные характеристики диодов Шоттки Au/n-Si диаметром 50, 100, 200 и 500 мкм, сформированных методом электрохимического осаждения

Зависимость параметров от диаметра контакта может быть обусловлена несколькими причинами. При увеличении диаметра от 50 до 500 мкм отношение периметра к площади уменьшается в десять раз, вследствие чего снижается относительный вклад краевых токов, что согласуется с уменьшением коэффициента идеальности. Одновременно контакт большей площади с большей вероятностью включает локальные области с пониженным барьером. Поскольку ток термоэлектронной эмиссии экспоненциально зависит от высоты барьера, такие области могут определять значение, рассчитанное из ВАХ, даже если занимают небольшую долю поверхности. Подобное поведение соответствует представлениям о пространственно неоднородном барьере Шоттки [146].

Учитывая сравнительно небольшую площадь диодов, полученные в настоящем исследовании значения показателя идеальности относительно близки к 1, по сравнению с литературными данными (Таблица 6.1). Снижение показателя идеальности может быть обусловлено уменьшением шероховатости поверхности кремния после обработки в HF : C_2H_5OH = 1 : 20 (Рисунок 5.4). Более гладкая поверхность ослабляет локальные усиления электрического поля и уменьшает пространственный разброс высоты барьера, что способствует приближению показателя идеальности (n) к единице и повышению воспроизводимости характеристик [146,147].

Таблица 6.1 – Основные характеристики диодов Au/n-Si

№	Работа, структура	Способ нанесения Au	Диаметр/ площадь контакта	Толщина Au, нм	Концентрация доноров N_D, $см^{-3}$	n	φB, эВ**	Источник
1	Au/n-Si(111)	Электроосаждение	50 мкм	270	$1,5\times10^{15}$	1,25	0,57	Настоящая работа
			100 мкм	260	$1,5\times10^{15}$	1,21	0,55	
			200 мкм	260	$1,5\times10^{15}$	1,20	0,53	
			500 мкм	250	$1,5\times10^{15}$	1,05	0,53	
2	Au/n-Si/Au–Sb	Вакуумное испарение	н/у*	н/у	$(0,93–2,31)\times10^{15}$	1,05-1,18	0,79-0,82	[148]
3	Au/n-Si(100)	Электроосаждение	н/у	100	$1,0\times10^{15}$	1,2	0,79-0,80	[69]
4	Au/n-Si(111)	Электроосаждение	1 мм	7–14,1	$(0,925–9,25)\times10^{15}$	1,21-1,26	0,80	[149]
5	Au/n-Si(100)	Электроосаждение	1 мм	6,7–13,5	$(0,925–1,54)\times10^{15}$	1,05-1,07	0,70-0,73	
6	Au/n-Si(111)	Электроосаждение	0,5 $см^2$	≈0,5 нм (экв.)***	$\approx1\times10^{15}$	1,5	0,72	[83]
7	Au/n-Si,	Вакуумное испарение	н/у	н/у	н/у	1,04	0,742	[80]
8	Au/n-Si после отжига	Вакуумное испарение	н/у	н/у	н/у	1,04	0,82-0,83	[81]
9	Au/n-Si(111)	Вакуумное испарение	5–100 мкм	120	$(0,42–1,16)\times10^{15}$	1,11-1,98	0,57-0,73	[150]
10	Au/n-Si(111)	Электроосаждение	н/у	7,7–28,3	$4,02\times10^{15}$	1,4	0,85	[151]
11	Au/n-Si(111), тёмновая ВАХ	Электроосаждение	н/у	7	$4,02\times10^{15}$	1,17	0,79	[152]
12	Au/n-Si(100)	Термическое испарение	2000 мкм	100	$1,27\times10^{15}$ (C–V)	1,3	0,75	[153]

* не указано в литературном источнике; ** приведены значения высоты барьера, рассчитанные из I-V характеристик, если не указано иное; *** эквивалентная толщина, рассчитанная для 2 монослоев золота

Выпрямляющее поведение полученных структур согласуется с результатами,

установленными для электроосаждённых слоёв Au на умеренно легированном n-Si. Switzer с соавторами получили для эпитаксиального контакта Au(111)/n-Si(111) высоту барьера 0,85 эВ; при использовании вырожденного Si аналогичные слои проявляли омические свойства [151]. В последующей работе для электроосаждённых фотоэлектродов Au/n-Si(111) высота барьера составляла 0,81 эВ при островковом покрытии около 10 % и снижалась до 0,73 эВ после формирования сплошного слоя Au толщиной 11 нм [152].

Для сопоставления с результатами настоящей работы особый интерес представляют данные Oskam et al. для электроосаждённого контакта Au/n-Si: φB = 0,79-0,80 эВ при n = 1,20. Для вакуумно сформированных контактов обычно приводятся значения $\varphi B \approx$ 0,74-0,83 эВ при значениях показателя идеальности 1,04–1,18 [80,81,148].

Полученные в настоящей работе значения высоты барьера Шоттки 0,53-0,57 эВ ниже приведенных литературных значений (Таблица 6.1) примерно на 0,13-0,32 эВ. Диапазон показателя идеальности 1,05-1,25 относительно близок к 1 и частично перекрывается с литературными данными. Прямое количественное сравнение имеет ограничения, поскольку различались удельное сопротивление и ориентация Si, толщина и морфология Au, состояние межфазного слоя, а также метод определения высоты барьера. Тем не менее установленное различие указывает, что эффективная высота барьера определяется не только природой контактирующих материалов, но и структурно-химическим состоянием границы Au/Si.

В отличие от приведенных в литературе данных (Таблица 6.1, строки 2-12), где перед нанесением металла после стандартной RCA-обработки проводили обработку в растворах HF или NH_4F, в настоящей работе после процесса RCA образцы выдерживали в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20. Согласно результатам РФЭС (Рисунок 6.2, а), использование смеси плавиковой кислоты и этанола изменяет положение края энергетических уровней, по сравнению с использованием водных фторид-содержащих растворов. Изменение изгиба энергетических зон может вносить вклад в изменение измеренной и рассчитанной высоты барьера Шоттки.

6.1.2 Расчёт положения уровня Ферми и изгиба энергетических зон

Для кремния n-типа при невырожденной статистике положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости определяется выражением:

$$E_C - E_F = kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (6.1)$$

где k = 8,617 × 10^{-5} эВ/К, T = 300 К, $N_C \approx 2{,}8 \times 10^{19}$ $см^{-3}$ – эффективная плотность состояний

в зоне проводимости кремния при 300 К, а N_D – концентрация доноров.

Для КЭФ3 с $N_D = 1{,}5\times10^{15}$ см$^{-3}$

$$E_C - E_F = 0{,}254 \quad (6.2)$$

Следовательно, в объёме кремния уровень Ферми расположен на 0,254 эВ ниже дна зоны проводимости.

При ширине запрещённой зоны кремния при 300 К $E_g \approx 1{,}12$ эВ расстояние от уровня Ферми до потолка валентной зоны определяется выражением:

$$E_F - E_V = E_g - (E_C - E_F) \quad (6.3)$$

$$E_F - E_V = 1{,}12 - 0{,}254 = 0{,}866 \text{ эВ} \quad (6.4)$$

Таким образом, для исходного объёма n-Si расстояние от уровня Ферми до потолка валентной зоны составляет около 0,87 эВ (Рисунок 6.2, б). Это значение используется как исходное объёмное положение края валентной зоны при расчёте поверхностного изгиба зон по данным РФЭС.

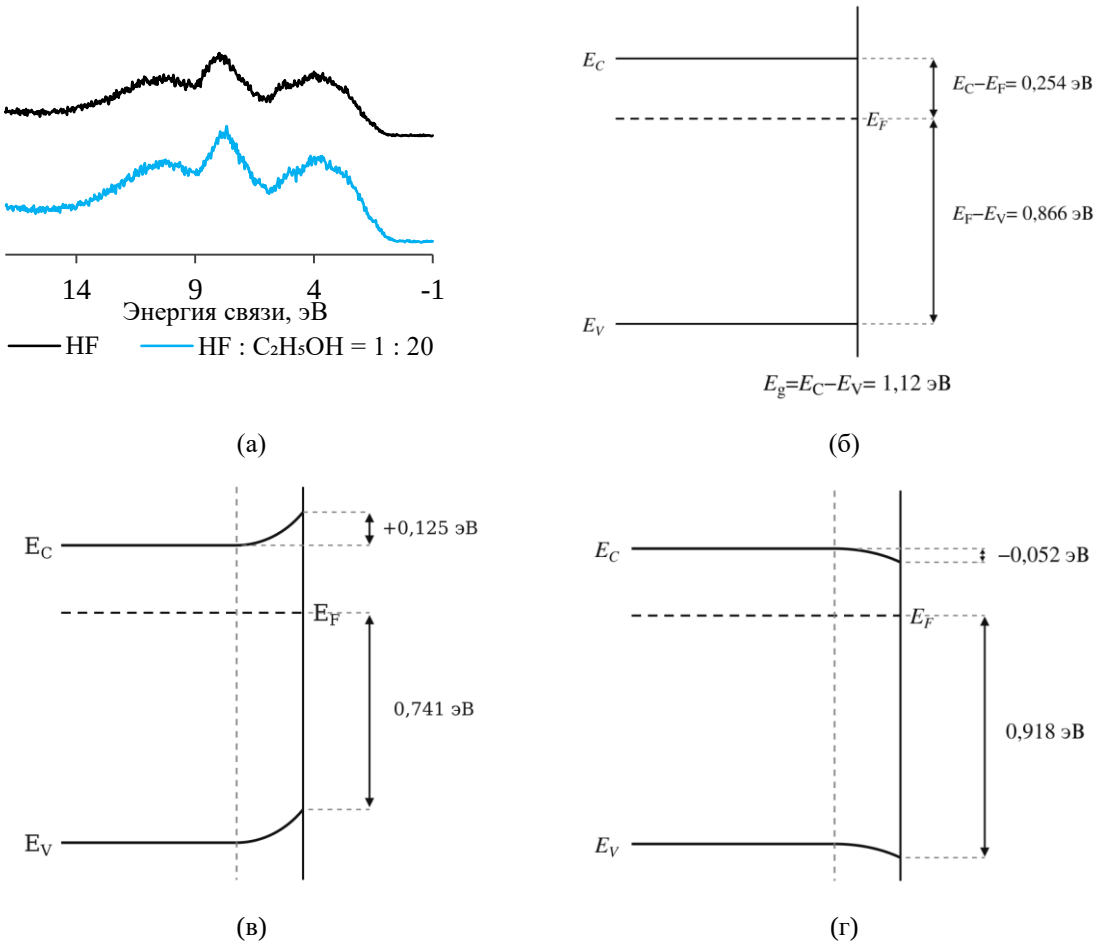


Рисунок 6.2 – Данные РФЭС для определения положения края валентной зоны (а) и схематичное изображение расположения энергетических уровней в образцах n-Si без обработок (б), и после обработок в 5% HF (в) и в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 (г).

По результатам РФЭС значения края валентной зоны после обработок в 5% HF и

смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 были равны 0,741±0,054 эВ и 0,918±0,034 эВ соответственно (Рисунок 6.2). Указанное значение определяется как расстояние от уровня Ферми до края валентной зоны [154]

$$E_{\mathrm{B}}(\mathrm{VBM}) = E_{\mathrm{F}} - E_{\mathrm{V,surface}} \quad (6.5)$$

После обработки в HF наблюдается изгиб зон

$$0{,}866 - 0{,}741 = + 0{,}125 \text{ эВ}, \quad (6.6)$$

что указывает на изгиб зон вверх на 0,125 эВ, соответствующий обеднению поверхности n-Si (Рисунок 6.2, в)

После HF : C_2H_5OH, 1 : 20 изгиб зон составляет

$$0{,}866 - 0{,}918 = - 0{,}052 \text{ эВ}. \quad (6.7)$$

С учётом погрешности 0,918±0,034 эВ это соответствует близкому к плоским зонам состоянию или небольшому изгибу зон вниз (Рисунок 6.2, г).

Таким образом, обработка в смеси изменяла поверхностный изгиб зон относительно HF на

$$0{,}052 - 0{,}125 = - 0{,}177 \text{ эВ}. \quad (6.8)$$

Иными словами, обработка в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 уменьшает изгиб зон вверх примерно на 0,18 эВ по сравнению с обработкой в чистом растворе HF.

Если предположить, что зарегистрированное до осаждения Au смещение краев энергетических зон на 0,18 эВ частично сохраняется при формировании границы Au/Si, то для поверхности после обработки HF : C_2H_5OH = 1 : 20 можно оценить

$$\varphi B \text{ (HF: } C_2H_5OH, 1{:}20) = \varphi B \text{ (HF)} - 0{,}18 \text{ эВ}. \quad (6.9)$$

При литературном значении φB (HF)=0,70-0,85 эВ (Таблица 6.1) ожидаемая высота барьера при обработке поверхности кремния в HF : C_2H_5OH = 1 : 20 перед осаждением золота составила бы 0,52-0,67 эВ. Экспериментально полученные значения 0,53-0,57 эВ входят в это диапазон.

Следовательно, изменение положения зон, установленное методом РФЭС, может объяснить различие между полученными результатами и литературным значением около 0,70-0,85 эВ. Следует, однако, иметь в виду, что частичный вклад в разницу измеренных значений и литературных данных высоты барьера Шоттки может быть связан с изменением межфазного диполя при осаждении Au [155–157], плотностью поверхностных состояний [158], химическим составом границы Au/Si, неоднородностью барьера [146,157] и особенностями метода определения высоты барьера по ВАХ [159].

6.1.3 Основные результаты исследования диодов Шоттки Au/n-Si

Электрохимическое осаждение золота позволило сформировать диоды Шоттки Au/n-Si(100) с показателями идеальности, близкими к единице. При уменьшении диаметра контакта от 500 до 50 мкм показатель идеальности увеличивался от n = 1,05 до n = 1,25, а эффективная высота барьера φB – от 0,53 до 0,57 эВ. Полученный диапазон показателей идеальности сопоставим со значениями, приведёнными в таблице для электроосаждённых эпитаксиальных структур Au/n-Si (n = 1,05-1,40). При этом значения эффективной высоты барьера в настоящей работе ниже литературного диапазона 0,70-0,85 эВ на 0,13-0,32 эВ.

Полученные результаты подтверждают возможность формирования диодов Шоттки Au/n-Si методом электроосаждения. Наблюдаемое снижение высоты барьера Шоттки может быть связано с обработкой поверхности в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20, вызывающей изгиб энергетических зон в приповерхностной области кремния, а также с состоянием и пространственной неоднородностью границы Au/Si. Следовательно, электроосаждение обеспечивает получение контактов с показателями идеальности, близкими к единице, однако их эффективная высота барьера оказывается ниже значений, опубликованных для ряда эпитаксиальных структур Au/n-Si.

6.2 Влияние состава электролита и условий осаждения золота на характеристики диодов Шоттки Au/n-GaAs;

Раздел посвящен сравнительному исследованию диодов Шоттки Au/GaAs, сформированных методом электрохимического осаждения золота на n-GaAs из двух типов электролитов: традиционного цианидного и сульфит-тиосульфатного. Осаждение золота проводили через диэлектрическую маску в окна диаметром от 5 до 500 мкм. Исследовано влияние типа электролита и плотности тока осаждения на морфологию золотых покрытий и электрофизические параметры сформированных диодов Шоттки, включая высоту барьера и показатель идеальности. Особое внимание уделено влиянию размеров диодов и механизмам деградации электрических характеристик контактов малых диаметров.

6.2.1 Условия электрохимического формирования диодов Шоттки Au/n-GaAs

Электрохимическое осаждение золота проводили из электролитов на основе дицианоаурата (I) калия [45] и сульфит-тиосульфатного комплекса золота [100].

Толщина электрохимического осадка золота контролировалась временем осаждения.

Время осаждения представлено в Таблица 6.2 и было рассчитано таким образом, чтобы толщина осажденного слоя золота была равна 0,2 мкм, при условии выхода по току реакции осаждения золота, близким к 100 % [100].

Таблица 6.2 – Условия формирования диодов Шоттки Au/GaAs

№ образца	**Тип электролита золочения**	**Плотность тока осаждения, мА/см^2**	**Время осаждения, с**
1	Сульфит-тиосульфатный электролит	4	30
2		10	12
3	Цианидный электролит	4	30
4		10	12

6.2.2 Вольт-амперные характеристики диодов Шоттки Au/n-GaAs

Прямые вольт-амперные характеристики диодов Шоттки Au/GaAs диаметрами 5, 50 и 500 мкм приведены на Рисунок 6.3. Зависимости основных параметров ВАХ – высоты барьера φB и показателя идеальности n – от типа электролита и плотности тока осаждения золота при различных диаметрах диодов представлены на Рисунок 6.4. Для всех образцов показатели идеальности диодов диаметром 200-500 мкм близки к единице и составляют 1,04-1,07, что свидетельствует о доминировании механизма термоэлектронной эмиссии через относительно однородный барьер Шоттки [114]. По мере уменьшения диаметра диодов показатель идеальности возрастает. У образцов 1 и 2, на которых золото осаждали из сульфит-тиосульфатного электролита, рост показателя идеальности и понижение высоты барьера по мере уменьшения диаметра контакта выражены сильнее, чем у образцов 3 и 4, на которых золото было осаждено из цианидного электролита.

Так, значения показателя идеальности диодов диаметром 5 мкм, осажденных из бесцианидного электролита при плотностях тока 10 и 4 мА/см^2, составляют 1,21 и 1,42 соответственно, тогда как для цианидного электролита соответствующие значения равны 1,05 и 1,07. Высота барьера диодов Шоттки диаметром 5-100 мкм уменьшается по мере отклонения показателя идеальности от единицы. Для образцов 1 и 2, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита, снижение высоты барьера при уменьшении диаметра диода от 100 до 5 мкм составляет 0,15 эВ (до φB 0,77 эВ) и 0,07 эВ (до φB 0,82 эВ) соответственно. Для образцов 3 и 4, осажденных из цианидного электролита, изменение

высоты барьера при уменьшении диаметра диодов ниже 100 мкм составляет менее 0,02 эВ (до φB 0,84 эВ и 0,82 эВ соответственно). Подобное изменение параметров диодов при уменьшении площади контакта хорошо согласуется с представлениями о неоднородности барьера Шоттки, согласно которым локальные флуктуации высоты барьера на границе металл–полупроводник приводят к увеличению показателя идеальности и снижению эффективной высоты барьера, определяемой из вольт-амперных характеристик [32], [33].

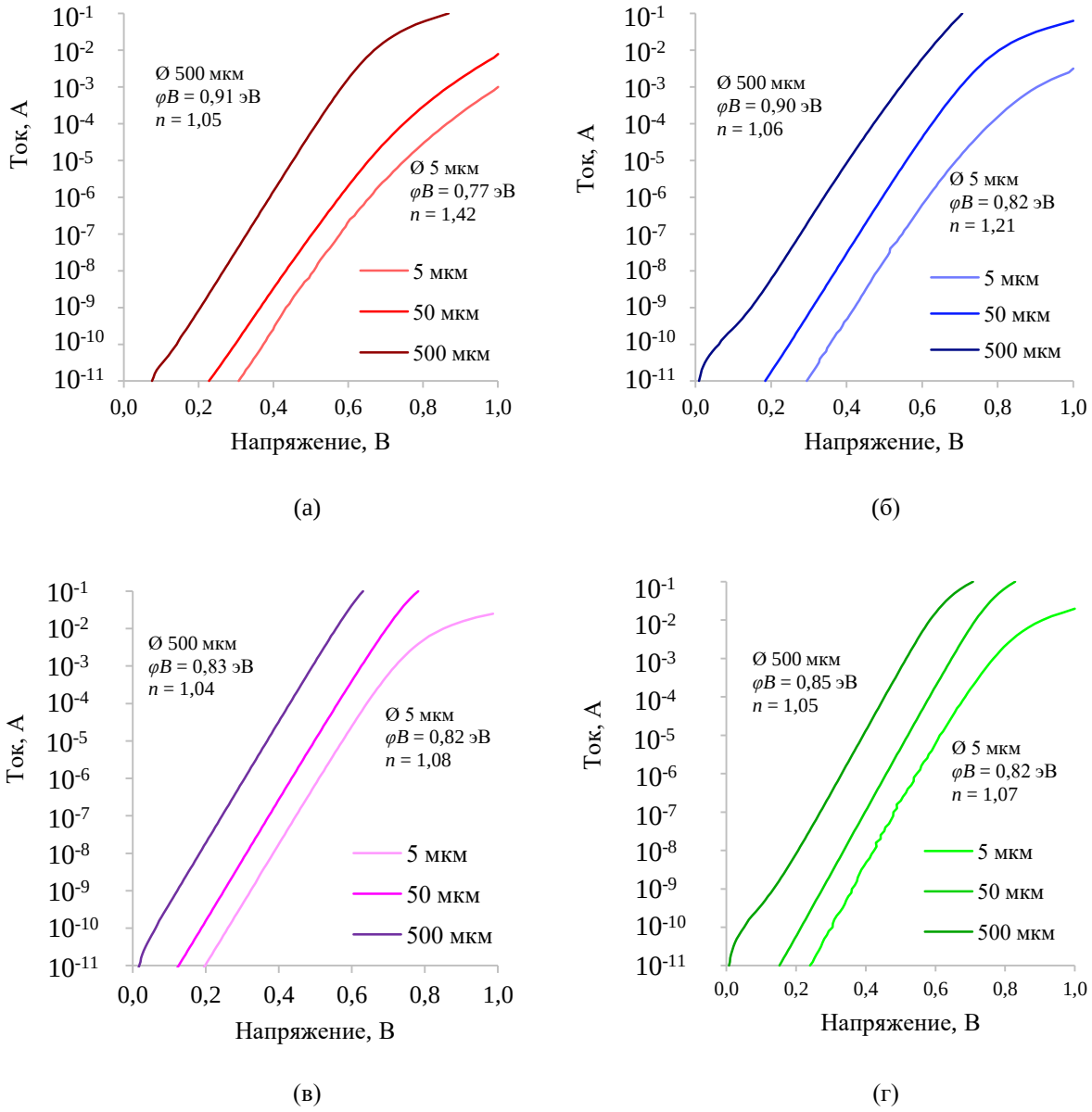
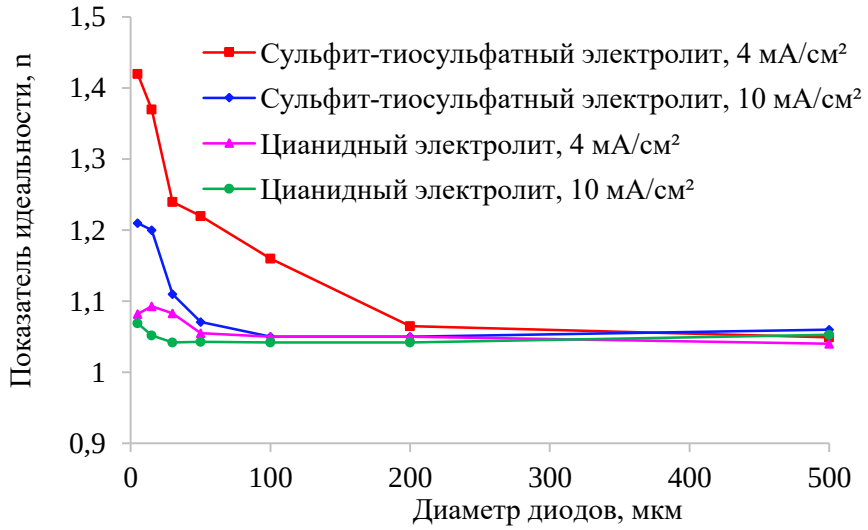


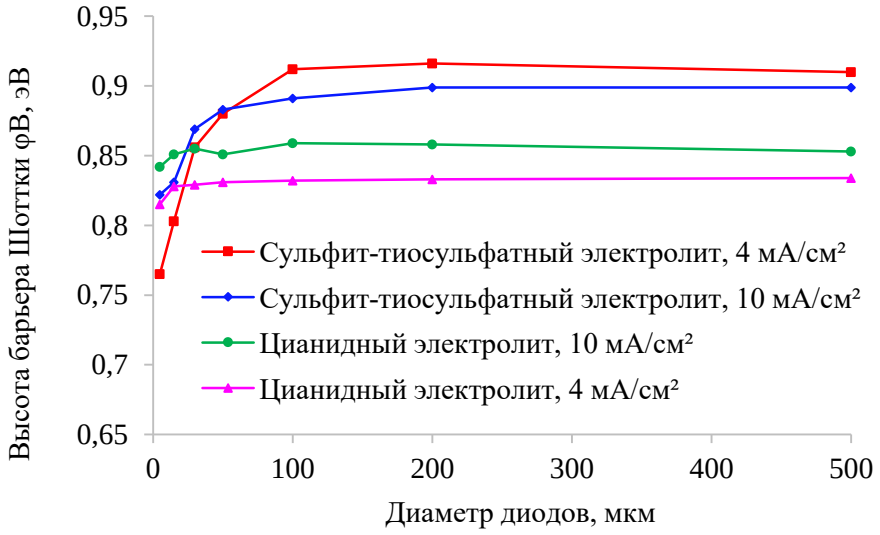
Рисунок 6.3 – Прямые вольт-амперные характеристики диодов Au/n-GaAs с диаметрами 5, 50 и 500 мкм, осажденных из сульфит-тиосульфатного (а, б) и цианидного (в, г) электролитов золочения при плотности тока 4 мА/см^2 (а, в) и 10 мА/см^2 (б, г).

Различия в параметрах диодов, осажденных из сульфит-тиосульфатного и цианидного электролитов, могут быть связаны со структурой осажденных слоев золота. В работе [100] показано, что покрытия золота, сформированные в сульфит-тиосульфатном

электролите, обладают более высокой микротвердостью по сравнению с покрытиями, полученными из цианидного электролита. Повышенная микротвердость обычно коррелирует с более высоким уровнем внутренних напряжений в металлических слоях [160,161], что может способствовать генерации дефектов на границе Au/GaAs.



(а)



(б)

Рисунок 6.4 – Зависимость показателя идеальности (а) и высоты барьера (б) диодов Шоттки Au/GaAs диаметром 5-500 мкм от типа электролита золочения и плотности тока осаждения.

Наибольшее проявление дефектности покрытий у диодов диаметром 5 мкм, сопровождающееся повышенным показателем идеальности 1,42 и понижением высоты барьера 0,77 эВ, наблюдается у образца 1, осажденного из сульфит-тиосульфатного электролита при плотности тока 4 мА/см^2 (Рисунок 6.4). Этот образец также характеризуется наибольшим разбросом толщины слоев золота в диодах диаметром 5 и 500 мкм (Рисунок 6.5) – 115 нм и 65 нм соответственно. Утолщение металла в два раза

в контактах диаметром 5 мкм может быть причиной ухудшения электрофизических параметров диодов по сравнению с контактами больших диаметров, за счет роста упругих механических напряжений.

Важно отметить, что рассчитанные значения толщины слоев золота отличаются от теоретических 0,2 мкм, соответствующих выходу по току 100 % и оцененных при осаждении на металлическую основу. Снижение выхода по току обусловлено, вероятнее всего, кинетическими изменениями электрохимического процесса на полупроводниковой структуре арсенида галлия.

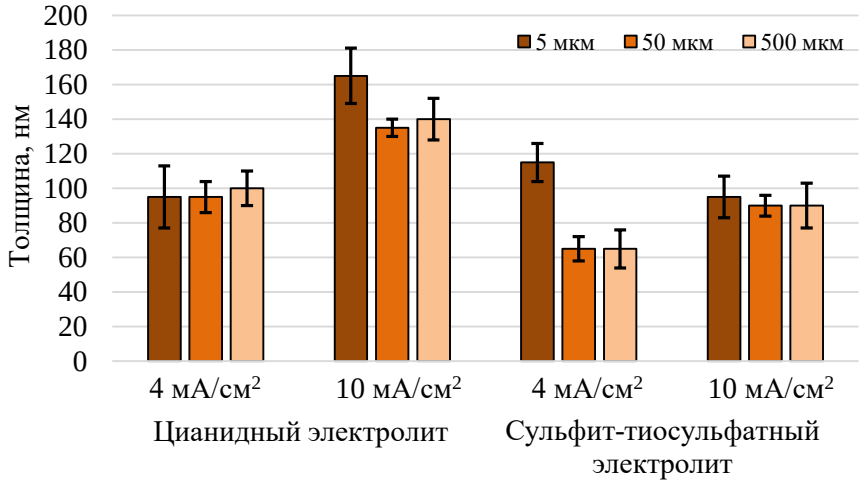


Рисунок 6.5 – Распределение толщин золота, осажденных по маске в окна диаметром 5, 50 и 500 мкм из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов на n-GaAs.

Неравномерная скорость роста, вероятнее всего, является причиной повышенной дефектности диодов диаметром 5 мкм. Разная толщина для диодов разного диаметра может быть объяснена проявлением «краевого эффекта», суть которого заключается в том, что при электрохимическом осаждении в окна разного диаметра эффективная плотность тока и, следовательно, скорость роста осадков в окнах малого диаметра выше, чем в окнах большего диаметра [13,108] . Повышенная локальная плотность тока может приводить к изменению кинетики электроосаждения золота и переходу процесса в область кинетического или смешанного контроля, что сопровождается изменением морфологии осадка и увеличением внутренних напряжений в пленке [162]. В результате формируются структурно неоднородные металлические слои, что приводит к увеличению числа дефектных состояний на границе Au/GaAs и усилению неоднородности барьера Шоттки.

Диоды диаметром 100-500 мкм образца 1, полученные из сульфит-тиосульфатного электролита при плотности тока 4 мА/см^2, характеризуются наибольшими значениями измеряемой высоты барьера Шоттки φB – 0,91 эВ. Увеличение высоты барьера может быть обусловлено наличием пассивных слоев на границе Au/GaAs [63,66]. В этом случае

относительно высоким значениям φB соответствуют значения показателя идеальности менее 1,05.

Интересно отметить, что для всех образцов диоды диаметром 200-500 мкм характеризуются показателем идеальности менее 1,07, при этом высота барьера при изменении диаметра изменяется слабо. Для образцов 1 и 2, осажденных из сульфит-тиосульфатного электролита при плотностях тока 4 и 10 мА/см², φB составляет 0,91-0,92 и 0,90 эВ соответственно. Для цианидного электролита золочения диоды, сформированные при аналогичных плотностях тока (образцы 3 и 4), имеют значения φB 0,83 и 0,86 эВ соответственно.

Полученные значения высоты барьера хорошо согласуются с литературными данными для контактов Au/n-GaAs, сформированных физическими методами осаждения, для которых φB обычно находится в диапазоне 0,7-1,0 эВ [63,86,163–165].

6.3 Выводы по главе 6

В главе исследованы закономерности формирования и электрофизические характеристики диодов Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs, полученных методом электрохимического осаждения золота из различных электролитов. Установлено влияние состава электролита, предварительной обработки поверхности, плотности тока и диаметра контакта на показатель идеальности, высоту барьера Шоттки и однородность сформированных контактов. Показано, что выбор условий осаждения позволяет получать выпрямляющие контакты с воспроизводимыми параметрами, однако при уменьшении размеров контактов возрастает влияние краевых эффектов и пространственной неоднородности границы металл–полупроводник.

1. Для кремниевых структур методом электрохимического осаждения золота из цианидного электролита после предварительной обработки кремния в смеси $HF : C_2H_5OH = 1 : 20$ сформированы диоды Шоттки Au/n-Si(111) с диаметрами контактов 50-500 мкм. Показатель идеальности полученных диодов составлял 1,05-1,25, а эффективная высота барьера Шоттки – 0,53-0,57 эВ, что подтверждает возможность формирования выпрямляющих контактов Au/n-Si методом электрохимического осаждения.

2. Установлено, что для диодов Au/n-Si при уменьшении диаметра контакта от 500 до 50 мкм показатель идеальности увеличивался от 1,05 до 1,25, а эффективная высота барьера Шоттки – от 0,53 до 0,57 эВ. Наблюдаемая зависимость может быть обусловлена увеличением относительного вклада краевых токов в контактах малого

диаметра и пространственной неоднородностью барьера. Полученные значения высоты барьера ниже приведённого в литературе диапазона 0,70-0,85 эВ на 0,13-0,32 эВ.

3. Для кремниевых структур установлено, что по данным РФЭС расстояние от уровня Ферми до края валентной зоны после обработки кремния в 5%-ном растворе HF и смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 составляло соответственно 0,74 и 0,92 эВ. Рассчитано, что обработка в смеси уменьшала изгиб энергетических зон вверх приблизительно на 0,18 эВ по сравнению с обработкой в HF. Установлено, что при условии частичного сохранения зарегистрированного до осаждения Au смещения энергетических зон при формировании границы Au/Si оценочная высота барьера составляет 0,52-0,67 эВ, что согласуется с экспериментально полученным диапазоном 0,53-0,57 эВ. Такое соответствие указывает на возможный вклад предварительной обработки поверхности в формирование эффективной высоты барьера, однако не исключает влияния межфазных состояний, химического состава и пространственной неоднородности границы Au/Si.

4. Показано, что электрохимическое осаждение золота при плотностях тока 4 и 10 мА/см^2 из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов позволяет формировать диоды Шоттки Au/n-GaAs с диаметрами контактов 5-500 мкм. Применение цианидного электролита обеспечивало более стабильные электрофизические параметры: показатель идеальности для контактов исследованных диаметров составлял 1,04-1,09, а высота барьера находилась в диапазоне 0,81-0,86 эВ.

5. Установлено, что электрофизические параметры диодов Au/n-GaAs, сформированных из сульфит-тиосульфатного электролита, существенно зависят от диаметра контакта. Для диодов диаметром 200-500 мкм показатель идеальности составлял менее 1,05, а высота барьера – 0,90-0,92 эВ. При уменьшении диаметра до 5 мкм показатель идеальности возрастал до 1,42, а высота барьера снижалась до 0,77 эВ.

6. Выявлено, что наибольшие отклонения электрофизических параметров соответствовали осаждению золота из сульфит-тиосульфатного электролита при плотности тока 4 мА/см^2. Толщина золотого слоя в контактах диаметром 5 и 500 мкм составляла соответственно 115 и 65 нм. Установленная взаимосвязь между диаметром контакта, толщиной покрытия и электрофизическими параметрами позволяет предположить, что ухудшение характеристик диодов малого диаметра обусловлено краевым эффектом при электроосаждении через диэлектрическую маску. Увеличение локальной плотности тока может приводить к неравномерному росту золотого слоя и формированию пространственно неоднородной границы Au/GaAs.

Выводы

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Установлены кинетические закономерности электроосаждения золота из цианидного электролита на GaAs/TiAu и кремнии. Эффективная энергия активации составляет 70,0-74,2 кДж/моль на GaAs/TiAu при - 0,40…- 0,55 В, а на кремнии при - 0,50…- 0,70 В – 57,8-81,7 кДж/моль после обработки в HF и 60,1-75,0 кДж/моль после обработки в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20. Сопоставимость полученных значений согласуется с преимущественно кинетическим контролем восстановления $[Au(CN)_2]^-$ при изменении типа подложки. После последовательной обработки кремния в 5%-ном растворе HF и этаноле при -0,60 и -0,65 В начальная стадия процесса характеризуется преимущественно прогрессирующим зародышеобразованием.

2. Определены рациональные режимы электроосаждения золота из сульфит-тиосульфатного электролита на GaAs/TiAu: 7-10 мА/см^2 при 65 °С. В указанных условиях формируются мелкозернистые покрытия с Sq 6-8 нм и выходом по току, близким к 100 %; при 65 °С и 10 мА/см^2 скорость осаждения достигает 0,59 мкм/мин. При плотности тока 10 мА/см^2 покрытия толщиной 2 мкм из сульфит-тиосульфатного электролита по сравнению с покрытиями из цианидного характеризуются меньшей шероховатостью (5,8 и 43,5 нм) и более высокой твёрдостью (2,16 и 0,82 ГПа соответственно). Для покрытий из цианидного электролита установлена выраженная преимущественная ориентация кристаллитов {111}, а для покрытий из сульфит-тиосульфатного − менее выраженная текстура. После отжига при 270 °С в течение 10 мин размер ОКР увеличивается с 29-36 до 44-58 и 115-137 нм соответственно, что указывает на более интенсивное укрупнение кристаллитов в покрытиях из цианидного электролита.

3. Показано, что при хранении сульфит-тиосульфатного электролита без электрохимической нагрузки через 2,5 месяца pH снижается до 3,1 и выпадает осадок ромбической серы. При регулярном использовании для электроосаждения электролит сохраняет работоспособность более четырёх лет. Повышение стабильности электролита может быть обусловлено совокупным влиянием локального увеличения pH в прикатодном слое и высвобождения при восстановлении комплексов золота(I) сульфит-ионов, способных связывать элементарную серу с образованием тиосульфат-ионов и тем самым препятствовать её накоплению в электролите. Введение 50%-ного избытка сульфит-ионов обеспечивает растворение выпавшей серы, но увеличивает шероховатость покрытий с 7,2 до 12,1-35 нм и приводит к формированию игольчатой структуры.

4. Показано, что равномерность покрытий при формировании контактных площадок диаметром 5-500 мкм зависит от состава электролита и плотности тока.

Относительный разброс толщины покрытий, рассчитанный как отношение разности максимальной и минимальной толщин к максимальной толщине, в цианидном электролите составляет 15,9 % при 4 мА/см^2 и уменьшается до 9,0 % при 10 мА/см^2. Для сульфит-тиосульфатного электролита соответствующие значения составляют 2,9 и 6,2 %. Таким образом, сульфит-тиосульфатный электролит обеспечивает более высокую равномерность толщины покрытий по сравнению с цианидным в исследованном диапазоне диаметров контактных площадок при обеих плотностях тока.

5. Установлено, что обработка кремния в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 изменяет химическое состояние поверхности при сохранении преимущественно гидридной терминации. По данным РФЭС доля высокоэнергетической составляющей O 1s снижается с 25,0 до 9,2 % по сравнению с обработкой в 5%-ном растворе HF. Результаты ИК-спектроскопии и РФЭС указывают на отсутствие сплошного устойчивого слоя, содержащего связи Si–C_2H_5 или Si–O–C_2H_5, однако не исключают присутствия локализованных органических фрагментов в субмонослойных количествах, находящихся ниже предела обнаружения использованных методов.

6. Установлен механизм зародышеобразования золота на кремнии в цианидном электролите при потенциалах -0,60 и -0,65 В, характеризующийся постепенным образованием новых зародышей при существенном влиянии кинетических ограничений. Значения показателя α, рассчитанные по восходящим участкам токовых зависимостей, составляли соответственно 2,98 ± 0,02 и 2,70 ± 0,03 после обработки кремния в HF и 2,81 ± 0,02 и 2,63 ± 0,02 после последовательной обработки в HF и C_2H_5OH.

7. Методом электрохимического осаждения сформированы диоды Шоттки Au/n-Si и Au/n-GaAs. Для Au/n-Si диаметром 50-500 мкм показатель идеальности составляет 1,05-1,25, а высота барьера – 0,53-0,57 эВ. По данным РФЭС обработка кремния в смеси HF : C_2H_5OH = 1 : 20 уменьшает изгиб зон на 0,18 эВ; при допущении о частичном сохранении этого смещения оценочная высота барьера составляет 0,52–0,67 эВ, что согласуется с экспериментальными данными. Для Au/n-GaAs из цианидного электролита получены значения 1,04-1,09 и 0,81-0,86 эВ соответственно. При использовании сульфит-тиосульфатного электролита для контактов диаметром 200-500 мкм показатель идеальности не превышает 1,05, а высота барьера составляет 0,90-0,92 эВ. При уменьшении диаметра до 5 мкм и плотности тока 4 мА/см^2 эти параметры изменяются до 1,42 и 0,77 эВ, что может быть обусловлено краевым эффектом и неоднородностью границы Au/GaAs.

Список сокращений и условных обозначений

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ВАХ – вольт-амперная характеристика;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

ОКР – область когерентного рассеяния;

РИТ – реактивное ионное травление;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

СВЭ – стандартный водородный электрод;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

СТЭ – сульфит-тиосульфатный электролит;

ЦЭ – цианидный электролит;

ЭДА – энергодисперсионный рентгеновский анализ;

E – потенциал электрода, В;

E_a – эффективная энергия активации, кДж/моль;

E_C – энергия дна зоны проводимости, эВ;

E_F – энергия уровня Ферми, эВ;

E_V – энергия края валентной зоны, эВ;

E_g – ширина запрещённой зоны, эВ;

j – плотность тока, мА/см²;

N_D – концентрация доноров, см$^{-3}$;

n – показатель идеальности диода Шоттки;

Sq – среднеквадратичная шероховатость поверхности, нм;

φB – высота барьера Шоттки, эВ.

Список литературы

1. Microelectronic Packaging / ed. by M. Datta, T. Osaka, J. W. Schultze. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2004. – 568 p. – ISBN 978-0-415-31190-8. – DOI10.1201/9780203473689.

2. Watanabe H. Microbump Formation by Noncyanide Gold Electroplating / H. Watanabe, S. Hayashi, H. Honma // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146, no. 2. – P. 574–579. – DOI 10.1149/1.1391646.

3. Basic evaluation of Au micro-bumps formed by cyanide-free electroless Au plating process / N. Watanabe, S. Nemoto, K. Kikuchi [et al.] // 2014 IEEE 16th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC). – Singapore : IEEE, 2014. – P. 525–530. – DOI 10.1109/EPTC.2014.7028391.

4. Honma H. Gold Plating Using the Disulfiteaurate Complex / H. Honma, Y. Kagaya // Journal of The Electrochemical Society. – 1993. – Vol. 140, no. 9. – P. L135–L137. – DOI 10.1149/1.2220894.

5. Advanced Microwave and Millimeter Wave Technologies: Semiconductor Devices, Circuits and Systems / ed. by M. Mukherjee. – Rijeka : InTech, 2010. – 654 p. – ISBN 978-953-307-031-5. – DOI 10.5772/197.

6. Novel Shielded Coplanar Waveguides on GaN-on-Low Resistivity Si Substrates for MMIC Applications / A. Eblabla, D. J. Wallis, I. Guiney, K. Elgaid // IEEE Microwave and Wireless Components Letters. – 2015. – Vol. 25, no. 7. – P. 427–429. – DOI 10.1109/LMWC.2015.2429120.

7. Romankiw L. T. A path: from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS / L. T. Romankiw // Electrochimica Acta. – 1997. – Vol. 42, no. 20–22. – P. 2985–3005. – DOI 10.1016/S0013-4686(97)00146-1.

8. Pokines B. J. A smart material microamplification mechanism fabricated using LIGA / B. J. Pokines, E. Garcia // Smart Materials and Structures. – 1998. – Vol. 7, no. 1. – P. 105–112. – DOI 10.1088/0964-1726/7/1/012.

9. Mahmood Md. S. Design, fabrication and characterization of flexible MEMS accelerometer using multi-level UV-LIGA / Md. S. Mahmood, Z. Celik-Butler, D. P. Butler // Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. – Vol. 263. – P. 530–541. – DOI 10.1016/j.sna.2017.07.007.

10. Разработка химико-гальванических процессов для литографического производства трехмерных микроструктур / А. Ю. Абрамский, Б. Г. Гольденберг, А. Г. Зелинский [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 11–18.

11. A new operating regime for electroplating the gold absorber on X-ray masks / W. J. Dauksher, D. J. Resnick, W. A. Johnson, A. W. Yanof // Microelectronic Engineering. – 1994. – Vol. 23, no. 1–4. – P. 235–238. – DOI 10.1016/0167-9317(94)90145-7.

12. Mundotiya B. M. Morphology Controlled Synthesis of the Nanostructured Gold by Electrodeposition Techniques / B. M. Mundotiya, W. Ullah // Novel Metal Electrodeposition and the Recent Application / ed. by M. Sone, K. Masu. – London : IntechOpen, 2018. – DOI 10.5772/intechopen.80846.

13. Uniformity Control of Ni Thin-Film Microstructures Deposited by Through-Mask Plating / J. K. Luo, D. P. Chu, A. J. Flewitt [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152, no. 1. – P. C36–C41. – DOI 10.1149/1.1833320.

14. Current Distribution for the Metallization of Resistive Wafer Substrates under Controlled Geometric Variations / J.-M. Lee, H. McCrabb, E. Jennings Taylor, R. Carpio // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, no. 4. – P. C265–C271. – DOI 10.1149/1.2171820.

15. A Comparative Study of Cyanide and Sulfite—Thiosulfate Gold Electrolytes for Au/n-GaAs Schottky Diode Fabrication / M. Vaisbekker, T. Bekezina, E. Barbin [et al.] // 2026 IEEE 27th International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM). – Novosibirsk, Russian Federation : IEEE, 2026. – P. 1–5. – DOI 10.1109/EDM69524.2026.11632042.

16. Green T. A. Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications / T. A. Green // Gold Bulletin. – 2007. – Vol. 40, no. 2. – P. 105–114. – DOI 10.1007/BF03215566.

17. Буркат Г. К. Электроосаждение драгоценных металлов / Г. К. Буркат. – 6-е изд. – Санкт-Петербург : Политехника, 2009. – 188 с. – ISBN 978-5-7325-0919-9.

18. Dimitrijević S. Non-Cyanide Electrolytes for Gold Plating – A Review / S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, V. Trujić // International Journal of Electrochemical Science. – 2013. – Vol. 8, no. 5. – P. 6620–6646.

19. Kohl P. A. Electrodeposition of Gold / P. A. Kohl // Modern Electroplating / ed. by M. Schlesinger, M. Paunovic. – 5th ed. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2010. – P. 115–130. – ISBN 978-0-470-16778-6. – DOI 10.1002/9780470602638.ch4.

20. Wang K. Soft gold electroplating from a non-cyanide bath for electronic applications / K. Wang, R. Beica, N. Brown // IEEE/CPMT/SEMI 29th International Electronics Manufacturing Technology Symposium. – San Jose, CA : IEEE, 2004. – P. 242–246. – DOI 10.1109/IEMT.2004.1321669.

21. Modern Electroplating / ed. by M. Schlesinger, M. Paunovic. – 5th ed. – Hoboken,

NJ : John Wiley & Sons, 2010. – 736 p. – ISBN 978-0-470-16778-6. – DOI 10.1002/9780470602638.

22. Ren X. Theoretical and experimental studies of the influence of gold ions and DMH on cyanide-free gold electrodeposition / X. Ren, M. An // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8, no. 5. – P. 2667–2677. – DOI 10.1039/C7RA13115A.

23. Highly Stable Gold(III) Complex with a Hydantoin Ligand in Alkaline Media / K. Oyaizu, Y. Ohtani, A. Shiozawa, M. Yuasa // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 44, no. 20. – P. 6915–6917. – DOI 10.1021/ic050515x.

24. Electrochemical behavior of gold(III) in cyanide-free bath with 5,5-dimethylhydantoin as complexing agent / X. Yang, M. An, Y. Zhang, L. Zhang // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 58. – P. 516–522. – DOI 10.1016/j.electacta.2011.09.078.

25. Formulation and characterization of electrolyte for decorative gold plating based on mercaptotriazole / S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Alagić [et al.] // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 104. – P. 330–336. – DOI 10.1016/j.electacta.2013.04.123.

26. Stability of gold complex based on mercaptotriazole in acid and neutral media / S. Dimitrijević, M. Rajčić Vujasinović, St. Dimitrijević [et al.] // Bulgarian Chemical Communications. – 2018. – Vol. 50, no. 1. – P. 50–57.

27. Hu Z. Superconformal Electrochemical Deposition of Gold for Metallization in Microelectronic Devices / Z. Hu, T. Ritzdorf // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, no. 7. – P. C467–C471. – DOI 10.1149/1.2196670.

28. Roy S. Electrochemical Gold Deposition from Non-Toxic Electrolytes / S. Roy // ECS Transactions. – 2009. – Vol. 16, no. 36. – P. 67–72. – DOI 10.1149/1.3114009.

29. Green T. A. Electrodeposition of Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Microelectronic Applications / T. A. Green, M.-J. Liew, S. Roy // Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – Vol. 150, no. 3. – P. C104–C110. – DOI 10.1149/1.1541006.

30. Влияние состава электролита на структуру осажденных слоёв золота в производстве микроэлектроники / М. С. Вайсбеккер, Т. П. Бекезина, Т. Н. Останина, О. Н. Минин // Материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва. – Томск, 2019. – С. 47–48.

31. Mechanism of Sulfur Inclusion in Soft Gold Electrodeposited from the Thiosulfate-Sulfite Bath / T. Osaka, M. Kato, J. Sato [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, no. 10. – P. C659–C662. – DOI 10.1149/1.1399276.

32. Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications / T. Osaka, A. Kodera, T. Misato [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, no. 10. – P. 3462–3469. – DOI 10.1149/1.1838033.

33. Liew M. J. Development of a non-toxic electrolyte for soft gold electrodeposition: an overview of work at University of Newcastle upon Tyne / M. J. Liew, S. Roy, K. Scott // Green Chemistry. – 2003. – Vol. 5, no. 4. – P. 376–381. – DOI 10.1039/B301176N.

34. Liew M. J. Characterisation of a thiosulphate–sulphite gold electrodeposition process / M. J. Liew, S. Sobri, S. Roy // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 51, no. 5. – P. 877–881. – DOI 10.1016/j.electacta.2005.05.060.

35. Green T. A. Speciation Analysis of Au(I) Electroplating Baths Containing Sulfite and Thiosulfate / T. A. Green, S. Roy // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, no. 3. – P. C157–C163. – DOI 10.1149/1.2164724.

36. Perera W. N. Interaction of gold(I) with thiosulfate–sulfite mixed ligand systems / W. N. Perera, G. Senanayake, M. J. Nicol // Inorganica Chimica Acta. – 2005. – Vol. 358, no. 7. – P. 2183–2190. – DOI 10.1016/j.ica.2004.09.058.

37. Mechanism and Stability Study of Gold Electrodeposition from Thiosulfate-Sulfite Solution / E. C. Estrine, S. Riemer, V. Venkatasamy [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161, no. 12. – P. D687–D696. – DOI 10.1149/2.0411412jes.

38. Zelinsky A. G. Anode current on gold in mixed thiosulfate-sulfite electrolytes / A. G. Zelinsky // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 154. – P. 315–320. – DOI 10.1016/j.electacta.2014.12.097.

39. Senanayake G. The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold / G. Senanayake // Gold Bulletin. – 2005. – Vol. 38, no. 4. – P. 170–179. – DOI 10.1007/BF03215257.

40. Zhang N. Investigation on Gold–Ligand Interaction for Complexes from Gold Leaching: A DFT Study / N. Zhang, J. Kou, C. Sun // Molecules. – 2023. – Vol. 28, no. 3. – P. 1508. – DOI 10.3390/molecules28031508.

41. Electrochemical gold deposition from sulfite solution: application for subsequent polyaniline layer formation / G. Baltrūnas, A. Valiūnienė, J. Vienožinskis [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2008. – Vol. 38, no. 11. – P. 1519–1526. – DOI 10.1007/s10800-008-9596-1.

42. Stezeryanskii E. Determination of the Stability Constants of Gold(I) Thiosulfate Complexes by Differential UV Spectroscopy / E. Stezeryanskii, O. Vyunov, A. Omelchuk // Journal of Solution Chemistry. – 2015. – Vol. 44, no. 8. – P. 1749–1755. – DOI 10.1007/s10953-015-0371-8.

43. An Electrochemical Study of Gold Dissolution in Thiosulfate Solution with Cobalt–Ammonia Catalysis / K. Li, Q. Li, B. Xu [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12, no. 2. – P. 317. – DOI 10.3390/met12020317.

44. The role of thiosulfate and sulfite in gold thiosulfate electrowinning process: An electrochemical view / M. Soleymani, F. Sadri, S. Zhang, A. Ghahreman // Process Safety and Environmental Protection. – 2022. – Vol. 166. – P. 232–240. – DOI 10.1016/j.psep.2022.08.028.

45. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под ред. А. Г. Стромберга. – 7-е изд., стер. – Москва : Высшая школа, 2009. – 527 с. – ISBN 978-5-06-006161-1.

46. Budevski E. Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena / E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45, no. 15–16. – P. 2559–2574. – DOI 10.1016/S0013-4686(00)00353-4.

47. Scharifker B. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation / B. Scharifker, G. Hills // Electrochimica Acta. – 1983. – Vol. 28, no. 7. – P. 879–889. – DOI 10.1016/0013-4686(83)85163-9.

48. Vitti N. J. Critical Nucleus Size and Activation Energy of Ag Nucleation by Electrochemical Observation of Isolated Nucleation Events / N. J. Vitti, P. Majumdar, H. S. White // Langmuir. – 2023. – Vol. 39, no. 3. – P. 1173–1180. – DOI 10.1021/acs.langmuir.2c02946.

49. Guo L. On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition / L. Guo, P. C. Searson // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55, no. 13. – P. 4086–4091. – DOI 10.1016/j.electacta.2010.02.038.

50. Thermodynamic Overpotentials and Nucleation Rates for Electrodeposition on Metal Anodes / K. S. Nagy, S. Kazemiabnavi, K. Thornton, D. J. Siegel // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – Vol. 11, no. 8. – P. 7954–7964. – DOI 10.1021/acsami.8b19787.

51. Scharifker B. R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth / B. R. Scharifker, J. Mostany // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1984. – Vol. 177, no. 1–2. – P. 13–23. – DOI 10.1016/0022-0728(84)80207-7.

52. Barry F. Synergistic effects of organic additives on the discharge, nucleation and growth mechanisms of tin at polycrystalline copper electrodes / F. Barry, V. Cunnane // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2002. – Vol. 537, no. 1–2. – P. 151–163. – DOI 10.1016/S0022-0728(02)01266-4.

53. Bewick A. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel / A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk // Transactions of the Faraday Society. – 1962. – Vol. 58. – P. 2200–2216. – DOI 10.1039/TF9625802200.

54. Milchev A. Two-dimensional progressive and instantaneous nucleation with overlap: The case of multi-step electrochemical reactions / A. Milchev, I. Krastev // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56, no. 5. – P. 2399–2403. – DOI 10.1016/j.electacta.2010.11.025.

55. Analysis of Potentiostatic Current Transients for Multiple Nucleation with Diffusion and Kinetic Controlled Growth / V. A. Isaev, Y. P. Zaykov, O. V. Grishenkova [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – Vol. 166, no. 15. – P. D851–D856. – DOI 10.1149/2.1061915jes.

56. Isaev V. A. On the theory of 3D multiple nucleation with kinetic controlled growth / V. A. Isaev, O. V. Grishenkova, Y. P. Zaykov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – Vol. 818. – P. 265–269. – DOI 10.1016/j.jelechem.2018.04.051.

57. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book / ed. by V. Gold. – 4th ed. – Research Triangle Park, NC : International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. – DOI 10.1351/goldbook.

58. Rajeshwar K. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry / K. Rajeshwar // Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry / ed. by A. J. Bard, M. Stratmann, S. Licht. – Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – P. 1–54. – ISBN 978-3-527-30398-4. – DOI 10.1002/9783527610426.bard060001.

59. Hasegawa H. Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III–V semiconductor nanostructures / H. Hasegawa, T. Sato // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, no. 15. – P. 3015–3027. – DOI 10.1016/j.electacta.2004.11.066.

60. Novel in situ electrochemical technology for formation of oxide- and defect-free Schottky contact to GaAs and related low-dimensional structures / T. Hashizume, G. Schweeger, N.-J. Wu, H. Hasegawa // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1994. – Vol. 12, no. 4. – P. 2660–2666. – DOI 10.1116/1.587227.

61. Ohmic contacts formed by electrodeposition and physical vapor deposition on p-GaN / J. M. DeLucca, H. S. Venugopalan, S. E. Mohney, R. F. Karlicek // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73, no. 23. – P. 3402–3404. – DOI 10.1063/1.122756.

62. Pt Schottky contacts to n-GaN formed by electrodeposition and physical vapor deposition / J. M. DeLucca, S. E. Mohney, F. D. Auret, S. A. Goodman // Journal of Applied Physics. – 2000. – Vol. 88, no. 5. – P. 2593–2600. – DOI 10.1063/1.1287605.

63. A comparative study of electrochemically formed and vacuum-deposited n-GaAs/Au Schottky barriers using ballistic electron emission microscopy (BEEM) / S. Forment, R. L. V. Meirhaeghe, A. D. Vrieze [et al.] // Semiconductor Science and Technology. – 2001. – Vol. 16, no. 12. – P. 975–981. – DOI 10.1088/0268-1242/16/12/305.

64. Young D. T. Millimeter frequency conversion using Au-n-type GaAs Schottky barrier epitaxial diodes with a novel contacting technique / D. T. Young, J. C. Irvin // Proceedings

of the IEEE. – 1965. – Vol. 53, no. 12. – P. 2130–2131. – DOI 10.1109/PROC.1965.4511.

65. Depestel L. M. Influence of the crystal orientation on the electrochemical behaviour of n-GaAs in Au(I)-containing solutions / L. M. Depestel, K. Strubbe // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5, no. 13. – P. 2881–2885. – DOI 10.1039/B302243A.

66. Electrochemical formation and properties of n-GaAs/Au and n-GaAs/Ag Schottky barriers: Influence of surface composition upon the barrier height / A. De Vrieze, K. Strubbe, W. P. Gomes [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3, no. 23. – P. 5297–5303. – DOI 10.1039/B104887M.

67. Magagnin L. Gold Deposition by Galvanic Displacement on Semiconductor Surfaces: Effect of Substrate on Adhesion / L. Magagnin, R. Maboudian, C. Carraro // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106, no. 2. – P. 401–407. – DOI 10.1021/jp013396p.

68. Electrochemical deposition of metals onto silicon / G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1998. – Vol. 31, no. 16. – P. 1927–1949. – DOI 10.1088/0022-3727/31/16/001.

69. Oskam G. Electrochemical nucleation and growth of gold on silicon / G. Oskam, P. C. Searson // Surface Science. – 2000. – Vol. 446, no. 1–2. – P. 103–111. – DOI 10.1016/S0039-6028(99)01113-9.

70. Seedlayer-less gold electroplating on silicon surface for MEMS applications / T. Fujita, S. Nakamichi, S. Ioku [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2007. – Vol. 135, no. 1. – P. 50–57. – DOI 10.1016/j.sna.2006.10.058.

71. Metal contacts to p-type GaN by electroless deposition / L. Lewis, D. Casey, J. F. Rohan, P. P. Maaskant // Proceedings of SPIE. – 2007. – Vol. 6797. – P. 67970J. – DOI 10.1117/12.758947.

72. Балашова Н. А. Влияние различных факторов на переход меди и золота из водных растворов на поверхность германия и кремния / Н. А. Балашова, В. В. Елецкий // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, № 3. – С. 274–278.

73. Heteroepitaxial Growth of Gold Nanostructures on Silicon by Galvanic Displacement / S. Y. Sayed, F. Wang, M. Malac [et al.] // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3, no. 9. – P. 2809–2817. – DOI 10.1021/nn900685a.

74. Gutés A. Ultrasmooth Gold Thin Films by Self-Limiting Galvanic Displacement on Silicon / A. Gutés, C. Carraro, R. Maboudian // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2011. – Vol. 3, no. 5. – P. 1581–1584. – DOI 10.1021/am200144k.

75. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Copper Deposition on Silicon from Dilute Hydrofluoric Acid Solutions / X. Cheng, G. Li, E. A. Kneer [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 145, no. 1. – P. 352–357. – DOI 10.1149/1.1838259.

76. Deposition of copper films on silicon from cupric sulfate and hydrofluoric acid / M. K. Lee, J. J. Wang, H. D. Wang [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 1997. – Vol. 144, no. 5. – P. 1777–1780. – DOI 10.1149/1.1837678.

77. Ferralis N. Structure and Morphology of Annealed Gold Films Galvanically Displaced on the Si(111) Surface / N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, no. 20. – P. 7508–7513. – DOI 10.1021/jp071105s.

78. Sayed S. Y. Characterization of the Interface of Gold and Silver Nanostructures on InP and GaAs Synthesized via Galvanic Displacement / S. Y. Sayed, B. Daly, J. M. Buriak // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112, no. 32. – P. 12291–12298. – DOI 10.1021/jp803887g.

79. Oskam G. Electrochemistry of Gold Deposition on n-Si(100) / G. Oskam, P. C. Searson // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147, no. 6. – P. 2199–2205. – DOI 10.1149/1.1393507.

80. Kılıçoğlu T. The effect of native oxide layer on some electronic parameters of Au/n-Si/Au–Sb Schottky barrier diodes / T. Kılıçoğlu, S. Asubay // Physica B: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 368, no. 1–4. – P. 58–63. – DOI 10.1016/j.physb.2005.06.036.

81. Nuhoğlu Ç. The effect of high temperature annealing on Schottky diode characteristics of Au/n-Si contacts / Ç. Nuhoğlu, Y. Gülen // Vacuum. – 2010. – Vol. 84, no. 6. – P. 812–816. – DOI 10.1016/j.vacuum.2009.10.049.

82. Oskam G. Electrochemical fabrication of n-Si/Au Schottky junctions / G. Oskam, D. van Heerden, P. C. Searson // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73, no. 22. – P. 3241–3243. – DOI 10.1063/1.122731.

83. Hugelmann M. Schottky diode characteristics of electrodeposited Au/n-Si(111) nanocontacts / M. Hugelmann, W. Schindler // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85, no. 16. – P. 3608–3610. – DOI 10.1063/1.1808871.

84. The barrier height inhomogeneity in identically prepared Au/n-GaAs Schottky barrier diodes / W. P. Leroy, K. Opsomer, S. Forment, R. L. Van Meirhaeghe // Solid-State Electronics. – 2005. – Vol. 49, no. 6. – P. 878–883. – DOI 10.1016/j.sse.2005.03.005.

85. Korucu D. Temperature dependent I–V characteristics of an Au/n-GaAs Schottky diode analyzed using Tung’s model / D. Korucu, A. Turut, H. Efeoglu // Physica B: Condensed Matter. – 2013. – Vol. 414. – P. 35–41. – DOI 10.1016/j.physb.2013.01.010.

86. Improved Au Schottky contacts on GaAs using cryogenic metal deposition / H. - T. Wang, S. Jang, T. Anderson [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2006. – Vol. 24, no. 4. – P. 1799–1802. – DOI 10.1116/1.2213270.

87. Kang M.-G. Interface-controlled Au/GaAs Schottky contact with surface sulfidation and interfacial hydrogenation / M.-G. Kang, H.-H. Park // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89, no. 9. – P. 5204–5208. – DOI 10.1063/1.1360220.

88. Effect of diode size and series resistance on barrier height and ideality factor in nearly ideal Au/n type-GaAs micro Schottky contact diodes / M. A. Yeganeh, S. Rahmatallahpur, A. Nozad, R. K. Mamedov // Chinese Physics B. – 2010. – Vol. 19, no. 10. – P. 107207. – DOI 121.

89. Кублановський В. С. Фактична енергія активації електровідновлення імінодіацетатних комплексів паладію(II) / В. С. Кублановський, В. М. Нікітенко // Доповіді Національної академії наук України. – 2017. – № 2. – С. 60–66. – DOI 10.15407/dopovidi2017.02.060.

90. Gunawardena G. A. Potentiostatic studies of electrochemical nucleation / G. A. Gunawardena, G. J. Hills, I. Montenegro // Electrochimica Acta. – 1978. – Vol. 23, no. 8. – P. 693–697. – DOI 10.1016/0013-4686(78)80026-7.

91. Nagy G. Three-dimensional random walk simulation of diffusion controlled electrode processes: (II) Arrays of growing hemispheres / G. Nagy, G. Denuault // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1997. – Vol. 433, no. 1–2. – P. 175–180. – DOI 10.1016/S0022-0728(97)00286-6.

92. Instantaneous-Progressive nucleation and growth of palladium during electrodeposition / M. Pise, M. Muduli, A. Chatterjee [et al.] // Results in Surfaces and Interfaces. – 2022. – Vol. 6. – P. 100044. – DOI 10.1016/j.rsurfi.2022.100044.

93. Thermal Annealing Effect on Surface-Enhanced Raman Scattering of Gold Films Deposited on Liquid Substrates / Z. Ye, H. Huang, F. Xu [et al.] // Molecules. – 2023. – Vol. 28, no. 3. – P. 1472. – DOI 10.3390/molecules28031472.

94. Cordero Z. C. Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals / Z. C. Cordero, B. E. Knight, C. A. Schuh // International Materials Reviews. – 2016. – Vol. 61, no. 8. – P. 495–512. – DOI 10.1080/09506608.2016.1191808.

95. Dynamic-scaling exponents and the roughening kinetics of gold electrodeposits / L. Vázquez, R. C. Salvarezza, P. Herrasti [et al.] // Physical Review B. – 1995. – Vol. 52, no. 3. – P. 2032–2037. – DOI 10.1103/PhysRevB.52.2032.

96. Potejanasak P. Gold Nanoisland Agglomeration upon the Substrate Assisted Chemical Etching Based on Thermal Annealing Process / P. Potejanasak, S. Duangchan // Crystals. – 2020. – Vol. 10, no. 6. – P. 533. – DOI 10.3390/cryst10060533.

97. Bonyar A. An AFM study regarding the effect of annealing on the microstructure of gold thin films / A. Bonyar, P. Lehoczki // Proceedings of the 36th International Spring Seminar

on Electronics Technology. – Alba Iulia, Romania : IEEE, 2013. – P. 317–322. – DOI 10.1109/ISSE.2013.6648265.

98. Ямпольский А. М. Краткий справочник гальванотехника / А. М. Ямпольский, В. А. Ильин. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Машиностроение, Ленинградское отделение, 1981. – 269 с.

99. Yevtushenko O. Grain-growth kinetics of nanostructured gold / O. Yevtushenko, H. Natter, R. Hempelmann // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515, no. 1. – P. 353–356. – DOI 10.1016/j.tsf.2005.12.098.

100. Depositing Au on TiAu from a Sulfite-Thiosulfate Electrolyte: Influence of the Electrochemical Process Conditions on the Properties of Gold Layers / M. Vaisbekker, T. Bekezina, T. Ostanina [et al.] // Coatings. – 2026. – Vol. 16, no. 1. – P. 61. – DOI 10.3390/coatings16010061.

101. Wen Y.-N. Surface energy calculation of the fcc metals by using the MAEAM / Y. - N. Wen, J.-M. Zhang // Solid State Communications. – 2007. – Vol. 144, no. 3–4. – P. 163–167. – DOI 10.1016/j.ssc.2007.07.012.

102. Surface energy and its anisotropy for fcc metals: modified embedded atom method study / J.-Y. Pak, I.-S. Kim, R.-H. Kim, H.-S. Jin // Indian Journal of Physics. – 2023. – Vol. 97, no. 7. – P. 1981–1988. – DOI 10.1007/s12648-022-02514-w.

103. Williamson G. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / G. Williamson, W. Hall // Acta Metallurgica. – 1953. – Vol. 1, no. 1. – P. 22–31. – DOI 10.1016/0001-6160(53)90006-6.

104. Langford J. I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size / J. I. Langford, A. J. C. Wilson // Journal of Applied Crystallography. – 1978. – Vol. 11, no. 2. – P. 102–113. – DOI 10.1107/S0021889878012844.

105. Mullins W. W. Theory of Thermal Grooving / W. W. Mullins // Journal of Applied Physics. – 1957. – Vol. 28, no. 3. – P. 333–339. – DOI 10.1063/1.1722742.

106. Akyildiz O. Thermal Grooving by Surface Diffusion: A Review of Classical Thermo-Kinetics Approach / O. Akyildiz, T. O. Ogurtani // Hittite Journal of Science and Engineering. – 2017. – Vol. 4, no. 1. – P. 7–16. – DOI 10.17350/HJSE19030000042.

107. Сравнительное исследование процессов электрохимического осаждения золота из цианидного и сульфит-тиосульфатного электролитов / М. С. Вайсбеккер, Т. Н. Останина, Л. В. Логинова [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2022. – Т. 30, № 3. – С. 35–45. – DOI 10.47188/0869-5326_2022_30_3_35.

108. Электрохимическое осаждение иридия на арсенид галлия из сульфаматного электролита на основе гексахлориридиевой (IV) кислоты / Т. П. Бекезина, М. С. Вайсбеккер,

В. А. Бурмистрова, В. Г. Божков // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 12. – С. 980–993. – DOI 10.31857/S004446182312006X.

109. Ubara H. Formation of Si–H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiO_x by HF treatment / H. Ubara, T. Imura, A. Hiraki // Solid State Communications. – 1984. – Vol. 50, no. 7. – P. 673–675. – DOI 10.1016/0038-1098(84)90156-X.

110. Neergaard Waltenburg H. Surface Chemistry of Silicon / H. Neergaard Waltenburg, J. Yates // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95, no. 5. – P. 1589–1673. – DOI 10.1021/cr00037a600.

111. Thissen P. Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon / P. Thissen, O. Seitz, Y. J. Chabal // Progress in Surface Science. – 2012. – Vol. 87, no. 9–12. – P. 272–290. – DOI 10.1016/j.progsurf.2012.10.003.

112. Stability of Hydrogen-Terminated Surfaces of Silicon Nanowires in Aqueous Solutions / C. Peng, J. Gao, S. Wang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, no. 10. – P. 3866–3871. – DOI 10.1021/jp109963z.

113. Nativ-Roth E. Deposition of gold and silver on porous silicon and inside the pores / E. Nativ-Roth, K. Rechav, Z. Porat // Thin Solid Films. – 2016. – Vol. 603. – P. 88–96. – DOI 10.1016/j.tsf.2016.01.020.

114. Filling of mesoporous silicon with copper by electrodeposition from an aqueous solution / K. Fukami, Y. Tanaka, M. L. Chourou [et al.] // Electrochimica Acta. – 2009. – Vol. 54, no. 8. – P. 2197–2202. – DOI 10.1016/j.electacta.2008.10.024.

115. Electrodeposition of Noble Metals into Ordered Macropores in p-Type Silicon / K. Fukami, K. Kobayashi, T. Matsumoto [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2008. – Vol. 155, no. 6. – P. D443–D448. – DOI 10.1149/1.2898714.

116. Осаждение из растворов многослойных пленок металлов на кремний / Т. Н. Воробьева, А. В. Кобец, О. В. Рева, О. Н. Врублевская // Свиридовские чтения : сборник научных статей. – Минск : Белорусский государственный университет, 2011. – Вып. 7. – С. 34–43.

117. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers / H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel // Journal of The Electrochemical Society. – 1990. – Vol. 137, no. 11. – P. 3612–3626. – DOI 10.1149/1.2086277.

118. Allongue P. Etching of Silicon in NaOH Solutions: II. Electrochemical Studies of n-Si(111) and (100) and Mechanism of the Dissolution / P. Allongue, V. Costa-Kieling, H. Gerischer // Journal of The Electrochemical Society. – 1993. – Vol. 140, no. 4. – P. 1018–1026. – DOI 10.1149/1.2056190.

119. Palik E. D. Ellipsometric study of the etch-stop mechanism in heavily doped silicon / E. D. Palik, V. M. Bermudez, O. J. Glembocki // Solid-State Electronics. – 1985. – Vol. 28, no. 1–2. – P. 209. – DOI 10.1016/0038-1101(85)90239-4.

120. Kavanagh K. L. Epitaxial Growth of Metals on Semiconductors Via Electrodeposition / K. L. Kavanagh // Nanofabrication / ed. by M. Stepanova, S. Dew. – Vienna : Springer Vienna, 2012. – P. 217–235. – ISBN 978-3-7091-0423-1. – DOI 10.1007/978-3-7091-0424-8_9.

121. De Henau K. The influence of the surface preparation on the electrodeposition of gold particles on silicon / K. De Henau, I. Huygens, K. Strubbe // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2010. – Vol. 14, no. 1. – P. 83–91. – DOI 10.1007/s10008-009-0789-2.

122. Zubel I. The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH solutions / I. Zubel, M. Kramkowska // Sensors and Actuators A: Physical. – 2001. – Vol. 93, no. 2. – P. 138–147. – DOI 10.1016/S0924-4247(01)00648-3.

123. Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration / K. Sato, M. Shikida, Y. Matsushima [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 1998. – Vol. 64, no. 1. – P. 87–93. – DOI 10.1016/S0924-4247(97)01658-0.

124. Eriguchi K. Impacts of plasma process-induced damage on MOSFET parameter variability and reliability / K. Eriguchi, K. Ono // Microelectronics Reliability. – 2015. – Vol. 55, no. 9–10. – P. 1464–1470. – DOI 10.1016/j.microrel.2015.07.004.

125. Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices / S. M. Sze, K. K. Ng. – 3rd ed. – Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2006. – 832 p. – ISBN 978-0-470-06832-8. – DOI 10.1002/0470068329.

126. Mechanical properties of porous silicon and oxidized porous silicon by nanoindentation technique / S. Fakiri, A. Montagne, K. Rahmoun [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Vol. 711. – P. 470–475. – DOI 10.1016/j.msea.2017.11.013.

127. Belmont O. Study of the cracking of highly porous p+ type silicon during drying / O. Belmont, D. Bellet, Y. Bréchet // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 79, no. 10. – P. 7586–7591. – DOI 10.1063/1.362415.

128. Nickel electroless deposition process on chemically pretreated Si(100) wafers in aqueous alkaline solution / D. Niwa, N. Takano, T. Yamada, T. Osaka // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48, no. 9. – P. 1295–1300. – DOI 10.1016/S0013-4686(02)00838-1.

129. Shirley E. L. Two-phonon infrared spectra of Si and Ge: Calculating and assigning features / E. L. Shirley, H. M. Lawler // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, no. 5. – P. 054116. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.054116.

130. Pradhan M. M. Multiphonon infrared absorption in silicon / M. M. Pradhan, R. K. Garg, M. Arora // Infrared Physics. – 1987. – Vol. 27, no. 1. – P. 25–30. – DOI 10.1016/0020-0891(87)90046-7.

131. Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology / V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi [et al.] // Applied Physics Letters. – 1988. – Vol. 53, no. 11. – P. 998–1000. – DOI 10.1063/1.100053.

132. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface / G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 56, no. 7. – P. 656–658. – DOI 10.1063/1.102728.

133. Mechanism of HF etching of silicon surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation / G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal // Physical Review Letters. – 1990. – Vol. 65, no. 4. – P. 504–507. – DOI 10.1103/PhysRevLett.65.504.

134. Haber J. A. Infrared and X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of the Reactions of Hydrogen-Terminated Crystalline Si(111) and Si(100) Surfaces with Br_2, I_2, and Ferrocenium in Alcohol Solvents / J. A. Haber, N. S. Lewis // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106, no. 14. – P. 3639–3656. – DOI 10.1021/jp0102872.

135. Transmission Infrared Spectroscopy of Methyl- and Ethyl-Terminated Silicon(111) Surfaces / L. J. Webb, S. Rivillon, D. J. Michalak [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110, no. 14. – P. 7349–7356. – DOI 10.1021/jp054618c.

136. Suzuki Y. Good Spectra and Peak Distortion / Y. Suzuki // FTIR Talk Letter. – 2022. – Vol. 38. – P. 8–12. – URL: https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/journal/talk_letters/16847/c103-e137.pdf (дата обращения: 06.09.2026).

137. Real-time, in situ infrared study of etching of Si(100) and (111) surfaces in dilute hydrofluoric acid solution / M. Niwano, T.-A. Miura, Y. Kimura [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1996. – Vol. 79, no. 7. – P. 3708–3713. – DOI 10.1063/1.361203.

138. Niwa D. Deposition Mechanism of Ni on Si(100) Surfaces in Aqueous Alkaline Solution / D. Niwa, T. Homma, T. Osaka // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, no. 28. – P. 9900–9904. – DOI 10.1021/jp037159t.

139. FTIR studies of H_2O and D_2O decomposition on porous silicon surfaces / P. Gupta, A. Dillon, A. Bracker, S. George // Surface Science. – 1991. – Vol. 245, no. 3. – P. 360–372. – DOI 10.1016/0039-6028(91)90038-T.

140. Burneau A. Near infrared and ab initio study of the vibrational modes of isolated silanol on silica / A. Burneau, C. Carteret // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – Vol. 2, no. 14. – P. 3217–3226. – DOI 10.1039/B002863K.

141. Analysis of the HF-Ethanol Cleaning Process on Silicon Wafers with (100) Vicinal Surfaces / J. Portillo, J. Gual, G. Sarrabayrouse, J. R. Morante // MRS Online Proceedings Library. – 1993. – Vol. 315, no. 1. – P. 473–478. – DOI 10.1557/PROC-315-473.

142. Characterization of hydroxyl groups on water-reacted Si(001)−2×1 using synchrotron radiation O 1s core-level spectroscopies and core-excited state density-functional calculations / S. Carniato, J.-J. Gallet, F. Rochet [et al.] // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, no. 8. – P. 085321. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.085321.

143. Перелыгин Ю. П. Температурно-кинетический метод в гальванотехнике / Ю. П. Перелыгин, С. В. Кабанов, С. Ю. Киреев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2014. – № 4 (8). – С. 62–68.

144. Danilov F. I. Actual activation energy of electrode process under mixed kinetics conditions / F. I. Danilov, V. S. Protsenko // Russian Journal of Electrochemistry. – 2009. – Vol. 45, no. 10. – P. 1105–1114. – DOI 10.1134/S1023193509100012.

145. Патент № 2778998 C1 Российская Федерация, МПК H01L 21/288 (2006.01). Способ формирования на поверхности кремниевых полупроводниковых структур слоя золота, электрохимически осажденного из электролитов с pH = 6–7 : № 2021116939 : заявл. 09.06.2021 : опубл. 29.08.2022, Бюл. № 25 / М. С. Вайсбеккер, Т. П. Бекезина, Т. Н. Останина ; патентообладатель Акционерное общество «Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов».

146. Werner J. H. Barrier inhomogeneities at Schottky contacts / J. H. Werner, H. H. Güttler // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69, no. 3. – P. 1522–1533. – DOI 10.1063/1.347243.

147. Tung R. T. The physics and chemistry of the Schottky barrier height / R. T. Tung // Applied Physics Reviews. – 2014. – Vol. 1, no. 1. – P. 011304. – DOI 10.1063/1.4858400.

148. Sağlam M. Experimental determination of the laterally homogeneous barrier height of Au/n-Si Schottky barrier diodes / M. Sağlam, F. E. Cimilli, A. Türüt // Physica B: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 348, no. 1–4. – P. 397–403. – DOI 10.1016/j.physb.2004.01.002.

149. Improved chemical and electrical stability of gold silicon contacts via epitaxial electrodeposition / A. Akhtari-Zavareh, W. Li, F. Maroun [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113, no. 6. – P. 063708. – DOI 10.1063/1.4792000.

150. Yeganeh M. A. Difference in the electric behavior of micro- and nano Schottky diodes / M. A. Yeganeh, R. K. Mamedov // Superlattices and Microstructures. – 2012. – Vol. 51, no. 6. – P. 792–798. – DOI 10.1016/j.spmi.2012.03.027.

151. Nanometer-Thick Gold on Silicon as a Proxy for Single-Crystal Gold for the Electrodeposition of Epitaxial Cuprous Oxide Thin Films / J. A. Switzer, J. C. Hill,

N. K. Mahenderkar, Y.-C. Liu // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8, no. 24. – P. 15828–15837. – DOI 10.1021/acsami.6b04552.

152. Chen Q. Photoelectrochemistry of Ultrathin, Semitransparent, and Catalytic Gold Films Electrodeposited Epitaxially onto n-Silicon(111) / Q. Chen, J. A. Switzer // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10, no. 25. – P. 21365–21371. – DOI 10.1021/acsami.8b06388.

153. Temperature-dependent barrier characteristics of swift heavy ion irradiated Au/n-Si Schottky structure / S. Kumar, Y. S. Katharria, S. Kumar, D. Kanjilal // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100, no. 11. – P. 113723. – DOI 10.1063/1.2388855.

154. Gleason-Rohrer D. C. Measurement of the Band Bending and Surface Dipole at Chemically Functionalized Si(111)/Vacuum Interfaces / D. C. Gleason-Rohrer, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, no. 35. – P. 18031–18042. – DOI 10.1021/jp401585s.

155. Molecular modulation of Schottky barrier height in metal-molecule-silicon diodes: Capacitance and simulation results / A. Scott, C. Risko, N. Valley [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107, no. 2. – P. 024505. – DOI 10.1063/1.3251466.

156. Ricci D. A. Chemical Tuning of Metal-Semiconductor Interfaces / D. A. Ricci, T. Miller, T.-C. Chiang // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 93, no. 13. – P. 136801. – DOI 10.1103/PhysRevLett.93.136801.

157. Balsano R. Schottky barrier height measurements of Cu/Si(001), Ag/Si(001), and Au/Si(001) interfaces utilizing ballistic electron emission microscopy and ballistic hole emission microscopy / R. Balsano, A. Matsubayashi, V. P. LaBella // AIP Advances. – 2013. – Vol. 3, no. 11. – P. 112110. – DOI 10.1063/1.4831756.

158. Card H. C. Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes / H. C. Card, E. H. Rhoderick // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1971. – Vol. 4, no. 10. – P. 1589–1601. – DOI 10.1088/0022-3727/4/10/319.

159. Cheung S. K. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics / S. K. Cheung, N. W. Cheung // Applied Physics Letters. – 1986. – Vol. 49, no. 2. – P. 85–87. – DOI 10.1063/1.97359.

160. Huff M. Review Paper: Residual Stresses in Deposited Thin-Film Material Layers for Micro- and Nano-Systems Manufacturing / M. Huff // Micromachines. – 2022. – Vol. 13, no. 12. – P. 2084. – DOI 10.3390/mi13122084.

161. Evaluation of Adhesion Properties of Electrodeposited Copper Thin Films: Theoretical and Experimental Approach / I. O. Mladenović, J. S. Lamovec, D. G. Vasiljević-Radović [et al.] // Materials. – 2025. – Vol. 18, no. 11. – P. 2480. – DOI 10.3390/ma18112480.

162. Paunovic M. Fundamentals of Electrochemical Deposition / M. Paunovic, M. Schlesinger. – 2nd ed. – Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2006. – 373 p. – ISBN 978-0-471-71221-3. – DOI 10.1002/0470009403.

163. A detailed study on current–voltage characteristics of Au/n-GaAs in wide temperature range / E. Özavcı, S. Demirezen, U. Aydemir, Ş. Altındal // Sensors and Actuators A: Physical. – 2013. – Vol. 194. – P. 259–268. – DOI 10.1016/j.sna.2013.02.018.

164. Cankaya G. Current-Voltage and Capacitance-Voltage Characteristics of Au/n-GaAs Schottky Diodes Under Hydrostatic Pressure / G. Cankaya, N. Ucar // Journal for Manufacturing Science and Production. – 1999. – Vol. 2, no. 3. – P. 155–158. – DOI 10.1515/IJMSP.1999.2.3.155.

165. Behnejad J. Electrical characteristics enhancement of Au/n-GaAs Schottky barrier diode using sulfur passivation of GaAs surface by $(NH_4)_2S_x$ sulfurization technique / J. Behnejad, A. Salehi, H. Mahmoodnia // 2017 Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE). – Tehran, Iran : IEEE, 2017. – P. 283–287. – DOI 10.1109/IranianCEE.2017.7985455.