

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

На правах рукописи

УДК 539.216.2:621.373.8

МАКАРОВ
Сергей Сергеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР
ПРИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА ЛАЗЕРНЫМ
ИЗЛУЧЕНИЕМ**

АВТОРЕФЕРАТ
магистерской диссертации на соискание степени
магистра технических наук

по специальности 1-39 81 01 «Компьютерные технологии проектирования
электронных систем»

Научный руководитель
д-р техн. наук, профессор
ХМЫЛЬ Александр
Александрович

Минск 2015

Работа выполнена на кафедре проектирования информационно-компьютерных систем «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Хмыль Александр Александрович,
доктор технических наук, профессор кафедры электронной техники и технологии «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Таборовец Вячеслав Васильевич,
кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры автоматизированных информационных систем «Минский университет управления»

Защита диссертации состоится «24» января 2015 г. года в 9³⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 415, тел.: 293-20-88, e-mail: kafpiks@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические тонкоплёночные материалы широко применяются при изготовлении печатных плат, контактных деталей и изделий электронной техники. Однако эти процессы протекают в течение длительного периода времени, повышенный расход материалов и низкое качество получаемых изделий. Термическое воздействие лазерного излучения позволяет в десятки раз увеличить скорость осаждения, локализовать покрытие на контактной поверхности. Однако влияние длины волны лазерного излучения на процесс электролиза практически не изучено. Отсутствуют систематизированные данные по скорости осаждения различных металлов и физико-механическим свойствам тонкоплёночных материалов. В то же время постоянное совершенствование, усложнение и создание новых образцов техники, увеличение объемов выпуска, повышение точности, надежности и универсальности электротехнических и радиоэлектронных устройств предъявляют непрерывно растущие требования к качеству наносимых слоев. Гальванические процессы и покрытия относятся к финишным операциям и во многом определяют стоимость и конкурентоспособность выпускаемой аппаратуры на международном рынке. Удовлетворить этому комплексу возросших требований можно лишь основываясь на новых принципах и системах металлизации, промышленных способах их реализации.

Анализ тенденций развития электрохимических процессов в радиоэлектронике показывает, что в науке наметились два основных направления решения этой проблемы. Первое из них объединяет традиционные (стационарные) методы изменения физико-химических условий электролиза: разработка новых электролитов, введение поверхностно-активных веществ (ПАВ), подогрев и перемешивание растворов, которые имеют хорошую теоретическую базу и широко используются на практике. В последние годы все более широкое распространение получает новое научное направление — нестационарный электролиз, основанный на применении разнообразных форм периодического тока для эффективного воздействия на структуру и свойства гальванических покрытий. Несмотря на известные достоинства нестационарных процессов электролиза, их промышленное освоение сдерживается из-за ограниченности исследований, недостаточной изученности закономерностей электроосаждения и отсутствия мощных источников питания гальванических ванн с широким диапазоном изменения параметров. В этой области и до настоящего времени преобладают разрозненные экспериментальные исследования, характер которых определяется конкретной практической задачей.

Проведенные автором предварительные исследования, а также результаты других авторов показали, что максимального эффекта при получении тонких пленок металлов, сплавов и композиционных материалов с требуемыми уникальными свойствами можно достичь рациональным сочетанием традиционных методов с нетрадиционными: комбинированием форм периодического тока, программным изменением режима электролиза, стимулированием электроосаждения пленок лазерным излучением, возбуждением в электроли-

те плазмы, введением в металлическую матрицу различных органических и неорганических наполнителей. Однако отсутствие достаточно развитой теории электроосаждения в нестационарных условиях электролиза, механизма подбора состава электролита для определенной формы тока, закономерностей формирования многослойных структур не позволяют с единых методологических позиций целенаправленно воздействовать на процесс электроосаждения, управлять свойствами тонких пленок и разрабатывать новые эффективные технологические процессы. Современный уровень развития математических методов и вычислительной техники позволяет для решения указанной задачи использовать математическое моделирование всего комплекса динамических процессов электролиза.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Формирование тонкопленочных структур электрохимическим методом широко применяются при изготовлении изделий электронной техники из драгоценных металлов. Разработка методов, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства при одновременной экономии драгоценных металлов, является весьма актуальной проблемой.

Степень разработанности проблемы

Проведенные исследования показали, что максимального эффекта при получении тонких пленок металлов, сплавов и композиционных материалов с требуемыми уникальными свойствами можно достичь рациональным сочетанием традиционных методов с нетрадиционными: комбинированием форм периодического тока, программным изменением режима электролиза, стимулированием электроосаждения пленок лазерным излучением, возбуждением в электролите плазмы, введением в металлическую матрицу различных органических и неорганических наполнителей. Однако отсутствие достаточно развитой теории электроосаждения в нестационарных условиях электролиза, механизма подбора состава электролита для определенной формы тока, закономерностей формирования многослойных структур не позволяют с единых методологических позиций целенаправленно воздействовать на процесс электроосаждения, управлять свойствами тонких пленок и разрабатывать новые эффективные технологические процессы. Современный уровень развития математических методов и вычислительной техники позволяет для решения указанной задачи использовать математическое моделирование всего комплекса динамических процессов электролиза.

Цель и задачи исследования

Целью диссертации является разработка методики формирования локальных тонкопленочных структур электрохимическим методом при лазерной активации процесса электролиза.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулирова-

ны следующие задачи:

–разработать технологическое оснащение для лазерной активации электрохимического осаждения металлов;

–провести исследования по влиянию лазерного излучения на свойства тонкоплёночных материалов;

Объектом исследования является процесс воздействия лазерного излучения на раствор электролита.

Предметом работы выступает получаемый тонкоплёночный материал и его физико-механические свойства.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-39 81 01 «Компьютерные технологии проектирования электронных систем».

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли результаты известных исследований отечественных и зарубежных учёных в области тонкоплёночных структур.

Оценка долевых вкладов энергии лазерного излучения в различные явления, связанные с формированием лазерно-электрохимических осадков металлов осуществлялась на основе построенной эмпирической модели. Метод основан на получении информации о реальном температурном поле при лазерной стимуляции электролиза по данным о кинетике теплового уширения локальных осадков.

Информационная база исследования для сравнительного и результирующего анализа сформирована на основе научных разработок.

Научная новизна диссертационной работы заключается в исследовании влияния длины волны лазерного излучения на процесс электролиза.

Основные положения, выносимые на защиту

1.Повышение микротвёрдости в нестационарных условиях. Влияние режима электролиза и состава электролита на характер изменения микротвёрдости.

2.Влияние излучения ОКГ на кинетические закономерности формирования тонких плёнок и эффективность воздействия на физико-механические свойства ФЭП.

3.Технологическое оснащение для лазерной активации электрохимического осаждения металлов. Проведение процессов лазерного электроосаждения металлов.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что в ней предложен подход к разработке методов обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства при единовременной экономии драгоценных металлов.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке методики формирования локальных тонкоплёночных структур электрохимическим методом при лазерной активации процесса электролиза.

Публикации

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в двух опубликованных работах общим объемом 2,0 страницы. (авторский объем 2,0 страницы).

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и приложения. Общий объем диссертации – 61 страница. Работа содержит 17 таблиц, 16 рисунков. Библиографический список включает 50 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы влияния лазерного излучения на свойства тонких плёнок, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассматривается влияние лазерного излучения на процесс формирования тонкоплёночных структур электрохимическим методом. Особенности процессов кристаллизации тонких плёнок при лазерном облучении электролитов.

Механизм влияния Наложение лазерного излучения на процесс электрохимического формирования тонких пленок на характер протекающих электродных реакций может быть основан как на фототермическом, так и фотохимическом стимулировании электролиза. Как показывает анализ, основными факторами ускорения процесса являются: термическая активация элементарного акта переноса заряда, термический сдвиг равновесного потенциала и микроперемешивание за счет термоградиентной конвекции. Было также установлено наличие «эффекта обмена зарядом» и «термобатарейного эффекта», наблюдаемых при отсутствии внешнего поляризующего тока и приводящих к самопроизвольному травлению (осаждению) металлической пленки в темных и освещенных участках поверхности катода.

Рассмотрим разогрев остросфокусированным и диафрагмированным лазерным лучом металлической пластины толщиной l , которая обтекается с двух сторон раствором электролита. Луч лазера представляет собой локальный круговой источник тепла, мощность которого равномерно распределена

по пятну радиуса r_0 , а интенсивность тепловыделения составляет q . Между поверхностями пластины и электролитом происходит теплообмен, характеризуемый коэффициентом $H = \text{const}(r, \tau)$, где τ – время.

Так как строгое математическое решение задачи тепломассопереноса при постоянном изменении коэффициентов теплообмена в системе не представляется возможным, то воспользуемся полуэмпирическим методом, достаточно достоверным и удобным в практическом применении [24, 25]. Метод основан на получении информации о реальном температурном поле при лазерной стимуляции электролиза по данным о кинетике теплового уширения локальных осадков, полученным на основании экспериментальных данных изменения радиуса локального пятна электролитического осадка r^* от интенсивности облучения W и времени экспозиции τ . Его применение предполагает постоянство температуры t^* на границе локального осадка.

Как видно из зависимости температуры от времени в различных точках ЗТВ имеют качественно идентичный характер: быстрый рост до определенного значения, а затем стабилизация через 10-12 минут осаждения пленки. Имеющий место спад температуры по мере удаления от центра зоны действия лазерного излучения слабо заметный на первых минутах облучения становится максимальным при $\tau = 5-6$ мин, а затем опять сглаживается.

При $W > 5,3 \cdot 10^6$ Вт/см² проведение экспериментальных измерений затруднено из-за интенсивного кипения и испарения электролита [27]. Одновременно измерялся радиус локального осадка олова r^* в процессе его формирования и динамика роста новой фазы (рисунок 1.3). Как следует из этого рисунка, величина r^* достигает установившегося значения за один и тот же промежуток времени $\tau = 3$ мин., а предельное значение r^*_{∞} растет с увеличением плотности мощности.

При использовании фольги аналогичной толщины из нержавеющей стали и молибдена это время соответственно равно 8 и 11 мин. Исходя из этого, можно сделать вывод, что время достижения установившегося размера осадка находится в прямой зависимости от теплофизических констант подложки.

Анализ полученных экспериментальных данных с учетом механизмов взаимодействия лазерного излучения с электролитом и материалом катода в процессе формирования локального осадка позволил установить следующее. Увеличение W приводит к росту температуры в зоне действия лазерного излучения, что в свою очередь вызывает изменение как оптических свойств электролита, так и тепловых констант материала катода.

Для того чтобы выяснить влияние ослабления лазерного излучения электролитом, нами проведены экспериментальные исследования по измерению коэффициента ослабления ε в процессе ЛЭО олова при различных плотностях мощности лазерного излучения. Показано, что закон Бугера-Ламберта-Баера ($W' = W e^{-\varepsilon h}$, где h - толщина слоя электролита, ε - коэффициент ослабления) для данной системы не выполняется, а именно: коэффи-

коэффициент ослабления лазерного излучения электролитом увеличивается как с течением времени осаждения, так и с ростом плотности мощности лазерного излучения. Зависимость коэффициента ослабления при стационарном тепловом режиме от плотности мощности в полулогарифмических координатах может быть в первом приближении интерполирована линейной функцией.

Таким образом, потери энергии на ослабление электролитом можно учесть с помощью множителя. При импульсном режиме лазерного излучения и изменении плотности мощности в широком диапазоне необходимо учитывать как отражение, так и поглощение светового потока подложкой и покрытием.

При облучении поверхности металлов длинноволновым ОКГ основным механизмом стимуляции процесса является тепловое воздействие энергии ЛИ на электролит и электрод. Поэтому основным параметром импульсного ЛИ, определяющим меру его воздействия на материал, является плотность мощности.

Для более легкоплавких металлов (Sn, Cu) процессы в зоне облучения протекают более интенсивно и при меньших уровнях энергии. Так на подложках из вольфрама при плотности мощности W , находящейся в пределах $(\sim 1,8-2,7) \cdot 10^5$ Вт/см² в центре светового пятна формируется оловянное покрытие куполообразной формы, высота которого h увеличивается с ростом W . Аналогичные исследования, проведённые на подложках из молибдена и кобальта показали, что при формировании медных плёнок на этих подложках с изменением параметров облучения протекают процессы, аналогичные описанным выше. Свойства подложки влияют лишь на количественные характеристики.

Результаты показали, что при воздействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм, длительностью импульса $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ с, частотой следования импульсов $f = 15$ Гц и плотностью мощности $Q = 2,5 \cdot 10^4$ Вт/см² формируются плёнки, параметры поверхности которых, усреднённые по различным участкам, практически идентичны.

Во второй главе приведен анализ технологического оснащения для проведения исследований и методов исследования тонкоплёночных материалов. Рассмотрены спектральные характеристики электролитов для формирования функциональных материалов.

Современные лазерные системы создают когерентное излучение высокой спектральной чистоты и малой расходимости луча при большой излучающей мощности.

Важным моментом при их выборе является учёт вида взаимодействия лазерного излучения с осаждаемым материалом, так как это существенно повышает эффективность применения. Инфракрасные лазеры оказывают преимущественно термическое воздействие на обрабатываемую поверхность. Они вызывают ротационные и колебательные режимы атомов и молекул, тем

самым нагревают экспонируемый материал до определённой температуры. В зависимости от интенсивности излучения воздействие инфракрасного лазера может привести к плавлению, испарению и даже к образованию плазмы. В то же время коротковолновые эмиттирующие лазеры, например эксимерные, достигают фотонных энергий, которые ведут к электронному возбуждению, ионизации и ломке химических связей. Установлено, что из всех исследуемых типов лазеров (неодимовый, CO₂ и аргоновый) наиболее эффективным для электроосаждения покрытий является аргоновый, поскольку в области длины волны его излучения имеет место наибольший коэффициент поглощения энергии лазерного излучения подложками из Au, Ni или Cu.

При выборе лазера для конкретного использования необходимо учитывать, в каком режиме работает лазер (импульсном или непрерывном), структуру типа волны (пространственное и временное распределение излучения), длительность импульсов, их частоту, среднюю излучаемую мощность и стоимость лазерной установки. С этой точки зрения, а также надёжности работы предпочтение следует отдавать твёрдотельным лазерам. Ещё одно преимущество лазера заключается в том, что направление лазерного излучения можно изменять с помощью различных зеркал, при этом плотность излучаемой энергии фактически не изменяется.

Основными параметрами, характеризующими лазерные технологические установки, следует считать энергию излучения в импульсе, его длительность, диаметр светового пятна на обрабатываемой поверхности. В качестве активных элементов лазера чаще всего используются стекло, активированное ионами неодима, а также стержни из алюмоиттриевого граната (АИГ) с неодимом. Лазеры на указанных оптических элементах обладают более благоприятными теплофизическими характеристиками, низким порогом возбуждения и высокой механической прочностью, способны выдерживать без разрушения значительные тепловые нагрузки. В результате становится возможным создание экономичных установок для определённых технологических процессов, в том числе и для лазерной гальванотехники с частотой повторения импульсов 1-100 Гц и средней мощностью излучения 100 Вт и более. Режим модуляции добротности, осуществляемый при непрерывной накачке с помощью акустического затвора, позволяет достичь больших частот повторения импульсов (1-40 кГц) при пиковой мощности 1-5 кВт и средней мощности 50 Вт, что может обеспечить высокопроизводительную обработку тонких плёнок.

В **третьей главе** представлены результаты влияния лазерного излучения на физико-механические свойства тонких плёнок. Рассмотрен вопрос исследования физико-механических свойств тонких плёнок.

Повышение микротвёрдости в нестационарных условиях в значитель-

ной степени определяется структурным совершенством получаемого осадка и, в первую очередь, уменьшением размеров отдельных кристаллитов. А как известно, материал с мелкокристаллической структурой труднее подвергается деформации, чем крупнокристаллический, т.к. малые размеры зёрен препятствуют скольжению плоскостей, вдоль которых, обычно, происходит деформация кристаллов, и способствуют дисперсионному упрочнению покрытия. Рентгенографический анализ показал, что при импульсном электролизе осадки серебра формируются с размером зёрен от 0,2 до 0,6 мкм, а на постоянном токе – от 0,8 до 1,5 мкм, и подтвердил высказанное выше предположение.

Влияние режима электролиза и состава электролита на характер изменения микротвёрдости аналогичен влиянию указанных параметров на внутренние напряжения первого рода. Это говорит о том, что оба эти свойства серебряных покрытий определяются одними и теми же причинами и в основе их лежат одни и те же физические процессы. Периодические токи вследствие измельчения структуры покрытия способствуют его дисперсионному упрочнению, увеличению напряжений первого рода и микротвёрдости.

Микротвёрдость никелевых покрытий в зависимости от плотности катодного тока имеет ярко выраженный максимум при всех режимах электролиза. На постоянном токе он находится в области 6 А/дм² и импульсном – 2 А/дм². Отклонение от оптимального значения i_k приводит во всех режимах к снижению микротвёрдости, что можно объяснить выделением водорода и ухудшением качества покрытий.

Однако в отличие от золотых и серебряных покрытий величина микротвёрдости Ni слоёв на периодических токах ниже, чем микротвёрдость слоёв, полученных на постоянном токе. С увеличением частоты и скважности периодических токов микротвёрдость никелевых покрытий также закономерно снижается.

Излучение ОКГ не только изменяет кинетические закономерности формирования тонких плёнок, но через них и изменения условий кристаллизации металлов эффективно воздействует на физико-механические свойства ФЭП. Как показывают экспериментальные данные, при лазерном стимулировании электрохимических процессов с увеличением плотности мощности в зоне обработки происходит постоянное увеличение адгезионной прочности между плёнкой и подложкой. Эта закономерность сохраняется для всех исследуемых металлов, осаждённых на медь, ковар и молибден. Однако скорость нарастания адгезионной прочности с увеличением параметра W постепенно замедляется. Наибольшую адгезионную прочность имеют покрытия из олова, нанесенные на медь и молибден. Для других материалов также характерно получение плёнок с наибольшей адгезионной прочностью к меди. Установленные закономерности можно объяснить исходя из того, что с ростом плотности мощности до 103-104 Вт/см² происходит линейное увеличение температуры подложки. С её ростом по экспоненциальной зависимости увеличиваются коэффициенты взаимной диффузии контактирующих метал-

лов. Это усиливает адгезию плёнки к подложке.

При переходе от режима разогрева электролита к микропузырьковому кипению ($W=104-105$ Вт/см²) скорость нагрева уменьшается и процессы взаимной диффузии стабилизируются; адгезионная прочность плёнки с подложкой в этих условиях изменяется незначительно. Повышенное значение адгезионных сил между плёнкой из любого исследуемого металла и медной подложкой объясняется очень высоким коэффициентом диффузии меди [49], а низкое значение адгезии тонких плёнок к ковару — наличием на его поверхности адсорбционных слоёв, состоящих из оксидов металлов, воды, жира и других веществ из окружающей среды. Оловянные покрытия, имеющие самую низкую температуру плавления из всех изученных металлов, при лазерном облучении переходят в вязкотекучее состояние, при котором площадь фактического контакта увеличивается, и их прочность сцепления с подложкой самая максимальная.

Микротовёрдость ФЭП, сформированных под действием излучения ОКГ (таблица 3.4), с ростом плотности мощности сначала увеличивается, а затем происходит её снижение. При увеличении W до 101 Вт/см² происходит разогрев электролита и в зоне лазерного луча локально увеличивается плотность тока по сравнению с неосвещённым участком из-за снижения сопротивления электролита. Вследствие этого структура покрытия измельчается и его микротовёрдость увеличивается. Дальнейшее повышение плотности мощности ОКГ приводит не только к разогреву электролита, но и к разогреву подложки и осаждаемой плёнки. В плёнке начинает происходить процесс рекристаллизации, который приводит к увеличению размеров кристаллитов, уменьшению величины внутренних напряжений и, как следствие, снижению микротовёрдости.

В приложениях приведен графический материал, в виде презентации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод термовакуумного напыления – один из наиболее универсальных методов для получения тонкоплёночных структур различного назначения. Этот метод давно и успешно используется в различных областях техники, в том числе для создания дискретных радиокомпонентов и элементов плёночных интегральных микросхем с хорошо воспроизводимыми электрическими параметрами. Широкое использование этого метода основывается на возможности проведения большинства необходимых технологических операций в контролируемых и «чистых» условиях, что позволяет использовать ряд известных соотношений геометрической оптики, кинетической теории газов, статистической физики, термодинамики и физики твёрдого тела для объяснения эффектов роста и структурных преобразований изготавливаемых тонкоплёночных структур. Поэтому, актуальна задача разработки эффективных методов воздействия лазерного излучения на процесс электролиза.

Установлена взаимосвязь между материалом, режимами получения и свойствами тонких плёнок со скоростью и теплообменом происходящих ре-

акций активизированных лазерным излучением, на основании которых сформулированы требования к качеству покрытий и определены оптимальные условия их формирования.

Обзор проблематики по литературным данным показал, что использование технологии формирования тонкоплёночных структур электрохимическим методом при активации процесса электролиза лазерным излучением обеспечивает ряд преимуществ - такие как увеличение качества осаждаемых слоев, значительное уменьшение времени производства тонкопленочных структур. Проанализирован способ электрохимического осаждения при активации процесса электролиза лазерным излучением, обеспечивающий ускорение электрохимического осаждения металлов.

Показано, что лазерная гальванотехника эффективна не только в скорости локального осаждения металлов, но и в обеспечении высокого качества ФЭП.

Список опубликованных работ

[1–А.] Дрозд, Р.В. Зависимость прочности микросварных соединений от режимов формирования тонких пленок / Р.В. Дрозд, С.С. Макаров // 50-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, 2014 г.

[2–А.] Дрозд, Р.В. Влияние состояния подложки и материала покрытия на прочность сварных электрических соединений / Р.В. Дрозд, С.С. Макаров // 10-я Международная молодежная научно-техническая конференция «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ-2014», 12-17 мая 2014 г, Севастополь.

[3–А.] Герасимович, К.Е. Автоматы защиты от перенапряжения в электрической сети. Варисторная защита / К.Е. Герасимович, С.С. Макаров, К.Г. Шуринов // Сборник статей Международной научно-практической конференции 23 декабря 2014 г, Уфа.