

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.382, 546.55/.59, 548.5, 535.06, 539.4.015.1

БОНДАРЕНКО
Анна Витальевна

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ МЕДИ,
ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
НА ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Минск 2014

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель

Петрович Владимир Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Лыньков Леонид Михайлович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Филатов Сергей Александрович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией «Синтез и анализ микро- и наноразмерных материалов» института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси

Оппонирующая организация ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»

Защита состоится «2» октября 2014 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп.1, ауд. 232, тел. 293-89-89,

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время практически во всех развитых странах, в том числе и в Республике Беларусь, действуют национальные программы, направленные на разработку нанотехнологий и изучение свойств наноматериалов.

Особое внимание уделяется наноструктурированным пленкам металлов, в частности, меди. Благодаря низкому удельному сопротивлению медь является основным материалом проводящих межэлементных соединений интегральных микросхем (ИМС) и устройств микро- и наносистемной техники. Плазмонные свойства наноструктурированных пленок меди изучаются для их применения в оптических сенсорах. Наноструктурированные пленки меди демонстрируют высокую антибактериальную активность, поэтому привлекательны для использования в биомедицине.

С одной стороны, широкое применение наноструктурированных пленок меди ограничивает их низкая адгезия к монокристаллическому кремнию, который является базовым материалом устройств микро- и наносистемной техники. С другой – сложность получения требуемых структурных параметров пленок меди, что необходимо для обеспечения воспроизводимости их свойств. Эти проблемы могут быть решены при осаждении пленок меди на пористый кремний (ПК), предварительно сформированный на монокристаллическом кремнии. Развитая поверхность ПК обеспечит улучшение адгезии лежащей на нем пленки меди. Возможность управления размерами пор и кремниевых кристаллитов ПК путем варьирования режимов его изготовления позволит задавать структурные параметры осаждаемых пленок меди.

Предположительно, наиболее разнообразные структурные формы пленок меди могут быть получены методом химического осаждения меди на ПК из растворов ее солей и фтористоводородной кислоты. Известно, что при таком осаждении меди на монокристаллический кремний ионы меди восстанавливаются за счет окисления и травления кремния. Таким образом, кремниевые кристаллиты ПК, погруженного в раствор соли меди и фтористоводородной кислоты, должны замещаться медью.

Несмотря на возросший за последние годы практический интерес к такому методу, результатов его комплексных исследований к моменту начала исследований по диссертации представлено не было.

В связи с вышесказанным проведение исследования закономерностей формирования наноструктурированных пленок меди методом химического осаждения на ПК из растворов солей меди и фтористоводородной кислоты, а также определение свойств полученных пленок для изготовления устройств микро- и наносистемной техники и биомедицины представляют собой важные научно-практические задачи, которые определяют актуальность темы диссертации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертации соответствует подразделам 6.7 «Научные основы создания и функционирования оптико-электронных микросистем, устройств молекулярной электроники и кремниевой фотоники, электронных и оптических систем обработки информации на спиновых эффектах; нанотехнологии, наноструктуры и наноматериалы в электронике, оптике, оптоэлектронике» и 12.4 «Нанотехнологии для медицинских и биологических приложений» приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований республики Беларусь на 2011 – 2015 гг., утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь 19 апреля 2010 г. № 585.

Диссертация выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (БГУИР) в рамках задания Министерства образования Республики Беларусь «Исследование коррозионного осаждения меди на пористый кремний для создания новых гетероструктур медь–кремний» (2005 г., № ГР 20051422), гранта БРФФИ «Разработка процесса формирования и исследование свойств металлических кластеров на поверхности наноструктурированного пористого кремния для биологических сенсоров и каталитических мембран» (2010 – 2012 гг., № ГР 20102060), задания «Синтез наноперфорированных металлических пленок на пористом кремнии, исследование их структурных, электрофизических и магнитных свойств и разработка базовых принципов создания на их основе многофункциональных устройств электроники» ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (2011 – 2013 гг., № ГР 20112442), проекта БРФФИ «Новые плазмонные структуры на основе металлизированных «нанополостей» в макропористом кремнии и их применение в оптических сенсорах, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния» (2011 – 2013 гг., № ГР 20114549), международного проекта «BELERA» (2012 – 2013 гг., № 295043) 7-й Рамочной Программы Европейского Союза по разделу INCO.2011-6.1 ICT – «Акция координации и поддержки».

Цель и задачи исследования

Цель диссертации заключается в установлении закономерностей химического осаждения меди на ПК из растворов сернокислой меди и фтористоводородной кислоты и определении свойств формируемых при этом наноструктурированных пленок меди для их применения в микро- и наносистемной технике и биомедицине.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) провести анализ состояния исследований по осаждению металлов на ПК из растворов, которое сопровождается формированием наноструктурированных

пленок металлов, а также изучению свойств этих пленок и перспективам их применения;

2) разработать методику химического осаждения меди на ПК из растворов сернокислой меди и фтористоводородной кислоты для формирования наноструктурированных пленок меди;

3) исследовать закономерности и разработать феноменологическую модель химического осаждения меди на ПК;

4) изучить структуру и состав наноструктурированных пленок меди, сформированных химическим осаждением на ПК;

5) изучить механические, электрические и оптические свойства наноструктурированных пленок меди на ПК;

6) разработать рекомендации по практическому применению наноструктурированных пленок меди на ПК в устройствах микро- и наносистемной техники и биомедицины.

Объектом исследований являлись наноструктурированные пленки меди, формируемые методом химического осаждения на ПК.

Предметом исследований являлись свойства наноструктурированных пленок меди и закономерности изменения этих свойств в зависимости от параметров ПК и режимов химического осаждения.

Положения, выносимые на защиту

1. Формирование наноструктурированных пленок меди на пористом кремнии в растворах, содержащих сернокислую медь и фтористоводородную кислоту, происходит путем постепенного замещения островками меди кремниевых кристаллитов пористого кремния по механизму химического контактного восстановления меди, сопряженному с первоначальным окислением и последующим травлением кремния, и контролируется структурными параметрами пористого кремния и типом проводимости исходного кремния.

2. Адгезия пленок металлов (меди и никеля) толщиной более 2 мкм, нанесенных путем электрохимического осаждения на промежуточный слой из наноструктурированной пленки меди на пористом кремнии, линейно возрастает от 1,2 до 4,3 МПа с увеличением пористости пористого кремния от 35 до 75 %, что позволяет создавать на одной кремниевой пластине сильно и слабо связанные с ней пленочные металлические структуры для изготовления гибких проводящих межэлементных соединений устройств микро- и наносистемной техники с целью замены навесных проволочных конструкций.

3. Наноструктурированные пленки меди на пористом кремнии, состоящие из островков меди, которые бимодально распределены по диаметрам в группы 25 – 100 нм и 150 – 200 нм, поглощают электромагнитное излучение в диапазонах длин волн 530 – 570 нм и 610 – 630 нм и демонстрируют эффект гигантского комбинационного рассеяния, что позволяет на четыре порядка

улучшить предел детектирования молекул металлических порфиринов (CuTMPyP4 и ZnTOEt4PyP), адсорбированных на их поверхности, по сравнению с подложками из стекла.

4. Свободные наноструктурированные пленки меди, сформированные путем полного замещения медью кремниевых кристаллитов пористого кремния, характеризуются уменьшением модуля Юнга по сравнению с массивной поликристаллической медью на 3 – 5 порядков и удельным сопротивлением $2,65 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что позволяет использовать их в качестве материала эластичных электродов для трансдермальной терапии путем электропорации, которые обеспечивают повышение площади поверхности обрабатываемой живой ткани в 1,3 раза по сравнению с жесткими электродами из алюминия.

Личный вклад соискателя

В диссертации изложены результаты работ, выполненных соискателем лично и в соавторстве. Определение структуры, целей и задач диссертации, обсуждение и обобщение основных научных результатов проводились совместно с научным руководителем В.А. Петровичем. Соискатель самостоятельно осуществляла изготовление экспериментальных образцов, контроль их параметров, а также подготовку образцов ко всем видам исследований. Анализ структуры и элементного состава образцов проводился при участии В.П. Бондаренко (БГУИР) и В.В. Цыбульского (филиал НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»). Определение кристаллической структуры и фазового состава проводилось при участии К.И. Янушкевича (НИИЦ материаловедения НАН Беларуси), Р. Фиттипалди, А. Векционе (университет г. Солерно, Италия) и С.Л. Прищепы (БГУИР). Исследование механических характеристик проводилось лично и при участии А.А. Клышко, В.П. Бондаренко (БГУИР), П. Нензин М. Балукани (Римский университет «La Sapienza»). Электрические характеристики измерялись автором лично и при участии С.В. Редько (БГУИР). Оптические свойства исследовались лично и при участии К.В. Гирель (БГУИР) и А.А. Панарина (институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси). Соискатель принимала непосредственное участие в написании статей, подготовке и презентации докладов.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на 28 научных конференциях, форумах и школах: конференции (НПК) «Новые технологии изготовления многокристалльных модулей» (Нарочь, Беларусь, 2004 г.), НПК «Актуальные проблемы радиоэлектроники: научные исследования, подготовка кадров» (Минск, Беларусь, 2005 г.), международных конференциях «Nanomeeting» (Минск, Беларусь, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013 гг.), НПК «Современная радиоэлектроника: научные исследования, подготовка кадров» (Минск, Беларусь, 2006 г.), конференциях европейского материало-

ведческого общества: «E-MRS Spring Meeting» (Страсбург, 2007 г., Ницца, 2011 г., Франция), «E-MRS Fall Meeting» (Варшава, Польша, 2008, 2009, 2012 гг.), научно-технической конференции «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь – Россия – Украина» (Минск, Беларусь, 2008 г.), научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, Беларусь, 2009 г.), конференции по нанотехнологиям «Nanotech-2011» (Бостон, США, 2011 г.), конференциях электрохимического общества «ECS Fall Meeting» (Бостон, США, 2011 г., Гонолулу, США, 2012 г., Сан-Франциско, США, 2013 г.), «ECS Spring Meeting» (Торонто, Канада, 2013 г.), конференции по науке и технологии пористых полупроводников «PSST» (Malaga, Spain, 2012 г., Alicante, Spain, 2014 г.), конференции по метаматериалам, фотонным кристаллам и плазмонике «МЕТА» (Париж, Франция, 2012 г.), конференции по фундаментальному и прикладному наноэлектромагнетизму «FANEM'12» (Минск, Беларусь, 2012 г.), научной конференции «Лазерная физика и оптические технологии» (Гродно, Беларусь, 2012 г.), конференции по материалам для металлизации «МAM» (Лювен, Бельгия, 2013 г.), осенней школе по применению наноматериалов в биомедицине (Турку, Финляндия, 2013 г.), конференции «MRS Fall Meeting» (Бостон, США, 2013 г.).

Результаты диссертации используются в филиалах «Транзистор» и НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» для декорирования электронно-дырочных переходов кремниевых структур при производстве и анализе интегральных микросхем, апробированы на опытной линии изготовления устройств микро- и наносистемной техники компании «Rise Technology» (Италия) и тестовых образцов электродов для трансдермальной терапии в Римском университете «La Sapienza» (Италия), а также внедрены в учебный процесс на кафедре микро- и наноэлектроники БГУИР в качестве материала лекций дисциплины «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике».

Использование результатов диссертации отражено в соответствующих отчетах о научно-исследовательских работах, актах о практическом использовании результатов и внедрении в учебный процесс.

Опубликованность результатов диссертации

По результатам работы опубликовано 39 научных работ, из них восемь статей в рецензируемых научных журналах, 12 статей в сборниках материалов конференций и 19 тезисов докладов конференций.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 12 авторских листов, из которых шесть авторских листов – статьи в научных журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти

глав, заключения, библиографического списка и приложений.

Общий объем диссертационной работы составляет 177 страниц, из которых 98 страниц основного текста, 78 рисунков на 59 страницах, четыре таблицы на двух страницах, библиография из 106 наименований на 12 страницах и пяти приложений на шести страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и в общей характеристике работы обоснована актуальность темы диссертации, показана ее связь с научными программами и темами. Сформулирована цель работы и поставлены задачи исследований. Представлены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации, ее структуре и объеме.

Первая глава посвящена аналитическому обзору научной литературы по теме диссертации. Рассмотрены особенности формирования ПК методом анодирования и его основные свойства. Обоснован выбор сильнолегированного монокристаллического кремния в качестве подложки для изготовления ПК. На таком кремнии формируется ПК с упорядоченными каналами пор. При этом путем изменения режимов анодирования можно варьировать размерами пор и кремниевых кристаллитов в пределах нанометрового диапазона, что важно для создания наноструктурированных объектов на основе ПК. Описаны методы осаждения наноструктурированных пленок металлов на ПК из растворов. Особое внимание уделено химическому осаждению, связанному с замещением кремниевых кристаллитов ПК металлами. Это характерно для металлов с положительным потенциалом восстановления (медь, благородные металлы). Наиболее разнообразные структурные формы пленок таких металлов формируются при добавлении в раствор фтористоводородной кислоты, которая способствует непрерывному процессу замещения кремния металлами. К настоящему моменту комплексных исследований закономерностей такого химического осаждения металлов на ПК в литературе не представлено. Значительный научный и практический интерес для проведения такого рода исследований представляет медь. Полученные результаты могут быть применены для снижения стоимости проведения аналогичных исследований с благородными металлами. Кроме того, наноструктурированные пленки меди перспективны для применения в микро- и наносистемной технике и биомедицине. Таким образом, установлена общая концепция диссертации, которая заключается в исследовании закономерностей химического осаждения меди на ПК из водных растворов соли меди и фтористоводородной кислоты и изучении свойств полученных наноструктурированных пленок меди.

Во второй главе изложена методическая часть работы. Описаны оборудование и методики анодирования монокристаллического кремния для получения ПК с заданными параметрами. Указаны составы растворов и режимы химического осаждения меди на ПК. Представлены методики контроля параметров экспериментальных образцов в процессе химического осаждения меди, изучения структуры, механических, электрических и оптических свойств наноструктурированных пленок меди. Приведены данные о погрешностях использованных методик контроля и исследований.

В третьей главе представлены результаты изучения закономерностей химического осаждения меди на ПК и данные о структуре и составе полученных пленок в зависимости от режимов осаждения меди и параметров ПК.



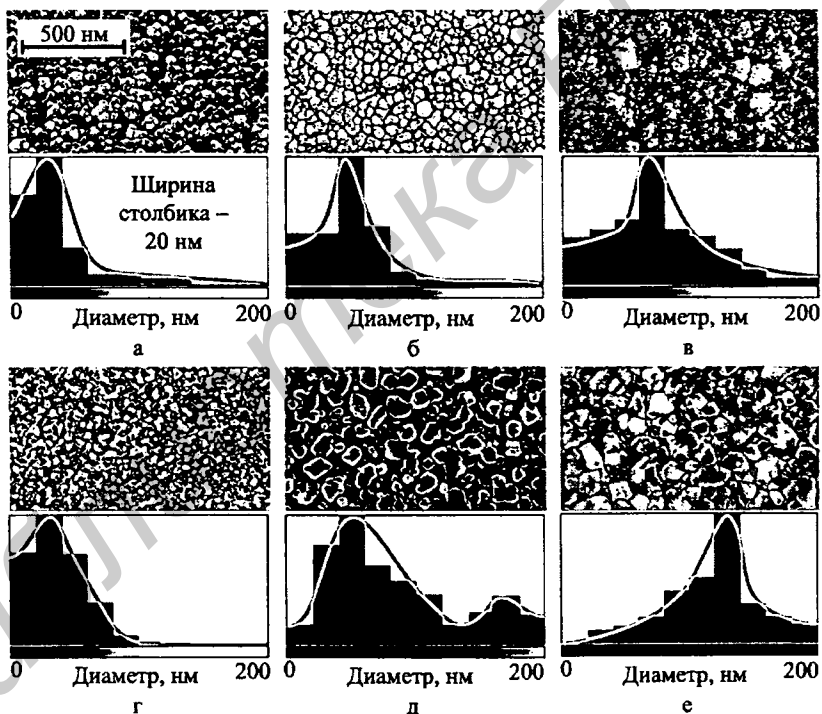
а – монокристаллический кремний; б – ПК

Рисунок 1 – Зависимости потенциала поверхности монокристаллического кремния и ПК от времени осаждения меди

На начальном этапе исследования закономерностей химического осаждения меди были сняты зависимости потенциала поверхности образцов монокристаллического кремния и ПК (с пористостью выше 35 %) от времени их выдержки в растворе сернистой меди и фтористоводородной кислоты (рисунок 1). Монокристаллический кремний был использован для выявления влияния развитой поверхности ПК на осаждение меди. На монокристаллическом кремнии потенциал

сначала резко повышается, а затем стабилизируется. На ПК потенциал ведет себя аналогичным образом, однако между его резким повышением и стабилизацией появляется «провал». При анализе СЭМ-изображений образцов, полученных на различных этапах снятия потенциала, установлено, что резкое повышение потенциала связано с зарождением и ростом первичных островков меди на поверхности образцов (рисунок 2, а, г), а стабилизация – с коалесценцией островков меди в сплошную пленку (рисунок 2, в, е). Однако, в отличие от монокристаллического кремния, на ПК перед формированием непрерывной пленки первичные островки коалесцируют в более крупные вторичные островки (рисунок 2, б, д). Вторичные островки практически не касаются друг друга. Благодаря прерывистости внешней поверхности ПК площадь соприкосновения (соответственно, и связь) первичных островков меди с кремниевой поверхностью меньше, чем в случае монокристаллической под-

ложки. Поэтому мелкие островки «притягиваются» к более крупным, коалесцируя при этом во вторичные островки. На открывшихся при этом участках внешней поверхности ПК зарождаются и растут новые островки меди. Это подтверждается результатами измерения размеров островков меди, которые представлены в виде гистограмм распределения по диаметрам рядом с соответствующими СЭМ-изображениями. Огибающая кривая на гистограммах, соответствующих монокристаллическому кремнию, имеет один максимум, который при повышении времени осаждения смещается в сторону увеличения диаметров, что свидетельствует о плавном росте первичных островков. На гистограмме, соответствующей этапу формирования вторичных и зарождения новых островков на ПК, огибающая кривая имеет два максимума: 50 нм – новые островки и 175 нм – вторичные островки (рисунок 2, д). То есть распределение островков меди по диаметрам носит бимодальный характер.



а – в – на монокристаллическом кремнии; г – е – на ПК; а, г – осаждение меди в течение 4 с; б, д – осаждение меди в течение 60 с; в, е – осаждение меди в течение 180 с

Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности пленок меди и гистограммы распределения островков меди по диаметрам

Изучение сколов ПК после выдержки в растворе для осаждения меди показало, что на внутреннюю поверхность ПК медь также осаждается в виде островков. При росте островков меди на внутренней поверхности ПК размеры кремниевых кристаллитов ПК уменьшаются. То есть медь замещает кремний в кристаллитах. Установлено, что на процесс замещения влияют тип проводимости исходного кремния и размеры кремниевых кристаллитов ПК.

На ПК, сформированном на кремнии электронного типа проводимости, замещение протекает только на внутренней поверхности ПК до тех пор, пока размер кремниевых кристаллитов не уменьшится до 2 – 5 нм (такие размеры кремниевых кристаллитов наблюдаются в ПК с пористостью более 85 %). На внешней поверхности ПК до этого момента медь осаждается благодаря высокой плотности поверхностных состояний в ПК. На внутреннюю поверхность ПК с кремниевыми кристаллитами размерами менее 5 нм медь не осаждается. При этом начинается осаждение меди за счет замещения кремния с внешней поверхности ПК, а также электронов, поставляемых из подложки кремния. Прекращение замещения кремния медью с внутренней поверхности ПК при размерах кремниевых кристаллитов менее 5 нм объясняется увеличением их энергии атомизации, связанным с увеличением ширины запрещенной зоны. Известно, что при достижении кремниевыми кристаллитами размеров около 5 нм ширина их запрещенной зоны незначительно возрастает по сравнению с монокристаллическим кремнием и резко увеличивается при размерах менее 3 нм. При размерах кремниевых кристаллитов около 2 нм ширина их запрещенной зоны составляет не менее 2 эВ. С использованием значений ширины запрещенной зоны можно рассчитать энергию атомизации кремниевых кристаллитов ПК. Для кристаллитов размерами около 2 нм она равна 845 кДж/моль, что значительно больше энергии атомизации монокристаллического кремния (473 кДж/моль при ширине запрещенной зоны 1,12 эВ).

На ПК, сформированном на кремнии дырочного типа проводимости, осаждение меди протекает непрерывно на внешней и внутренней поверхностях вплоть до полного замещения кремниевых кристаллитов медью. При этом формируется пленка меди, которая повторяет структуру исходного ПК. После полного замещения кремниевых кристаллитов на внешней поверхности уже сформированной пленки продолжается рост островков меди. Электроны для дальнейшего осаждения островков поставляются из монокристаллической подложки кремния. Достигнув критической толщины, полученная наноструктурированная пленка меди отделяется от кремниевой подложки. Критическая толщина может варьироваться в пределах 5 – 100 мкм при изменении вязкости раствора для осаждения меди путем добавления в него изопропилового спирта или полиэтиленгликоля.

Анализ образцов, полученных на начальной стадии осаждения меди на ПК, методом дифракции обратно рассеянных электронов позволил установить, что островки меди на внешней поверхности ПК состоят из кристаллитов меди

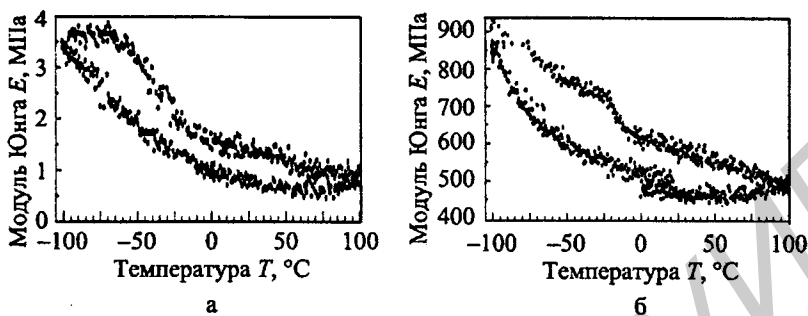
размерами не более 2 нм. Эти кристаллиты наследуют ориентацию внешней поверхности ПК. При дальнейшем осаждении размеры кристаллитов в островках меди увеличиваются до 20 нм. Размеры кристаллитов меди были определены из рентгеновских дифрактограмм при использовании формулы Дебая-Шеррера. В составе островков меди преобладают кристаллиты с кристаллографическими ориентациями поверхности (111) и (100), в отличие от случая монокристаллической подложки, на которой кристаллиты меди ориентированы преимущественно в плоскости (111). Было установлено, что содержание Cu_2O в наноструктурированных пленках меди на ПК в 2 – 10 раз меньше, чем в пленках меди на монокристаллическом кремнии.

Результаты экспериментальных исследований были положены в основу феноменологической модели химического осаждения меди на ПК, учитывающей структуру ПК и тип проводимости монокристаллического кремния.

Четвертая глава содержит результаты изучения механических, электрических и оптических свойств наноструктурированных пленок меди, сформированных методом химического осаждения на ПК.

При изучении механических свойств была измерена прочность на разрыв структур пленка меди/ПК в направлении, перпендикулярном плоскости исходной подложки кремния. Пленки меди осаждались в течение 180 с. При этом их толщина составляла 200 – 300 нм. Затем к ним припаивалось крепление для соединения с динамометром. Аналогичные эксперименты были проведены для пленок меди, полученных на начальной стадии химического осаждения меди на ПК. Для создания соединения с динамометром на них электрохимически осаждались слои меди или никеля толщиной более 2 мкм, к которым затем припаивалось крепление. Установлено, что на монокристаллическом кремнии и ПК с пористостью менее 35 % сформированные слои имеют очень низкую адгезию. При увеличении пористости ПК от 35 до 75 % прочность на разрыв линейно возрастает от 1,2 до 4,3 МПа. При этом разрыв происходит вдоль ПК, покрытого островками меди. При дальнейшем повышении пористости ПК до 90 % прочность на разрыв линейно уменьшается до 2 МПа. Таким образом, прочность на разрыв структур пленка меди/ПК зависит от пористости ПК. Оптимальные условия для контроля прочности создаются в диапазоне пористости ПК от 35 до 75 %.

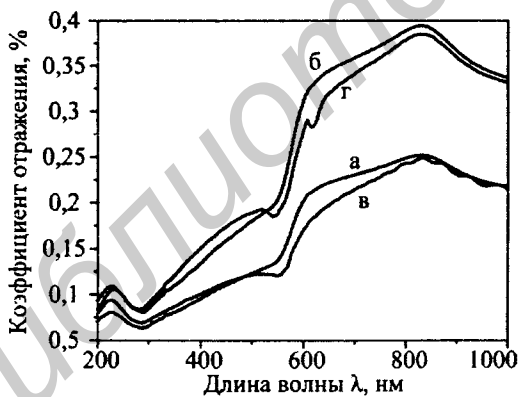
Механические свойства свободных наноструктурированных пленок меди, сформированных путем полного замещения кремниевых кристаллитов ПК, были изучены путем измерения их модуля упругости Юнга. В диапазоне температур от $-100\text{ }^\circ\text{C}$ до $+100\text{ }^\circ\text{C}$ модуль Юнга пленок на 3 – 5 порядков ниже, чем у массивной меди (рисунок 3). При этом модуль Юнга увеличивается при понижении температуры. Модуль Юнга в плоскости пленки был на 2 порядка больше, чем в поперечном сечении, что свидетельствует об анизотропии ее механических характеристик. Гистерезис модуля Юнга связан с адсорбцией/десорбцией газов пористой структурой при её охлаждении и нагреве.



а – в поперечном сечении образца; б – в плоскости образца
Рисунок 3 – Температурные зависимости модуля Юнга свободной наноструктурированной пленки меди

Удельное электрическое сопротивление структур пленка меди/ПК при пористости ПК от 55 до 85 % составляло около 10^{-5} Ом·м. При пористости ПК более 85 % удельное сопротивление увеличивалось на два порядка, что обусловлено отсутствием меди внутри ПК. В главе 3 показано, что для такого ПК характерны очень малые размеры кремниевых кристаллитов, препятствовавшие их окислению и восстановлению меди внутри пористого слоя.

Удельное электрическое сопротивление свободных наноструктурированных пленок меди составило $2,65 \cdot 10^{-8}$ Ом·м и не зависело от толщины пленки.



а, б – на монокристаллическом кремнии
 в, г – на ПК, одно- и бимодальное распределение островков меди по диаметрам

Рисунок 4 – Спектры отражения наноструктурированных пленок

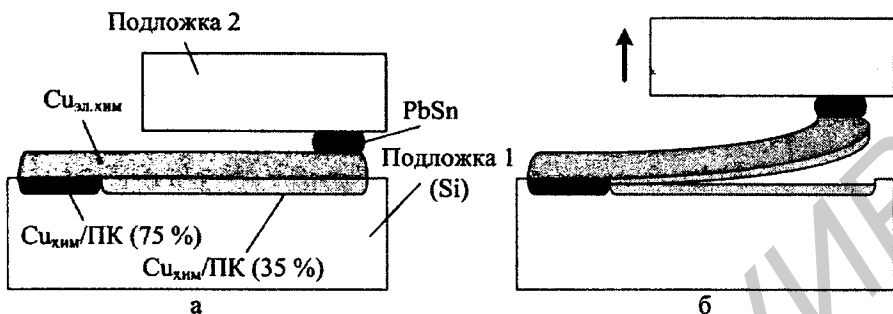
Изучение спектров оптического отражения наноструктурированных пленок меди, сформированных химическим осаждением меди на ПК с пористостью 55 – 75 %, позволило установить, что при длинах волн падающего излучения 530 – 570 нм они характеризуются пониженным коэффициентом отражения, по сравнению с пленками меди на монокристаллическом кремнии. Это свидетельствует о проявлении локализованного плазмонного резонанса в наноструктурированных пленках меди на ПК (рисунок 4).

Для пленок меди с бимодальным распределением островков по диаметрам характерно расщепление локализованного плазмонного резонанса с появлением дополнительной полосы поглощения на длинах волн 610 – 630 нм.

Показано, что наноструктурированные пленки меди на ПК с бимодальным распределением островков меди по диаметрам эффективны при использовании в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) в качестве ГКР-активных субстратов. Это связано с наличием в них большого количества мест близкого расположения островков меди диаметром до 150 нм («горячих точек»), где происходит локализация поверхностных плазмонов. Известно также, что вклад в ГКР-эффект вносит специфическое распределение электромагнитного поля системы, которая состоит из крупных островков меди (диаметром более 150 нм), окруженных островками меньшего диаметра. Установлено, что такие пленки обеспечивают предел детектирования молекул CuTMPyP4 и ZnTOEt4PyP в водном растворе не хуже 10^{-8} М.

В пятой главе рассмотрено применение наноструктурированных пленок меди, формируемых химическим осаждением на ПК, в технологии изготовления устройств микро- и наносистемной техники и биомедицины.

При изготовлении металлизированных элементов устройств микро- и наносистемной техники часто возникает необходимость электрохимического осаждения пленок меди и никеля толщиной 2 – 15 мкм на монокристаллический кремний. Такие толстые пленки обладают плохой адгезией к полированной поверхности кремния. На основании результатов измерения прочности наноструктурированных пленок меди на ПК была разработана методика управления адгезией толстых пленок меди и никеля к кремниевой пластине. Для этого перед электрохимическим нанесением металлов на монокристаллическом кремнии формируется промежуточный слой ПК с химически осажденной в течение 2 – 4 с наноструктурированной пленкой меди. Контроль адгезии вышележащих толстых пленок металлов осуществляется путем изменения пористости ПК в пределах 35 – 75 %. Данная методика нашла применение для изготовления проводящих межэлементных соединений в устройствах микро- и наносистемной техники. Разработанный процесс схематически представлен на рисунке 5 и состоит в следующем. На кремниевой подложке (подложка 1) формируются сильно и слабо связанные с ней участки толстых пленок металлов (рисунок 5, а). Связь этих пленок с подложкой 1 обеспечивается путем использования промежуточных слоев наноструктурированных пленок меди на ПК. Затем к краю слабо связанного с подложкой участка припаивается соединение с подложкой 2 – основанием другого элемента. Подложки разводятся на расстояние не более длины слабо связанного участка пленки, которое при этом отделяется от подложки 1 (рисунок 5, б). Таким образом формируется гибкое проводящее соединение между двумя элементами, расположенными на разных подложках.



а – формирование участков толстой пленки металла на кремниевой подложке и ее соединение со второй подложкой, б – разделение подложек

Рисунок 5 – Формирование гибких проводящих межэлементных соединений

Технология была апробирована фирмой «Rise Technology» (Италия) для изготовления контактных устройств, тестирующих ИМС, и монтажа кристаллов мощных полупроводниковых приборов и ИМС.

Также представлены рекомендации по применению метода формирования наноструктурированных пленок меди на ПК, для которых характерно бимодальное распределение островков меди по диаметрам, для изготовления ГКР-активных субстратов.

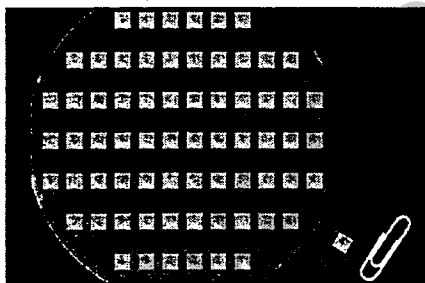


Рисунок 6 – ГКР-активные субстраты на основе наноструктурированных пленок меди на ПК

Предложенная технология изготовления таких субстратов включает нанесение пленки Si_3N_4 толщиной 0,11 мкм на кремниевую пластину диаметром 100 мм, формирование окон для анодирования кремния и химического осаждения меди и резку пластины на отдельные кристаллы. На рисунке 6 представлена фотография пластины кремния после формирования участков наноструктурированной пленки меди на ПК и отдельный кристалл с ГКР-активным субстратом.

Показано, что полученные ГКР-активные субстраты отвечают требованию разброса величины ГКР-сигнала от подложки к подложке менее 20 % для 10 подложек. В перспективе ГКР-активные субстраты на основе наноструктурированных пленок меди могут найти применение для проведения качественного и количественного экспресс-анализа состава физиологических жидкостей в биомедицине.

Представлены рекомендации по применению свободных наноструктурированных пленок меди, полученных путем полного замещения кремниевых

кристаллитов меди при ее химическом осаждении на ПК, в качестве материала для изготовления гибких проводящих электродов, которые могут применяться в трансдермальной терапии путем электропорации. Такие пленки можно формировать с использованием пластин кремния различного диаметра. На рисунке 7 представлена фотография свободной наноструктурированной пленки меди, изготовленной с использованием пластины кремния диаметром 100 мм. На пленку нанесен слой полимера (этиленвинилацетата), который способствует приданию ей большей прочности без потери эластичности. При участии специалистов Римского университета «La Sapienza» была смоделирована конструкция и режимы работы электрода, при которой создаются условия раскрытия клеточных мембран живой ткани для введения различных препаратов (электропорация). Конструкция электрода предусматривает использование пленок меди толщиной 80 – 100 мкм. Установлено, что такой электрод, изготовленный на основе пластины кремния диаметром 100 мм, может обеспечить обработку живой ткани площадью более 10^4 мм², что в 1,3 раза больше, чем площадь электропорации жесткими электродами из алюминиевых пластин или полусфер, которые применяются в настоящее время.

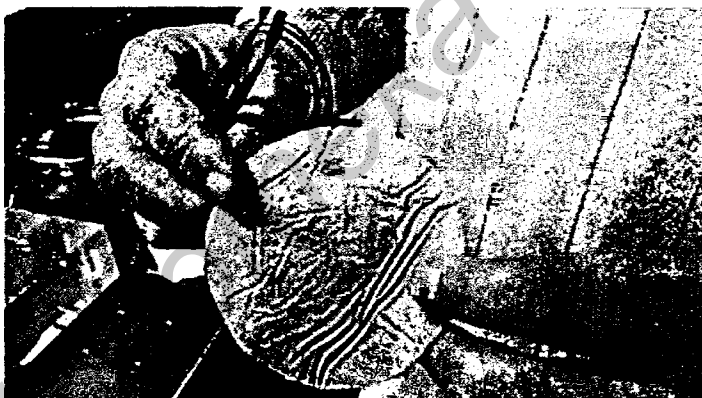


Рисунок 7 – Свободная наноструктурированная пленка меди, на которую нанесен слой этиленвинилацетата

Представлены результаты практического использования состава раствора для химического осаждения наноструктурированных пленок меди на основе сернистой меди и фтористоводородной кислоты с добавлением изопропилового спирта, разработанного в диссертации, для проведения операций декорирования шлифов эпитаксиальных и диффузионных слоев и поверхности кремниевых структур при их анализе в технологии изготовлении полупроводниковых приборов и ИМС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

Установлено, что химическое осаждение меди на пористый кремний из растворов на основе серноокислой меди и фтористоводородной кислоты протекает путем замещения, которое заключается в восстановлении меди, сопряженном с первоначальным окислением кремниевых кристаллитов пористого кремния, и отличается последующим локальным травлением образовавшегося оксида кремния в местах зарождения и роста островков меди. При этом кремниевые кристаллиты пористого кремния размерами менее 5 нм демонстрируют повышенную химическую стойкость к окислению ионами меди и дальнейшему растворению [1, 3, 4, 8, 9, 12, 16, 17, 27, 29].

Повышение химической стойкости кремниевых кристаллитов пористого кремния играет определяющую роль в химическом осаждении меди на пористый кремний, сформированный на пластинах сильнолегированного монокристаллического кремния электронного типа проводимости: при достижении кремниевыми кристаллитами в поперечном сечении размеров менее 5 нм они окисляются и травятся только в продольном направлении [7, 8, 29, 37].

Начальная стадия химического осаждения меди на внешнюю поверхность пористого кремния характеризуется формированием на ней кристаллитов меди размером не более 2 нм, которые наследуют ориентацию внешней поверхности пористого кремния, а дальнейшее осаждение происходит по механизму, отличающемуся от механизма химического осаждения меди на монокристаллический кремний наличием стадии формирования вторичных островков меди [2, 5 – 8, 11, 12, 16, 18, 19, 25, 27].

Формирование на пластинах монокристаллического кремния промежуточного слоя, состоящего из наноструктурированной пленки меди на пористом кремнии, химически осажденной на него в течение 2 – 4 с, позволяет путем электрохимического осаждения наносить на них пленки меди и никеля толщиной 2 – 15 мкм, что невозможно в случае использования монокристаллического кремния без промежуточного слоя. Адгезия таких пленок регулируется в пределах от 1,2 до 4,3 МПа путем изменения пористости пористого кремния в диапазоне от 35 до 75 % [6, 10, 13 – 15, 19 – 22, 27, 39].

Наноструктурированные пленки меди, сформированные частичным замещением пористого кремния с пористостью 55 – 75 %, изготовленного на сильнолегированном монокристаллическом кремнии электронного типа проводимости, состоят из островков меди двух размерных групп. В первой группе преобладают островки меди с диаметрами от 25 до 120 нм, а во второй – от 150 до 200 нм. Такие пленки характеризуются появлением в них эффекта локализованного плазмонного резонанса. Причем при длинах волн возбуждающего излучения 530 – 570 нм этот эффект обусловлен наличием ост-

ровков меди первой размерной группы. Установлено, что в пленках, имеющих вторую группу островков, локализованный плазмонный резонанс расщепляется с появлением дополнительной полосы поглощения в диапазоне длин волн падающего излучения 610 – 630 нм [6, 23, 24, 27, 28, 30 – 32, 34, 36, 38, 39].

Установлено, что свободные наноструктурированные пленки меди, сформированные в процессе химического осаждения меди полным замещением кремниевых кристаллитов пористого кремния, полученного на основе сильнолегированного пористого кремния дырочного типа проводимости, характеризуются модулем Юнга, уменьшенным по сравнению с модулем Юнга поликристаллической меди на 3 – 5 порядков, и удельным сопротивлением $2,65 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [6, 15, 23, 27, 29, 31, 33, 39].

Практическое использование результатов

Разработанный метод и состав раствора для химического осаждения меди на пористый кремний позволяют повысить контрастность окрашивания шлифов эпитаксиальных и диффузионных слоев и поверхности кремниевых структур при их анализе в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем в филиалах НТЦ «Белмикросистемы» и «Транзистор» ОАО «Интеграл».

Разработанная технология формирования слабо и сильно связанных с кремниевой подложкой пленок меди и никеля апробирована для изготовления устройств микро- и наносистемной техники [13, 27, 31, 35, 39].

Разработан метод изготовления субстратов на основе наноструктурированных пленок меди на пористом кремнии, которые демонстрируют эффект поверхностного плазмонного резонанса, для проведения анализа водных растворов металлических порфиринов (CuTMPyP4 и ZnTOEt4PyP) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с пределом детектирования 10^{-8} М [24, 26 – 28, 30, 31, 34, 36, 38, 39].

Разработанный метод формирования свободных наноструктурированных пленок меди позволяет получать материал для изготовления эластичных электродов для трансдермальной терапии путем электропорации, которые обеспечивают повышение площади поверхности обрабатываемой живой ткани минимум в 1,3 раза по сравнению с жесткими электродами из алюминия [6, 27, 31, 33, 39].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1. Bandarenka, H. Formation of composite nanostructures by corrosive deposition of copper into porous silicon / H. Bandarenka, M. Balucani, R. Crescenzi, A. Ferrari // Superlattices and Microstructures. – 2008. – Vol. 44. – P. 583–587.

2. Бондаренко, А.В. Структурные исследования нанокompозитов медь/пористый кремний / А.В. Бондаренко, В.А. Петрович // Доклады БГУИР. –2009. – №3 (43). – С. 61–66.

3. Bandarenka, H. Cu-Si nanocomposites based on porous silicon matrix / H. Bandarenka, A. Shapel, M. Balucani // Solid State Phenomena. – 2009. – Vol. 151. – P. 222–226.

4. Bandarenka, H. Optimization of chemical displacement deposition of copper on porous silicon / H. Bandarenka, S. Redko, P. Nenzi, M. Balucani, V. Bondarenko // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 12 (11). – P. 8725–8731.

5. Bandarenka, H. Characterization of copper nanostructures grown on porous silicon by displacement deposition/ H. Bandarenka, V. Petrovich, O. Komar, P. Nenzi, M. Balucani, V. Bondarenko // ECS Transactions. – 2012. – Vol. 41 (45). – P. 13–22.

6. Bandarenka, H. Nanostructures formed by displacement of porous silicon with copper: from nanoparticles to porous membranes/ H. Bandarenka, S. Redko, A. Smirnov, A. Panarin, S. Terekhov, P. Nenzi, M. Balucani, V. Bondarenko // Nanoscale Research Lett. – 2012. – Vol. 7. – P. 477–486.

7. Bandarenka, H. Comparative study of initial stages of copper immersion deposition on bulk and porous silicon/ H. Bandarenka, S.L. Prischepa, R. Fittipaldi, A. Vecchione, P. Nenzi, M. Balucani, V. Bondarenko // Nanoscale Research Lett. – 2013. – Vol. 8. – P. 85–92.

8. Каргин, Н.И. Формирование и структура мезопористого кремния / Н.И. Каргин, А.О. Султанов, А.В. Бондаренко, В.П. Бондаренко, С.В. Редько, А.С. Ионов // Материалы электронной техники. Известия вузов. – 2013. – №4. – С. 1–3.

Статьи в сборниках материалов конференций, семинаров

9. Бондаренко, А.В. Коррозионное осаждение меди в пористый кремний / А.В. Бондаренко // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы Междунар. науч.-техн. конференции, Минск – Нарочь, 27 сент. – 1 окт. 2004 г.: в 2 т. / Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники; редкол.: В.А. Ивкович [и др.]. – Минск, 2004. – Т. 2. – С. 120–122.

10. Bondarenko, A.V. Chemical corrosive deposition of copper on porous silicon / A.V. Bondarenko // Physics, chemistry and application of nanostructures: proceedings of the International conference Nanomeeting–2005, Minsk, 24–27 May, 2005 / World scientific; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2005. – P. 435–438.

11. Бондаренко, А.В. Исследование структуры пленок меди на пористом кремнии / А.В. Бондаренко // Современная радиоэлектроника: научные исследования, подготовка кадров: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 20–21 апр. 2006 г.: в 3 ч. / МГВРК; под общ. ред. Н.А. Цырельчука. – Минск, 2006. – Ч. 1. – С. 90–93.

12. Bondarenko, A.V. Nanostructured copper films grown onto porous silicon by corrosive deposition process / A.V. Bondarenko // Physics, chemistry and applica-

tion of nanostructures / World scientific; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2007. – P. 479–482.

13. Бондаренко, А.В. Нанокompозиты медь/пористый кремний: формирование, свойства и применение / А.В. Бондаренко, С.Л. Прищепа, М. Balucani, R. Fittipaldi, A. Vecchione, C. Attanasio // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докладов Междунар. науч. конф., Минск, 20–23 окт. 2009 г. / Издат. Центр БГУ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. – Минск, 2009. – С. 105–107.

14. Bandarenka, H. SEM and XRD study of copper/porous silicon nanocomposites / H. Bandarenka, M. Balucani // Physics, chemistry and application of nanostructures / World scientific; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2009. – P. 414–417.

15. Bandarenka, H. Copper displacement deposition on nanostructured porous silicon / H. Bandarenka, S. Redko, P. Nenzi, M. Balucani // Nanotechnology 2011: Electronics, Devices, Fabrication, MEMS, Fluidics and Computational Nanotech-2011: Conference technical proceedings, Boston, June 13–16, 2011/ Nano Science and Technology Institute; ed.: M. Laudon [et al.]. – Boston, 2011. – P. 269–272.

16. Bandarenka, H. Immersion displacement deposition of copper on porous silicon for nanostructure's fabrication / H. Bandarenka, S. Redko, P. Nenzi, M. Balucani // Physics, chemistry and application of nanostructures / World scientific; ed.: V.E. Borisenko [et al.]. – Singapore, 2011. – P. 404–407.

17. Bandarenka, H. Nanostructures formed by displacement of porous silicon with copper: from nanoparticles to porous membranes/ H. Bandarenka, S. Redko, P. Nenzi, M. Balucani / Materials of the 8th International conference on porous semiconductors, Malaga, Spain, 25–30 March, 2012 / Craficas Cervantes, C.B.; ed.: L.T. Canham [et al.]. – Malaga, 2012. – P. 448–449.

18. Bandarenka, H. Chemical resistance of mesoporous silicon under immersion deposition of copper / H. Bandarenka, V. Tsubulskii, M. Balucani, V.P. Bondarenko // Materials of the 9th international conference on porous semiconductors – Science and Technology, Alicante, Spain, 9–14 March, 2014 / Craficas Cervantes, C.B.; ed.: L.T. Canham [et al.]. – Alicante, 2014. – 10–P3–27.

19. Bandarenka, H. Plasmonic nanostructures based on metallized porous silicon / K. Hirel, H. Bandarenka, M. Balucani, V.P. Bondarenko / Materials of the 9th International conference on porous semiconductors – Science and Technology, Alicante, Spain, 9–14 March, 2014 / Craficas Cervantes, C.B.; ed.: L.T. Canham [et al.]. – Alicante, 2014. – 11–P3–27.

20. Bandarenka, H. Nanostructured materials formed by deposition of metals in porous silicon: formation, properties and applications / V. Bondarenko, H. Bandarenka, S. Prishupa, A. Shapel, M. Balucani / Materials of the 9th International conference on porous semiconductors – Science and Technology, Alicante, Spain, 9–14 March, 2014 / Craficas Cervantes, C.B.; ed.: L.T. Canham [et al.]. – Alicante, 2014. – 02–P1–09.

Тезисы докладов на научных конференциях

21. Bandarenka, H. Formation of Cu-PS composite nanostructures by corrosive deposition of copper into porous silicon / H. Bandarenka, R. Crescenzi, M. Balucani // E-MRS 2007 Spring Meeting Strasbourg, France – May 28th to June 1st, 2007, Symp. K: Nanoscale self-assembly and patterning. – Strasbourg, 2007. – P. K-7.

22. Бондаренко, А.В. Формирование нанокompозитных структур методом коррозионного осаждения меди в пористый кремний / А.В. Бондаренко // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь–Россия–Украина: материалы Первой Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 г. / НАНБ; ред.-кол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск, 2008. – С. 593.

23. Bandarenka, H. Cu-PS nanocomposites based on porous silicon matrix / H. Bandarenka, A. Shapel, M. Balucani // E-MRS2008 Fall Meeting: book of abstracts, Warsaw, Poland. – 15–19th Sept. 2008. – Warsaw, 2008. – P.157.

24. Bandarenka, H. X-ray and electron backscattered diffractometry of copper nanoparticles grown on porous silicon / H. Bandarenka, S. Prischepa, M. Balucani, R. Fittipaldi, A. Vecchione, C. Attanasio // E-MRS 2009 Fall Meeting: book of abstracts, Warsaw, 14 – 18th Sept. 2009. – Warsaw, 2009. – P. 204–205.

25. Bandarenka, H. Optimization of chemical displacement deposition of copper on porous silicon / H. Bandarenka, S. Redko, P. Nenzi, M. Balucani, V. Bondarenko // E-MRS 2011 Spring Meeting: book of abstracts, Nice, France, 9 – 13th May 2011. – Nice, 2011. –P. 9.

26. Bandarenka, H. Copper displacement deposition on nanostructured porous silicon / H. Bandarenka, S. Redko, P. Nenzi, M. Balucani // Nanotech, Conference and Expo 2011: Full Program, Boston, June 13–16, 2011. – Boston, 2011. – P. 533.

27. Bandarenka, H. Characterization of copper nanostructures grown on porous silicon by displacement deposition / H. Bandarenka, V. Petrovich, O. Komar, P. Nenzi, M. Balucani // ECS 220th Meeting and Energy Summit: Meeting Abstracts, Boston, MA, 9 – 14 October, 2011. – Boston, 2011. – P. 2379.

28. Bandarenka, H. Plasmonic metal displacement deposition on porous silicon for SERS substrate fabrication / H. Bandarenka, K. Artemyeva, V. Bondarenko, A. Panarin, S. Terekhov, I. Khodasevich, K. Kholostov, P. Nenzi, M. Balucani // Plasmonics, Paris, France, 19–22 April, 2012. – Paris, 2012. – P. 543.

29. Bandarenka, H. Porous silicon conversion into porous copper membrane by displacement liquid technique / H. Bandarenka, S. Redko, V. Bondarenko, P. Nenzi, M. Balucani // E-MRS 2012 Spring Meeting: book of abstracts, Strasbourg, France, 14–8th May 2012. – Strasbourg, 2012. –P. 35.

30. Bandarenka, H. Plasmonic nanostructures based on metallized porous silicon for SERS / K. Artsemyeva, H. Bandarenka, A. Panarin, S. Terekhov // International conference on modern applications on nanotechnology, IBCN 12, Minsk, 27–29 June 2012: abstract book / SSPA «Scientific-practical materials research center of NAS of Belarus». – Minsk, 2012. – P. 167.

31. Bandarenka, H. Copper/porous silicon nanocomposites: formation, properties and applications / S. Redko, H. Bandarenka, V. Petrovich, V. Bondarenko // International conference on modern applications on nanotechnology, IBCN 12, Minsk, 27–29 June 2012: abstract book / SSPA «Scientific-practical materials research center of NAS of Belarus». – Minsk, 2012. – P. 168.

32. Bandarenka, H. Plasmonic structures based on metallized porous silicon for SERS application / H. Bandarenka, K. Artsemyeva, A. Hirel, A. Panarin, S. Terekhov, V. Bondarenko // E-MRS Fall Meeting 2012 – Symposium E, Nanoscaled Si, Ge based materials, Warsaw, 17–21th September 2012, Warsaw, 2012. – P. 42.

33. Bandarenka, H. Conversions of nanostructured porous silicon at the immersion metallization / H. Bandarenka, S. Redko, A. Klyshko, V. Bondarenko, P. Nenzi, M. Balucani // E-MRS Fall Meeting 2012 – Symposium E, Nanoscaled Si, Ge based materials, Warsaw, 17–21th September 2012, Warsaw, 2012. – P. 52.

34. Artsemyeva, K. SERS-active substrates fabricated by displacement deposition of metals on porous silicon / K. Artsemyeva, H. Bandarenka, A. Panarin, I. Khodasevich, S. Terekhov, M. Balucani, V. Bondarenko // ECS 222th Meeting: Meeting Abstracts, Honolulu, 7–12 October, 2012. – Honolulu, 2012. – P. 3333.

35. Bandarenka, H. Nanosized materials formed by deposition of metals on/in porous silicon: fabrication, properties and applications / H. Bandarenka, A. Dolgyi, S. Redko, M. Balucani, A. Panarin, S. Terekhov, K. Yanushkevich, S. Prishepa, V. Bondarenko // Abstracts of MAM-2013, Leuven, Belgium, 10–13 March, 2013. – P. 23.

36. Bandarenka, H. Porous copper membranes fabricated by immersion technique: properties and applications / H. Bandarenka, S. Redko, V. Bondarenko, S. Terekhov, P. Nenzi, M. Balucani // Abstract book of the 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Torino, June 30 – July 5, 2013. – Torino, 2013. – P. 46.

37. Artsemyeva, K. SERS-active substrates based on metallized porous silicon for biomedical sensing / K. Artsemyeva, H. Bandarenka, A. Panarin, S. Terekhov, V. Bondarenko // Booklet of the International Autumn School Nanostructured Materials in Biomedical Applications, Turku, Finland, 2–6 September, 2013. – Turku, 2013. – P. 36.

38. Dolgyi, A. Porous silicon as a template for metals nanostructuring / A. Dolgyi, S. Redko, H. Bandarenka, S. Prishepa, P. Nenzi, M. Balucani, V. Bondarenko // 2013 MRS Fall Meeting Program, 1–6 December, 2013, Boston – Symposium WW: Self-Organization and Nanoscale Pattern Formation. – Boston, 2013. – P. 437.

39. Artsemyeva, K. SERS-active substrates based on metallized porous silicon for biomedical sensing / K. Artsemyeva, H. Bandarenka, A. Panarin, V.P. Bondarenko, S.N. Terekhov // 2013 MRS Fall Meeting Program, 1–6 December, 2013, Boston – Symposium K: Micro- and Nanoscale Processing of Materials for Biomedical Devices. – Boston, 2013. – P. 196.

РЭЗІЮМЭ

Бандарэнка Ганна Вітальеўна

Нанаструктураваныя пленкі медзі, фарміруемыя хімічным асаджэннем на порысты крэмній

Ключавыя словы: порысты крэмній, хімічнае асаджэнне, нанаструктураваныя пленкі медзі, адгезія, павярхоўны плазмонны рэзананс.

Мэта работы: усталяванне заканамернасцяў хімічнага асаджэння медзі на порысты крэмній з раствораў солі медзі і фторыставадароднай кіслаты і вывучэнне ўласцівасцяў фарміруемых пры гэтым нанаструктураваных пленак медзі для прымянення ў мікра- і нанасістэмнай тэхніцы і біямедыцыне.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: распрацавана метадыка, даследаваны заканамернасці і распрацавана феноменалагічная мадэль хімічнага асаджэння медзі на порысты крэмній з водных раствораў сернакіслай медзі і фторыставадароднай кіслаты. Паказана, што крамяневыя элементы порыстага крэмнію памераў менш за 5 нм дэманструюць павышаную ўстойлівасць да акіслення іонамі медзі. Устаноўлена залежнасць адгезіі тоўстых пленак (медзі і нікелю), электрахімічна асаджаных на прамежжавы пласт нанаструктураванай пленкі медзі на порыстым крэмніі, да падложкі монакрышталічнага крэмнію ад порыстасці порыстага крэмнію. Вымераны модуль Юнга і ўдзельнае супраціўленне свабоднай пленкі нанаструктураванай медзі, вырабленай шляхам поўнага замяшчэння порыстага крэмнію меддзю. Выраблены ўзоры субстратаў на аснове нанаструктураваных пленак медзі на порыстым крэмніі для правядзення аналізу водных раствораў металічных парфірынаў (CuTMPyP4 і ZnTOEt4PyP) метадам спектраскапіі камбінацыйнага рассявання святла з мяжой дэтэктавання 10^{-8} М.

Ступень выкарыстання: распрацаваны метады і склад раствору для хімічнага асаджэння медзі на порысты крэмній выкарыстоўваюцца для павышэння кантраснасці афарбоўвання шліфоў і паверхні крамяневых структур пры іх аналізе ў тэхналогіі вырабу паўправадніковых прыбораў і інтэгральных мікрасхем у філіялах НТЦ «Белмікрасыстэмы» і «Транзістар» ААТ «Інтэграл»; тэхналогія фарміравання слаба і моцна звязаных з крамяневай падложкай пленак медзі і нікелю апрабавана для вырабу прылад мікра- і нанасістэмнай тэхнікі кампаніяй «Rise Technology» (Італія). Метадыка фарміравання свабодных нанаструктураваных пленак медзі выкарыстоўваецца для вырабу тэставых абразцоў электродаў для трансдэрсмальнай тэрапіі ў Рымскім універсітэце «La Sapienza». Матэрыялы дысертацыйнай работы выкарыстаны ў навучальным працэсе БДУІР.

Вобласць выкарыстання: мікра- і нанасістэменная тэхніка, біямедыцына.

РЕЗЮМЕ

Бондаренко Анна Витальевна

Наноструктурированные пленки меди, формируемые методом химического осаждения на пористый кремний

Ключевые слова: пористый кремний, химическое осаждение, наноструктурированные пленки меди, адгезия, поверхностный плазмонный резонанс.

Цель работы: установление закономерностей химического осаждения меди на пористый кремний из растворов соли меди и фтористоводородной кислоты и определение свойств формируемых при этом наноструктурированных пленок меди для применения в микро- и наносистемной технике и биомедицине.

Полученные результаты и их новизна: разработана методика, исследованы закономерности и разработана феноменологическая модель химического осаждения меди на пористый кремний из водных растворов сернокислой меди и фтористоводородной кислоты. Показано, что кремниевые кристаллиты пористого кремния размерами менее 5 нм демонстрируют повышенную стойкость к окислению ионами меди. Установлена зависимость адгезии толстых пленок металлов (меди и никеля), электрохимически осажденных на промежуточный слой наноструктурированной пленки меди на пористом кремнии, к подложке монокристаллического кремния от пористости пористого кремния. Измерены модуль Юнга и удельное сопротивление свободной пленки наноструктурированной меди, изготовленной путем полного замещения пористого кремния медью. Изготовлены образцы субстратов на основе наноструктурированных пленок меди на пористом кремнии для проведения анализа водных растворов металлических порфиринов (CuTMPyP4 и ZnTOEt4PyP) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с пределом детектирования 10^{-8} М.

Степень использования: разработанный метод и состав раствора для химического осаждения меди на пористый кремний используются для повышения контрастности окрашивания шлифов и поверхности кремниевых структур при их анализе в технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем в филиалах НТЦ «Белмикросистемы» и «Транзистор» ОАО «Интеграл». Технология формирования слабо и сильно связанных с кремниевой подложкой пленок меди и никеля апробирована для производства устройств микро- и наносистемной техники компанией «Rise Technology» (Италия). Методика формирования свободных наноструктурированных пленок меди используется для изготовления тестовых образцов электродов для трансдермальной терапии в Римском университете «La Sapienza». Материалы диссертации использованы в учебном процессе БГУИР.

Область применения: микро- и наносистемная техника, биомедицина.

SUMMARY

Bandarenka Hanna Vitalieuna

Nanostructured copper films formed by chemical deposition on porous silicon

Key words: porous silicon, chemical deposition, nanostructured copper films, adhesion, surface plasmon resonance.

Aim of the work: determination of regularities of the chemical deposition of copper on porous silicon from solutions of copper salt and hydrofluoric acid and study of properties of the obtained nanostructured copper films for application in micro- and nanosystem technique and biomedicine.

The results obtained and their novelty: a technique of the chemical deposition of copper on porous silicon from the solutions of the copper sulfate and hydrofluoric acid was developed. Regularities of this process were studied as well as its phenomenological model was developed. It was shown that silicon crystals of porous silicon which have dimensions less than 5 nm demonstrate an improved resistance to the oxidation with copper ions. Thick metallic films (copper and nickel) were electrochemically deposited on the sub-layers of the copper nanostructured film on porous silicon which was formed on the monocrystalline silicon wafer. Adhesion of such thick films was found to depend on porosity of porous silicon. Young modulus and specific resistivity of the free nanostructured copper film formed by complete porous silicon substitution with copper were measured. Substrates based on the nanostructured copper film on porous silicon were formed to perform an analysis of aqueous solutions of metallic porphyrins (CuTMPyP4 and ZnTOEt4PyP) by the surface enhanced Raman spectroscopy. The achieved detection limit of the analysis is 10^{-8} M.

Implementation of the results: the developed method and composition of the solution for the copper chemical deposition on porous silicon are used to increase a color contrast of microsections and surface of silicon structures at their analysis in manufacturing the semiconductor devices and integrated microcircuits in the branches STC «Belmicrosystems» and «Transistor» of the JSC «Integral». The fabrication technology of weakly- and strongly connected with silicon substrate copper or nickel thick films was approved for manufacturing devices of micro- and nanosystem technique by the «Rise Technology» company (Italy). The fabrication technique of the free nanostructured copper films is applied for the production of test samples of the electrode for transdermal therapy at Rome university «La Sapienza». The dissertation materials are used in the teaching process at BSUIR.

Fields of application: micro- and nanosystem technique, biomedicine.

Научное издание

Бондаренко Анна Витальевна

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ МЕДИ,
ФОРМИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
НА ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ**

специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Подписано в печать 25.08.2014.	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Отпечатано на ризографе.	Усл. печ. л. 1,63.
Уч.-изд. л. 1,5.	Тираж 60 экз.	Заказ 336.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
ЛП №02330/264 от 14.04.2014.
220013, Минск, П. Бровки, 6