

УДК 621.357.7:621.381

## Лазерная электрохимическая модификация поверхности материалов электронной техники

Н. Н. ФЕДОСЕНКО, В. Г. ШОЛОХ, А. Н. КУПО

Лазерная стимуляция электрохимической обработки материалов обеспечивает существенное увеличение скорости процесса электрохимического осаждения (или травления) в зоне термического воздействия микрометрических размеров, создаваемой лазерным излучением. Отмеченное обстоятельство обуславливает перспективность использования этого метода в технологиях формирования локальных структур, применяемых при создании элементной базы микроэлектроники [1-4]. В связи с практической значимостью данного направления актуальными являются как фундаментальные исследования физико-химических закономерностей формирования локальных структур посредством лазерной электрохимической модификации, так и разработка оптимальных технологических устройств и режимов этих процессов.

Стимуляция электрохимического осаждения металлов лазерным излучением инфракрасного диапазона осуществляется по тепловому механизму (см., например, [1,4]), в связи с чем особый интерес для исследования природы процессов лазерного электрохимического осаждения имеет анализ температурных полей в рассматриваемой системе.

С целью более точного и подробного описания температурного поля полученные авторами экспериментальные результаты для лазерного электрохимического осаждения олова и серебра были проанализированы с использованием формулы (1) (см. работу [4]), описывающей температурное поле на расстоянии  $r$  в момент времени  $\tau$ .

$$\Delta T = \Theta \cdot \sqrt{\frac{r_0}{r}} \cdot \int_0^{\xi(\tau)} \operatorname{erfc}\left(\frac{r-r_0}{2 \cdot \delta \cdot \sqrt{w}}\right) \cdot e^{-\beta^2(r,\tau)w} dw, \quad (1)$$

где  $r_0$  – радиус лазерного пятна,

$$\xi(\tau) = \frac{\chi \cdot \tau}{\delta^2}, \quad \Theta = \frac{q_s \delta}{K}, \quad \beta^2 = \frac{2 \cdot H \cdot \delta}{K},$$

$H$  – коэффициент теплообмена,

$K, \chi$  – коэффициенты тепло – и температуропроводности материала.

Нами проанализирован характер изменения коэффициента теплообмена  $H$  в окрестности локального осадка с целью выяснения природы теплообменных процессов, а также факторы, влияющие на величину коэффициента теплообмена. С этой целью проведен численный анализ экспериментального радиально- временного распределения температуры в среде MathCad 7.0. В результате определены значения коэффициента теплообмена  $H$  в исследуемом диапазоне плотности мощности. Показано, что значение теплообменного коэффициента убывает с течением времени  $\tau$ , а при установлении равновесия теплообменных процессов в системе достигает своего стационарного значения. Уменьшение коэффициента теплообмена с ростом координаты  $r$  согласуется с тем фактом, что в приповерхностной области подложки на различных расстояниях от зоны воздействия лазерного излучения процессы формирования гальванического осадка протекают при различных механизмах теплообмена [3], что обуславливает формирование локального осадка. Установлено, что с ростом плотности мощности стимулирующего лазерного излучения уменьшается среднее значение коэффициента теплообмена. Этот факт согласуется с увеличением стационарного радиуса локального осадка при росте плотности мощности в том же диапазоне. Действительно, температура подложки, как следует из теории кристаллизации, существенно влияет на все процессы, приво-

дящие к формированию новой фазы. Повышение температуры подложки приводит к увеличению подвижности мигрирующих по поверхности адсорбированных атомов, десорбции адсорбированных атомов примесей, повышению интенсивности первичной и вторичной коалесценции и, в конечном счете, к увеличению радиуса локального осадка и формированию более совершенной кристаллической структуры покрытия.

Нами проведены экспериментальные исследования лазерного электрохимического травления меди при различных технологических параметрах, дан анализ влияния частоты следования импульсов и плотности мощности лазерного излучения на скорость испарения материала. При используемых в нашем эксперименте временных параметрах лазерного излучения можно воспользоваться квазистационарным приближением, в рамках которого скорость фронта испарения металлов определяется температурой поверхности и природой металла. Величина плотности поглощенного потока определялась с учетом коэффициента поглощения металла и коэффициента пропускания слоя электролита.

С использованием системы MathCad 2001 Professional проведены расчеты временной зависимости температуры на поверхности меди при различных значениях частоты следования импульсов и плотности мощности лазерного излучения, определены средние значения температуры и скорости испарения меди за  $n$  импульсов.

С целью выяснения механизма травления металлических поверхностей при лазерной стимуляции нами исследованы профили ямки травления, микроструктура и топология поверхности меди в зоне термического воздействия при различных технологических параметрах лазерного излучения и проанализировано влияние энергии излучения в импульсе и частоты следования лазерных импульсов на скорость травления. В качестве источника излучения использовался лазер на алюмо-иттриевом гранате с длиной волны генерации 1,06 мкм и длительностью импульса  $3 \cdot 10^{-3}$  с. Энергия в импульсе варьировалась в пределах (1 – 2,5) Дж, частота следования импульсов – в интервале (0,4÷2,2) Гц. Анализ показал, что температурное поле, создаваемое лазерным излучением, в рассматриваемом случае соответствует модели термически тонкой пластины, и наблюдаемый профиль ямки электрохимического травления объясняется характером радиального распределения температуры в медной пластине. Скачкообразное увеличение скорости травления в зоне лазерного пятна не описывается законами электрохимической кинетики. Лазерное электрохимическое растворение электрода в этой зоне определяется суперпозицией электрохимического травления, стимулированного тепловым полем лазерного излучения, и непосредственно лазерной деструкции меди с последующим массопереносом.

С прикладной точки зрения наибольший интерес представляет влияние энергетических и временных параметров лазерного излучения на скорость травления в зоне лазерного пятна. Нами определены скорости травления в этой зоне и значения энергии, затраченной на сквозное травление медной фольги при различных технологических режимах. Исследованы зависимости средней скорости травления медной фольги от энергии лазерного излучения в импульсе и от частоты следования импульсов. Показано, что увеличение этих параметров, обеспечивающих рост суммарной подводимой за единицу времени энергии, приводит к росту средней скорости травления. Показано, что время, необходимое для образования сквозного отверстия в медном аноде при фиксированном значении энергии лазерного излучения в импульсе, с увеличением частоты следования импульсов уменьшается. Кроме того, суммарная энергия, поглощенная электродом за это время, тоже уменьшается. Энергия, подведенная лазерным излучением к аноду, частично отводится из зоны лазерного пятна за счёт теплопроводности и теплообмена на границе электрод-электролит. С уменьшением частоты следования импульсов энергетические потери становятся более существенными за счёт увеличения времени между импульсами, и необходимая для сквозного травления медной фольги энергия возрастает. На основании разработанной ранее полуэмпирической модели температурного поля была проведена модельная оценка средней скорости сквозного травления медной фольги в зоне действия лазерного излучения. Полученные при этом результаты качественно согласуются с экспериментальными. Исследование микро- и микроструктуры поверхности медной фольги, модифицированной посредством лазерного электрохимического

травления, показали, что микроструктура поверхности резко изменяется по мере удаления от центра лазерного пятна. В области лазерного пятна в зависимости от времени воздействия и параметров лазерного излучения образуется лунка лазерного травления либо сквозное отверстие. Эта область формируется преимущественно вследствие механизма лазерного разрушения медной пластины. Стенки лунки нагреваются до тех пор, пока переданное им в результате конвективного теплообмена тепло не станет полностью расходоваться на плавление, испарение сконденсировавшегося пара обратно в поток и теплоотвод путем теплопроводности. Кроме того, в этой области поверхности происходит интенсивная конденсация частиц меди, испаренных в зоне лазерного пятна, в результате чего по краю лунки формируется возвышение, имеющее высоту  $\sim 10$  мкм. Формируемая далее в результате термически стимулированного электрохимического травления поверхность представляет собой скопление микроскопических кратеров, образование которых обусловлено выделением энергии возникающих в образце упругих колебаний на поверхностных дефектах. Этот процесс способствует увеличению скорости электрохимического травления вблизи микродефектов на поверхности, что и приводит к образованию микрократеров. Их поверхностная плотность уменьшается по мере удаления от центра зоны термического травления. Профиль поверхности в этой области обнаруживает плавный провал. Исследование топологии поверхности показало, что поверхность возвышения на краю лунки значительно более гладкая и упорядоченная, чем в микрократерной области. В области возвышения четко проявляется наличие преимущественной ориентации нормалей к поверхности зерен, в то время как в микрократерной области преимущественная ориентация нормалей практически отсутствует. Установлено, что при увеличении полной поглощенной энергии лазерного излучения наблюдается увеличение отношения площади микрократерной области к площади области возвышения. Этот факт отражает, по всей вероятности, изменение долей поглощённой энергии лазерного излучения, расходуемых на нагрев поверхности и на испарение материала из лунки.

Проведено экспериментальное исследование электрохимического осаждения серебра из ферроцианидного электролита на медную фольгу при различных электрических параметрах электролитической ячейки. Установлено, что при любой длительности осаждения существует интервал напряжений, в пределах которого сила тока максимальна. При увеличении времени осаждения этот интервал напряжений смещается в сторону меньших значений напряжений. Поскольку сила тока, протекающего в электролитической ячейке, непосредственно определяет скорость осаждения, полученные данные позволяют в дальнейших экспериментах выбирать оптимальные значения электрических параметров. В результате исследования микроструктуры поверхности установлено, что электрохимические покрытия, полученные при максимальном значении силы тока, характеризуются более однородной поверхностью.

Проведено исследование лазерного электрохимического осаждения серебра и олова на медные подложки при воздействии лазерного излучения с длиной волны  $\lambda=1,06$  мкм, длительностью импульса  $\tau=4 \cdot 10^{-3}$  с, частотой следования  $f=5$  Гц при плотности мощности лазерного излучения в диапазоне  $W = (1 - 4,5) \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Исследования динамики роста радиуса локального осадка металлов показали, что увеличение плотности мощности лазерного излучения обеспечивает увеличение радиуса локального осадка при любом произвольно выбранном промежутке времени формирования, в том числе и стационарного радиуса локального осадка. Установлено, что радиус локального осадка олова превышает радиус локального осадка серебра при любой плотности мощности излучения. Указанные закономерности объясняются с точки зрения формирования теплового поля в системе подложка – локальный осадок при воздействии лазерного излучения с учетом теплообменных процессов. На основе модели термически тонкой пластинки, в приближении малого пятна нами показано, что при прочих равных условиях значения температуры при осаждении олова превышают соответствующие значения при осаждении серебра. Определяющими параметрами, влияющими на значение температуры, являются коэффициенты тепло- и температуропроводности осаждаемого материала и подложки, коэффициент поглощения материала, коэффициент ослабления лазерного излучения электролитом.

Кинетику формирования локального осадка можно охарактеризовать временем релаксации  $\zeta$ , которое характеризует длительность временного интервала, в течение которого система приходит в равновесное состояние.

Установлено, что для олова среднее значение времени релаксации, а также интервал значений этой величины в анализируемой области плотности мощности лазерного излучения, имеют меньшие значения, чем соответствующие величины для серебра.

Зависимость времени релаксации роста радиуса локального осадка от плотности мощности лазерного излучения для обоих материалов носит монотонно убывающий характер в диапазонах плотностей мощности от  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> и от  $4 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> до  $6 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. В диапазоне от  $3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> до  $4 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> наблюдается скачкообразное увеличение времени релаксации. Такое поведение параметра  $\zeta$  предположительно говорит об изменении механизма формирования локального осадка при увеличении подводимой энергии. Нами показано, что увеличение плотности мощности лазерного излучения обуславливает нелинейное возрастание как температуры в окрестности локального осадка, так и радиуса локального осадка. Определяющими причинами этого факта, по нашему мнению, является нелинейная зависимость мощности теплового источника от интенсивности лазерного излучения, обусловленная ростом коэффициента ослабления электролита при увеличении интенсивности лазерного излучения, а также изменение эффективности теплообменных процессов по мере увеличения интенсивности лазерного излучения, отражающее изменение механизма физико-химических процессов, протекающих при лазерном электрохимическом осаждении металлов.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет заключить, что качественные и количественные характеристики процесса лазерной электрохимической модификации металлов существенно зависят от технологических параметров лазерного излучения и времени его воздействия.

Более подробная информация о результатах данной работы представлена в [5].

## Abstract.

## Литература

1. Серянов Ю.В., Рабкин Б.Б., Сурменко А.А. Обзор по стимулированию гальванических процессов лазерным излучением // Электрохимия. – 1988. – Т.24, №7. – С. 911-925.
2. Bauerle O. Chemical Processing with Lasers: Recent Developments // Appl. Phys. – 1988. – V.46. – P.261-270.
3. Анисимович В.Г., Хмыль А.А. Стимулирование гальванических процессов оптическим излучением // Обзорная информация. Сер. 47.13.13, Технология и оборудование радиодеталестроения. – Мн., – 1991. – 28 с.
4. Серянов Ю.В., Аравина Л.В. Лазерно-химические реакции для получения элементов ИЭТ: Обзоры по электронной технике. Сер. 7, Технология, организация производства и оборудование. – 1990. – Вып. 11.– 42 с.
5. Исследовать взаимодействие оптического излучения с поверхностью материалов электронной техники при локальном формировании тонкопленочных структур и контактных систем электрохимическим методом: Отчет о НИР (заключит.)/Руководитель Н. Н. Федосенко.-ГБЦМ 01-26; № ГР 1996959. – Мн., 2005. – 46 с.