

Лазерно-индуцированное осаждение металлов: химические реакции в растворе и активация диэлектрических поверхностей

В.А.Кочемировский, Л.Г.Менчиков, С.В.Сафонов, М.Д.Бальмаков, И.И.Тумкин,
Ю.С.Тверьянович

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский просп., 26, факс (812)428–7479
Учреждение Российской академии наук
Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499)135–5328

Обобщены и систематизированы данные о факторах, влияющих на результат процесса лазерно-индуцированного осаждения металлов, прежде всего меди, из раствора. Особое внимание уделено химическим реакциям в растворе и активации поверхности диэлектрика. Рассмотрены механизмы химического и лазерно-индуцированного нанесения локальных медных структур из раствора на поверхность диэлектриков. Обсуждено влияние состава компонентов раствора на результат осаждения.

Библиография — 92 ссылки.

Оглавление

I. Введение	905
II. Химические реакции в растворе при лазерно-индуцированном осаждении меди	907
III. Активация материала подложки в процессе лазерного осаждения металла из раствора	913
IV. Заключение	918

I. Введение

Интерес к методу лазерно-индуцированного осаждения металла из раствора (ЛОМР) вызван перспективой его применения в микроэлектронике и технике благодаря возмож-

ности создавать различные металлические структуры на поверхности диэлектриков без фотошаблона (рис. 1).¹ С практической точки зрения наибольший интерес представ-

В.А.Кочемировский. Кандидат химических наук, доцент кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения химического факультета СПбГУ. Телефон: (812)327–1504, e-mail: vako4@yandex.ru

Область научных интересов: неорганическая химия, лазерная химия, материаловедение.

Л.Г.Менчиков. Кандидат химических наук, научный сотрудник ИОХ РАН. Телефон: (499)135–5359, e-mail: mlg@ioc.ac.ru

Область научных интересов: химия интермедиатов.
С.В.Сафонов. Аспирант кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения химического факультета СПбГУ. e-mail: saf_sergey@mail.ru

М.Д.Бальмаков. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. e-mail: balmak1@yandex.ru

И.И.Тумкин. Аспирант той же кафедры. e-mail: konyga@mail.ru

Ю.С.Тверьянович. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий той же кафедрой. Телефон: (812)428–7479, e-mail: tys@bk.ru

Область научных интересов авторов: неорганическая химия, лазерная химия, материаловедение.

Дата поступления 25 апреля 2011 г.

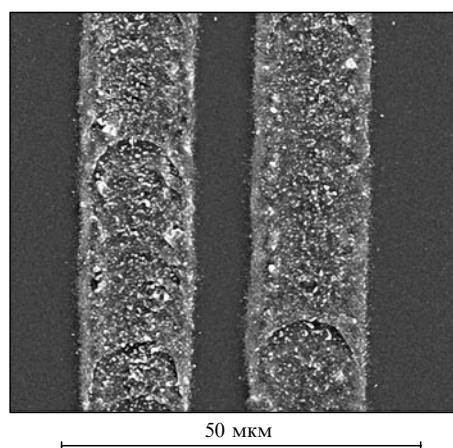
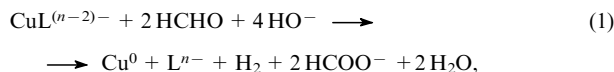


Рис. 1. Иллюстрация пространственного разрешения метода лазерно-индуцированного осаждения на примере двух медных дорожек, осажденных из 0.001 М раствора CuCl_2 , содержащего ЭДТА и *n*-бензохинон, на подложку из кварцевого стекла.¹ Снимок сделан методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

ляет осаждение меди и, в меньшей степени, никеля. Сканирование сфокусированным лазерным лучом поверхности диэлектрика, помещенного в специальный раствор, позволяет локализованно инициировать химическую реакцию восстановления с образованием металлической меди в соответствии с уравнением (1):²



где L — органический комплексообразователь (обычно тартрат натрия-калия или соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, EDTA)); формальдегид служит восстановителем и вводится в 6–7.5-кратном избытке. В качестве соли меди чаще всего используют сульфат или хлорид.

Излучение лазера активирует поверхность диэлектрика³ и ускоряет реакцию металлизации в облученной области за счет увеличения температуры в локальном объеме, находящемся в фокусе лазерного луча.^{4–7} Высокая интенсивность сфокусированного излучения, особенно при использовании импульсных лазеров, создает локально сильно неравновесные состояния с большими температурными и концентрационными градиентами.

Можно отметить следующие специфические особенности лазерно-индуцированного осаждения.

1. Точечная локализация реакции в небольшом объеме раствора, незначительно превышающем размеры фокуса лазерного луча (5 мкм).

2. Высокая температура в зоне локализации, значительно превышающая обычно используемый для осаждения температурный интервал (до 100°C).

3. Высокий температурный градиент между зоной реакции и объемом раствора (более $3 \cdot 10^6$ град·м^{–1}).

4. Наличие в зоне реакции излучения с высокой плотностью потока энергии (порядка 10^5 Вт·см^{–2}).

5. Протекание в зоне фокусировки лазерного луча побочных химических реакций, в которых участвуют те же компоненты раствора, что и в основной автокаталитической реакции.

Как следствие, для большинства известных растворов с протекающими в них автокаталитическими реакциями результат лазерно-индуцированного осаждения существенно отличается от результатов процесса обычного химического меднения. Причины и механизм этих отличий до настоящего времени детально не изучены. Обычно предполагается, что механизм лазерно-индуцированной реакции аналогичен автокаталитическому,⁵ либо данный вопрос вообще не рассматривается, и авторы исследуют лишь влияние мощности и длины волны лазерного излучения,³ скорости сканирования поверхности диэлектрика лазерным лучом и числа сканирований одного и того же участка поверхности диэлектрика⁴ и др. на конечный результат.

В то же время особенности лазерно-индуцированного осаждения приводят к тому, что в ряде случаев открываются новые пути протекания химических реакций, а также могут протекать реакции, невозможные в обыкновенных классических химических системах, близких к химическому равновесию.⁸ Контролируемое лазерно-индуцированное осаждение металлических структур невозможно без детального исследования механизмов этих химических процессов. Поскольку данные процессы протекают в микрообъеме фокуса лазерного луча, их прямое исследование доступными физико-химическими методами затруднено. Приходится прибегать к их моделированию, опирающемуся на представления из

смежных областей химии: химической и электрохимической металлизации, лазерной абляции, поверхностных явлений в диэлектриках, адгезии, эпитаксии и т.д. Настоящий обзор обобщает и систематизирует те результаты, которые можно условно отнести к химическим аспектам процесса ЛОМР (состав и реакции компонентов раствора, изменение химических свойств диэлектрических поверхностей под действием активирующих факторов).

На результат процесса ЛОМР влияют три основные группы факторов:

— физические факторы: длина волны и мощность лазерного излучения, скорость сканирования, температура окружающей среды и раствора;

— химические факторы: состав раствора, концентрации компонентов, pH раствора, химические реакции, протекающие в растворе;

— свойства поверхности диэлектрической подложки: структура, наличие активированных и каталитических центров, дефектность, фазовый состав, химические свойства компонентов диэлектрика.

К настоящему времени достаточно подробно исследованы только физические факторы, а химические факторы и влияние подложки изучены относительно мало. В данном обзоре основное внимание уделено работам, посвященным именно этим группам факторов. В многочисленных статьях по лазерно-индуцированному осаждению обсуждение химических аспектов процесса, как правило, ограничивается перечнем использованных для осаждения реагентов или диэлектрических подложек. Попытки оптимизировать процесс обычно сводятся к изменению длины волны лазерного излучения, его мощности, скорости и кратности сканирования. При этом, судя по фотографиям полученных металлических структур (рис. 2),⁹ подавляющее большинство осажденных

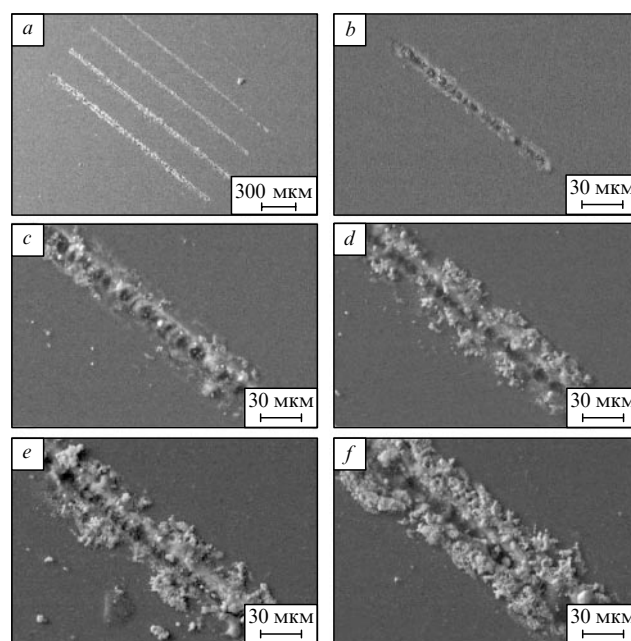


Рис. 2. Микрофотографии медных осадков, полученных методом лазерно-индуцированного осаждения при N-кратном сканировании участка поверхности диэлектрика.¹

Общий вид всех дорожек (a) и увеличенные изображения отдельных дорожек при N = 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e), 5 (f).

структур обладает неудовлетворительной топологией, что делает невозможным их практическое применение.

Конечная цель управления процессом лазерного осаждения — создание оптимальных условий для локализованной кристаллизации металлического осадка на диэлектрической подложке. Этап кристаллизации меди является завершающим в цепочке процессов лазерного осаждения, поэтому обеспечение оптимальных условий осаждения возможно только путем работы одновременно по всем ключевым направлениям: модифицирование состава компонентов автокаталитического раствора с целью оптимизации величины энергии диссоциации комплексов металл–лиганд; создание химически активированных центров на диэлектрической подложке и получение растворов с оптимальными оптическими характеристиками; варьирование мощности, длины волны, размеров области фокусировки лазерного излучения; разработка методов эффективной активации диэлектрических поверхностей.

Очевидно, что дальнейший прогресс в этой области возможен лишь на основе исследований химического механизма лазерно-индуцированных реакций и механизмов активации поверхности, которым и посвящен данный обзор. Поскольку накопленный в литературе объем теоретических и экспериментальных исследований химических механизмов ЛОМР пока невелик, то к обсуждению механизмов лазерно-индуцированных реакций привлечены работы из смежных областей, в частности из области традиционного химического меднения и никелирования.

II. Химические реакции в растворе при лазерно-индуцированном осаждении меди

1. Общая характеристика процесса

В последнее время большое внимание уделяется развитию лазерных методов создания металлических покрытий и локальных элементов на различных поверхностях (Si, GaAs, SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃ и др.). К ним относятся методы лазерно-стимулированного осаждения из газовой фазы (LCVD),¹⁰ импульсного осаждения лазером (PLD),¹¹ лазерно-индуцированного перемещения (LIFT),¹² лазерно-индуцированного пиролизического разложения твердых веществ (LPDS)¹³ и лазерно-индуцированного химического осаждения из жидкой фазы — ЛОМР (LCLD).^{8, 14–19}

Данные методы можно отнести к аддитивным (в терминологии производства печатных плат), поскольку для них характерно не сплошное нанесение металла с последующим травлением лишних участков, а осаждение металла непосредственно в области создания металлических контактов. Возможность позиционирования лазерного луча на микронном уровне позволяет изготавливать проводники с малыми площадью сечения и расстоянием между металлическими дорожками. С помощью существующих методов лазерно-индуцированной металлизации можно получать проводящие структуры на металлах, диэлектриках и полупроводниках. Методы достаточно эффективны, но их широкое применение ограничивается необходимостью использовать дополнительное оборудование. Так, основные неудобства методов лазерно-стимулированного осаждения из газовой фазы¹⁰ и импульсного осаждения лазером¹¹ связаны с использованием вакуумных и газовых систем для создания нужной атмосферы над поверхностью подложки. Возникают также проблемы в связи с высокой токсичностью и низкой летучестью многих металлоорганических соединений. При

осаждении металла из газовой фазы лазерное излучение применяется для разрушения металлосодержащего соединения и последующего осаждения металла на подложку. Например, используют соединения типа R'MPR₃ и R₃MPR₃, где R, R' = Me, Et, а M — осаждаемый металл.¹⁰ Их испарение начинается при температуре 20–50°C (4–1000 мТорр), а разложение — при 100–170°C. При данных условиях ширина осажденных дорожек получается равной нескольким десяткам микрон при скорости осаждения от единиц до сотен микрон в секунду,²⁰ что вполне подходит для некоторых областей практического применения. При использовании методов лазерно-стимулированного перемещения¹² или лазерно-стимулированного пиролизического разложения подложки¹³ специальной атмосферы над зоной обработки не требуется, но в методе LPDS необходимо специальное оборудование для нанесения слоя твердого металлосодержащего соединения на подложку и последующего удаления неразложившейся пленки.

Метод лазерно-индуцированного осаждения металла из раствора^{4–7} обладает рядом преимуществ перед другими методами: он не требует сложного дорогостоящего оборудования (как метод LCVD), не сопровождается большим количеством токсичных отходов, что характерно для литографического процесса с использованием процесса травления. Кроме того, метод является одностадийным, если покрываемая поверхность может проявлять каталитическую активность в процессе восстановления металла, либо двустадийным, если нужна предварительная активация поверхности. Для практических применений простота метода и эффективность использования материалов очень важны.

Исследования осаждения из жидкой фазы методом ЛОМР активно развивались благодаря тому, что с середины 80-х гг. XX в. начался поиск способов уменьшения размеров печатных плат и их компонентов, использующихся в различных микронных деталях.^{21, 22} Впервые в работе²³ было показано, что лазерное излучение может ускорять процесс гальванической металлизации. В дальнейшем оказалось возможным проводить процесс лазерной металлизации без использования внешних источников тока.

В общем лазерно-индуцированное осаждение металла состоит в обработке локальной области диэлектрика или проводника на воздухе или под слоем жидкости (раствора металлизации) сфокусированным лазерным лучом. Обработка лазером приводит к активации поверхности диэлектрика³ и, в случае обработки лазером непосредственно в растворе металлизации, к ускорению восстановления металла в облученной области,^{4–7, 9, 24–28} в том числе и за счет увеличения температуры в локальном объеме, находящемся в фокусе лазерного луча.¹

Методами лазерно-индуцированного осаждения на поверхности различных диэлектриков могут быть осаждены следующие металлы: медь,^{4–7, 9, 25–28} серебро,^{6, 29–31} палладий,^{29, 32–34} платина,³⁴ никель,^{35, 36} золото,^{1, 37} хром,³⁸ вольфрам,³⁸ однако наибольшее практическое значение имеет именно осаждение меди и, в меньшей степени, никеля (никель используют для нанесения защитного антикоррозионного слоя на медные проводники).

Известны работы по соосаждению наночастиц, состоящих из сплавов золота и платины, с помощью фемтосекундного лазера,³⁹ а также по осаждению гетерометаллических структур Cu–Cr.⁴⁰ Однако перечень соосажденных гетерометаллических структур пока чрезвычайно узок. Как уже упоминалось выше, пока не решена актуальная для микроэлектроники проблема эффективного соосаждения меди с

никелем с получением осадка в виде твердого раствора. На наш взгляд, одним из возможных путей решения проблемы соосаждения в ЛОМР является подбор комплексообразователя, комплексы которого с соосаждаемыми металлами имеют существенно различающиеся константы нестойкости (например, для сближения потенциалов никеля и меди, возможно, будет успешным применение в качестве лиганда сульфосалициловой кислоты, как в гальванических методах металлизации).⁴¹

К настоящему времени описано меднение широкого класса диэлектрических и полупроводниковых материалов: кварцевого стекла,^{3, 9, 42, 43} кристаллического кремния,⁴⁴ пористого кремния,^{35, 36} алмаза,⁴⁵ полиимида,^{5, 6, 30, 42} полифенилхиноксалина,³³ полиэтилентерефталата,⁴⁶ Al₂O₃-керамики,^{34, 47} AlN-керамики.^{48, 49}

Способы лазерного осаждения металла из раствора можно условно разделить на три группы.

Одностадийный процесс. Нанесение металла проводится в одну стадию. Металл непосредственно из раствора осаждается на подложку в результате термо- или фотоиндуцированной окислительно-восстановительной реакции в растворе на границе с диэлектриком.^{8, 35, 36, 46}

Двустадийный процесс с лазерно-индуцированным предосаждением благородного металла. Первоначально проводится лазерно-индуцированное осаждение шаблона из благородного металла (серебра⁵⁰ или палладия⁸) с последующим химическим осаждением меди. Благородный металл служит катализатором для окислительно-восстановительной реакции между медью(II) и восстановителем в растворе. При этом медь осаждается только на поверхности нанесенного шаблона, образуя токопроводящую дорожку.

Двустадийный процесс с лазерной обработкой материала на воздухе. Сначала проводится обработка поверхности металлизированного материала лазером на воздухе. Затем материал помещается в горячий раствор меднения или никелирования. В результате изменения свойств поверхности облученных участков металл осаждается исключительно в зонах, обработанных лазерным излучением.³⁴

Значительная часть исследований процесса лазерного осаждения меди посвящена анализу зависимости ширины осажденных медных структур от мощности лазерного излучения,^{9, 42, 51, 52} поскольку по виду этой зависимости можно сделать предположения о доминирующем механизме реакции ЛОМР (термо- или фотоиндуцированный).

Принципиальный вопрос, на который еще предстоит дать ответ, заключается в том, какое влияние оказывает лазерное излучение при проведении реакции осаждения: чисто кинетическое (ускоряя реакцию в локальном объеме сфокусированного лазерного луча) или также и термодинамическое (сдвигающее равновесие реакции)? Каковы механизмы активации процесса?

Зависимость разности восстановительных потенциалов (ΔE) полуреакций окисления формальдегида и восстановления меди из комплекса с дианионом этилендиаминтетрауксусной кислоты от pH для разных значений температур для реакции (1) (эта реакция используется как для химического меднения диэлектриков, так и для ЛОМР)⁵³ можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$\Delta E = E_{\text{CuL/Cu}} - E_{\text{НСНО/НСОО}^-}(\text{pH}=0) + \frac{4RT}{nF} \text{pH},$$

где E — потенциал восстановления, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, F — постоянная

Фарадея, n — число электронов, участвующих в процессе (в данном случае $n = 2$).

Расчет, основанный на данных из работы⁵⁴ и предположении о постоянстве отношения концентраций $\text{НСНО}:\text{НСОО}^-$ для макрообъема раствора в силу локализации протекания реакции (1) в микрообъеме фокуса лазерного луча, показывает, что разность потенциалов возрастает примерно на 0.1 В при нагревании на каждые 50–60 градусов:

$T(^{\circ}\text{C})$	25	60	95
$\Delta E(\text{В})$	0.1	0.18	0.25

Из этих данных можно оценить температурную зависимость константы равновесия:

$$\frac{K_{95^{\circ}\text{C}}}{K_{25^{\circ}\text{C}}} = \exp\left(\frac{\Delta E_{95^{\circ}\text{C}}}{\Delta E_{25^{\circ}\text{C}}}\right) = \exp\left(\frac{0.25}{0.1}\right) = 12.1.$$

Таким образом, при лазерном нагреве возможно увеличение константы равновесия в 12 и более раз. С учетом относительно низких концентраций ионов меди в обычно применяемых растворах для лазерного осаждения ($0.01\text{--}0.001\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) этого недостаточно для формирования качественных сплошных медных осадков. Следовательно, инициирование реакции лазерного осаждения меди в локальном объеме сфокусированного лазерного луча происходит благодаря в том числе и кинетическому фактору, а не только термодинамическому.

Как уже говорилось ранее, лазерно-индуцированная химическая реакция может протекать по двум механизмам — термо- и фотохимическому.

Термохимический механизм. Реакция протекает из-за локального возрастания температуры вследствие поглощения излучения веществом. Так как константа скорости, согласно уравнению Аррениуса, экспоненциально зависит от температуры, даже небольшой градиент температуры в области фокусировки лазерного луча может способствовать ускорению химической реакции в этой области. Интенсивный разогрев локальной области реакции при этом инициирует ряд побочных процессов, прежде всего изменение свойств подложки в зоне нагрева (включая активацию ее поверхности),³ а также химические реакции (разложения, восстановления или окисления реагентов и т.д.) на границе подложка/жидкость.²

Энергия части фотонов лазерного излучения переходит в тепловую энергию. Этот процесс поддается математическому моделированию.⁵⁵ Пусть на m атомов приходится N таких фотонов. Тогда, пренебрегая теплообменом, локальная температура фрагмента из m атомов возрастает пропорционально величине N :

$$\Delta T \sim \frac{h}{3km} = 1.6 \cdot 10^{-11} \frac{\nu N}{m}, \quad (2)$$

где h — постоянная Планка, ν — частота излучения лазера, k — постоянная Больцмана.

Значительное повышение локальной температуры, как правило, кардинально меняет ход химической реакции. Полезно учитывать следующие оценки. Для частоты $\nu = 2.5 \cdot 10^9$ Гц микроволнового диапазона $\Delta T \approx 0.04 (N/m)$. Когда $N = m$, повышение температуры незначительно: $\Delta T \approx 0.04$ град; существенный нагрев возможен лишь при условии $N \gg m$.

Для высоких частот ситуация иная. Так, для частоты $\nu = 4.8 \cdot 10^{14}$ Гц излучения гелий-неонового лазера $\Delta T \approx 7.6 \cdot 10^3 (N/m)$; при $N = 0.01$ м скачок локальной температуры значителен ($\Delta T \approx 76$ град). В данном случае заметно возрастет константа скорости реакции.

Наконец, в стационарном режиме с учетом теплообмена для величины ΔT справедлива оценка

$$\Delta T \sim \frac{W\tau}{C}, \quad (3)$$

где W — поглощенная в единицу времени энергия электромагнитного излучения, τ — время релаксации, C — теплоемкость. В работе⁵⁵ предложена следующая оценка: $W = 10$ Вт, $\tau = 300$ с и $C = 25$ Дж·К⁻¹. В таком случае получаем $\Delta T \approx 100$ град. В целом соотношения (2), (3) позволяют судить о роли теплового фактора.⁵⁵

Фотохимический механизм. При поглощении веществом излучения энергия фотонов затрачивается на разрыв химических связей и на образование новых связей. Кроме того, под воздействием излучения определенной длины волны на отдельные молекулы или группы атомов происходит образование свободных радикалов, возбужденных электронных состояний, делокализованных свободных электронов. Все это стимулирует протекание фотохимических реакций.⁵

Более детальное рассмотрение различных механизмов индуцированных лазером фотохимических реакций было проведено в работе⁸, в которой сформулированы критерии, позволяющие относить реакции к термо- или фотоиндуцированным. Процесс имеет термический (или пиролизический) характер, если энергии фотонов относительно низкие ($h\nu < 2$ эВ). Фотолитический или фотохимический механизм может реализоваться, если энергия фотонов лазерного излучения соизмерима с энергией химических связей (2–5 эВ).⁸

Общее уравнение кинетики термохимической реакции таково:

$$v(x, t) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT(x, t)}\right) \cdot \prod_i X_i^{\omega_i},$$

где v — скорость термической реакции, A — предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, E_a — энергия активации реакции, $T(x, t)$ — зависящая от времени температура точки с координатой x , X_i — концентрация реагента i , а ω_i — частичный порядок реакции по компоненту i . Экспоненциальная зависимость между скоростью реакции и температурой дает логичное объяснение сильному изменению скорости реакции в процессе облучения лазером.

Скорость фотолитической реакции зависит от количества возбужденных или диссоциированных молекул и, вообще говоря, не зависит от температуры системы:⁵⁶

$$v^*(x, t) = k_0^* \cdot \prod_i \left[{}^{(n)}\sigma_i \left(\frac{I(x, t)}{h\nu} \right)^n \right]^{\omega_i} \cdot \prod_i X_i^{\omega_i},$$

где v^* — скорость фотохимической реакции; k_0^* — константа скорости реакции; n — число фотонов, необходимых для возбуждения молекулы; σ_i — сечение захвата компонента i ; I — интенсивность излучения. В фотолитическом процессе теплопроводностью можно пренебречь, так как химическая реакция является следствием взаимодействия между фотонами и веществом. Другими словами, чисто фотохимический процесс будет ограничен пределами зоны, облученной лазером, и, таким образом, уширение дорожек осажденного

металла, вызванное термической диффузией на границе раствор/подложка, минимально.

На основании приведенных уравнений можно сделать вывод, что простейший способ различить инициированную лазером фотохимическую и термохимическую реакции — это изучить зависимости ширины зоны осаждения от диаметра пятна и мощности лазерного луча на поверхности диэлектрика. Если реализуются одновременно оба механизма, то оценить вклад каждого из них достаточно сложно, поскольку нельзя провести исследование стандартными методами химической кинетики с целью установления истинного механизма. Можно лишь на качественном уровне говорить о доминировании фотохимического²⁵ или термохимического³ механизма.

Как уже упоминалось выше, исследования осаждения металлов из жидкой фазы начинались с изучения процесса, в котором лазер использовался для увеличения скорости реакции, идущей под действием внешнего поля.²³ Было установлено, что скорость увеличивается благодаря дополнительному смещению электрохимического потенциала электрода в освещенной области. Дальнейшие исследования показали, что для осаждения металла можно обойтись и без внешней ЭДС, если раствор будет содержать как металл, так и восстановитель. В этом случае жидкую фазу составляет источник металла (соль металла или металлоорганический комплекс), хелатный комплексообразователь (если металл изначально введен не в виде комплекса), кислота/щелочь или буферная смесь для создания требуемого значения pH среды, восстановитель, растворенные в дистиллированной воде или в органическом растворителе.⁸ При этом возможны два механизма переноса заряда от восстановителя к окислителю: химический (в объеме раствора) и электрохимический (через активированные центры, возникающие на поверхности диэлектрика под действием лазерного облучения).⁵⁷ Первый из двух обсуждаемых механизмов определяется составом компонентов раствора для лазерного осаждения меди.

2. Состав и функции компонентов раствора

Метод лазерного осаждения металла из раствора с некоторыми упрощениями можно рассматривать как модификацию метода химической металлизации в растворе с локализацией химического осаждения исключительно в области облучения лазером в соответствии с уравнением (1). Химические реакции в процессе лазерно-индуцированного осаждения металла, как правило, протекают благодаря одновременному действию фото- и термохимических факторов. Особенности кинетики термохимических процессов при лазерном нагреве химически активных сред связаны в основном с двумя факторами: с протеканием специфических реакций и с наличием взаимного влияния химического состояния среды и процессов энерго- и массопереноса в поле лазерного излучения.

После введения лигандов металл из раствора не всегда будет осаждаться в объеме вследствие небольшой разности потенциалов, но ее можно локально увеличить за счет температурного воздействия лазерного излучения. Фон Гутфелдом²³ была высказана идея о том, что заметный вклад вносит также ЭДС гальванического концентрационного элемента, связанного с локальными изменениями активности потенциалобразующих ионов в растворе.⁵⁸ В свою очередь, изменение активности (a_i) связано с изменением концентраций ионов в растворе благодаря термодиффузии при неоднородном лазерном нагреве. Знак термодиффузионной постоянной

в растворах таков, что положительно заряженные ионы металла перемещаются, как правило, из менее нагретой области в более нагретую.⁵⁹

Что касается фотохимической составляющей процесса, то ее кинетика, как уже отмечено выше, слабо связана с температурным фактором и в большей мере зависит от параметров лазерного излучения (мощности, длины волны).⁵⁶

Как уже отмечалось ранее, в состав раствора для химического осаждения меди входят соль меди(II), восстановитель, комплексообразователь, регулятор pH, другие добавки.⁵³

а. Соли меди(II)

В традиционной технологии меднения для производства печатных плат для наращивания слоя меди используют CuSO_4 .⁶⁰ Применительно к лазерному осаждению изучено влияние анионного состава растворов на результат осаждения и показано,⁴² что это влияние незначительно. Лишь при использовании хлорид-иона образующиеся медные структуры имеют несколько лучшую электрическую проводимость.⁴²

Зависимость скорости (r) осаждения металлической меди от концентрации ионов меди в растворе⁶¹ имеет эмпирическую степенную зависимость:

$$r \sim [\text{Cu}]^{0.4},$$

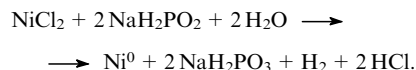
где $[\text{Cu}]$ — концентрация комплекса двухвалентной меди с ЭДТА в растворе.

Высокая скорость осаждения хороша для получения толстых сплошных покрытий с низкими требованиями к качеству осажденной меди (неоднородная топография, пористость осадка). Для контролируемого получения плотного токопроводящего осадка меди заданной толщины лучше использовать разбавленные растворы при невысоких скоростях осаждения.⁶²

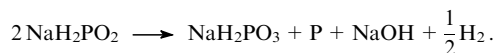
б. Восстановитель

В качестве восстановителя для меди традиционно используют формальдегид, так как медь катализирует его окисление на своей поверхности.^{54, 62} Таким образом, благодаря использованию формальдегида в качестве восстановителя реакция восстановления меди протекает преимущественно на зернах и поверхностях уже осажденной меди, а не во всем объеме раствора (автокаталитическая реакция). Скорость меднения возрастает с ростом концентрации формальдегида, причем зависимость имеет сложный характер. При низких концентрациях меди (до $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) зависимость скорости реакции от концентрации формальдегида начинает выходить на плато уже при концентрации $> 0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Следовательно, при осаждении меди из разбавленных растворов использование больших концентраций формальдегида нецелесообразно. В случае концентрированных растворов меди скорость меднения монотонно возрастает по крайней мере до концентрации формальдегида $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (см.⁵⁴). Применение формальдегида термодинамически возможно и для восстановления никеля, однако по кинетическим причинам эта реакция оказывается непригодна для получения сплошных пленок никеля.⁶³

Из других восстановителей возможно использование гипофосфита натрия,^{63, 64} который обычно применяется при восстановлении никеля по реакции



Однако при этом вместе с металлом соосаждается фосфор (до 21 мол.%) в результате побочной реакции



Чтобы получить чистый никель, в процессах его химического осаждения в качестве восстановителя применяют гидразин.^{63, 64} Гидразин можно использовать в качестве восстановителя и при осаждении меди.⁶⁴ Известны также работы, в которых проводили осаждение меди из растворов с другими восстановителями. Так, для восстановления меди из ацетилацетоната меди(II) использовали изопропиловый спирт.²⁵ В данном случае имеет место фотоиницированная реакция. Полосы поглощения ацетилацетоната меди лежат в области излучения применяемых AgF- и KrF-лазеров.

в. Комплексообразователь

Комплексообразователь, формирующий достаточно прочные донорно-акцепторные связи с ионом Cu^{2+} , выполняет двойную функцию. Во-первых, он предотвращает выпадение осадка гидроксида меди, так как восстановление при использовании формальдегида протекает только в щелочной среде. Во-вторых, понижает стандартный восстановительный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ для предотвращения неконтролируемого протекания восстановления во всем объеме раствора. Комплексообразователи, применяемые в процессах химического восстановления меди, должны также удовлетворять следующим требованиям:⁵⁴

— обеспечивать достаточную стабильность раствора в условиях процесса;

— не реагировать с формальдегидом и другими реагентами, находящимися в растворе (по этой причине нежелательно использовать первичные и вторичные амины);

— не тормозить автокаталитический процесс восстановления металла, т.е. не затруднять анодное окисление НСНО (поэтому непригодны в качестве лигандов, например, цианиды и сульфиды).

Описана⁶⁵ еще одна важная функция комплексообразователя — локализация осаждения меди. Вводя в раствор комплексы с высокой константой устойчивости, можно полу-

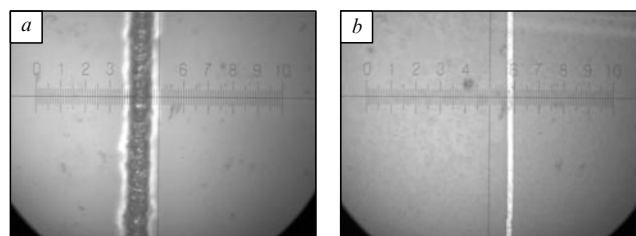


Рис. 3. Сравнение геометрических параметров дорожек, осажденных из растворов меди с различными комплексообразователями: с ЭДА (а) и ЭДТА (б).¹

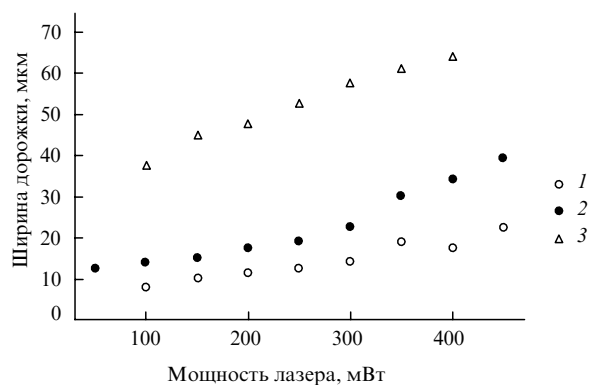


Рис. 4. Зависимость ширины осаждаемой медной дорожки от мощности лазера для различных комплексов меди.¹ Лиганды: ЭДТА (1), ЭДА (2), тартрат (3).

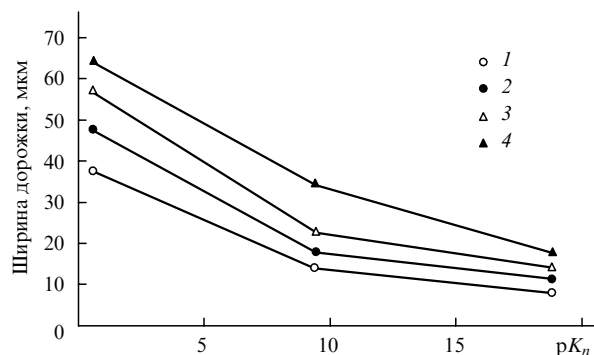


Рис. 5. Зависимость ширины медной дорожки от логарифма константы нестойкости комплекса меди в растворе (по последней ступени) при разн. мощности лазера (мВт): 100 (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4).¹

чать наиболее тонкие медные проводники с резко очерченными краями и качественной топологией (рис. 3).¹

Показано,⁶⁵ что геометрические параметры (рис. 4, 5) медных структур (ширина дорожек, d), осажженных из растворов с этилендиамином (ЭДА, EDA) занимают промежуточное положение между дорожками, осажженными из растворов тартрата и трилоната меди:

$$d(\text{EDTA}) < d(\text{EDA}) < d(\text{tartrate}).$$

При этом степень локализации реакции уменьшается по мере возрастания константы нестойкости комплексов меди по последней ступени:

$$\begin{aligned} K_{n1} ([\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}) (1.6 \cdot 10^{-19}) < \\ < K_{n2} ([\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}) (4.0 \cdot 10^{-10}) < \\ < K_{n3} ([\text{Cu}(\text{tartrate})_3]^{4-}) (2.5 \cdot 10^{-1}). \end{aligned}$$

Зависимость ширины осаждаемой медной дорожки именно от константы нестойкости комплекса по последней ступени можно объяснить стерическим фактором — перенос электрона от восстановителя к иону меди (или от поверхности осажженной меди к иону меди в растворе в случае электрохимического механизма) трудноосуществим, если у

иона меди заняты все координационные позиции. Отрыв одного из лигандов дает восстановителю возможность передать электрон иону меди и тем самым инициировать процесс автокаталитического осаждения.

Эти предположения согласуются с теоретически предсказанным «электрохимическим» механизмом реакции автокаталитического восстановления меди в растворе.⁵⁸

В случае прочного комплекса восстановление меди будет протекать только при повышенной температуре или при понижении активационного барьера катализатором. В качестве комплексообразователей используют оксалаты, аммиак, глицерин,⁶⁴ но чаще всего применяют соли винной кислоты (тартрат калия-натрия) или динатриевую соль ЭДТА.⁶⁶ Чтобы реакция автокаталитического осаждения протекала в растворах прочных комплексов металла, необходимо либо уменьшить энергию Гиббса реакции (1), либо увеличить ее константу равновесия.

Механизм действия комплексообразователя аналогичен и при осаждении других металлов, в частности никеля.⁶⁴ В растворы никелирования в качестве комплексообразователей обычно вводят тартраты, цитраты и малонаты, которые уменьшают восстановительный потенциал никеля.⁶⁴

Продолжается поиск методов соосаждения меди и никеля в виде гомогенного твердого раствора. Суть такого метода заключается в сближении восстановительных потенциалов меди и никеля путем подбора комплексообразователя, комплексы которого с медью и никелем имеют разные константы устойчивости, причем комплекс с никелем должен быть прочнее, чем комплекс с медью. В качестве такого комплексообразователя в традиционной химической металлургии предложены,⁴⁶ например, соли сульфосалициловой кислоты. Однако в методе ЛОМР такой подход пока не применялся. Между тем проблема весьма актуальна, поскольку введение добавок никеля в медные осадки способно существенно повысить коррозионную стойкость медных проводников при незначительном увеличении удельного электрического сопротивления. Медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем диапазоне концентраций,⁶⁷ однако методами химического и электрохимического соосаждения получить твердый раствор с содержанием никеля выше 4 мол.% весьма затруднительно.^{53, 54, 60, 62}

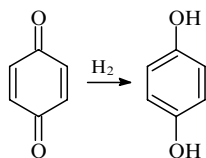
г. Регулятор pH

Щелочная среда создается в растворе для уменьшения восстановительного потенциала формальдегида. Таким образом, при увеличении pH разность потенциалов окислителя и восстановителя становится положительной, а реакция восстановления меди — термодинамически разрешенной. Функции регулятора pH весьма ограничены, поэтому его влияние на процесс ЛОМР пока подробно не изучалось.

д. Другие добавки

В ряде работ изучалось влияние некоторых других добавок на процесс ЛОМР. Так, введение в раствор *n*-бензохинона существенно (на несколько сотен милливольт) снижает порог инициирования реакции лазерно-индуцированного осаждения меди.¹ Предполагалось, что активное поглощение водорода по реакции (4) сместит равновесие восстановления меди (реакция (1)) в сторону образования конечных продуктов, в том числе металлической меди, а также уменьшит проблему

газообразования путем химического связывания водорода.^{1, 68}



(4)

Эксперимент показал, что введение *p*-бензохинона в раствор дает положительные результаты, но механизм его действия пока неясен.^{1, 68} Для детального понимания процесса лазерного осаждения необходимо определить, какая именно химическая реакция с участием хинона реализуется в ходе ЛОМР.

Изучено¹ также влияние больших концентраций ПАВ, которые в химическом меднении существенно улучшают качество осадка. Однако в случае ЛОМР добавки ПАВ оказывали негативное влияние на топологию осажденных медных структур. В ходе экспериментов по осаждению меди из растворов, содержащих различные ПАВ, подтвержден факт уменьшения сил, удерживающих пузырьки газа на поверхности диэлектрика, что облегчает их отрыв от поверхности. Одновременно с этим добавление ПАВ уменьшает поверхностное натяжение на границе жидкость–газ, что облегчает рост пузырьков и увеличивает их размеры. Конкуренция двух процессов приводит к тому, что в некоторых случаях наблюдается экстремальный характер зависимости ширины диффузного шлейфа нелокализованно осадившейся меди от мощности лазерного излучения.

Следует отметить, что обилие рецептов растворов химического меднения (и никелирования) и некоторая противоречивость приводимых в литературе данных об их составах, параметрах осаждения и свойствах осажденного металла свидетельствуют о том, что проблема поиска оптимального состава раствора до сих пор актуальна. Для дальнейшего развития метода необходимо оптимизировать составы растворов химического меднения применительно к условиям лазерного осаждения.

3. Реакции, приводящие к газообразованию в растворе, и их влияние на топологию осадков

Неконтролируемое влияние термических факторов при лазерном разогреве приводит к получению осажденных металлических структур с некачественной топологией. Одним из таких негативных факторов является обильное газообразование, возникающее в месте контакта лазерного луча с поверхностью диэлектрической подложки (рис. 6).²

Длительное время считалось, что при лазерном осаждении меди с формалином в качестве восстановителя основным компонентом газовой фазы является водород, образующийся по реакции (1). Однако впоследствии было установлено,² что в системе наблюдаются газовые образования двух типов (рис. 7), существенно различающиеся по размерам пузырьков, оптическим свойствам и их влиянию на процесс осаждения меди. Оказалось,² что в процессе ЛОМР интенсивное газообразование, приводящее к расфокусировке луча лазера, связано с выделением не водорода, а CO₂ и CO, а также, возможно, других продуктов побочных реакций с участием формальдегида и других органических компонентов раствора.

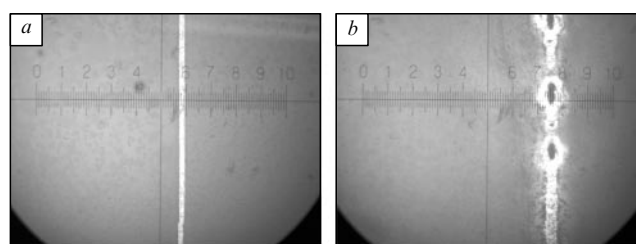


Рис. 6. Медные дорожки, полученные методом лазерно-индуцированного осаждения.²

a — осаждение без образования газовых пузырей, *2* — осаждение с образованием газовых пузырей.

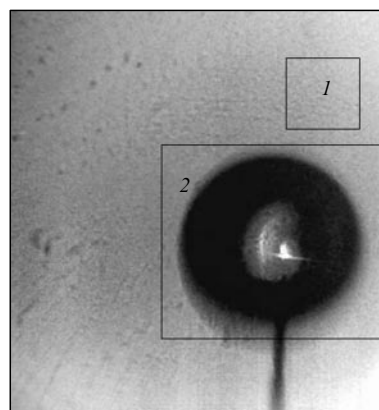


Рис. 7. Фотография газовых образований.²

1 — прозрачные пузырьки диаметром до 5 мкм (предположительно, водород), *2* — крупные газовые пузыри диаметром до 200 мкм (предположительно, продукты побочных реакций органических компонентов раствора).

Помимо проблем с фокусировкой, возможно взаимодействие лазерного излучения с образовавшимся металлическим осадком. Такой процесс может протекать в различных формах, в частности в форме лазерного травления или абляции. При этом может происходить локальное вскипание раствора, также приводящее к выделению пузырьков газа.

Опубликовано несколько теоретических работ о механизмах лазерного травления в инертных жидкостях и процессах газообразования в них. Авторы исследования⁶⁹ оценивали скорость образования пузырьков при травлении лазером поверхности Al₂O₃ в растворе. Показано, что увеличение скорости генерирования пузырьков приводит к увеличению скорости травления. Были представлены⁷⁰ эмпирические соотношения между массой унесенного в результате абляции материала и размером вытравленных каверн. Наблюдалось хорошее согласие теоретических расчетов с результатами экспериментов, но в опытах использовалось лазерное излучение с нетипично длительными импульсами (140 мкс).⁷¹

Таким образом, травление материалов лазером в жидкости происходит интенсивнее, чем на воздухе, что может приводить как к протеканию побочных реакций в области фокусировки излучения, так и к значительно большей активации поверхности для металлизации при облучении материала лазером непосредственно в растворе меднения.

4. Механизмы образования кристаллических фаз в растворах для лазерно-индуцированного осаждения меди

Процесс ЛОМР может протекать по классическому нуклеационному механизму в объеме раствора⁷² либо путем образования атомарных центров кристаллизации на дефектах или активированных фрагментах поверхности диэлектрика с последующим «разрастанием» (коалесценцией) по автокаталитическому механизму. Знания о механизме образования кристаллической фазы металла необходимы для оценки влияния компонентов раствора и оптимизации процесса ЛОМР.

Оценить вероятность того или иного механизма можно на основе статистического расчета. Известно, что процесс лазерного осаждения может протекать даже при низких концентрациях комплекса меди (вплоть до $0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).¹ Представим раствор в виде системы, в которой случайным образом расположены те или иные фрагменты.[†] Среди них есть и одинаковые (например, фрагменты гидратированного иона Cu^{2+}). В силу лабильности раствора геометрию взаимного расположения фрагментов можно охарактеризовать лишь статистически, в частности задав плотность вероятности $P_{AB}(r)$ для расстояния r от фрагмента А до ближайшего к нему фрагмента В. Тогда среднее значение ($\bar{r}_{AB}$) этого расстояния равно

$$\bar{r}_{AB} = \int_0^{\infty} r P_{AB}(r) dr. \quad (5)$$

Разумеется, функция $P_{AB}(r)$ для каждого раствора индивидуальна, поскольку возможно образование различных ассоциатов. Однако если концентрации данных фрагментов (C_A и C_B) малы, то для оценки интеграла (5) можно использовать распределение Пуассона.⁷³ В этом приближении

$$\bar{r}_{AB} \approx 0.656 \sqrt[3]{\frac{1}{C_A + C_B}}, \quad (6)$$

причем величина среднеквадратичного отклонения $\Delta \bar{r}_{AB}$ данных расстояний составляет

$$\Delta \bar{r}_{AB} \approx 0.36 \bar{r}_{AB}.$$

Согласно уравнению (6), даже в 0.01 М растворе среднее расстояние между ближайшими комплексами меди составляет $\sim 3 \text{ нм}$. Вероятность случайного сближения двух медьсодержащих фрагментов равна $2 \cdot 10^{-4}$. Вероятность же образования критического по размеру нуклеата, состоящего из n атомов меди, в результате одновременного их соединения может быть оценена как $2 \cdot 10^{-4(n-1)}$. Очевидно, что в таких условиях процесс нуклеации вследствие объемных флуктуаций статистически маловероятен, хотя и полностью не исключен. Более того, его необходимо учитывать в процессах фотолитического осаждения. Подтверждением тому являются работы^{74, 75}, в которых процесс формирования кристаллической фазы металла в автокаталитическом растворе по нуклеационному механизму под действием нелокализованного ультрафиолетового облучения доказан

[†] Под фрагментом в данном случае понимается любая частица с ближайшим упорядоченным окружением.

несколькими независимыми методами, в том числе рентгенографическим.

Таким образом, не отвергая возможности нуклеационного механизма, необходимо детально исследовать влияние материала металлизированной поверхности на процесс лазерного осаждения металла. Ключевым моментом является возникновение активированного центра на диэлектрической подложке, в противном случае кристаллизация в виде рыхлого осадка будет происходить в объеме раствора по нуклеационному механизму, что может приводить к плохой адгезии осадка к поверхности диэлектрика.

III. Активация материала подложки в процессе лазерного осаждения металла из раствора

Существенное влияние на результат ЛОМР (как и в случае классического химического осаждения металла) оказывают свойства поверхности диэлектрической подложки, в первую очередь наличие и структура активированных центров. Для активации поверхности в процессе ЛОМР существуют два принципиально разных способа: традиционный химический (фото- или электрохимический) метод активации поверхности путем предосаждения катализатора и активация путем физического воздействия на подложку. Локализованное лазерное воздействие в случае осаждения металлов из раствора позволяет объединить оба способа в один, создавая универсальный механизм лазерного осаждения.

1. Роль процесса активации поверхности в формировании металлических структур

Сущность процесса активации диэлектрической поверхности заключается в том, что под внешним воздействием на ней образуются активные центры, осуществляющие процесс передачи электрона от восстановителя к иону металла (рис. 8).⁶⁴ Затем восстановленный металл становится катализатором для дальнейшего процесса восстановления. Обычно такой процесс называют автокаталитическим осаждением. В пользу целесообразности использования данного названия свидетельствует тот факт, что после осаждения некоторого количества металла на подложку процесс продолжается до полного расходования компонентов в растворе. Работы по химической металлизации показывают,^{53, 65} что без активации поверхности подложки нельзя получить качественные осажденные структуры.

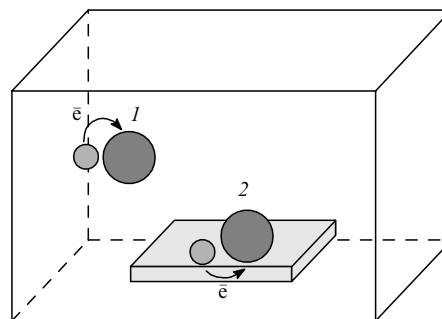


Рис. 8. Схематическое представление переноса электронов от восстановителя непосредственно к окислителю в объеме раствора (1) и перенос электронов через активированную металлизированную поверхность (2).⁶⁴

Суть микроскопического механизма образования активных центров состоит в следующем: за счет лазерного излучения возникают дефекты (разрывы связей, искажение валентных углов и длин связей, дислокации, вакансии и др.) и происходят изменения в конфигурации электронной подсистемы материала поверхности подложки, что приводит к образованию неравновесных, метастабильных структур. Последним отвечают достаточно лабильные электронные подсистемы, стимулирующие перенос электронов от восстановителя к окислителю.⁷⁶

Одним из перспективных материалов нового поколения для микроэлектроники является полиимид (PI), сочетающий диэлектрические свойства и гибкость. Для осаждения на него меди методом ЛОМР широко используется предварительная активация. В табл. 1 представлены результаты работ по металлизации полиимидных подложек. Из таблицы видно, что тезис о взаимовлиянии состава автокаталитического раствора и способа активации диэлектрической поверхности подтверждается.

Наибольший вклад в развитие представлений о лазерной активации диэлектрических поверхностей внесен работами

Г.А.Шафеева, на идеях и результатах которого основаны многие актуальные эксперименты в области лазерного осаждения. Данные по лазерной металлизации из работ Шафеева,³ Кордаша,⁸ а также новейшие публикации по рассматриваемой проблеме суммированы в табл. 2. Эти данные подтверждают, что процесс термически индуцированного лазерного осаждения менее чувствителен к физическим свойствам лазерного излучения, чем к химическим свойствам раствора и диэлектрической подложки, поскольку осаждение одного и того же металла эффективно происходит при разных длинах волн лазера.

Таким образом, активация поверхности, на которую происходит осаждение меди, является универсальным требованием, распространяющимся и на процессы обычного химического или электрохимического меднения. Не случайно лазерная активация диэлектрических поверхностей часто применяется в процессах обычного химического осаждения, а химическая активация часто используется в работах по лазерному осаждению металлов.³

Таблица 1. Лазерное осаждение меди на полиимид.

Используемый лазер и его роль	Режим облучения ^a	Предварительная активация поверхности	Раствор химического меднения ^b	Температура и продолжительность процесса	Ссылки
Nd : YAG фотохимическое пред- осаждение серебра: $Ag^+ \rightarrow Ag^0$	Импульсный $\lambda = 266$ нм, $\nu = 10$ Гц, $\tau = 5$ нс, $Df = 20$ мкм	1) KOH (разрыв имидных связей); 2) $AgNO_3$ (обмен $K^+ \rightarrow Ag^+$); 3) лазерное облучение ($Ag^+ \rightarrow Ag^0$); 4) отжиг при 200°C; 5) автокаталитическое меднение на зернах Ag	$CuSO_4$ (0.05) NaOH (0.35) $NaKC_4H_4O_6$ (0.114) HCHO (0.16)	20–25°C, 30 мин	30
KrF абляция полиимид- ной подложки	Импульсный $\lambda = 248$ нм, $\nu_{max} = 100$ Гц, $\tau = 25$ нс	1) Лазерная абляция PI; 2) SDS; ^c 3) химическая активация; 4) 3%-ная HNO_3 или ацетон 5) автокаталитическое меднение	$CuSO_4$ (0.03) ЭДТА (0.06) HCHO (0.045) Py (5 млн ⁻¹)	25°C, 10 мин	26
Nd : YAG создание каталити- ческих центров, нагрев раствора	Импульсный $\lambda = 532$ нм, $\nu = 90$ кГц, $Df = 100$ мкм, $N = 3-14$, $V = 0.02-0.3$ мм·с ⁻¹	— (одностадийный процесс)	Коммерческий раствор Coppermerse24 solution (состав не описан)	—	5
HeCd фотохимическое пред- осаждение серебра: $Ag^+ \rightarrow Ag^0$	Непрерывный $\lambda = 325$ нм, $P = 3$ мВт, $Df = 15$ мкм	1) KOH (разрыв имидных связей); 2) $AgNO_3$ (обмен $K^+ \rightarrow Ag^+$); 3) покрытие полиэтиленгликолем; 4) лазерное облучение ($Ag^+ \rightarrow Ag^0$); 5) отжиг при 250°C; 6) автокаталитическое меднение на зернах Ag	$CuSO_4$ (0.01) NaOH (0.7) $NaKC_4H_4O_6$ (0.23) HCHO (0.16)	—	6
Ar^+ создание каталитиче- ских центров, нагрев раствора	Непрерывный $V = 60-80$ мкм·с ⁻¹ , $N = 8-24$, $P = 50-130$ мВт	—	$CuSO_4$ (0.1) NaOH (0.125) $NaKC_4H_4O_6$ (0.2) HCHO (6)	23°C	42

^a λ — длина волны лазерного излучения, ν — частота импульсного лазера, τ — длина импульса, Df — диаметр пятна фокусировки, V — скорость сканирования, N — число сканирований, P — мощность лазера; ^b в скобках приведена концентрация в моль·л⁻¹, если не указано иное; ^c SDS — ПАВ додецилсульфат натрия.

Таблица 2. Лазерное осаждение металлов на диэлектрические поверхности.

Тип подложки	Осаждаемый металл	Длина волны лазерного излучения, нм	Ссылки	Тип подложки	Осаждаемый металл	Длина волны лазерного излучения, нм	Ссылки
Al ₂ O ₃	Ni, Cu, Pd, Pt	193, 248, 308, 337, 510, 690, 1060, 10 600	3	Si	Au	193, 248, 514, 633	8
	Au	514	8		Cu	514	8
	Pd, Pt	488	8		Al	488	44
CeO ₂	Pd, Pt	248, 308, 337	3		Pd	193, 248	8
SrTiO ₃	Ni, Cu	248	3	SiO ₂	Ag	488	8
PbTi _{1-x}	Ni, Cu	248	3		Cu	488	1, 9, 42, 51, 52
Zr _x O ₃	Ni, Cu	193, 248, 308, 510, 10 600	3		Cr	488	8
ZrO ₂					Pd	308, 488	8, 77
SiC	Ni, Cu	193, 308, 510	3	GaAs	Au	514	8
	Au	193, 248	8		Pt	580–720	8
	Pd	193, 248	8	InP	Au, Ni, Pt	580–720	8
AlN	Ni, Cu	248, 308, 510	3	TiO ₂	Au	354–364 ^a	8
Алмаз	Ni, Cu	248, 308, 510	3		Sn	514.5	8
LiNbO ₃	Ni, Cu	248, 510, 10 600	3	Si ₃ N ₄	Ag	488	8
				Пористый Si	Ni	488	35
						248, 308, 745.5, 1064	36
				Mn–Zn-Феррит	Ni	514.5 ^a	8

Примечание. При указанных длинах волн использовались следующие лазеры: 193 — ArF, 248 — KrF, 308 — XeCl, 488 — Ar⁺, 514 — на парах Cu, 532 — Nd: YAG, 580–720 — эксимерный лазер на красителях, 745.5 — Ti: сапфир, 1060 — CO₂, 1064 — Nd: YAG с модуляцией добротности, 10 600 — CO₂; для длин волн 337 и 510 нм тип лазера не указан. ^a В данных случаях Ar⁺-лазер.

2. Механизмы активации диэлектрических поверхностей

В основе механизмов активации диэлектрических поверхностей лежат процессы, связанные с перестройкой структуры поверхности диэлектрического материала на атомном уровне и изменением его электронной конфигурации под действием лазерного излучения. Известно три типа таких процессов.³

1) Образование вакансий кислорода в оксидных материалах. Под действием лазерного излучения оксидный материал в результате быстрого нагрева теряет часть атомов кислорода. Так как время облучения лазером мало, то вслед за быстрым разогревом следует быстрое охлаждение, и диффузионные ограничения, препятствующие быстрой рекомбинации атомов металла с кислородом воздуха, приводят к появлению метастабильных вакансий кислорода. Атомы металла в структуре оксидного материала и служат центрами кристаллизации.

2) «Искривление» энергетических зон диэлектрика под воздействием электромагнитного излучения. В результате «закалки» материала лазерным излучением за счет его последовательного расширения и сжатия изменяется зонная структура материала подложки. Это приводит к «искривлению» валентной зоны и зоны проводимости диэлектрика, что ведет к его активации.

3) Появление активационных центров в виде металлических кластеров или иных образований с высокой электрической проводимостью, что позволяет легко передавать заряд от восстановителя к положительно заряженному иону металла.

При этом активации может быть подвергнута не любая диэлектрическая поверхность. Так, например, Шафеев³ указывает на невозможность активации SiO₂ и MgO на воздухе с последующим погружением подложки в раствор металлизации (т.е. невозможен двустадийный процесс). В то же время

возможность одностадийного процесса меднения и активации SiO₂ доказана в экспериментах по лазерной металлизации оксидных и кварцевых стекол (рис. 9, 10).^{1,9,42,51} На микрофотографии (см. рис. 9) отчетливо видны отдельные кубические кристаллы меди размерами от 100 до 1000 нм, что наглядно иллюстрирует процесс нуклеации и роста кристаллов в медном осадке, полученном лазерно-индуцированным методом. Дисперсионный рентгеновский спектр (EDX) (см. рис. 10) показывает, что кристаллы состоят из чистой меди. При этом полученные осажденные медные структуры имеют хорошую адгезию к поверхности, что говорит об образовании центров инициации реакции именно на активированных участках поверхности.

Возможно, что именно в различии активационных механизмов на воздухе и в растворе^{69–71} кроется причина наблю-

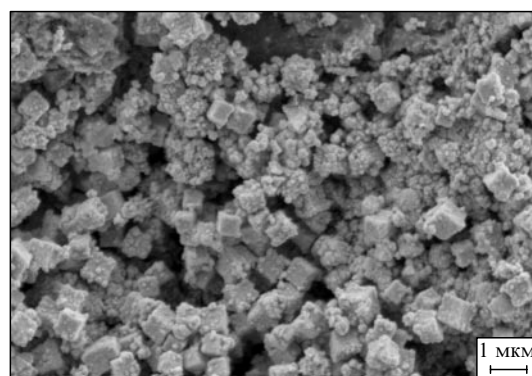


Рис. 9. Микрокристаллы меди, осажденные из 0.01 М раствора тартрата меди на поверхность из кварцевого стекла.^{1,9} Микрофотография сделана методом СЭМ.

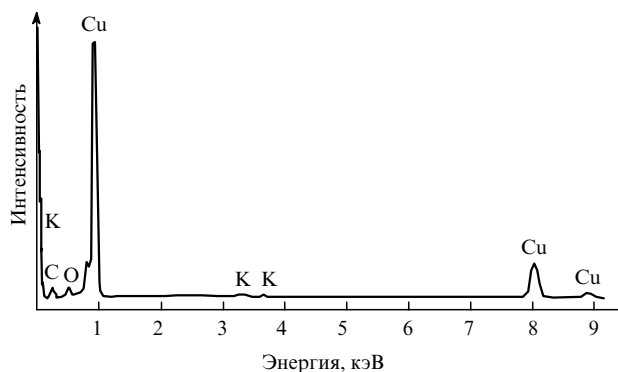


Рис. 10. Спектр EDX осадка, показанного на рис. 9.^{1,9}

даемого различия в поведении поверхности оксида кремния. Невозможность активации MgO связана, скорее всего, с его химической нестойкостью в щелочном растворе меднения вследствие образования $Mg(OH)_2$.

Помимо этого следует учесть, что многие работы Шафеева выполнены для монокристаллических материалов,⁷⁸ в то время как в большинстве исследований в области ЛОМР использовались поликристаллические, стеклообразные и полимерные материалы; а идентичность основных химических свойств моно- и поликристалла или стекла не означает идентичность результатов лазерной активации поверхности. Механизмы физической и химической активации поверхности для целей ЛОМР, безусловно, различаются и пока еще до конца не изучены.

3. Активация путем локального физического воздействия на подложку

Как уже упоминалось выше, активация путем локального физического воздействия на подложку — один из двух основных методов, применяемых для подготовки диэлектрических поверхностей к процессу меднения.

Области подложки, обработанные механически или с помощью лазера, приобретают особые свойства; они характеризуются появлением дефектов структуры с повышенной свободной энергией либо образованием поверхностного заряда. В результате эти области приобретают свойство притягивать ионы металла из раствора и способствуют их электрохимическому восстановлению с осаждением металла только на обработанных участках поверхности диэлектрика. Каталитическая активность обработанных лазером зон подложки определяется степенью изменения ее структуры: чем больше возникает дефектов на поверхности подложки при обработке лазером, тем большую каталитическую активность она будет проявлять. При этом в случае диэлектрических подложек из оксидной керамики для активации поверхности подложки мощность лазерного излучения должна превышать порог абляции.⁷⁹

При лазерной абляции ряда диэлектриков наблюдается активация поверхности даже без возникновения дополнительных металлических центров. В частности, это происходит с AlN-керамикой, которая разлагается под действием излучения эксимерного УФ-лазера до металлического Al уже при потоке энергии порядка единиц $\text{Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (см.^{34, 48, 49}).

Именно при плотности энергии 2–4 $\text{Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (лазеры на основе XeCl, ArF, KrF) облученные участки керамики приобретают способность восстанавливать Cu, Ni и другие

металлы из соответствующих растворов для химической металлизации. Осаждение металла начинается на отдельных участках аблированной поверхности, плотность которых составляет 10^7 см^{-2} , а непрерывная металлическая пленка возникает в процессе коалесценции отдельных металлических островов при их поперечном росте. Показано, что при абляции на воздухе излучением XeCl-лазера на поверхности Al_2O_3 возникают островки металла, которые и приводят к активации поверхности.⁴⁷

Обнаружено,³ что поверхность диэлектрика может быть активирована лазером даже в отсутствие на ней атомов металла. Очевидно, что наличие пленки Al на активированной поверхности не согласуется с данными о возможности многократного осаждения и растворения металлического осадка в кислотах³ на однажды активированной поверхности, так как пленка Al была бы растворена вместе с осаждаемым из раствора металлом. Кроме того, по данным авторов работы³, металлический Al интенсивно растворяется в самом растворе для химического меднения ввиду высокого pH последнего (> 12). Аналогично, при удалении пленки Al с аблированной поверхности AlN-керамики путем растворения каталитическая способность последней сохраняется: это также свидетельствует о том, что механизм активации не может быть сведен к формированию металлизированных участков поверхности. Предположения о существовании иного активационного механизма высказывались также в работах^{78–84}. Впрочем, реакция осаждения меди в описанном выше случае легко объясняется и химически, с точки зрения протекания конкурентных процессов в растворе: растворения Al в щелочном растворе и вытеснения Al медью на поверхности диэлектрика вследствие более низкого стандартного электродного потенциала у Al по сравнению с Cu (причем скорость меднения (замены Al на Cu) выше скорости растворения Al).

Развивая перспективное направление, Шафеев и сотр.⁴⁵ разработали метод лазерно-индуцированного двустадийного никелирования диэлектрических и полупроводниковых поверхностей. Область поверхности алмаза, активированная на воздухе лазером на парах меди (510 нм) или KrF-лазером (248 нм), подвергается селективной металлизации путем помещения в раствор для химического восстановления никеля гипохлоритом. Эффект лазерной активации поверхности стабилен во времени и исчезает только при нагревании образца в течение 3 ч при 350–400°C. Было также показано,⁸⁵ что при лазерном травлении как на воздухе, так и в контакте с жидкой фазой (DMCO , H_2O , N_2H_4) поверхность SiC становится каталитически активной и способствует селективному осаждению как никеля, так и меди (из соответствующих растворов меднения). Установлено,⁸⁵ что облученная область приобретает слоистую структуру: верхний слой состоит из SiO_x , под ним — слой кластеров Si, а под ним — слой аморфного SiC. Именно кластеры Si являются каталитическими центрами, инициирующими химическое осаждение металлов. Аналогичным двустадийным методом³ могут быть металлизированы поверхности SrTiO_3 , $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, Al_2O_3 , ZrO_2 , AlN, LiNbO_3 .

Другим объяснением лазерной активации диэлектрика (например, Al_2O_3) для химического осаждения являются механические напряжения, остающиеся в материале в результате абляции. Косвенным подтверждением этого является возможность активации с помощью механического давления на образец (индентации), помещенный в раствор для химического осаждения металла. Оказывается, что при этом осаждение Cu на обработанные участки наблюдается и

при упругой (индентация стеклянным стержнем при давлении 8–10 кбар), и при неупругой деформации образца (скрайбирование поверхности алмазом). В отличие от лазерной активации, однако, металлизация индентированной области может быть осуществлена лишь один раз — после растворения металлического осадка в кислоте на обработанные участки образца металл повторно не осаждается. Причина в том, что механические напряжения существуют в образце лишь в процессе индентации, а при снятии механической нагрузки исчезают. Механические напряжения, оставшиеся в материале после лазерной абляции, могут быть сняты только отжигом образца.

В то же время сам процесс автокаталитического осаждения металлов позволяет хорошо визуализировать картину остаточных напряжений, так как в процессе осаждения на нескольких активных центрах поверхности может быть осаждено 10^8 – 10^9 атомов металла, что соответствует наименьшему размеру металлических частиц, надежно разрешимых с помощью растрового электронного микроскопа на ранних стадиях осаждения.³⁴

Класс диэлектриков, которые можно локально металлизировать с помощью лазерной абляции, может быть расширен. Помимо оксидных материалов с помощью лазера могут быть активированы поверхности полимеров.^{86, 87} В этом случае наиболее вероятно, что металл осаждается на поверхность свободного углерода, который образуется при лазерной абляции полимерного материала.

Способы нанесения никеля на поверхность диэлектриков и полупроводников различаются в зависимости от используемого материала. Для устойчивых к лазерному излучению керамических и монокристаллических диэлектриков может быть применен метод прямого лазерного облучения поверхности на воздухе, в контакте с инертным растворителем или в контакте непосредственно с раствором никелирования. Для полимерных материалов больше подходят косвенные методы без непосредственного облучения лазером поверхности полимерной подложки. Исключение составляют термопластичные материалы (устойчивые при нагревании свыше 300°C) и материалы, содержащие включения порошка оксидов Al, As, Sn, Sb от 4 до 12 мас.%.⁸⁸ На таких подложках может быть проведено локализованное осаждение никеля и меди путем облучения материала лазером с длиной волны < 350 нм на воздухе, с последующим помещением подложки в раствор химической металлизации для нанесения никеля или меди.

Особенно интересен одностадийный способ осаждения никеля^{35, 36} на поверхность пористого кремния — перспективного материала для оптоэлектроники и сенсоров. Осаждение проводится путем многократного сканирования лазерным лучом поверхности подложки пористого кремния, покрытой тонким слоем раствора для химического осаждения никеля. Однако, хотя осадок никеля получается однородным с точки зрения методов оптической и электронной микроскопии, EDX-анализ показывает включение в осадок 10 мол.% фосфора и 15 мол.% кислорода.^{35, 36} Это приводит к низкой проводимости полученных структур никеля (расчетная удельная электропроводность в 10–15 раз ниже удельной электропроводности чистого никеля). Обращает на себя внимание сходство результатов лазерного и обычного химического осаждения, редко наблюдаемое в случае осаждения меди. Возможно, хорошей альтернативой фосфорсодержащим растворам никелирования для данного метода может стать применение в качестве восстановителя

гидразина, не приводящего к соосаждению примесей совместно с никелем.⁶⁴

Результаты работ^{35, 36} еще раз подтверждают перспективность метода лазерной активации поверхности диэлектрика, поскольку потенциально возможно создать одностадийный метод локализованного осаждения металла, в котором активация поверхности, восстановление и кристаллизация металлического осадка протекают практически одновременно.

Приведенные выше аргументы в пользу лазерного механизма активации поверхности дополняют сведения о термической активности лазерного излучения при инициировании лазерного осаждения металла из раствора.

4. Химическая активация поверхности методом предосаждения металлического катализатора

Кроме активации физическим воздействием существует и традиционный химический метод активации. К сожалению, нынешнее состояние знаний в этой области не позволяет из общих соображений произвести однозначный выбор эффективного метода активации поверхности, и сделать это можно только на основании многочисленных экспериментов.

Наиболее распространенный способ химической активации включает две последовательные стадии, получившие название «сенсibilизирование» и «активирование».^{54, 60, 62, 64} Сенсibilизирование (повышение чувствительности) заключается в обработке поверхности раствором солей Sn^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} , Ge^{2+} . Наиболее эффективна обработка поверхности в растворе SnCl_2 . Активирование состоит в обработке сенсibilизированной поверхности растворами соединений каталитически активных металлов: Pd, Pt, Ag, Au, Rh, Ru, Os, Ir. Наиболее широкое применение получили растворы, содержащие соединения Pd(II).

При одностадийном химическом методе активации диэлектрическая подложка покрывается тонким слоем раствора, содержащего фоточувствительное соединение металла, которое разлагается при освещении поверхности подложки лазером по требуемому контуру или лампой по фотошаблону. В качестве металла-катализатора используются Ag или Pd, так как каталитическими свойствами для осаждения, например, меди будут обладать только металлы, стоящие в ряду электроотрицательности по Оллреду–Рохову левее меди. Каталитическая активность предосажденных металлических зерен определяется их природой, размерами, состоянием поверхности, сохранностью активных центров во времени и устойчивостью по отношению к растворению и окислению. Помимо этого активность поверхности и качество осаждаемого покрытия зависят от характера распределения частиц катализатора и прочности сцепления их с подложкой.

Эти частицы наносятся либо в готовом виде, либо создаются в результате химических превращений. Готовые мелкодисперсные частицы катализатора наносят на подложку в виде суспензии и подвергают последующей сушке. Нередко частицы металла-катализатора формируются на активированной поверхности в растворе для химического осаждения металла. Можно также нанести на металлизированную поверхность сильный восстановитель, который вызовет химическое осаждение металла.⁶³ Есть и другие методы, предлагающие заранее вводить в состав подложки особые добавки, которые при внешнем воздействии становятся активными центрами.^{89–91}

В последние годы широкое применение для активирования поверхности находят так называемые совмещенные растворы, которые одновременно содержат PdCl_2 и SnCl_2 .⁷²

В настоящее время известны растворы, позволяющие осаждать такие металлы, как Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Au, Ni/Co, Pb, Sn и т.д.^{63, 72}

Оригинальный подход к осаждению микроструктур никеля на полимерной поверхности предложен в работе⁹², где была применена обратная последовательность действий и вместо активации диэлектрика металлизированными центрами произведена дезактивация металла путем нанесения слоя диэлектрика, т.е. пластина алюминия была подвергнута анодному окислению. В результате этого на поверхности металла образовался слой оксида, толщину которого можно легко контролировать скоростью и продолжительностью электролиза. Сфокусированный луч Nd:YAG-лазера (532 нм), сканирующий поверхность образца, разрушал слой оксида. После лазерного облучения слой металлического никеля мог быть электроосажден исключительно в облученной области. Далее металлическая структура прикреплялась к поверхности эпоксидной смолы при температуре 120°C, затем слой алюминия растворялся в концентрированном растворе NaOH, оставляя никелевую структуру на поверхности эпоксидной смолы.

Химические способы активации поверхности диэлектрика для процессов ЛОМР применяются пока редко и изучены слабо, поскольку химический аспект взаимодействия преактивированной поверхности с лазерным излучением представляет собой обширную самостоятельную область научных исследований.

IV. Заключение

Анализ приведенных в обзоре данных позволяет сформулировать некоторые общие закономерности процесса лазерно-индуцированного осаждения меди.

На результат лазерно-индуцированного осаждения оказывают влияние, с одной стороны, физические факторы: изменение мощности лазерного излучения, скорость и кратность сканирования лазерным лучом поверхности подложки, температура раствора. С другой стороны, велико влияние и химических факторов: наличия в составе автокаталитического раствора лигандов, образующих комплексы с различными константами нестойкости, изменения концентрации медной соли, введения добавок, регулирующих энергетический порог инициации реакции.

Негативным фактором, препятствующим получению осадков с качественной топологией, является газообразование в результате побочных реакций органических компонентов раствора. Осаждению высококачественных металлических структур способствует эффективная активация диэлектрической поверхности; большое значение имеет также природа активированных центров.

Несмотря на то что имеющиеся в литературе данные об указанных процессах пока отрывочны и порой противоречивы, следует ожидать, что развитие именно этих направлений может обеспечить прогресс метода ЛОМР и они будут определять в ближайшее время содержание научных исследований в области лазерного осаждения металлов на диэлектрические подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., контракт № П-484).

Литература

1. Ю.С.Тверьянович, В.А.Кочемировский, А.А.Маньшина, А.В.Поволоцкий, А.В.Поволоцкая, С.В.Сафонов, И.И.Тумкин. *Лазерно-индуцированное осаждение золота и меди из растворов*. ЛГУ им. А.С.Пушкина, Санкт-Петербург, 2010
2. Y.S.Tver'yanovich, A.G.Kuz'min, L.G.Menchikov, V.A.Kochemirovsky, S.V.Safonov, I.I.Tumkin, A.V.Povolotsky, A.A.Man'shina. *Mendeleev Commun.*, **21**, 34 (2011)
3. Г.А.Шафеев. *Квант. электроника*, **24**, 1137 (1997)
4. K.Kordás, K.Bali, S.Leppävuori, A.Uusimäki, L.Nánai. *Appl. Surf. Sci.*, **154–155**, 399 (2000)
5. X.C.Wang, H.Y.Zheng, G.C.Lim. *Appl. Surf. Sci.*, **200**, 165 (2002)
6. J.H.-G.Ng, M.P.Y.Desmulliez, A.McCarthy, H.Suyal, K.A.Prior, D.P.Hand. *DTIP MEMS/MOEMS*, 360 (2008)
7. H.Yang, C.-T.Pan. *J. Micromech. Microeng.*, **12**, 157 (2002)
8. K.Kordas. *Acta Univ. Oulu*, 168 (2002)
9. А.А.Маньшина, А.В.Поволоцкий, Т.Ю.Иванова, А.В.Курочкин, Ю.С.Тверьянович, Д.Ким, М.Ким, С.Квон. *Физика и химия стекла*, **33**, 297 (2007)
10. H.Moilanen, J.Remes, S.Leppävuori. *Phys. Scr.*, (T69), 237 (1997)
11. T.Szörenyi, Z.Kántor, Z.Tóth, P.Heszler. *Appl. Surf. Sci.*, **138**, 275 (1999)
12. Z.Kántor, Z.Tóth, T.Szörenyi, A.L.Tóth. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3506 (1994)
13. H.G.Müller. *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 904 (1990)
14. K.Bali, T.Szörenyi, M.R.Brook, G.A.Shafееv. *Appl. Surf. Sci.*, **69**, 75 (1993)
15. K.Bali, T.Szörenyi, M.R.Brook, G.A.Shafееv, K.I.Grandberg. *Mat. Sci. Eng., B*, **17**, 101 (1993)
16. G.Tóth, K.Kordás, J.Vähäkangas, A.Uusimäki, T.F.George, L.Nánai. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6925 (2005)
17. М.Р.Брук, Г.А.Шафеев, В.С.Петросян, В.П.Дядченко, К.И.Грандберг, Е.И.Смыслова. *Квант. электроника*, **18**, 1088 (1991)
18. Ф.В.Бункин, К.И.Грандберг, Б.С.Лукьянчук, Э.Г.Перевалова, Г.А.Шафеев. *Квант. электроника*, **13**, 1321 (1986)
19. Г.А.Шафеев. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИОФАН им. А.М.Прохорова, Москва, 1999
20. J.Messelhäuser, E.B.Flint, H.Suhr. *Appl. Surf. Sci.*, **54**, 64 (1992)
21. *Платы печатные. Основные параметры и конструкции*. Государственный стандарт СССР 23751-86. Гос. комитет по стандартам, Москва, 1987
22. Д.Дудек. *Технол. в электрон. пром-ти*, (5), 17 (2005)
23. R.J.von Gutfeld, E.E.Tynan, R.L.Melcher, S.E.Blum. *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 651 (1979)
24. H.Esrom. *Appl. Surf. Sci.*, **168**, 1 (2000)
25. A.Ouchi, Z.Bastl, J.Boháček, J.Šubrt, J.Pola. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 4728 (2007)
26. C.T.Pan. *Microelectron. Eng.*, **71**, 242 (2004)
27. L.Miní, C.Giaconia, C.Arnone. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3404 (1994)
28. H.S.Cole, Y.S.Liu, J.W.Rose, R.Guida. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2111 (1988)
29. K.Kordás, J.Békési, R.Vajtai, L.Nánai, S.Leppävuori, A.Uusimäki, K.Bali, T.F.George, G.Galbács, F.Ignác, P.Moilanen. *Appl. Surf. Sci.*, **172**, 178 (2001)
30. D.Chen, Q.Lu, Y.Zhao. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1573 (2006)
31. R.Deng, J.Li, H.K.Kang, H.J.Zhang, C.C.Wong. *Thin Solid Films*, **519**, 5183 (2011)
32. K.Kordás, L.Nánai, K.Bali, K.Stépán, R.Vajtai, T.F.George, S.Leppävuori. *Appl. Surf. Sci.*, **168**, 66 (2000)
33. G.Shafееv, W.Marine, H.Dallaporta, L.Bellard, A.Cros. *Thin Solid Films*, **241**, 52 (1994)

34. G.A.Shafeev. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **2**, 183 (1993)
35. K.Kordás, J.Remes, S.Leppävuori, L.Nánai. *Appl. Surf. Sci.*, **178**, 93 (2001)
36. K.Kordás, S.Leppävuori, J.Békési, L.Nánai, J.Remes, R.Vajtai, S.Szatmári. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 232 (2002)
37. B.S.Park, A.P.Malshe, A.Muyshondt, W.D.Brown. *Surf. Coat. Technol.*, **115**, 201 (1999)
38. H.Yokoyama, S.Kishida, K.Washio. *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 755 (1984)
39. J.L.H.Chau, C.-Y.Chen, M.-C.Yang, K.-L.Lin, S.Sato, T.Nakamura, C.-C.Yang, C.-W.Cheng. *Mater. Lett.*, **65**, 804 (2011)
40. A.Manshina, T.Ivanova, A.Povolotskiy. *Laser Phys.*, **20**, 1532 (2010)
41. Патент РФ 2365683 (2009)
42. A.A.Manshina, A.V.Povolotskiy, T.Y.Ivanova, Y.S.Tver'yanovich, S.P.Tunik, D.Kim, M. Kim, S.C.Kwon. *Appl. Phys. A*, **89**, 755 (2007)
43. J.Xu, Y.Liao, H.Zeng, Y.Cheng, Z.Xu, K.Sugioka, K.Midorikawa. *Opt. Commun.*, **281**, 3505 (2008)
44. L.Nánai, I.Hevesi, F.V.Bunkin, B.S.Luk'yanchuk, M.R.Brook, G.A.Shafeev, D.A.Jelski, Z.C.Wu, T.F.George. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 736 (1989)
45. G.A.Shafeev, S.M.Pimenov, E.N.Loubnin. *Appl. Surf. Sci.*, **86**, 392 (1995)
46. Patent US 2010/0129566 (2010)
47. A.J.Pedraza, M.J.Godbole, M.J.DeSilva, D.H.Lowndes. *MRS Symp. Proc.*, **285**, 203 (1992)
48. H.Esrom. *MRS Symp. Proc.*, **204**, 457 (1991)
49. H.Esrom, J.-Y.Zhang, A.J.Pedraza. *MRS Symp. Proc.*, **236**, 383 (1992)
50. J.G.Liu, C.H.Chen, J.S.Zheng, J.Y.Huang. *Appl. Surf. Sci.*, **245**, 155 (2005)
51. A.Manshina, A.Povolotskiy, T.Ivanova, A.Kurochkin, Y.Tver'yanovich, D.Kim, M.Kim, S.C.Kwon. *Laser Phys. Lett.*, **4**, 163 (2007)
52. A.Manshina, A.Povolotskiy, T.Ivanova, A.Kurochkin, Y.Tver'yanovich, D.Kim, M.Kim, S.C.Kwon. *Laser Phys. Lett.*, **4**, 242 (2007)
53. М.И.Шалаускас. *Металлизация пластмасс*. Знание, Москва, 1983
54. М.Капица. *Технол. в электрон. пром-ти*, (6), 35 (2005)
55. М.Д.Бальмаков, Г.М.Мурадова. *Физика и химия стекла*, **36**, 140 (2010)
56. L.Nánai, K.Kordás, S.Leppävuori, T.F.George. In *Modern Topics in Chemical Physics*. (Eds T.F.George, X.Sun, G.P.Zhang). Research Signpost, Trivandrum, India, 2002. P. 287
57. А.М.Кузнецов. *Электрохимия*, **27**, 1516 (1991)
58. Н.В.Карлов, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Успехи химии*, **62**, 223 (1993) [*Russ. Chem. Rev.*, **62**, 203 (1993)]
59. Н.В.Карлов, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Лазерная термохимия*. Наука, Москва, 1992
60. Н.Ф.Мелашенко. *Гальванические покрытия диэлектриков*. Беларусь, Минск, 1987
61. M.Ramasubramanian, B.N.Popov, R.E.White, K.S.Chen. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 737 (1998)
62. М.Капица. *Технол. в электрон. пром-ти*, (1), 26 (2006)
63. В.В.Свиридов, Т.Н.Воробьева, Т.В.Гаевская, Л.И.Степанова. *Химическое осаждение металлов из водных растворов*. Изд-во Университетское, Минск, 1987
64. Т.П.Петрова. *Сорос. образоват. журн.*, **6** (11), 57 (2000)
65. И.И.Тумкин, С.В.Сафонов, В.А.Кочемировский. В кн. *Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'10)*. Санкт-Петербург, 2010. С. 280
66. Н.К.Иванов-Есипович. *Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры*. Высшая школа, Москва, 1979
67. М.Хансен, К.Андерко. *Структура двойных сплавов. Т. 1*. (2-е изд.). Металлургия, Москва, 1962
68. В.А.Кочемировский, С.В.Сафонов, И.И.Тумкин, Ю.С.Тверьянович, И.А.Балова, Л.Г.Менчиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1540 (2011)
69. J.Ohara, M.Nagakubo, N.Kawahara, T.Hattori. In *Proceedings of the IEEE Tenth Annual International Workshop on Micro-ElectroMechanical Systems*. IEEE, New York, 1997. P. 175
70. V.A.Ageev, A.F.Bokhonov, V.V.Zhukovskii, A.A.Yankovskii. *J. Appl. Spectrosc.*, **64**, 683 (1997)
71. A.Kruusing. *Opt. Lasers Eng.*, **41**, 329 (2004)
72. М.Д.Михайлов, Ю.С.Тверьянович, Е.Ю.Туркина. *Химия стекол и расплавов*. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 1998
73. М.Д.Бальмаков. *Физика и химия стекла*, **15**, 293 (1989)
74. И.И.Рослов. Дис. канд. хим. наук. РГПУ им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, 2010
75. Т.Б.Бойцова. Дис. д-ра хим. наук. РГПУ им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, 2010
76. М.Д.Бальмаков. *Физика и химия стекла*, **37**, 210 (2011)
77. K.Kordás, A.E.Pap, V.Lyöri, A.Uusimäki, J.Vähäkangas, S.Leppävuori. *Surf. Coat. Technol.*, **155**, 285 (2002)
78. С.И.Долгаев, А.А.Лялин, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. *Квант. электроника*, **23**, 67 (1996)
79. Г.А.Шафеев. *Докл. АН*, **332**, 440 (1993)
80. D.H.Lowndes, M.J.Godbole, G.E.Jellison Jr., A.J.Pedraza. *AIP Conf. Proc.*, **288**, 321 (1993)
81. A.J.Pedraza, J.W.Park, M.J.DeSilva, D.H.Lowndes, D.N.Braski, H.M.Meyer III. *AIP Conf. Proc.*, **288**, 329 (1993)
82. T.J.Turner, J.H.Crawford Jr. *Phys. Rev. B*, **13**, 1735 (1976)
83. K.H.Lee, J.H.Crawford Jr. *Phys. Rev. B*, **19**, 3217 (1979)
84. H.H.Tippins. *Phys. Rev. B*, **1**, 126 (1970)
85. S.I.Dolgaev, V.V.Voronov, G.A.Shafeev, C.Fauquet-Ben Ammar, J.-M.Themlin, A.Cros, W.Marine. *Appl. Surf. Sci.*, **109–110**, 559 (1997)
86. G.A.Shafeev. *Appl. Phys. A*, **55**, 387 (1992)
87. A.A.Lyalin, M.S.Nunuparov, A.V.Simakin, G.A.Shafeev. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **5**, 299 (1995)
88. Patent US 5599592 (1997)
89. Patent EP 1367872 (2003)
90. R.C.Sausa, A.Gupta, J.R.White. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2707 (1987)
91. М.Р.Брук, Е.А.Морозова, Г.А.Шафеев. *Изв. АН. Сер. физ.*, **54**, 2480 (1990)
92. T.Kikuchi, M.Sakairi, H.Takahashi, Y.Abe, N.Katayama. *Surf. Coat. Technol.*, **169–170**, 199 (2003)

LASER-INDUCED CHEMICAL LIQUID PHASE DEPOSITION OF METALS: CHEMICAL REACTIONS IN SOLUTION AND ACTIVATION OF DIELECTRIC SURFACES**V.A.Kochemirovsky, L.G.Menchikov, S.V.Safonov, M.D.Bal'makov, I.I.Tumkin, Yu.S.Tver'yanovich***Department of Chemistry, St. Petersburg State University**26, Universitetsky prosp., Petrodvorets, 198504 St. Petersburg, Russian Federation**Fax + 7(812)428–7479**N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences**47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(499)135–5328*

Data on the factors affecting the result of laser-induced chemical liquid phase deposition of metals, first of all, copper are generalized and described systematically. The attention is focused on the chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces. The mechanisms of chemical and laser-induced deposition of local copper structures from solution to the dielectric surface are considered. The effect of the composition of solution components on the result of deposition is discussed.

Bibliography — 92 references.

Received 25th April 2011