

П. Г. Глоба\*, Е. А. Засавицкий\*\*, В. Г. Канцер\*\*, С. П. Сидельникова\*, А. И. Дикусар\*

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗМЕРНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ: КИНЕТИКА ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОПОР В УСЛОВИЯХ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

*\* Институт прикладной физики АН РМ,*

*ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

*\*\* Институт электронной инженерии и промышленных технологий,*

*ул. Академией, 3/3, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

Наноматериалы находят широкое применение в различных отраслях физики, химии, науке о материалах, электронике, биомедицине [1, 2].

Искусственно созданные наноструктурированные материалы, в том числе металлические и полупроводниковые нанорешетки, благодаря своим уникальным (по сравнению с объемным материалом) механическим, магнитным, оптическим, термоэлектрическим и другим свойствам стали основными в технологии изготовления твердотельных приборов, используемых в различных отраслях техники и науки [1, 2].

Электрохимические методы электроосаждения на проводящие материалы в микроэлектронике традиционно применяют для получения тонких пленок различных металлов и полупроводников. В настоящее время электроосаждение используется для получения нанопроволок (“nanowires”), в частности, при размерном электрохимическом осаждении металла или полупроводника перпендикулярно поверхности основы в нано- или микроячейки специальных шаблонов (templates) [1–7].

В качестве шаблонов применяют непроводящие поликарбонатные мембраны, стекла с наноканалами и другие пористые материалы, в том числе наноструктурированный оксид алюминия [3–6]. Последний из-за однородной пористости идеально подходит для темплатного синтеза наноматериалов, в основе которого лежит размерное электроосаждение.

Кроме исследования свойств материалов, получаемых методом электроосаждения, в связи с технологией синтеза возникает комплекс задач, определяемый чисто электрохимическими особенностями технологии, среди них: 1) прогнозирование скорости роста слоев при электроосаждении и достижения требуемой толщины за конкретный период времени; 2) определение природы ограничений скорости роста; 3) выяснение условий равномерного электроосаждения как по толщине, так и по поверхности слоя.

Решение вышеуказанных задач относится к области кинетики конкретного электрохимического процесса, лежащего в основе наноразмерного электроосаждения [3, 7–9]. Статья посвящена исследованию взаимосвязи особенностей кинетики электрохимического осаждения (на примере размерного электроосаждения Cu и Ag в поры мембраны из  $Al_2O_3$ ) и кинетики заполнения нанопор в условиях темплатного синтеза.

#### **Методика эксперимента**

Кинетику заполнения пор металлом исследовали, применяя мембраны из оксида алюминия. Использовали коммерческие мембраны толщиной ~ 36–47 мкм, диаметром пор ~200 нм и пористостью ~ 50%. Одну из сторон мембраны в качестве контактного слоя покрывали серебром методом вакуумного напыления. На указанный слой производили осаждение.

Образцы мембраны проводящей серебряной пастой закрепляли в специальную герметическую оправку. Электроосаждение проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке при комнатной температуре. Потенциал измеряли относительно нас. Ag/AgCl электрода сравнения. Электроосаждение осуществляли из водных растворов электролитов следующего состава, г/л:

1)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 2,5$ ;  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 100$ ; 2)  $\text{AgNO}_3 - 40$ ;  $\text{KCNS} - 300$ ,

pH обоих электролитов было близко к нейтральному (во избежание растворения мембраны и нарушения изоляции между получающимися слоями осаждаемых металлических нанопроводов). Плотность катодного тока рассчитывали с учетом пористости оксида алюминия. Измеряли потенциал и поддерживали постоянную плотность тока потенциостатом ПИ-50-1.1. Степень заполнения пор металлом (его толщину и концентрацию) определяли по поперечному сечению образца мембраны, используя сканирующий электронный микроскоп TESCAN и систему химического анализа INCA Energy EDX. Плотность постоянного тока изменяли в пределах 5–6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Исследовали также импульсное электроосаждение, осуществляемое прямоугольными униполярными импульсами тока. Плотность тока в импульсе  $i_p$  составляла 5–6  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , длительность импульса  $\tau_p = 0,01$  с, длительность паузы  $\tau_{pp}$  изменялась от 0,09 до 0,5 с.

После пропускания определенного количества электричества ( $Q$ , Кл/ $\text{cm}^2$ ) изучали поперечные срезы (“сколы”) образцов мембраны. Результаты SEM и EDX анализов позволяли определять среднюю толщину полученного слоя из нанофрагментов (нанопроволоки) и содержание конкретного элемента (Ag, Cu) по глубине пор, которое приводится ниже в виде весовых процентов от общего содержания элементов, зафиксированных в конкретной точке мембраны. Особенность использованного метода заключалась в фиксировании содержания элементов в объеме  $2 \times 2 \times 2$   $\mu\text{m}^3$ . Полученные результаты соответствовали среднему содержанию элементов в вышеуказанном объеме. Очевидно, что они включали содержание не одного, а нескольких фрагментов системы матрица из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –металл. На основе полученных данных рассчитывали среднюю скорость электроосаждения  $V_{cp}$  (мкм/час), а также степень заполнения пор металлом.

Среднюю скорость электроосаждения сравнивали с расчетной согласно закону Фарадея:

$$V_{cp} = \frac{\mu_{cp}}{\tau} = \frac{C}{\rho} i, \quad (1)$$

где  $\mu_{cp}$  – средняя толщина покрытия;  $\tau$  – время электроосаждения;  $C$  – электрохимический эквивалент металла;  $\rho$  – его плотность;  $i$  – плотность тока, которую рассчитывали из предположения, что площадь электроосаждения составляла 50% видимой поверхности мембраны.

На основе значений электрохимических эквивалентов и плотностей металлов ( $C_{Cu} = 1,18$  г/(А·час) и  $C_{Ag} = 3,98$  г/(А·час),  $\rho_{Cu} = 8,96$  г/ $\text{cm}^3$ ,  $\rho_{Ag} = 10,5$  г/ $\text{cm}^3$ ) по (1) рассчитывали средние скорости осаждения, которые сравнивались с экспериментально измеренными по данным SEM.

Рассчитанные по (1) средние значения толщины покрытия могли отличаться от экспериментально определенных по ряду причин: а) осаждение происходит на части поверхности, вследствие чего плотность тока возрастает и средняя толщина покрытий выше расчетной; б) в результате возникновения концентрационных ограничений на большей части поверхности электроосаждение прекращалось и происходило только в определенных локальных местах с выходом на поверхность мембраны (“дендритообразование”). В последнем случае средняя скорость осаждения была бы ниже расчетной, а толщина осажденного слоя могла не возрастать при увеличении количества пропущенного электричества.

Для определения возможности существования концентрационных ограничений проводили гальванодинамические поляризационные измерения со скоростью изменения тока от  $6 \cdot 10^{-3}$  до 0,6  $\text{mA}/\text{мин}$ .

### Результаты и их обсуждение

*Гальваностатическое электроосаждение.* На рис. 1 приведена SEM микрофотография поперечного среза, полученного после электроосаждения меди из раствора меднения, где видно, что средняя толщина образующегося слоя осаждения ~ 26 мкм. На основе микрофотографий подобного рода определяли среднюю толщину электроосажденного слоя при осаждении как Cu, так и Ag при различных  $Q$  (рис. 2).

Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что: а) толщина слоя Ag при одних и тех же значениях  $Q$  существенно больше, чем Cu; б) при достаточно высоких значениях  $Q$  толщина слоя меди не увеличивается с ростом  $Q$ , что свидетельствует о наличии ограничений скорости осаждения.

Более высокая скорость осаждения Ag обусловлена большими значениями его электрохимического эквивалента. Отношение  $(C/\rho)_{Ag}/(C/\rho)_{Cu} = 2,87$ , то есть при одних и тех же значениях  $Q$  тол-

щина слоя серебра должна быть в  $\sim 3$  раза больше толщины слоя меди, что качественно подтверждается результатами (рис. 2).

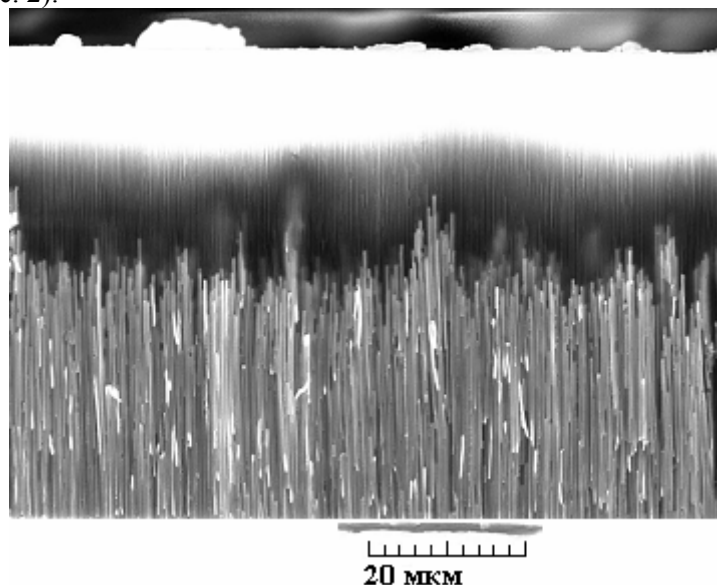


Рис. 1. Микрофотография SEM поперечного сечения мембраны из  $Al_2O_3$  после осаждения Си при  $i = 5 \text{ мА/см}^2$ ,  $Q = 50 \text{ Кл/см}^2$

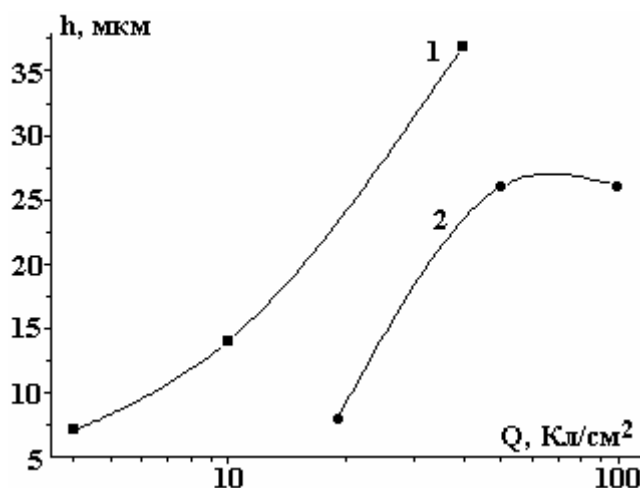


Рис. 2. Зависимость средней высоты слоя осажденного металла в поры мембраны  $Al_2O_3$  от количества пропущенного электричества при электроосаждении Ag ( $i_{Ag} = 6 \text{ мА/см}^2$ ) (1) и Си ( $i_{Cu} = 5 \text{ мА/см}^2$ ) (2)

Сравнение средних скоростей электроосаждения с расчетными по (1) (рис. 3) показывает, что при электроосаждении Ag в начальный период возможно существенное превышение скорости электроосаждения в сравнении с расчетной по (1) (рис. 3,а). Это от того, что в начальный период осаждение происходит не на всей поверхности, а только на части (видимо, наиболее активной). При увеличении  $Q$  скорость осаждения снижается, и при достаточно высоких значениях величин пропущенного заряда становится близкой к фарадеевской в расчете на всю поверхность электроосаждения. Этот факт является важным, поскольку равенство расчетных и экспериментально измеренных скоростей осаждения позволяет прогнозировать достижение требуемой толщины слоя.

Более сложная картина наблюдается при осаждении меди (рис. 3,б). Следует отметить, что, учитывая меньшее значение  $C/r$  при осаждении Си по сравнению с аналогичными значениями Ag, для получения слоев той же толщины требуется большее количество электричества. Однако при очень высоких  $Q$  могут возникать концентрационные ограничения, при наличии которых скорость процесса будет определяться диффузией иона (учитывая малые размеры пор – молекулярной диффузией) электроосажденного компонента к поверхности электроосаждения. Это приводит к снижению скорости осаждения на большей части поверхности и, как следствие, более низкой скорости осаждения, чем расчетная. При высоких  $Q$  рост слоя прекращается (рис. 2 и 3,б).

Возможность возникновения концентрационных ограничений следует из гальванодинамических поляризационных кривых (рис. 4, измерены только при осаждении Ag). Видно, что увеличение скорости изменения тока приводит к резкому росту потенциала и возникновению катодного предельного тока, что является следствием концентрационных ограничений скорости реакции. Их наличие при высоких  $Q$  приводит к: а) значительной неравномерности слоя; б) появлению дендритов на поверхности мембраны (рис. 5).

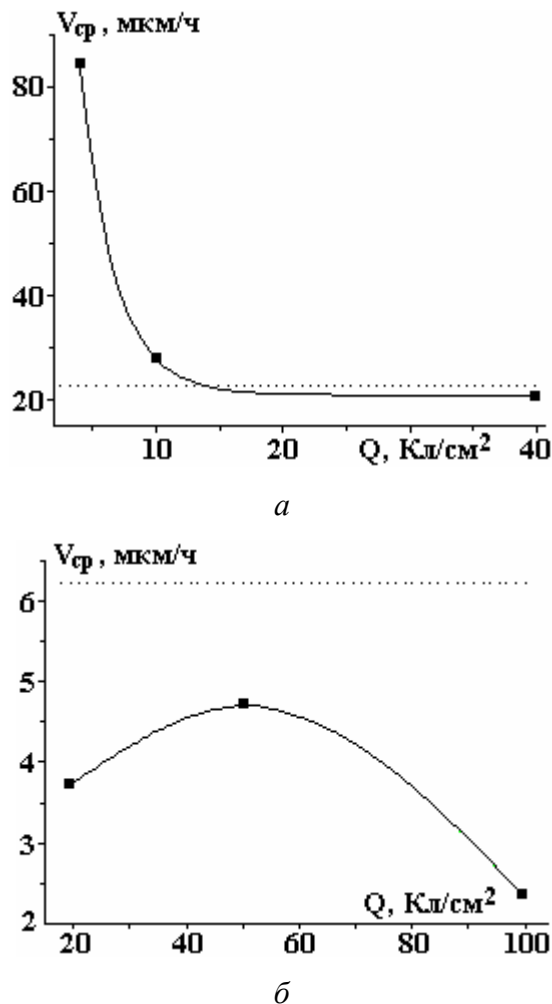


Рис. 3. Зависимость средней скорости осаждения Ag (а) и Си (б) от количества пропущенного электричества. Пунктиром показаны скорости, рассчитанные по уравнению (1)

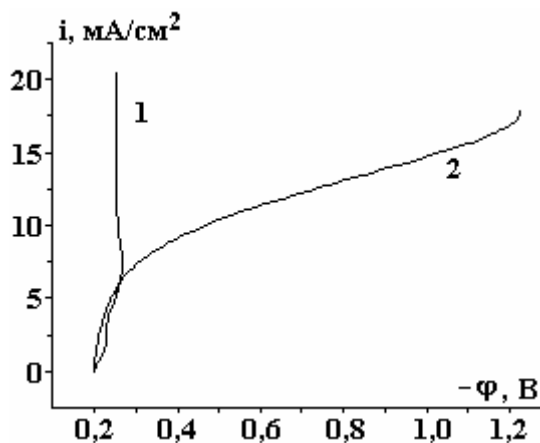
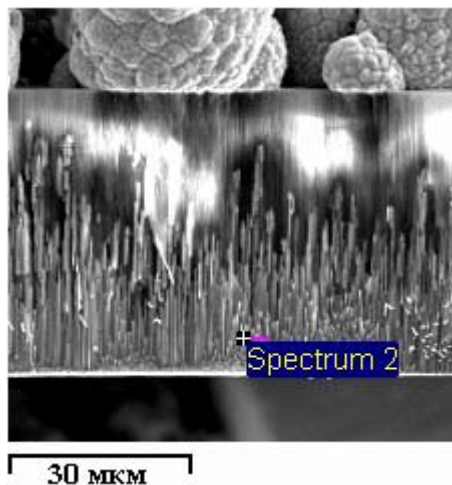


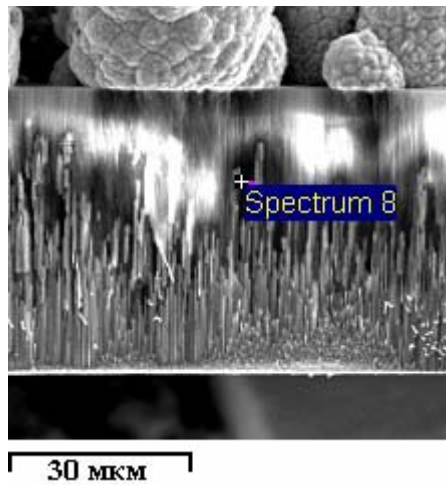
Рис. 4. Гальванодинамические поляризационные кривые, полученные при электроосаждении Ag со скоростью изменения тока (в  $\text{mA}/\text{мин}$ )  $6 \cdot 10^{-3}$  (1) и 0,6 (2)

На рис. 5 приведены данные локального микрорентгеноспектрального анализа (EDX) всех компонентов, обнаруженных в конкретной точке поперечного среза. В соответствии с особенностями анализа результаты включают не только осаждаемый металл, но также оксид Al и компоненты раствора.



Элемент	Вес%	Ат.%
C	2.50	6.28
O	24.27	45.67
Al	19.91	22.22
P	1.16	1.13
Cu	52.15	24.71
Всего	100.00	

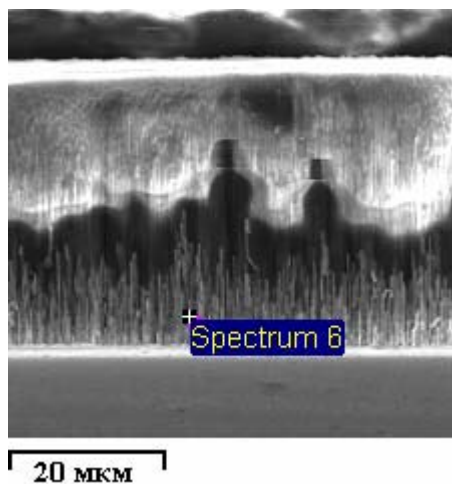
*a*



Элемент	Вес%	Ат.%
C	2.44	4.39
O	44.15	59.65
Al	37.35	29.92
P	1.60	1.12
Cu	14.46	4.92
Всего	100.00	

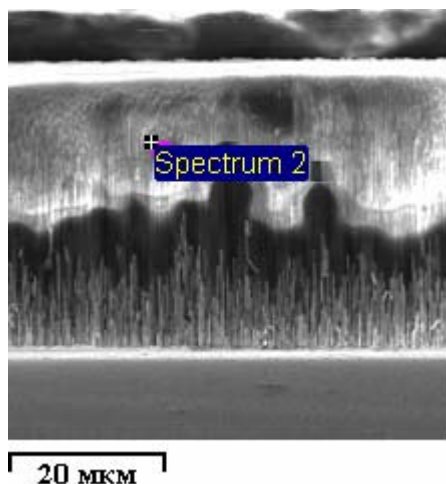
*б*

Рис. 5. Микрофотографии SEM поперечного сечения мембраны и содержание элементов после электроосаждения Cu при  $i = 5 \text{ мА/см}^2$  и  $Q = 100 \text{ Кл/см}^2$



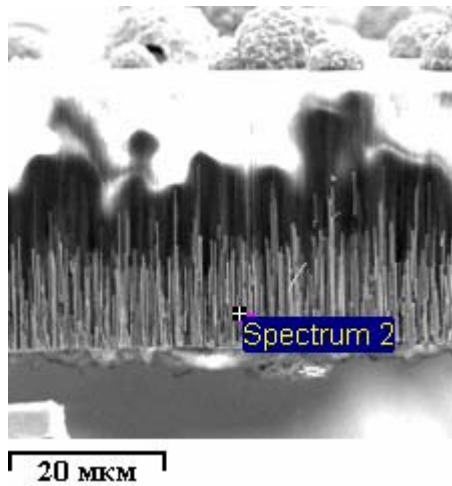
Элемент	Вес%	Ат.%
C	3.67	8.59
O	36.57	64.26
Al	14.82	15.44
Ag	44.94	11.71
Всего	100.00	

*a*



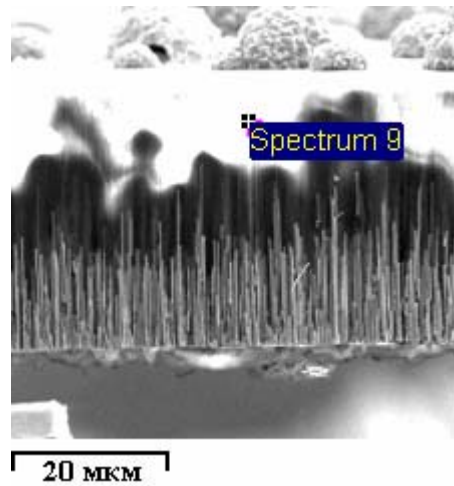
Элемент	Вес%	Ат.%
O	50.03	62.97
Al	47.23	35.25
P	2.74	1.78
Всего	100.00	

*б*



Элемент	Вес%	Ат.%
О	30.61	66.20
Al	11.08	14.21
К	1.55	1.37
Ag	56.76	18.21
Всего	100.00	

б



Элемент	Вес%	Ат.%
О	47.04	63.20
Al	45.50	33.51
P	2.13	1.48
К	2.13	1.17
Ag	3.20	0.64
Всего	100.00	

з

Рис. 6. Микрофотографии SEM поперечного сечения мембраны и содержание элементов при электроосаждении Ag при  $i = 6 \text{ мА/см}^2$  и  $Q = 4 \text{ Кл/см}^2$  (а, б),  $i = 5 \text{ мА/см}^2$  и  $Q = 10 \text{ Кл/см}^2$  (в, з)

Из представленных данных видно, что медь обнаруживается не только в порах мембраны, но и за пределами толщины слоя, соответствующей ее среднему значению (крестиками на рис. 5 и др. показано место определения концентрации), хотя и в меньшем количестве (рис. 5). Таким образом, отдельные «усы» могут выходить на поверхность, что приводит к дендритообразованию на поверхности мембраны (рис. 5, верхняя часть микрофотографии). При малых  $Q$  дендритообразования не происходит, как это следует из микрофотографий и результатов анализа Ag (рис. 6, а, б), толщина осадка равномерная, в то время как увеличение времени осаждения может приводить к частичному дендритообразованию (рис. 6, в, з).

Возникновение диффузионных ограничений скорости реакции электроосаждения может свидетельствовать о росте потенциала до значений, при которых возможно восстановление водорода (и, как следствие, подщелачивание раствора). Поскольку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растворяется в щелочи, это может привести к нарушению изоляции отдельных «усов» вследствие растворения стенок пор мембраны и образованию дендритов не только на поверхности мембраны, но и внутри пористого слоя (рис. 7). Использование подобных режимов представляется невозможным, что накладывает ограничения на использование электроосаждения в условиях постоянного тока.

*Импульсное электроосаждение.* Возможности импульсного тока изучались на примере электроосаждения Ag. В этом случае плотность тока в импульсе  $i_p$  поддерживали такой же, как и при использовании постоянного тока ( $i_p = 6 \text{ мА/см}^2$ ), длительность импульса  $\tau_p$  была постоянной – 0,01 с, а длительность паузы  $\tau_{pp}$  изменяли от 0,09 до 0,5 с. Средняя плотность тока  $i_{cp}$  при этом уменьшалась:

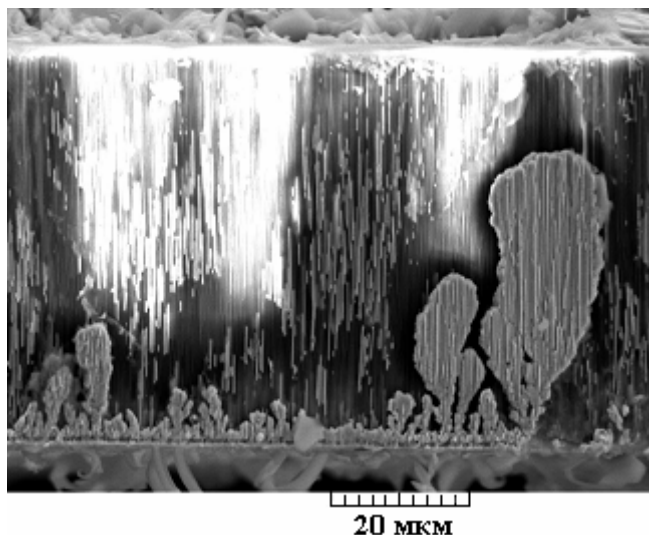
$$i_{cp} = \frac{i_p \cdot \tau_p}{\tau_p + \tau_{pp}} \quad (2)$$

Изменение длительности паузы приводило к росту частоты:

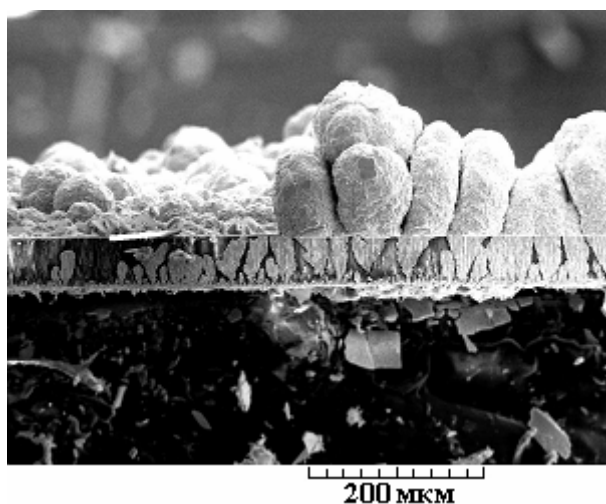
$$f = \frac{1}{\tau_p + \tau_{pp}} \quad (3)$$

Использование импульсного тока позволяет значительно увеличивать толщину осажденного слоя при одинаковых количествах пропущенного электричества. Так, например (рис. 2), средняя

толщина слоя Ag при  $Q = 5 \text{ Кл/см}^2 \sim 7 \text{ мкм}$ , в то время как при меньшем  $Q$  в импульсном режиме она  $\sim 26 \text{ мкм}$  (рис. 8).



*a*



*б*

*Рис. 7. Микрофотографии SEM поперечного сечения мембраны при образовании дендритов для условий электроосаждения Ag ( $i = 6 \text{ мА/см}^2$ ,  $Q = 40 \text{ Кл/см}^2$ ) при различном увеличении*

Как следует из данных, приведенных на рис. 9, скорость осаждения в импульсном режиме значительно превышает фарадеевскую, рассчитанную при условии отсутствия электроосаждения в период паузы. Это можно объяснить только тем, что по достижении определенного потенциала за период импульса он снижается медленно, в результате чего наблюдается электровосстановление в паузе. Подтверждением служат результаты влияния частоты на превышение экспериментально измеренных скоростей осаждения в сравнении с фарадеевскими (врезка, рис. 9). Увеличение частоты означает снижение  $\tau_{pp}$  (при той же величине длительности импульса (см. (3)), а следовательно, большую скорость электроосаждения за тот же период.

Снижение средней скорости электроосаждения за счет уменьшения  $i_{cp}$  при импульсном осаждении и возможность электроосаждения в паузе (с меньшей скоростью) позволяют существенно повысить степень заполнения пор мембраны осадком (рис. 10). На рисунке представлены значения концентраций Ag в точках, расположенных на расстоянии  $h$  от дна поры. Видно, что в условиях импульсного электроосаждения даже при меньших  $Q$  ( $Q_{cp}$ ) степень заполнения существенно выше.

Кажется очевидным, что применяемые режимы импульсного тока далеки от оптимальных, однако проведенные эксперименты позволяют считать импульсное электроосаждение перспективным путем борьбы с дендритообразованием в условиях темплатного синтеза. Дендритообразование является следствием наличия концентрационных ограничений при любых процессах электроосаждения. В



настоящей работе показана их роль в условиях темплатного синтеза в мембраны с большим отношением глубины поры  $l$  к диаметру  $d$  ( $A = l/d \sim 180-235$ ).

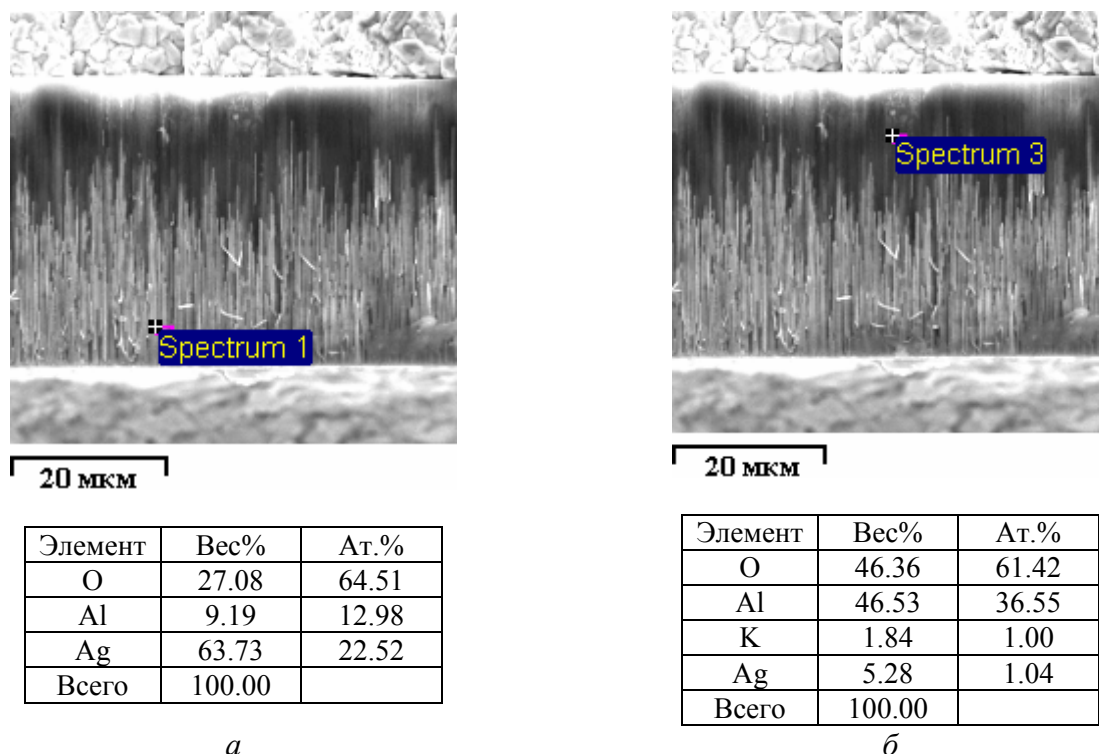


Рис. 8. Микрофотографии SEM поперечного сечения мембраны и содержание элементов при электроосаждении Ag с использованием импульсного тока ( $i_p = 5 \text{ мА/см}^2$ ,  $\tau_p = 10^{-2} \text{ с}$ ,  $\tau_{pp} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ ,  $Q_{cp} = 5 \text{ Кл/см}^2$ )

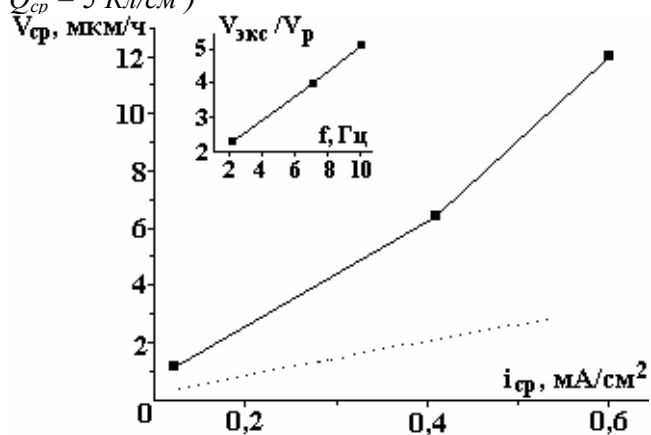


Рис. 9. Влияние средней плотности тока на скорость электроосаждения Ag в импульсных условиях. Пунктиром показана расчетная зависимость по (1); на врезке – зависимость  $V_{экс}/V_p$  от частоты ( $V_{экс}$  – экспериментальные значения скорости процесса,  $V_p$  – расчетные значения) отношения по (1)

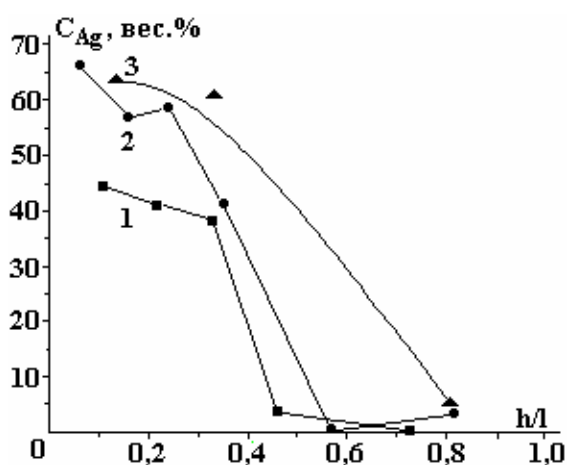


Рис. 10. Зависимость концентрации Ag от безразмерного расстояния, измеряемого от дна пор ( $l$  – толщина мембраны), для осаждения постоянным током  $i = 6 \text{ мА/см}^2$  (1, 2) при  $Q = 4$  (1) и  $10 \text{ Кл/см}^2$  (2) и импульсным током при  $i_p = 6 \text{ мА/см}^2$  и  $Q_{cp} = 5 \text{ Кл/см}^2$  (3)

Известно (см., например, [10]), что в импульсных условиях катодные предельные токи резко возрастают, а следовательно, увеличивается возможность электрохимического получения нанообъектов с высоким отношением длины к диаметру проволоки. К сожалению, специфические (и до конца не изученные) особенности электроосаждения в нанопоры, только часть из которых представлена в настоящей работе, не позволяют в настоящее время прогнозировать оптимальные режимы электроосаждения, что требует дальнейших исследований.



## Заклучение

Описанные в статье экспериментальные результаты кинетики размерного осаждения в нанопоры в условиях темплатного синтеза (на примере электроосаждения Cu и Ag) показывают, что в ряде случаев можно прогнозировать получение слоев заданной толщины, используя гальваностатическое электроосаждение (при постоянном токе). При длительном электролизе возникают концентрационные ограничения, приводящие не только к дендритообразованию, но при определенных условиях к растворению матрицы. Показаны возможности импульсного электроосаждения как метода снижения концентрационных ограничений.

Авторы выражают благодарность Э. Монойко (Центр исследования и тестирования материалов Технического университета Молдовы) за проведение EDX и SEM анализов.

Работа частично финансировалась в рамках Национальной программы РМ «Нанотехнологии, новые многофункциональные материалы и электронные микросистемы».

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Martin Ch. R.* Nanomaterials: A Membrane – Based Synthetic Approach // *Science*. 1994. V. 266. 23 december. 1994. P. 1961–1965.
2. *Whitney T.M., Jiang J. S., Searson P.C., Chein C.L.* Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires // *Science*. 1993. V. 261. 3 September. P. 1316–1319.
3. *Tsai Wen-Ching, Wan Chi-Chao, Wang Yung-Yun.* Frequency Effect of Pulse Plating on the Uniformity of Copper Deposition in Plated Through Holes // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150 (5). P. 267–272.
4. *Yin A. J., Li J., Jian W., Bennett A. J., Xu J. M.* Fabrication of Highly Ordered Metallic Nanowire Arrays by Electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. N 7. P. 1039–1041.
5. *El – Giar E. M., Said R. A., Bridges G. E., Thomson D. J.* Localized Electrochemical Deposition of Copper Microstructures // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (2). P. 586–591.
6. *Oh J., Tak Y., Lee J.* Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O Nanowires Using Nanoporous Alumina Template // *Electrochem. and Solid State Lett.* 2004. V. 7 (3). P. 27–30.
7. *Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M., Ming X.* Electrochemical Fabrication of CdS Nanowire Arrays in Porous Anodic Aluminum Oxide Templates // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 14037–14047.
8. *Takahashi K. M., Gross M.E.* Transport Phenomena that Control Electroplated Copper Filling of Submicron Vias and Trenches // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146 (12). P. 4499–4503.
9. *Varadarajan D, Lec Ch. Y., Krishnamoorthy A., Duquette D. J., Gill W. N.* A Tertiary Current Distribution Model for the Pulse Plating of Copper into High Aspect Ratio sub – 0,25 µm Trenches // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147 (9). P. 3382–3392.
10. *Landolt D., Marlot A.* Microstructure and Composition of Pulse – Plated Metals and Alloys // *Surface and Coatings Technology*. 2003. V. 169–170. P. 8–13.

Поступила 27.02.06

## Summary

The experimental results of dimensional electrodeposition kinetics at electrochemical template synthesis are described. It is shown that (on an example of Cu and Ag electrodeposition in nanoporous aluminum oxide membranes) in some cases it is possible to predict the obtaining layers of the set thickness at use galvanostatic electrodeposition (at a direct current). At long electrolysis there are the concentration limitations resulting not only to dendriting, but also certain conditions to the dissolution of a matrix. The possibilities of pulse plating as the method of concentration limitations decreasing are shown.