



Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния; 1.3.11. – Физика полупроводников

Электронное строение и пространственная структура химически осажденных высокофосфористых покрытий никеля для применения в передовых технологиях микроэлектроники

В. В. Побединский^{1,2}, Н. С. Буйлов^{1,2✉}, Е. А. Ильина¹, Д. Л. Голощапов¹, Е. С. Керсновский¹,
И. В. Польшин¹, А. И. Чукавин³, К. В. Зольников⁴, П. П. Куцько², П. Л. Пармон²,
И. В. Семейкин², И. В. Коняев², П. В. Середин¹

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Университетская пл. 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²АО «Научно-исследовательский институт электронной техники»,
ул. Старых Большевиков, 5, Воронеж 394033, Российская Федерация

³Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск 426067, Российская Федерация

⁴ФГБОУ ВО Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

Цель статьи: Исследована возможность применения химически осажденных никель-фосфорных покрытий с высоким содержанием фосфора в качестве барьерных слоев для технологии сквозных кремниевых переходов (TSV). По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, содержание фосфора в покрытии составляет 10.2 мас. % (17.8 ат. %). Столь высокое содержание фосфора обеспечивает аморфное состояние покрытия, что является ключевым условием для эффективного выполнения барьерных функций.

Экспериментальная часть: Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ультрамягкого рентгеновского излучения установлено, что сферические глобулярные образования, формирующие покрытие, имеют структуру типа «ядро–оболочка». Показано, что концентрация фосфора в оболочке превышает его содержание в ядре.

Выводы: Полученные результаты представляют значительный интерес для развития современных технологий полупроводниковой промышленности, в частности, для гетерогенной трёхмерной интеграции.

Ключевые слова: химическое осаждение никеля, высокофосфористые покрытия никеля, барьерный слой, TSV технология, гетерогенная 3D интеграция

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGU-2026-0009).

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования Лаборатории нитрид-галлиевой и кремниевой электроники Воронежского государственного университета и Научно-исследовательского института электронной техники. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены в Центре физических и физико-химических методов анализа, изучения свойств и характеристик поверхностей, наноструктур, материалов и изделий УдмФИЦ УрО РАН.

✉ Буйлов Никита Сергеевич, e-mail: buylov@phys.vsu.ru

© Побединский В. В., Буйлов Н. С., Ильина Е. А., Голощапов Д. Л., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Чукавин А. И., Зольников К. В., Куцько П. П., Пармон П. Л., Семейкин И. В., Коняев И. В., Середин П. В., 2026



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Побединский В. В., Буйлов Н. С., Ильина Е. А., Голощапов Д. Л., Керсновский Е. С., Польшин И. В., Чукавин А. И., Зольников К. В., Куцько П. П., Пармон П. Л., Семейкин И. В., Коняев И. В., Середин П. В. Электронное строение и пространственная структура химически осажденных высокофосфористых покрытий никеля для применения в передовых технологиях микроэлектроники. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(1): 143–147. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

For citation: Pobedinsky V. V., Buylov N. S., Ilina E. A., Goloshchapov D. L., Kersnovsky E. S., Polshin I. V., Chukavin A. I., Zolnikov K. V., Kutsko P. P., Parmon P. L., Semeykin I. V., Koniaev I. V., Seredin P. V. Electronic structure and spatial architecture of chemically deposited high-phosphorus nickel coatings for application in advanced microelectronics technologies. *Condensed Matter and Interphases*. . 2026;28(1): 143–147. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13566>

1. Введение

Технология гетерогенной 3D интеграции считается наиболее перспективным направлением развития кремниевой микроэлектроники. Главные преимущества данной технологии заключаются в существенном повышении производительности изделий электронной техники при одновременном уменьшении тепловыделения и существенном уменьшении площади, занимаемой чипом на печатной плате [1, 2].

Производство изделий микроэлектроники с применением 3D технологии подразумевает формирование в кремниевой пластине TSV (through-silicon via) межсоединений. Чаще всего TSV заполняются медью гальваническим способом, в связи с чем возникает необходимость нанесения на его стенки адгезионного, барьерного и затравочного слоев [3–7].

Равномерность и непрерывность барьерного и затравочного слоев существенно влияет не только на качество заполнения TSV отверстий медью, но и на эксплуатационные характеристики готовых полупроводниковых приборов. Традиционно барьерные и затравочные слои получают методом физического осаждения из газовой фазы (PVD) [8], однако при увеличении аспектного соотношения ($AC > 5$) TSV отверстий, возникают сложности при получении конформных покрытий [9]. В качестве альтернативного метода нанесения сплошного барьерного/затравочного слоя рассматривается метод химического осаждения металлов, в частности никеля [10–12]. Наряду с непрерывностью барьерного слоя важным критерием качества является аморфное состояние получаемого покрытия [13]. Химически осажденные покрытия никеля со средним и высоким содержанием фосфора отвечают заявленным требованиям [14, 15], что делает их весьма перспективными для применения в передовой технологии гетерогенной 3D интеграции.

В нашей работе методом химического осаждения были получены высокофосфористые покрытия никеля на кремниевой подложке. С использованием методик чувствительных к изме-

нению электронного строения образцов на разных глубинах анализа нами была произведена оценка пространственной структуры сферических зерен, образующих никелевое покрытие.

2. Материалы и методы

Покрытия химического никеля осаждали на предварительно окисленную подложку монокристаллического кремния с ориентацией (100).

Состав ванны химического никелирования включал 0.08 моль/л хлорида никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), 0.28 моль/л гипофосфита натрия ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) в качестве восстановителя, 0.2 моль/л аминокислотной кислоты (NH_2CH_2COOH) в качестве комплексообразователя и 0.12 моль/л ацетата натрия (CH_3COONa) в качестве буферной добавки. pH раствора поддерживали на уровне 5.5 с добавлением 10%-го водного раствора NaOH. Длительность осаждения покрытия химического никеля составляла 3 минуты при температуре 80 °C.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава полученного покрытия проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Quattro-S, оснащенного системой рентгеновского микроанализа EDAX «Octane Elect Plus EDS System». Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) Ni2p и P2p были получены на спектрометре SPECS (Германия). Спектры возбуждались Mg K α -излучением ($E = 1253.6$ эВ). Профилирование поверхности исследуемых образцов проводилось ионами аргона (Ar⁺) при энергии 3 кэВ и плотности электронного тока 10 мкА/см² в течение 2 минут. Рентгеновские эмиссионные Р L_{2,3} спектры получали с использованием рентгеновского спектрометра монохроматора РСМ-500 при различных глубинах анализа от 10 до 120 нм.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлена микрофотография поверхности полученного нами покрытия никеля на подложке кремния. По данным растровой электронной микроскопии на поверхности исследуемого покрытия наблюдаются глобулярные

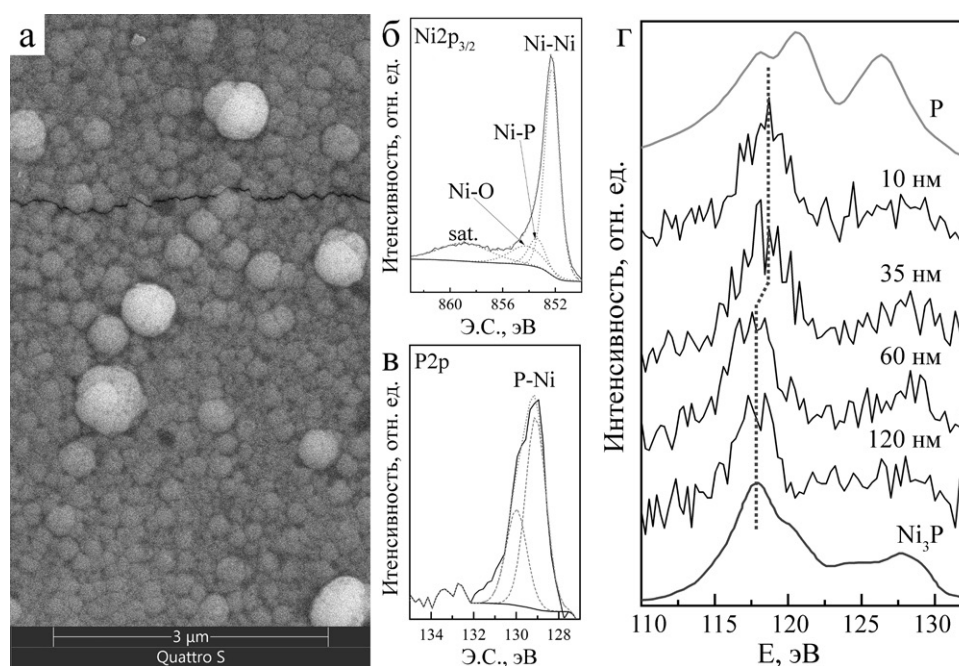


Рис. 1. Результаты исследований химически осажденного покрытия никеля методами: а – сканирующей электронной микроскопии; б, в – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и г – ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии

образования сферической формы. Наиболее распространенный размер глобул составляет приблизительно ~ 200 нм. При этом на поверхности также наблюдаются более крупные образования размером ~ 400–500 нм. По данным энергодисперсионного микроанализа (МА) содержание фосфора в покрытии составляет $C_p = 10.2$ мас. % (17.8 ат. %), что позволяет отнести его к классу высокофосфористых.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры никеля ($Ni2p_{3/2}$) и фосфора (P2p) приведены на рис. 1б, в. По данным РФЭС (рис. 1б) никель в покрытии находится как в металлическом состоянии (Ni-Ni - 852.2 эВ) [16, 17], так и в состоянии, связанном с кислородом (Ni-O - 854.2 эВ) [18] и фосфором (Ni-P - 853.1 эВ) [19]. На спектре P2p (рис. 1в) наблюдается единственный максимум при 129.1 эВ ($2p_{3/2}$), соответствующий образованию фосфида никеля. Таким образом, по данным РФЭС видно, что весь фосфор в покрытии связан с никелем. С использованием метода факторов относительной чувствительности [20], была рассчитана концентрация фосфора в поверхностных слоях покрытия, которая составила $C_p = 23.2$ ат. %. Концентрация фосфора, рассчитанная по данным моделирования спектров РФЭС (23.2 ат. %), превышает результаты, полученные ранее методом энергодисперсионного микроанализа (17.8 ат. %), что свидетельствует

о неравномерном распределении атомов P в поверхностных и глубинных слоях никелевых глобулярных образований.

На рис. 1г приведены результаты послойного анализа никелевого покрытия методом ультрамягкой рентгеновской электронной спектроскопии (УМРЭС). По данным УМРЭС весь фосфор в покрытии находится в связанном с никелем состоянии. При этом экспериментальные $P L_{2,3}$ спектры фосфора при глубине анализа 120 и 60 нм повторяют форму эталонного спектра фазы Ni_3P . При глубинах анализа 10 и 35 нм наблюдается смещение главного максимума спектров в область больших энергий, что может быть связано с повышением концентрации фосфора в поверхностных слоях глобул покрытия.

Схематическое представление структуры сферических глобул никелевого покрытия представлено на рис. 2. По результатам оценки среднего размера сферических глобул (порядка ~200 нм) и послойного спектрального анализа никелевого покрытия видно, что поверхностные слои никелевых глобул обогащены атомами фосфора. С увеличением глубины анализа содержание фосфора уменьшается. Таким образом, можем предположить, что структура глобулярных образований, формирующих никелевое покрытие, может быть описана моделью ядро-оболочка. При этом ядро обогащено атомами

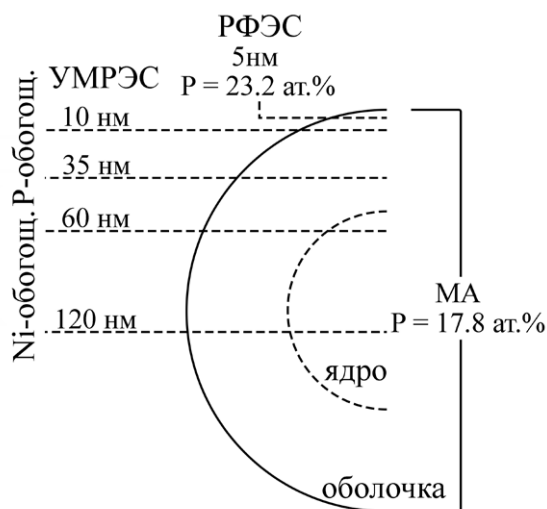


Рис. 2. Схематическое представление глобул никелевого покрытия

никеля, в то время как оболочка обогащена атомами фосфора.

4. Заключение

В работе показана возможность применения химически осажденных покрытий никеля в качестве барьерных слоев в TSV технологии. Содержание фосфора в никелевом покрытии, осажденном на подложку окисленного кремния, составляет $C_p = 10.2$ мас. % (17.8 ат. %), что позволяет отнести его к классу высокофосфористых.

Используя методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с возможностью проводить послойный анализ по глубине до 120 нм показано, что сферические глобулярные образования, формирующие никелевое покрытие можно описать моделью ядро-оболочка. При этом оболочка содержит больше атомов фосфора по сравнению с ядром.

Полученные результаты важны для формирования научно-технического задела в области передовых технологий полупроводниковой промышленности, в частности в области технологии гетерогенной 3D интеграции.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Huang M., Wang T., Hou F., Su P., Sun C., Luan H. A 3D TSV-MEMS based heterogeneous Integration technology for RF application. In: *2021 22nd International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*. Xiamen, China: IEEE; 2021; 1–4. <https://doi.org/10.1109/icept52650.2021.9567915>
- Green D. S., Dohrman C. L., Demmin J., Zheng Y., Chang T.-H. A revolution on the horizon from DARPA: heterogeneous integration for revolutionary microwave/millimeter-wave circuits at DARPA: progress and future directions. *IEEE Microwave Magazine*. 2017;18(2): 44–59. <https://doi.org/10.1109/MMM.2016.2635811>
- Kim Y., Park A.-Y., Kao C.-L., Su M., Black B., Park S. Prediction of deformation during manufacturing processes of silicon interposer package with TSVs. *Microelectronics Reliability*. 2016;65: 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2016.07.153>
- Murugesan M., Mori K., Bea J. C., Koyanagi M., Fukushima T. High aspect ratio through-silicon-via formation by using low-cost electroless-Ni as barrier and seed layers for 3D-LSI integration and packaging applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2020;59(SG): SGGC02. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab75b8>
- Kim Y., Jin S., Park K., Lee J., Lim J.-H., Yoo B. Effect of pulse current and pre-annealing on thermal extrusion of Cu in through-silicon via (TSV). *Frontiers in Chemistry*. 2020;8: 771. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00771>
- Zhao Z., Liu Z., Chen L., Sun Q., Liu H., Sun Y. FEA study on the TSV copper filling influenced by the additives and electroplating process. *Microelectronic Engineering*. 2023;275: 111981. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2023.111981>
- Zhang Z., Ding Y., Xiao L., ... Xie H. Enabling continuous Cu seed layer for deep through-silicon-vias with high aspect ratio by sequential sputtering and electroless plating. *IEEE Electron Device Letters*. 2021;42(10): 1520–1523. <https://doi.org/10.1109/LED.2021.3105667>
- Mariappan M., Mori K., Koyanagi M., Fukushima T. A TSV-last approach for 3D-IC integration and packaging using WNi platable barrier layer In: *2021 IEEE 71st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. San Diego, CA, USA: IEEE; 2021: 315–320. <https://doi.org/10.1109/ectc32696.2021.00060>
- Armini S. Cu electrodeposition on resistive substrates in alkaline chemistry: effect of current density and wafer RPM. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;158(6): D390. <https://doi.org/10.1149/1.3576121>
- Buylov N. S., Sotskaya N. V., Kozaderov O. A., ... Seredin P.V. Fabrication and Characterization of thin metal films deposited by electroless plating with organic additives for electrical circuits applications. *Micromachines*. 2023;14(6): 1151. <https://doi.org/10.3390/mi14061151>
- Shimizu T., Shingubara S., Matsui K., ... Motoyoshi M. Low cost TSV fabrication technologies using anisotropic Si wet etching and conformal electroless plating of barrier and seed metals In: *2021 IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC)*. Kyoto, Japan: IEEE; 2021: 1–3. <https://doi.org/10.1109/iitc51362.2021.9537363>
- Shingubara S., Matsudaira T., Shimizu T. (Invited) Film properties of various electroless plated Co alloy films formed on SiO₂/Si substrate and its interdiffusion properties

against Cu. *ECS Meeting Abstracts*. 2020;MA2020-01(20): 1219–1219. <https://doi.org/10.1149/MA2020-01201219mtgabs>

13. Murugesan M., Mori K., Kojima T., ... Koyanagi M. Nano Ni/Cu-TSVs with an improved reliability for 3D-IC integration application In: *2020 31st Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)*. Saratoga Springs, NY, USA: IEEE; 2020: 1–5. <https://doi.org/10.1109/asmc49169.2020.9185397>

14. Fayyad E. M., Abdullah A. M., Hassan M. K., Mohamed A. M., Jarjoura G., Farhat Z. Recent advances in electroless-plated Ni-P and its composites for erosion and corrosion applications: a review. *Emergent Materials*. 2018;1(1–2): 3–24. <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0010-4>

15. Guo Z., Keong K. G., Sha W. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003;358(1–2): 112–119. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00069-0)

16. Hengne A. M., Samal A. K., Enakonda L. R., ... Basset J.-M. Ni-Sn-supported ZrO₂ catalysts modified by indium for selective CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Omega*. 2018;3(4): 3688–3701. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00211>

17. Hu X., Tian X., Lin Y.-W., Wang Z. Nickel foam and stainless steel mesh as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction and overall water splitting in alkaline media. *RSC Advances*. 2019;9(54): 31563–31571. <https://doi.org/10.1039/C9RA07258F>

18. Ramkumar R., Dhakal G., Shim J.-J., Kim W. K. NiO/Ni nanowafers aerogel electrodes for high performance supercapacitors. *Nanomaterials*. 2022;12(21): 3813. <https://doi.org/10.3390/nano12213813>

19. Xu W., Zhu L., Sun Z., ... Sun H. P-Induced permeation of nickel into WO₃ octahedra to form a synergistic catalyst for urea oxidation**. *ChemSusChem*. 2022;15(24): e202201584. <https://doi.org/10.1002/cssc.202201584>

20. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Update Moulder J. F., Chastain J. (eds.). Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation; 1992. 261 p.

Информация об авторах

Побединский Виталий Владимирович, к. т. н., советник генерального директора, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

pobedinsky@niiet.ru

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., преподаватель, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>

buylov@phys.vsu.ru

Ильина Евгения Алексеевна, м. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-4825-5894>
zhenya.ali@yandex.ru

Голощанов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>
goloshchapov@phys.vsu.ru

Керсновский Евгений Сергеевич, аспирант, техник, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-8215-6077>
kernovsky@phys.vsu.ru

Польшин Иван Васильевич, магистр, лаборант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0008-7639-6538>
polshin@phys.vsu.ru

Чукавин Андрей Игоревич, к. ф.-м. н., с. н. с., Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (Ижевск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9590-9238>
chukavin@udman.ru

Зольников Константин Владимирович, к. т. н., доцент, заведующий базовой кафедрой технического и программного обеспечения вычислительных и информационных систем, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0000-4539-7556>
kvzolzolkoff@yandex.ru

Куцько Павел Павлович, к. т. н., генеральный директор, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

kutsko@niiet.ru

Пармон Павел Леонидович, директор по качеству, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

p.parmon@niiet.ru

Семейкин Игорь Валентинович, к. т. н., технический директор, Научно-исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

sig@niiet.ru

Коняев Иван Васильевич, к. т. н., ведущий инженер, Научный исследовательский институт электронной техники (Воронеж, Российская Федерация).

konyaev@niiet.ru

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2026; одобрена после рецензирования 24.02.2026; принята к публикации 25.02.2026; опубликована онлайн 01.04.2026.