

АНАЛІТИЧНЕ ТА ЕКОЛОГІЧНЕ ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

DOI: 10.20535/1970.70(2).2025.347953

УДК 621.382:531.7:539.216:544.65

ВПЛИВ НІТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У РІДИННІЙ КОМІРЦІ АТОМНО-СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ НА ТОЧНІСТЬ ВИМІРЮВАННЯ МІКРОРЕЛЬЄФУ МІКРОЕЛЕКТРОННИХ КОМПОНЕНТІВ

Топтун А. В., Саєнко С. М., Ощепков Н. О., Мироненко Д. С., Бондаренко М. О.

Черкаський державний технологічний університет, Черкаси, Україна

E-mail: annatoptun@ukr.net; s.m.saienko.asp23@chdtu.edu.ua;
n.o.oshchepkov.asp24@chdtu.edu.ua; d.s.myronenko.asp23@chdtu.edu.ua;
m.bondarenko@chdtu.edu.ua

У практиці сканувальної мікроскопії все частіше необхідно проводити вимірювання нанорельєфу металізованих зразків у рідких середовищах, де вибір провідного розчину для комірки напряму впливає на стабільність зворотного зв'язку, рівень шуму та коректність реконструкції висот. При цьому відомо, що в рідинах, точність вимірювання методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) визначається балансом між товщиною подвійного електричного шару, гідродинамічним демпфуванням кантилевера та можливими локальними електрохімічними процесами. Проте, вплив саме нітратних сольових розчинів на метрологію вимірювань металевих плівок на оптичному склі описано фрагментарно. В роботі проводиться кількісна оцінка впливу концентрації нітратних електролітів у рідинній комірі АСМ на відтворюваність та коректність вимірювань мікрорельєфу досліджуваних поверхонь. Запропоновані практичні рекомендації щодо вибору середовища, режимів сканування та калібрування. Серії експериментів із розчинами $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ показали, що підвищення іонної сили зменшує товщину подвійного шару та стабілізує контакт зонда, але одночасно посилює в'язке демпфування і спектральну щільність шуму, що погіршує відтворення дрібних просторових деталей. Оптимальним виявився інтервал невисоких концентрацій, у якому досягається найкращий компроміс між стабільністю зворотного зв'язку та мінімальною похибкою реконструкції профілю поверхні. Показано, що вихід за межі цих концентрацій призводить до зростання невизначеності вимірювань через гідродинамічні та електрохімічні артефакти. Показано, що електронно-променева модифікація металевих плівок знижує кількість нанодфектів і забезпечує сталість оцінок шорсткості в часі навіть за механічних збурень, тоді як немодифіковані зразки демонструють суттєве погіршення метрологічних показників. Отже доведено, що концентрація нітратного електроліту є критичним параметром точності АСМ у рідині. Рекомендовано проводити дослідження з використанням АСМ в області малої іонної сили, стабілізувати температуру й силу натиску, застосовувавши еталони висоти та корекцію за провідністю розчину. Зроблено висновок, що поверхнева електронно-променева модифікація зразків підвищує відтворюваність і достовірність оцінок мікрорельєфу, що важливо для контролю якості мікроелектронних компонентів.

Ключові слова: іонна сила; подвійний електричний шар; в'язке демпфування; локальний електрохімічний процес; метрологічна відтворюваність

Вступ

Сучасні навігаційні, опто-електронні, медичні, телекомунікаційні та робототехнічні системи дедалі глибше інтегрують в себе мікроелектронні компоненти: від тонкопліткових сенсорів та мікролінз до мікроактуаторів і елементів живлення. Відхилення топографії поверхонь таких компонентів безпосередньо впливає на електричний контакт між їх різними елементами, оптичні втрати, адгезію та корозійну стійкість, а отже – на надійність і довговічність виробів, що працюють у складних та агресивних середовищах [1]. Тому, мінімізована архітектура окремих вузлів таких компонентів висуває жорсткі вимоги до якості їх поверхонь, а

саме: незначні залишкові мікронерівності, відсутність мікро- та нанодфектів, однорідність металізованих шарів. Ці характеристики мають бути контрольовані на рівні десятків, а інколи й одиниць нанометрів [2].

Такі традиційні методи контролю мікрорельєфу, як прецизійна профілометрія та мікроінтерферометрія [3, 4] мають суттєві обмеження щодо їх використання. Так, контактне щупання потенційно травмує тонкі плівки, а інтерферометрія потребує високої відбивної здатності та не завжди коректна в рідких середовищах. В цьому застосуванні, атомно-силова мікроскопія (АСМ) [5] вирізняється надвисокою вертикальною роздільною здатністю (аж до 0,5 нм), можливістю роботи в

різних середовищах (атмосфері, вакуумі й рідині), а також високоточними вимірюваннями, як металізованих, так і композитних поверхонь. Саме тому АСМ нині розглядають як базовий інструмент прецизійної метрології мікроелектронних компонентів [6].

Водночас у рідинних комірках АСМ точність вимірювання обмежується низкою фізичних чинників, а саме: товщиною подвійного електричного шару (яка задає дальність електростатичної взаємодії), гідродинамічним демпфуванням кантилевера (що зменшує його добротність та підвищує шумову складову вимірювання), а також можливими локальними електрохімічними процесами, які можуть відбуватися між зондом і зразком. Відомо [7], що склад і концентрація електроліту задають дебаївську довжину екранування електростатичних взаємодій між зондом і зразком, в'язкість і електропровідність середовища, тобто прямо впливають на стабільність зворотного зв'язку, спектральну щільність шуму та коректність реконструкції профілю поверхні.

З огляду на вирішальний вплив складу й концентрації нітратних електролітів на метрологічні характеристики методу АСМ при дослідженнях мікроелектронних компонентів у рідині та відсутність стандартизованих інтервалів і протоколів, подальші систематичні дослідження з визначення оптимальних концентрацій, режимів сканування й процедур калібрування є критично необхідними та актуальними для підвищення відтворюваності та достовірності контролю мікрорельєфу у виробництві прецизійних мікро- та оптоелектронних компонентів.

Постановка проблеми

У практичних (особливо біохімічних) вимірюваннях часто застосовують нітратні електроліти (KNO_3 , NaNO_3), як відносно інертні фонові розчини для електрохімії та біофізики. Попри це, їхній цілеспрямований вплив на метрологічні показники методу АСМ саме для металевих плівок на оптичному склі описано фрагментарно: відсутні узгоджені рекомендації щодо концентрацій, режимів сканування та процедур калібрування, які б гарантували відтворюваність показників шорсткості (R_a , R_q , R_z), спектральної щільності нерівностей і коректність відтворення високочастотних елементів рельєфу.

Додатковою виробничою потребою є оцінка ефекту поверхневої модифікації, зокрема низькоенергетичного електронно-променевого оброблення, що дозволяє зменшити кількість нанодфектів і стабілізувати параметри плівок в умовах механічних та корозійних збурень [8].

Наразі науковці з різних країн активно працюють над питанням покращення точності вимірювання мікрорельєфу мікроелектронних компонентів в рідинних комірках АСМ. Розглянемо ос-

новні досягнення деяких фахівців в області досліджень електронних мікроструктур методом АСМ та проаналізуємо їхні роботи.

Так, окремий ряд робіт зосереджений на зниженні шумів та підвищенні стабільності в рідинних режимах через фототермічне збудження кантилевера. Інженери Asylum Research (Oxford Instruments) Акшай Деолія, Арвінд Раман та Раян Вагнер [9] впровадили BlueDrive (фототермічний драйв) для Liquid Tapping, який мінімізував гідродинамічне демпфування, забезпечуючи чистіші резонанси в рідині й полегшує роботу з малими силами натиску, що зменшує спотворення профілю. А практичні рекомендації виробника (режими, налаштування, приклади вимірювань) стали де-факто «стандартом» запуску рідинної АСМ для кількісних задач.

З боку фундаментальної методики важливими є огляди, які збирають та формалізують кроки до «кількісної АСМ у рідині». Узагальнюючі праці 2023–2024 років демонструють, як вибір режиму збудження, тип зонда та оброблення початкових даних (включно з корекціями на в'язкість і електропровідність), які напряду впливають на похибку топографії поверхні.

Слід відзначити, що в ряді робіт системним джерелом похибок і артефактів зазначені вологість та капілярні явища. Так, у роботі [10] авторами Да Ву, Чженпу Чжао, Бо Лін та іншими за допомогою кріо-АСМ безпосередньо візуалізовано двошарові гексагональні водні «острови» на поверхнях, що готуються під мікроелектронні пристрої, виміряно їхні сили тертя як функцію площі й, поєднавши експеримент із моделюванням молекулярної динаміки, підтверджено межу безтерткового транспорту на цих поверхнях та показано, що вона зумовлена тонким балансом взаємодій вода–вода та вода–поверхня.

Серед українських вчених, що спеціалізуються на нанометричних вимірюваннях, простежується рух до систематизації вимірювань мікрорельєфу з використанням еталонів та трасованості до ISO 25178-2:2021. Зокрема, в статті [11] групи вчених під керівництвом Кваснікова В. П. запропоновано фізичну модель і методику тривимірного калібрування кроку датчика для on-line корекції вимірювань нанооб'єктів із глибинною структурою методом АСМ; доведено, що ігнорування зв'язку між горизонтальними та вертикальними переміщеннями спричиняє суттєві розбіжності між реальними розмірами й цифровою моделлю, та обґрунтовано еталонну корекцію ортогонально-растрових зображень, у т.ч. для рідинних вимірювань.

В той же час, в роботі [12] вчених під керівництвом Литвина П. показано, що під час хімічного осадження CdS еволюція каламутності розчину (від різкого зростання під час накопичення колоїдного осаду, через максимум на стадії агрегації, до стаціонарної ділянки при рості плівки) є індикатором

стану процесу, який, доповнений атомно-силовою мікроскопією в рідинній комірці для високоточного контролю мікрорельєфу, дає змогу обґрунтовано обирати робочі концентрації реагентів і одержувати плівки CdS товщиною не менше 100 нм.

Проте, попри суттєвий прогрес у рідинній АСМ, досі бракує узгоджених протоколів вибору та параметризації нітратних електролітів у комірці для вимірювань поверхонь мікроелектронних компонентів. При цьому не визначено оптимальний інтервал іонної сили, що водночас забезпечує достатнє дебаївське сканування та не призводить до надмірного гідродинамічного демпфування й зростання шуму. Нерозв'язаними лишаються питання простежуваності за ISO 25178-2:2021 у рідинних режимах, коректної компенсації впливу температури, вологості та провідності розчину, а також урахування змін, зумовлених електронно-променевою модифікацією поверхонь. Унаслідок цього зростають похибки реконструкції профілю, знижується відтворюваність показників шорсткості та ускладнюється міжлабораторна зіставність результатів.

У цьому контексті актуальним стає наукове обґрунтування та кількісна оцінка впливу концентрації нітратних електролітів у рідинній комірці АСМ на точність і відтворюваність вимірювань мікрорельєфу мікроелектронних компонентів. Результатом мають стати практичні рекомендації щодо вибору середовища, налаштувань сканування та процедур калібрування, які забезпечать прецизійне дотримання цільових показників і підвищать достовірність контролю якості в мікро- та оптоелектроніці.

Метою статті є обґрунтування та кількісна оцінка впливу концентрації нітратних електролітів у рідинній комірці атомно-силового мікроскопу на точність і відтворюваність результатів вимірювань мікрорельєфу мікроелектронних компонентів на оптичному склі, а також сформулювати практичні рекомендації щодо вибору середовища, налаштувань сканування та процедур калібрування.

Отже, запропоновані в роботі підходи та отримувані результати повинні забезпечити прецизійне дотримання цільових показників мікрорельєфу, підвищити достовірність контролю якості та підтримати впровадження надійних технологій у сучасні мікроелектронні й опто-електронні застосування.

Порядок постановки та проведення експерименту з впливу нітратних електролітів на точність вимірювання мікрорельєфу мікроелектронних компонентів методом АСМ

Об'єктом експериментальних досліджень обрано плоскопаралельні пластини зі скла К8 розміром 20×20×2 мм у кількості 30 шт., на одну з поверхонь яких резистивним методом осаджувалися тонкі хімічно чисті металеві покриття (Al, Ni, Ag,

Cr, Cu) товщиною (500±25) нм. Контроль товщини проводили за раніше апробованою методикою, що застосовувалась для аналогічних оптичних елементів і дозволяє забезпечити відхилення не більше 5 % від номіналу [13].

Такий вибір об'єктів обумовлений їх реальним застосуванням як елементів мікро- та оптоелектроніки, чутливих до зміни мікрорельєфу металізованих поверхонь.

Половину зразків (15 шт.) піддавали низькоенергетичній електронно-променевої модифікації стрічковим електронним потоком з енергією електронів порядку 6 кеВ, питомою потужністю (2,0–3,5)·10³ Вт/см² та швидкістю оброблення 2,5–4,0 см/с. Такий режим електронно-променевої модифікування обирався виходячи з даних праці [14], в якій досліджувалася стійкість подібних металевих покриттів в агресивних умовах соляного середовища. За рахунок згладжування мікрорельєфу поверхні та усунення її нанодфектів, така модифікація забезпечує збереження залишкових мікронерівностей на рівні 15–18 нм навіть за дії ультразвуку та морської води, тоді як для немодифікованих зразків ці значення зростали до 100–125 нм.

Вихідні залишкові мікронерівності поверхонь досліджуваних пластин після полірування та металізації, але до контакту з рідкими середовищами, становили 15–17 нм, що узгоджується з попередніми даними [14] щодо аналогічних оптичних елементів. Це дозволило використовувати дані по мікрорельєфу в повітрі як еталонні для оцінки впливу нітратних електролітів саме на метрологічні показники вимірювань, а не на деградацію покриттів.

Експериментальні дослідження виконувалися на атомно-силовому мікроскопі моделі NT-206. Для сканування використовувалися кремнієві зонди типу «Ultrasharp CSC12» (MikroMasch), що забезпечують радіус кривизни вершин зонда менше за 10 нм, та вбудований довгофокусний оптичний мікроскоп для точної прив'язки вимірювальних ділянок. Максимальний розмір області сканування становив 13×13 мкм при дискретизації 256×256 та 512×512 точок.

Рідинну комірку АСМ оснащували термостатованою сорочкою для підтримання стабільної температури (25,0±0,2)°C, а також можливістю оперативної заміни електроліту без демонтажу зразка. На рис. 1 схематично показано підготовку обладнання та зразків: пластина зі скла К8 фіксується на тримачі з відкритим вікном у центрі, робоча металізована поверхня орієнтується догори; зверху монтується рідинна комірка з полімерним корпусом і кварцовим вікном, у яку через вхідний та вихідний капіляри подається відповідний нітратний розчин; зонд опускається в рідину під кутом 10–15° до поверхні, а рівень електроліту встановлюється так, щоб повністю перекривати кантилевер і частину тримача.

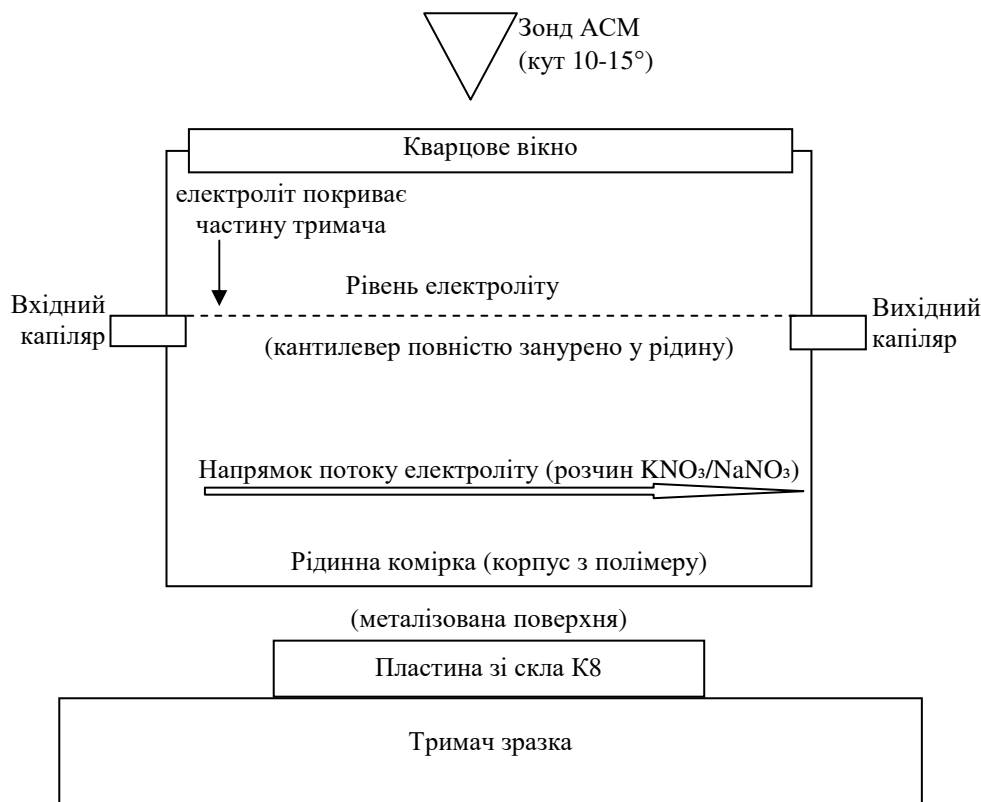


Рис. 1. Схема підготовки вимірювального обладнання та зразків до вимірювального експерименту

Підготовка зразків до вимірювань у рідині включала стандартне знежирення в ізопропанолі, промивання у деіонізованій воді з питомим опором не менше 18 МОм·см та сушіння в потоці високочистого азоту. Для уникнення сторонніх іонів зразки після сушіння зберігали в герметичних боксах до моменту встановлення у тримач ACM. Такий підхід, в процесі дослідження покриттів, дозволив уникнути суттєвого росту мікронерівностей при дії соляних розчинів і ультразвуку для модифікованих зразків [14], що важливо для коректної інтерпретації впливу саме нітратних електролітів.

Як робочі рідкі середовища використовували водні розчини KNO_3 та $NaNO_3$ з іонною силою, що варіювалася в діапазоні від 0 до 0,5 моль/л. Було підготовлено чотири типові концентраційні рівні: 0 М (деіонізована вода), 0,01 М (низька іонна сила), 0,05 М (помірна іонна сила) та 0,5 М (підвищена іонна сила). Концентрації вибирали з урахуванням типових діапазонів, у яких для KNO_3 спостерігається зростання електропровідності аж до ~200 мСм/см у насичених розчинах, що підтверджено даними електрохімічних досліджень праці [15].

Фізичні властивості підготовлених електролітів (густина, в'язкість, електропровідність) визначали попередньо за допомогою цифрових густиноміра, віскозиметра та кондуктометра. Для діапазону концентрацій 0–0,5 М при 25 °С густина змінювалася в межах

0,997–1,05 г/см³, динамічна в'язкість – від (1,00±0,05) до (1,20±0,05) мПа·с, а електропровідність – менш ніж від 0,001 мСм/см (деіонізована вода) і аж до (80±5) мСм/см для найбільш концентрованих розчинів, що узгоджується з літературними даними для нітратних електролітів [16].

Серії експериментів будували таким чином, щоб поєднати фактори складу електроліту та їх концентрації, модифікації поверхні (до та після електронно-променевого оброблення) та режимів сканування (швидкість, сила натиску, розмір області сканування). Для кожної концентрації формували підгрупи з не менше ніж шести зразків (по три зразки немодифікованих та модифікованих електронним потоком).

На кожному зразку відскановували щонайменше 5 незалежних квадратних ділянок 10×10 мкм або 13×13 мкм.

Вимірювання виконували в контактному режимі ACM із використанням постійної сили натиску на зонд, що вважається більш чутливим до відхилень стабільності зворотного зв'язку порівняно з коливальними режимами при значному гідродинамічному демпфуванні кантилевера. При цьому силу натиску підтримували в діапазоні значень 5–15 нН (за показами системи зворотного зв'язку по відхиленню кантилевера), змінюючи її лише між серіями, але не в межах одного набору повторних вимірювань.

Швидкість сканування обирали в діапазоні 0,5–2,0 мкм/с (відповідно 0,5–2,0 Гц для вимірювальної ділянки 256×256 точок), що відповідає рекомендаціям щодо вимірювань в рідких середовищах для забезпечення компромісу між часом експерименту та мінімізацією гідродинамічних артефактів [17]. Для кожної комбінації «концентрація – тип зразка» проводили серії зі щонайменше трьома характерними швидкостями сканування: 0,5; 1,0 та 2,0 мкм/с.

Режими проведення експерименту узгоджували з фізичними характеристиками рідкого середовища. За низької іонної сили (0–0,01 М) товщина подвійного електричного шару є максимальною, тому для уникнення нестабільності контакту зонда збільшували силу натиску до 10–15 нН і обмежували швидкість сканування до 1,0 мкм/с. При середніх концентраціях (0,05 М) використовували номінальний режим (7–10 нН; 1,0–1,5 мкм/с), тоді як

за високих (0,5 М) знижували силу натиску (5–7 нН) і швидкість (0,5–1,0 мкм/с) для компенсації зростання в'язкого демпфування та шуму.

Узагальнені режими експерименту наведено в табл. 1, де для кожного типу електроліту зазначено діапазони густини, в'язкості, електропровідності та рекомендовані параметри АСМ-сканування.

Для забезпечення метрологічної простежуваності перед серіями вимірювань у кожен електроліт занурювали еталонну калібрувальну решітку TGZ-20 з відомою висотою ступені ($h = 20,0 \pm 0,5$ нм). Отримані значення висоти ступеня в електролітах не виходили за межі (19,5–20,5) нм для концентрацій 0–0,05 М, що відповідає відносній похибці не більше 5 %. При концентрації 0,5 М нітратів, максимальне відхилення зросло до ~8 %, що свідчить про вплив процесу демпфування та шуму на точність реконструкції профілю.

Табл. 1. Типові режими вимірювань АСМ у розчинах $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ при 25 °С

Середовище	C, М	ρ , г/см ³	η , мПа·с	σ , мСм/см	Сила натиску, F, нН	Швидкість сканування V, мкм/с	Розмір облас-ті, мкм
Діонізована H_2O	0	0,997	1,00	<0,001	10–15	0,5–1,0	10×10; 13×13
Низька іонна сила	0,01	1,00	1,02	1–3	10–15	0,5–1,0	10×10; 13×13
Помірна іонна сила	0,05	1,01	1,05	10–20	7–10	1,0–1,5	10×10; 13×13
Підвищена іонна сила	0,5	1,05	1,15–1,20	70–80	5–7	0,5–1,0	5×5; 10×10

Аналіз мікрорельєфу виконували як у термінах профілометричних характеристик (середня арифметична висота R_a по профілю), так і в термінах площинних параметрів S_a , S_q , S_{sk} , S_{ku} згідно ISO 25178-2:2021, використовуючи програмне забезпечення приладу NT-206V. Для кожної комбінації цих факторів і при не менш як 10 незалежних вимірювань, обчислювалися середнє значення S_a та стандартне відхилення $\sigma(S_a)$. Далі визначалися відносна похибка $\Delta S_a/S_a$ та коефіцієнт варіації C_v .

В підсумку проведеного дослідження, запропонована експериментальна схема, що поєднує використання модифікованих і немодифікованих металізованих пластин зі скла K8, рідинної комірки для АСМ NT-206 та контрольованих режимів сканування. Разом це забезпечило відтворювані умови для оцінювання впливу нітратних електролітів на результати вимірювання мікрорельєфу. Ретельна підготовка зразків і розчинів $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, а також калібрування за еталонною решіткою TGZ-20 гарантують метрологічну простежуваність експерименту та дозволяють відокремити власне метрологічні ефекти рідинної АСМ від можливих змін стану поверхні покриттів. Отже, отримана методика є адекватною основою для подальшого кількісного аналізу точності

та відтворюваності АСМ-вимірювань у нітратних електролітах.

Обговорення результатів експерименту

У вихідному стані (вимірювання в повітрі) для немодифікованих металізованих зразків середнє значення S_a знаходилося в діапазоні 15,8–17,5 нм, тоді як для модифікованих електронним потоком – 14,5–16,5 нм, рис. 2.

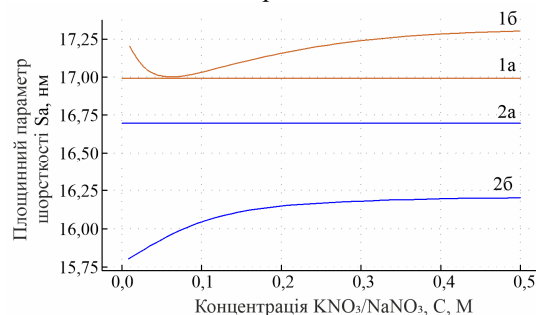


Рис. 2. Результати дослідження поверхневих мікронерівностей немодифікованих (1) та модифікованих електронним потоком (2) елементів з оптичного скла K8 на повітрі (а) та у воді з концентраціями $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ від 0 до 0,5 М (б)

Це узгоджується з раніше отриманими оцінками залишкових мікронерівностей. Перехід до вимірювань у деіонізованій воді приводив до зростання шумової складової сигналу й відповідно до збільшення $\sigma(Sa)$ до 1,8–2,0 нм при збереженні середнього рівня Sa в межах 16–18 нм.

Введення нітратних електролітів мало двоякий вплив. Так, при концентраціях 0,01–0,05 М товщина подвійного електричного шару зменшувалася, контакт зонда з поверхнею стабілізувався, що проявлялося у зниженні $\sigma(Sa)$ до 1,0–1,2 нм та відносної похибки $\Delta Sa/Sa$ до 6–8 %. При цьому середні значення Sa для модифікованих зразків залишалися у діапазоні 15,0–16,5 нм, що практично збігається з повітряними вимірюваннями, тобто вплив розчину на реальний мікрорельєф був мінімальним. Для немодифікованих зразків у тому ж діапазоні концентрацій спостерігали дещо більшу варіацію ($Sa = 16,5$ – $18,0$ нм; $\sigma(Sa) \approx 1,5$ нм), що корелює з появою нанодфектів, виявлених раніше при дослідженні зразків в морській воді.

Подальше збільшення концентрації $KNO_3/NaNO_3$ до 0,5 М призводило до посилення в'язкого демпфування кантилевера та росту спектральної щільності шуму зворотного зв'язку, що добре узгоджується з сучасними уявленнями про динаміку кантилеверів у рідких середовищах. У цьому режимі середні значення Sa змінювалися слабо (на 0,5–1,0 нм відносно вимірювань на

повітрі), проте $\sigma(Sa)$ зростало до 2,5–3,0 нм, а коефіцієнт варіації C_v досягав 15–18 %. На рис. 3 наведено типову залежність відносної похибки $\Delta Sa/Sa$ від концентрації нітратів для модифікованих і немодифікованих зразків.

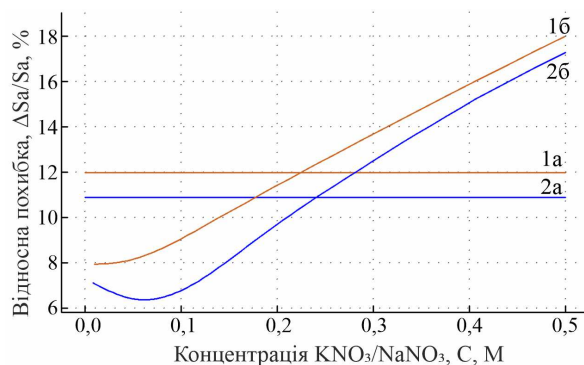


Рис. 3. Типова залежність відносної похибки $\Delta Sa/Sa$ від концентрації нітратів для модифікованих і немодифікованих зразків

У табл. 2 узагальнено результати оцінки точності вимірювань Sa для модифікованих зразків Al-покриттів (на повітрі $Sa \approx 16$ нм) залежно від концентрації нітратів, температури та швидкості сканування (для найрепрезентативніших комбінацій режимів).

Табл. 2. Вплив концентрації $KNO_3/NaNO_3$, температури та швидкості сканування на точність визначення Sa (модифіковані зразки)

Концентрація $KNO_3/NaNO_3$, C, М	Температура, T, °C	Швидкість сканування, V, мкм/с	Площинний параметр шорсткості, Sa , нм (середнє)	Стандартне відхилення значень Sa , $\sigma(Sa)$, нм	Відносна похибка, $\Delta Sa/Sa$, %
0	25	0,5	16,8	2,0	11,9
0,01	25	0,5	16,2	1,2	7,4
0,05	25	1,0	16,0	1,0	6,3
0,05	30	1,0	15,9	0,9	5,7
0,05	35	1,0	15,8	1,2	7,6
0,5	25	0,5	16,5	2,8	17,0

Візуальний аналіз топограм та профілограм показав, що в діапазоні концентрацій нітратів 0,01–0,05 М дрібні деталі мікрорельєфу (виступи та виколки з характерною висотою 5–10 нм та поперечним розміром 100–300 нм) відтворюються стабільно як для немодифікованих (рис. 4, а), так і для модифікованих зразків (рис. 4, б). При цьому для модифікованих зразків спостерігається менша кількість локальних піків, пов'язаних із нанодфектами (рис. 4, б), що відповідає результатам для морської води та соляних розчинів [14]. За 0,5 М при тих самих параметрах сканування на топограмах з'являються характерні «розмиті» ділянки

(рис. 4.1 а), що пов'язують із локальними зривами контакту та гідродинамічними артефактами.

Аналізуючи масив експериментальних даних у контексті сучасних публікацій з рідинної АСМ, можна відзначити, що виявлене «вікно» концентрацій нітратів добре узгоджується з загальними тенденціями щодо оптимізації йонної сили для мінімізації подвійного шару та шуму при збереженні адекватної чутливості кантилевера [18]. Разом з тим, на відміну від багатьох біологічних та полімерних систем, у нашому випадку реальний мікрорельєф металізованих оптичних поверхонь практично не змінюється внаслідок

контакту з нітратними розчинами, що дозволяє інтерпретувати зміни Sa та $\sigma(Sa)$ саме як наслідок метрологічних обмежень рідинної АСМ.

Додатковою перевагою використання модифікованих електронним потоком поверхонь є те, що навіть у «жорстких» режимах (підвищені концентрації нітратів, зменшені швидкості сканування) їхня шорсткість залишається в межах 15–

18 нм, тоді як немодифіковані зразки демонструють більшу варіацію Sa і часткову втрату високочастотних компонент рельєфу. Це повністю узгоджується з раніше встановленими закономірностями для морської води та ультразвукової дії, де модифіковані покриття зберігали мікрорельєф навіть за екстремальних механічних навантажень.

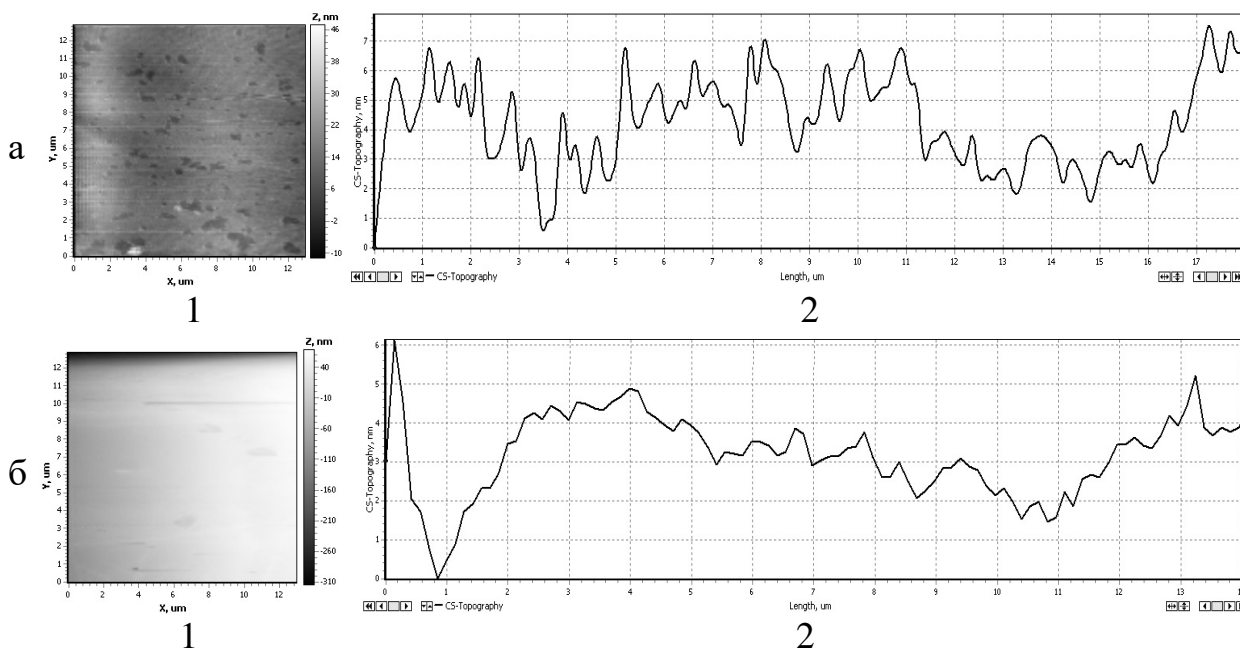


Рис. 4. Топограма (1) та профілограма (2) поверхні металізованого оптичного елементу (скло К8) немодифікованого (а) та модифікованого (б)

Підсумовуючи усе вищезазначене зазначимо, що проведена постановка та реалізація експерименту в рідинній комірці АСМ із нітратними електролітами показала, що оптимальний діапазон концентрацій $KNO_3/NaNO_3$ для кількісних вимірювань мікрорельєфу металізованих мікроелектронних компонентів знаходиться в інтервалі 0,01–0,05 М, де досягається компроміс між стабільністю зворотного зв'язку та мінімальною похибкою реконструкції профілю. У поєднанні з електронно-променевою модифікацією поверхонь та аналізом параметрів Sa , Sq , Ssk , Sku згідно ISO 25178-2:2021 це дозволяє забезпечити вертикальну чутливість до нанорівня та підвищити відтворюваність і міжлабораторну зіставність контролю якості мікроелектронних та оптоелектронних компонентів.

Висновки

Проаналізовано вплив іонної сили розчинів $KNO_3/NaNO_3$ у рідинній комірці АСМ на якість зворотного зв'язку та відтворення дрібних деталей мікрорельєфу. Це дозволило встановити, що підвищення концентрації цих розчинів зменшує товщину подвійного електричного шару й стабілізує контакт зонда, але водночас підсилює в'язке демпфування та шум. Встановлено, що оптимальним є

інтервал невисоких концентрацій, де досягається компроміс між стабільністю та мінімальною похибкою реконструкції профілю.

Надано практичні рекомендації для кількісних вимірювань у рідині, які полягають в наступному: проводити дослідження методом АСМ необхідно в області дії малої іонної сили. При цьому слід стабілізувати температуру та силу натиску, застосовувати еталони висоти й корекцію за електричною провідністю розчину. Тоді, вертикальна роздільна здатність АСМ забезпечує чутливість дослідження до нанорівня, що необхідно для контролю мікро- та оптоелектронних поверхонь.

Проведене факторне порівняння зразків до і після низькоенергетичної електронно-променевої модифікації. Встановлено, що модифіковані плівки демонструють зниження частини нанодфектів, чим дозволяють встановити більш стабільні оцінки шорсткості навіть за механічних збурень, тоді як немодифіковані зразки в більш «жорстких» рідинних режимах втрачають точність відтворення високочастотних елементів рельєфу.

Отримані результати підтверджують, що саме концентрація нітратного електроліту є критичним параметром точності рідинної АСМ і має визначатися у діапазоні невисоких значень, а впроваджен-

ня цих вимог, разом із метрологічною звітністю згідно ISO 25178-2:2021 підвищує достовірність контролю мікрорельєфу та міжлабораторну зіставність у виробництві прецизійних мікроелектронних компонентів.

Подальший розвиток заявленого напрямку полягає у формалізації діапазонів іонної сили для рідинної ACM та стандартизації процесу калібрування невизначеності (згідно ISO 25178-2) з міжлабораторною зіставністю; інтеграції ACM із мікрофлюїдними комірками з активним керуванням температурою та в'язкістю й датчиками електричної провідності для реалізації стабільного зворотного зв'язку; впровадженні моделей машинного навчання та «цифрових двійників» для адаптивних режимів і корекції шумів під конкретний електроліт, а також у проведенні рідинної ACM при безперервному автоматичному контролі якості мікроелектронних та мікрооптоелектронних компонентів із гібридизацією цього методу з методами електросилової мікроскопії та оптичної інтерферометрії.

Література

- [1] A. Beena Unni, R. Winkler, D. M. Duarte, K. Chat, & K. Adrjanowicz, "Influence of Surface Roughness on the Dynamics and Crystallization of Vapor-Deposited Thin Films", *The Journal of Physical Chemistry B*, 126 (40): 8072-8079, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04541.
- [2] F. M. Mwema, T.-C. Jen, & L. Zhu, *Thin Film Coatings: Properties, Deposition, and Applications* (1st ed.). CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2022. DOI: 10.1201/9781003202615.
- [3] F. Zhao, H. Tang, X. Zou, & X. Li, "A Review of Optical Metrology Techniques for Advanced Manufacturing Applications", *Micromachines*, vol. 16, no. 11, 1224, 2025. DOI: 10.3390/mi16111224.
- [4] S. Chatterjee, & R. Bhardwaj, "A short review on optical interferometry techniques for characterization of a thin liquid film on a solid surface", *Sādhanā*, 48, 30, 2023. DOI: 10.1007/s12046-023-02091-6
- [5] C. Yang, C.Q. Dang, W.L. Zhu, & et al. "High-speed atomic force microscopy in ultra-precision surface machining and measurement: challenges, solutions and opportunities", *Surf. Sci. Tech.* 1, 7, 2023. DOI: 10.1007/s44251-023-00006-5
- [6] T. Gotszalk, A. Marendziak, K. Kolanek, & et al. "Scanning probe microscopy as a metrology method in micro- and nanostructure investigations", *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, vol. 54, no.1, pp. 19-23, 2006. <https://www.researchgate.net/publication/228881923>
- [7] X. Chen, B. Li, Z. Liao, J. Li, X. Li, J. Yin, & W. Guo, "Principles and Applications of Liquid-Environment Atomic Force Microscopy", *Advanced Materials Interfaces*, vol. 9, no. 35, 2201864, 2022. DOI: 10.1002/admi.202201864
- [8] X. Hanqing, Y. Chuntang, C. L. Jie, & et al., "Effect of the high-current pulsed electron beam irradiation on microstructure evolution and high temperature performance of arc ion plated Ni-20Co-28Cr-10Al-0.5Y coating at 1373 K", *Surfaces and Interfaces*, 62: 106149, 2025. DOI: 10.1016/j.surf.2025.106149.
- [9] A. Deolia, A. Raman, & R. Wagner, "Low frequency photothermal excitation of AFM microcantilevers", *J. Appl. Phys.*, vol. 133, no. 21, 214502, 2023. DOI: 10.1063/5.0147341.
- [10] Da Wu, & et al. "Probing structural superlubricity of two-dimensional water transport with atomic resolution", *Science*, vol. 384, is. 6701, pp. 1254-1259, 2024. DOI: 10.1126/science.ad01544
- [11] В. Квасніков, М. Катаєва, & Т. Шкварницька, "Розробка методу калібрування скануючого зондового мікроскопу", *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*, вип. 2, с. 74–80, Груд 2021. DOI: 10.31891/2219-9365-2021-68-2-9.
- [12] H. Pancheva, O. Khrystych, E. Mykhailova, M. Ivashchenko, & A. Pilipenko, "Chemical deposition of CDS films from ammoniac-thiourea solutions", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2, no. 6(92), pp. 48–52, Apr. 2018. DOI: 10.15587/1729-4061.2018.128093.
- [13] Г. В. Канашевич, Д. І. Котельніков, В. А. Ващенко, *Спеціальні методи обробки оптичного скла* (Special methods of optical glass processing). Чернівці, Україна: Сіверська думка, 2002.
- [14] М. О. Бондаренко, & Ю. Ю. Бондаренко, "Дослідження впливу соляних розчинів на металеві поверхні оптичних елементів" (Investigation of the influence of saline solutions on the metallic surfaces of optical elements), на *IV міжнар. наук.-практ. конф. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем* (КЗЯТПС – 2016), Чернівці, 2016.
- [15] R. Pfeifer, O. Szabo, & D. K. Sharma, "Electrochemical Behavior of Saturated Potassium Nitrate Salts with Boron-Doped Diamond Electrode", *ACS Applied Engineering Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 2064-2071, 2025. DOI: 10.1021/acsanm.5c00239
- [16] J. Park, H. Kang, M. Agostini, & et al., "Introduction of a nitrate anion with solubility mediator in a carbonate-based electrolyte for a stable potassium metal anode", *Energy Storage Materials*, vol. 69, 2024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2024.103443>
- [17] P. Moraille, Z. Abdali, Mohini Ramkaran, & et al., "Experimental methods in chemical engineering: Atomic force microscopy – AFM", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*

vol. 100, no. 10, pp. 2778-2806, 2022.
<http://dx.doi.org/10.1002/cjce.24407>

Applied Sciences, vol. 9, no. 11, 2207, 2019. DOI:
10.3390/app9112207.

[18] C. Rodenbücher, K. Wippermann, & C. Korte,
“Atomic Force Spectroscopy on Ionic Liquids”,

UDC 621.382:531.7:539.216:544.65

A. V. Toptun, S. M. Saenko, N. O. Oshchepkov, D. S. Mironenko, M. O. Bondarenko
Cherkasy State Technological University, Cherkasy, Ukraine

EFFECT OF NITRATE ELECTROLYTES IN THE LIQUID CELL OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY ON THE ACCURACY OF MEASURING THE MICRORELIEF OF MICROELECTRONIC COMPONENTS

In the practice of scanning microscopy, it is increasingly necessary to measure the nanorelief of metallized samples in liquid media, where the choice of conductive solution for the cell directly affects the stability of feedback, noise level and the correctness of height reconstruction. At the same time, it is known that in liquids, the accuracy of measurement by atomic force microscopy (AFM) is determined by the balance between the thickness of the double electric layer, hydrodynamic damping of the cantilever and possible local electrochemical processes. However, the effect of nitrate saline solutions on the metrology of measurements of metal films on optical glass is described in fragments. The paper quantifies the influence of the concentration of nitrate electrolytes in the AFM liquid cell on the reproducibility and correctness of measurements of the microrelief of the studied surfaces. Practical recommendations for choosing the environment, scanning and calibration modes are offered. An additional comparison of the behavior of samples before and after low-energy electron beam modification of their surfaces was carried out. A series of experiments with $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ solutions have shown that increasing ionic strength reduces the thickness of the double layer and stabilizes the probe contact, but at the same time enhances viscous damping and spectral noise density, which impairs the reproduction of fine spatial details. The optimal interval of low concentrations turned out to be, in which the best compromise is achieved between the stability of the feedback and the minimum error in the reconstruction of the surface profile. It has been shown that going beyond these concentrations leads to an increase in measurement uncertainty due to hydrodynamic and electrochemical artifacts. Electron beam modification of metal films reduces the number of nanodefects and ensures the constancy of roughness estimates over time even under mechanical disturbances, while unmodified samples demonstrate a significant deterioration in metrological indicators. Therefore, it has been proven that the concentration of nitrate electrolyte is a critical parameter for the accuracy of AFM in a liquid. It is recommended to conduct studies using AFM in the area of low ionic strength, to stabilize the temperature and pressure force, using height standards and correction for the conductivity of the solution. It is concluded that surface electron beam modification of samples increases the reproducibility and reliability of microrelief estimates, which is important for quality control of microelectronic components.

Keywords: Ionic Force; Double Electric Layer; Viscous Damping; Local Electrochemical Process; Metrological Reproducibility.

Надійшла до редакції
21 жовтня 2025 року

Рецензовано
18 листопада 2025 року



© 2025 Copyright for this paper by its authors.
Use permitted under Creative Commons License Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).