

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОДЛОЖКИ

ВВЕДЕНИЕ

Осажденные из растворов пленки палладия характеризуются высокой износо- и коррозионной стойкостью, твердостью, хорошей электропроводностью и способностью к пайке. По этим причинам они перспективны для замены золота в электрических контактах и микросхемах, нанесения защитных и функциональных покрытий в циркониевых трубках реакторов при получении изотопов водорода, изготовления датчиков и др. [1–5]. Химическое осаждение светлых мелкозернистых пленок палладия особенно привлекательно, поскольку, в отличие от электрохимически осажденных пленок палладия, они однородны по толщине даже на изделиях сложного профиля, могут быть получены на поверхности различных, в том числе непроводящих материалов, являются более плотными и менее пористыми [6, 7].

Известно, что химическое восстановление палладия из растворов может протекать с участием гидразина и его производных, формальдегида, борогидрида, гипофосфита. В качестве лигандов ионов палладия могут использоваться аммиак, этилендиамин, цианид-, хлорид-ионы, EDTA [7–12]. В большинстве случаев предпочтение отдается наиболее стабильным щелочным электролитам, содержащим смешанные хлоридно-аммиачные комплексы палладия и гипофосфит [7–9]. Побочными процессами в аммиачно-хлоридных гипофосфитных растворах палладирования являются осаждение фосфора, содержание которого в покрытиях может достигать от 1,5 до 15 мол. %, и в очень малой степени – выделение водорода [7, 8].

Используемые растворы обеспечивают рост пленок до толщины 10–20 мкм на подложках с развитой поверхностью, но не свыше 0,5–0,8 мкм на диэлектриках и полупроводниках с гладкой поверхностью. Более толстые пленки отслаиваются из-за внутренних напряжений и плохого сцепления с основой [9–12].

Химическое осаждение палладия из гипофосфитных растворов протекает в автокаталитическом режиме, а для инициирования процесса необходим свежеполученный палладиевый катализатор. На его активность в реакции окисления гипофосфит-ионов сильно влияет происхождение катализатора. Так, пленки палладия растут на металлической поверхности, предварительно обработанной слабокислым разбавленным раствором PdCl_2 и содержащей зародыши палладия – продукт контактного вытеснения. Вместе с тем палладий не осаждается на диэлектриках, активированных обработкой в отдельных или совмещенных растворах хлоридов олова (II) и палладия (II) [6].

Существенным недостатком растворов химического осаждения палладия является невысокая стабильность: как правило, они разлагаются с выделением палладия в объеме раствора через 1,5–2 часа работы. Данный факт объясняется большим положительным значением электродного потенциала $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^0 = 0,915 \text{ В}$, что обуславливает быстрое восстановление Pd(II), а также автокаталитическим характером роста частиц палладия в объеме растворов.

Целью данной работы было изучение влияния добавок на стабильность гипофосфитного аммиачно-хлоридного раствора химического осаждения палладия, на микроструктуру пленок палладия, скорость их осаждения и предельную толщину, а также выявление факторов, обеспечивающих получение пленок палладия повышенной толщины (до 3 мкм и более) на трудно металлизированных подложках полупроводников и диэлектриков с гладкой поверхностью.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение палладия проводили из рекомендуемого в работе [8] аммиачно-хлоридного гипофосфитного раствора с концентрацией PdCl_2 0,01 моль/дм³ при pH 9,6–10,0 и температуре 50 ± 2 °С. Для повышения стабильности раствора и улучшения качества пленок палладия и прежде всего – их адгезии к подложкам в раствор вводили следующие добавки, играющие роль лигандов ионов палладия, ПАВ и блескообразователей (моль/дм³): ЭДТА 0,03–0,09, сахарин 0,005–0,01, моноэтаноламин (МЭА) 0,002–0,03, бутиндиол 0,001–0,01 и сульфосалициловая кислота (ССК) 0,005–0,03. Стабильность раствора в присутствии каталитически активной поверхности определяли как время от момента погружения образца до формирования центров кристаллизации в объеме электролита.

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, силикатное стекло и нанесенный на алюминий электрохимическим окислением в щавелевой кислоте слой оксида алюминия толщиной ~ 30 мкм, а также для сравнения – металлургическую медную фольгу. Предварительно на все подложки методом химического осаждения из растворов в соответствии с рекомендациями работ [6–9] был нанесен слой никеля толщиной ~1,0 мкм. Для инициирования осаждения никеля все подложки последовательно обрабатывали в подкисленных растворах SnCl_2 и PdCl_2 по традиционной методике [6, 7].

Все подложки с подслоем никеля перед осаждением палладия активировали в слабокислом $5 \cdot 10^{-4}$ М растворе PdCl_2 в течение 5–10 с. За это время изменений, заметных визуально или методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), не происходило, но контактное вытеснение следовых количеств палладия из раствора обеспечивало появление каталитической активности обработанной поверхности. Отметим, что контактное осаждение палладиевого катализатора на медь было возможным и без нанесения никелевого подслоя, однако в данной работе такой подслоем наносили с целью создания однотипных условий подготовки разных подложек.

Толщину осаждаемых пленок палладия определяли гравиметрически с помощью аналитических весов ВЛР-200. Толщину пленок считали предельной, если после их доращивания еще на 0,1 мкм происходило растрескивание или отслаивание пленки палладия. Убыль палладия в растворе рассчитывали по количеству осажденного на подложки металла из раствора заданного объема.

Микроструктуру полученных пленок исследовали методом СЭМ на приборе LEO-1420. Количество фосфора в пленках определяли методом рентгеноспектрального анализа (EDX) на микроанализаторе RONTES – приставке к электронному микроскопу. Фазовый состав пленок изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на кобальтовом излучении со скоростью записи 1 град/мин. Адгезионную прочность системы пленка палладия – подложка определяли, отслаивая пленки с помощью клейкой ленты или нанесением сетки царапин на расстоянии 0,5 мм друг от друга. Мерой адгезионной прочности была также предельная толщина пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рекомендуемый в работе [8] и взятый за основу аммиачно-гипофосфитный раствор химического осаждения палладия хотя и превосходит по своим эксплуатационным характеристикам и качеству получаемых пленок палладия ряд других растворов, тем не менее имеет множество недостатков. Главные из них – невысокие стабильность (не более двух часов), скорость осаждения (1,5 мкм/ч), адгезия пленок палладия и предельная толщина пленок (0,8 мкм) на подложках из кремния и стекла с гладкой поверхностью (табл.1).

Для устранения этих недостатков в раствор вводили модифицирующие добавки, обеспечивающие, судя по литературным данным [6, 7], выравнивающее или блескообразующее действие и способные связывать ионы палладия в комплексные соединения. Особенно важным представлялось выявить стабилизирующие добавки, увеличивающие скорость осаждения пленок палладия и обеспечивающие повышение адгезии пленок. Результаты исследования, часть которых приведена в табл. 1, свидетельствуют, что скорость роста пленок палладия возрастает при введении в раствор ЭДТА, МЭА и ССК в 1,2, 1,4 и 1,7 раза соответственно. Скорость осаждения снижается в 1,6 раза в присутствии сахарина и падает до нуля при введении бутиндиола.

По влиянию на устойчивость раствора (время образования палладия в объеме электролита) добавки располагаются в другой последовательности. Наиболее стабилен раствор, содержащий МЭА. Устойчивость раствора не меняется при введении ЭДТА и уменьшается в присутствии ССК и сахарина. Увеличить предельную толщину пленок палладия удалось при введении в раствор МЭА и ССК, в то время как другие испытанные добавки на предельную толщину пленок не влияют. Отметим, что пленки с указанной в табл. 1 предельной толщиной выдерживают адгезионные испытания, описанные в разделе «Методика эксперимента».

Данные свидетельствуют, что наилучшей добавкой, положительно влияющей на стабильность раствора и на скорость роста пленок палладия, является МЭА.

Таблица 1

Влияние добавок в раствор химического осаждения палладия на его стабильность, скорость роста и предельную толщину пленок палладия

Добавка*	Стабильность р-ра, мин или сут.	Скорость роста пленок, мкм/ч	Предельная толщина пленок, мкм	
			Si и стекло	Al ₂ O ₃ и Cu(фольга)
Исходный раствор	100–120 мин	1,5	0,8	2,5
Сахарин	30–40 мин	0,9	0,7	2,0
ЭДТА	100–120 мин	1,8	0,8	2,5
МЭА	2–3 сут.	2,1	2,5	5,0
ССК	60–80 мин	2,5	2,5	5,0

*Данные в таблице приведены для растворов с добавками в количестве, обеспечивающем наилучшие механические характеристики.

Приведенные на рис. 1 кривые зависимости толщины пленок палладия от длительности осаждения свидетельствуют, что в течение одного часа пленки осаждаются с постоянной скоростью, которая в присутствии ЭДТА, МЭА, и ССК выше, а при наличии сахараина ниже, чем в случае исходного раствора без добавок. При более длительном осаждении скорость роста пленок из всех исследованных растворов замедляется, что можно объяснить снижением концентрации восстанавливаемых ионов палладия и гипофосфит-ионов в растворе, пассивацией поверхности растущих пленок, а также уменьшением площади растущей поверхности вследствие структурных перестроек. Снижение концентрации ионов палладия действительно имеет место: к моменту достижения пленками толщины ~ 2 мкм концентрация уменьшается почти вдвое. Вместе с тем это не является единственной причиной, поскольку более быстро растущие пленки достигают большей толщины до момента начала уменьшения скорости осаждения (загибы на кривых, рис. 1). Вторая причина – пассивация растущей поверхности пленок может быть следствием адсорбции компонентов раствора и включения в пленки побочных продуктов реакции, в том числе фосфора. Данные рентгеноспектрального анализа свидетельствуют, что содержание фосфора в пленках по мере их роста от 0,5 до 3 мкм возрастает от 1,8 до 5,6 ат. %. Этот факт также свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о влиянии состава пленок на скорость их осаждения.

Исследование фазового состава пленок методом рентгенографии позволило установить, что все пленки палладия, осажденные на подложки с развитым рельефом (медную фольгу, оксид алюминия), являются рентгеноаморфными (рис. 2, а). На рентгенограммах имеется гало в области 2θ , соответствующей металлическому палладию. Пленки, осажденные на гладкие подложки (кремний, стекло), состоят из дефектных кристаллов палладия с неболь-

шой долей фосфидов палладия Pd_5P_2 и Pd_9P_2 (рис. 2, б). Наличие в растворе добавок практически не сказывается на фазовом составе пленок.

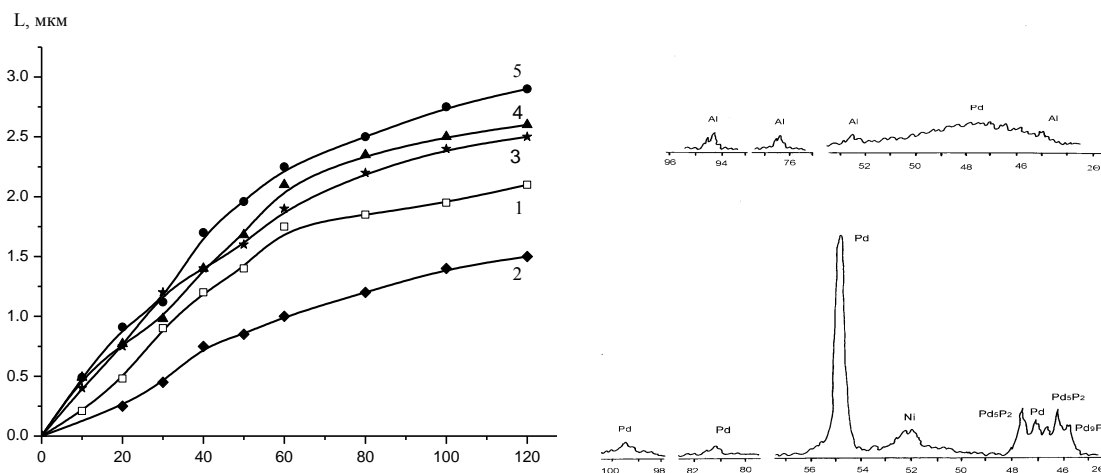


Рис. 1. Зависимость толщины пленок осажденного палладия (l) от времени осаждения (t) на медной фольге в присутствии различных добавок: 1 – исходный раствор без добавок, 2 – сахарин, 3 – EDTA, 4 – МЭА, 5 – ССК

Рис. 2. Рентгенограммы пленок палладия толщиной 2,5 мкм, осажденных: а – на оксид алюминия, б – кремний

Микрофотографии поверхности всех четырех изученных подложек после нанесения подслоя никеля толщиной 1 мкм (рис.3, а–г) свидетельствуют о плотной упаковке зерен округлой формы, отсутствии в пленках никеля заметных пор и зависимости размеров зерен никеля от морфологии поверхности подложки. Так, на гладких поверхностях стекла и кремниевых пластин более 90 % зерен не превышает 20–40 нм в диаметре; на поверхности Al_2O_3 и медной фольги зерна в основном имеют размеры до 60–80 нм, но их отдельные агрегаты достигают 150 нм на Al_2O_3 и 400 нм на медной фольге.

Пленки палладия толщиной 0,5 мкм, осажденные на никелевый подслоя, имеют значительно более крупнозернистую структуру (рис. 3, д–з); размеры зерен палладия на порядок больше. Так, размеры зерен палладия в пленках на стекле и кремнии находятся в пределах 200–1000 нм, хотя средние размеры зерен составляют в обоих случаях около 500 нм, что соответствует толщине пленок палладия. Наиболее крупные из указанных зерен являются конгломератами из нескольких частиц. На увеличенных фотографиях пленок палладия на кремнии (рис 2, е) заметно наличие на поверхности зерен многочисленных зародышей палладия с размерами ~100 нм плотно сросшихся друг с другом, хотя на других подложках такое зародышеобразование не характерно.

При такой же толщине пленок палладия (~ 0,5 мкм) на более развитых поверхностях Al_2O_3 и медной фольги формируются значительно более крупные зерна с большим разбросом размеров (150–2500 нм на Al_2O_3 и 300–3500 нм на меди). Пленки имеют многочисленные поры с диаметром, сопоставимым с размерами самых мелких зерен (рис. 3, ж, табл. 2). Поскольку размеры крупных зерен больше толщины пленок палладия, логично предпо-

ложить, что эти зерна плоские, а зародыши палладия склонны к срастанию друг с другом.

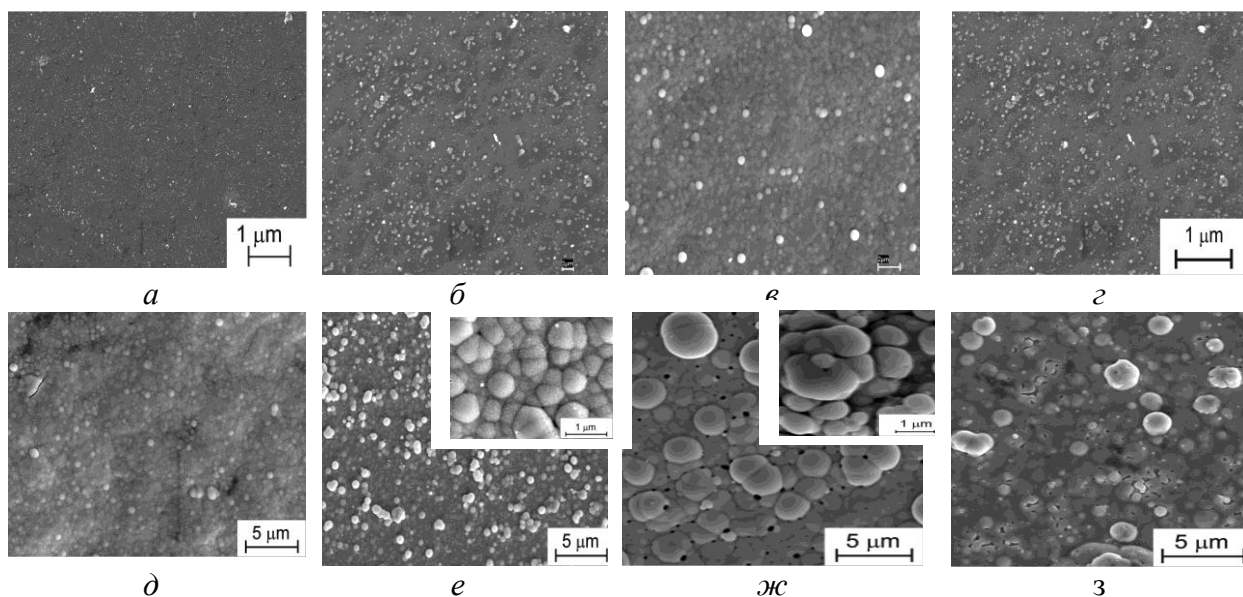


Рис.2. СЭМ фотографии поверхности пленок никеля толщиной 1 мкм (*а, б, в, з*) и палладия толщиной 0,5 мкм (*д, е, ж, з*); химически осажденных:
а, д – на стекле, *б, е* – кремнии, *в, ж* – медной фольге, *з, з* – Al_2O_3

Результаты исследования свидетельствуют, что природа и микроструктура поверхности подложки существенным образом влияет на микроструктуру подслоя никеля, которая, в свою очередь, определяет закономерности формирования, роста и срастания частиц палладия, а следовательно, морфологию поверхности формируемых пленок.

Представленные в табл. 2 данные о размерах зерен и пор в пленках палладия на различных стадиях их роста свидетельствуют об изменениях микроструктуры пленок по мере увеличения их толщины. Так, при увеличении толщины пленок палладия, осажденных из исходного раствора, от 0,5 до 2,0 мкм на медной фольге с подслоем никеля наблюдается рост размеров зерен, число пор при этом незначительно уменьшается, а размеры наиболее крупных из них возрастают.

Таблица 2

Концентрация пор и пределы размеров зерен в пленках палладия на разных стадиях их роста на медной фольге

Толщина пленок, мкм	Концентрация пор, мкм ⁻²	Пределы размеров зерен, нм	Пределы размеров пор, нм
0,5	4–5	300–3500	200–500
1,0	4–5	400–4000	200–700
2,0	2–3	700–8000	300–1000

Выявленные закономерности проливают свет на возможные причины ухудшения адгезии пленок палладия по мере роста толщины пленок и сильную зависимость адгезии от природы и морфологии поверхности подложки. Рекристаллизационные явления процесса роста могут быть причиной сниже-

ния адгезии по мере осаждения палладия. Отметим, что на развитой поверхности подложек частицы палладия срастаются лишь в плоские образования, что обеспечивает прочное адгезионное взаимодействие пленок палладия с поверхностью Al_2O_3 медной фольги и благодаря чему достигается большая предельная толщина пленок на этих подложках по сравнению со стеклом и кремниевыми пластинами.

Характерной особенностью пленок палладия на гладких подложках (кремний, стекло) является формирование мелких кристаллических зерен по 3D механизму, тогда как пленки на развитых поверхностях (Al_2O_3 , медная фольга) формируются в процессе разрастания плоских зерен на поверхности подложки, что напоминает известный 2D механизм Странского-Крастанова. Учитывая, что во всех случаях осаждение палладия происходит на подложке никеля толщиной 1 мкм, влияние природы подложки, по-видимому, не может быть выраженным. Следовательно, закономерности формирования и роста зерен пленки определяются рельефом поверхности подложки и, в свою очередь, определяют степень кристалличности.

Причина ускорения роста пленок палладия в присутствии ЭДТА и особенно – МЭА и ССК может заключаться как в особенностях состояния поверхности, так и микроструктуры пленок.

Из представленных на рис. 4 фотографий поверхности пленок палладия следует, что введение в раствор МЭА и ССК сильно влияет на микроструктуру пленок. Так, в пленках толщиной 2 мкм, полученных из растворов с добавками ССК и МЭА, практически полностью отсутствуют крупные плоские зерна, концентрация зерен с диаметром 1–3 мкм составляет всего лишь 0,2–1,0 мкм⁻² вместо 10 мкм⁻² в случае пленок, осажденных из исходного раствора. Средние размеры зерен в пленках, полученных из растворов с указанными добавками, составляют ~300 нм и не меняются при увеличении толщины пленок от 0,5 до 2,0 мкм.

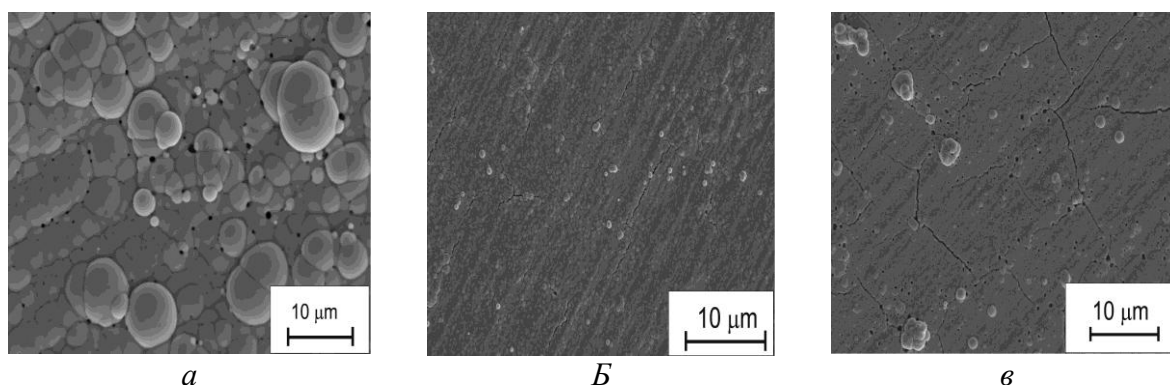


Рис. 4. СЭМ фотографии поверхности пленок палладия толщиной 2 мкм, осажденных на медную фольгу:

а – из исходного раствора, *б* – с добавкой МЭА, *в* – с добавкой ССК

Аналогичное изменение микроструктуры пленок палладия с формированием монодисперсных мелкозернистых плотно упакованных пленок в присутствии ССК и МЭА происходит на всех исследованных подложках и приводит к существенному снижению внутренних напряжений, и соответственно

к увеличению предельной толщины пленок (см. табл. 1). Данный факт свидетельствует о подавлении в присутствии добавок процесса срастания зерен и формирования конгломератов. Таким образом, микроструктура пленок не меняется по мере их роста и отсутствует важнейшая причина возможного появления внутренних напряжений в пленках и их отслаивания от подложки.

Вероятно, мелкозернистая структура пленок палладия является важнейшим условием их высокой каталитической активности в реакции окисления гипофосфит-ионов и, соответственно, восстановления палладия, о чем свидетельствуют высокие скорости роста пленок из растворов в присутствии МЭА и ССК (см. табл. 1). Сильное стабилизирующее действие добавки МЭА по отношению к самопроизвольному восстановлению ионов палладия в объеме раствора, по-видимому, обусловлено возможной прочностью комплексных соединений. По этой причине в отсутствие катализатора (свежевосстановленного палладия) процесс окисления гипофосфит-ионов сильно заторможен и раствор стабилен.

ВЫВОДЫ

1. Изучено химическое осаждение пленок палладия из аммиачно-гипофосфитного раствора на подложки, различающиеся химической природой и морфологией поверхности – оксид алюминия, силикатное стекло, кремниевые пластины и медную фольгу. Показано, что введение добавки моноэтаноламина позволяет увеличить устойчивость раствора от двух часов до двух суток, скорость осаждения от 1,5 до 2,1 мкм/ч, предельную толщину пленок палладия с удовлетворительной адгезией от 0,8 до 2,5 мкм на подложках с гладкой поверхностью (кремний, стекло) и от 2,5 до 5 мкм на подложках с более развитой поверхностью (оксид алюминия, полученный анодированием алюминия, и медная фольга).

2. Предложены подготовительные операции, обеспечивающие получение пленок палладия на подложках различной химической природы (диэлектрики, металлы, полупроводники), которые включают химическое осаждение подслоя никеля и контактное вытеснение палладия из раствора.

3. Определены структурные особенности пленок палладия, осажденных из аммиачно-гипофосфитного раствора на подложках, различающихся химической природой и рельефом поверхности. Установлено, что размеры зерен палладия в пленках, осажденных на гладкие поверхности монокристаллического кремния и стекла, составляют 200–1000 нм (средний размер зерен, равен толщине пленок); на Al_2O_3 и Cu -фольге образуются более полидисперсные зерна 150–3500 нм в диаметре, средний размер которых существенно превышает толщину пленок. Показано, что крупные зерна являются конгломератами более мелких частиц.

4. Установлено, что кристалличность химически-осажденных пленок палладия резко возрастает при переходе от подложек из оксида алюминия к кремниевым подложкам.

5. Установлен факт укрупнения зерен палладия по мере роста толщины пленок, что является причиной ухудшения адгезионного взаимодействия пленок с подложкой и их отслаивания. Определено, что добавки моноэтаноламина и сульфосалициловой кислоты в раствор химического осаждения палладия обеспечивают мелкозернистость пленок палладия и постоянство микроструктуры пленок по мере их роста, позволяют повысить адгезию пленок и их предельную толщину.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sabina K. Gade, Paul M. Thoen, J. Douglas Way* // J. of Membrane Sci. 2008. Vol. 316, № 1–2. P. 112–118.
2. *Heng-Ing Chen, Yen-I Chou, Chin-Ji Chu* // Sensors and Activators B: Chemical. 2002. Vol. 85, № 1–2. P. 10–18
3. *Cristina M., Oliveira F.* // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53, № 28. P. 8138–8143.
4. *Alvar E. Navaei, Reza M., Rezaei G. M. et al.* // J. of Natural Gas Chemistry. 2008. Vol. 17, № 4. P. 321–326.
5. *Masahiro Senshimo, Minori Ozawa, Masato Sone et al.* // J. of Membrane Sci. 2008. Vol. 324, № 1–2. P. 181–187.
6. *Electroless Plating: Fundamentals & Applications* / Ed. by G. O. Mallory, J. B. Hajdu. American Electroplaters and Surface Finishers Society: Orlando F 1. 1990. 273 p.
7. *Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И.* Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн. 1987. 270 с.
8. *Athavale S. N., Totlani M. K.* // Metal Finish. 1989. Vol. 87, № 1. P. 23–27.
9. *Kolertic E., Fundo A. M., Motheo A. J., Abrantes L. M.* // J. Braz. Chem. Soc. 2005. Vol. 16, № 1. P.103–107.
10. *Ikeda Y., Nawafune H., Mizumoto S. et al.* // J. of Adhesion and Adhesives. 2001. Vol. 21, № 3. P 233–239.
11. *Kordas K., Nanaia L., Balia K. et al.* // Applied Surface Sci. 2000. Vol. 168. P 66–70.
12. *Lim V. W., Kang E. T., Neoh K. G.* // Synthetic Metals. 2001. Vol.123. P. 107–115.