

вакуумном цикле, полностью совместимы с технологией микрoeлектронных производств, имеют перспективы развития в области микросистемных технологий и являются экологически чистыми.

1. Вечер А.А., Жук П.П. Химические сенсоры. Мн. 1990.
2. Techn. Dig. of the 4-th Int. Meeting on Chemical Sensors. Tokyo, 1992.
3. Ильюшонок И.П., Пахомов Л.Г., Почтенный А.Е., Фель Я.А. Физика и технология тонкопленочных полимерных систем: Матер. Всесоюз. научно-техн. конф. Ташкент, 1991. Т.2. С.30.
4. Мальченко С.Н. Электромеханические микросистемы. Сенсорные системы и компоненты. Акусто-электронные системы и компоненты: Тез. докл. СПб, 1993. С.257.
5. Юшкевич А.Т., Федоров А.Н., Луневич А.Я., Шеремет И.М. // Там же. С.349.
6. Емельянов Ю.Л., Хатько В.В. Физика и технология тонкопленочных полимерных систем: Матер. II научно-техн. конф. Пружаны, 1993. С.147.
7. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М. 1991.
8. Wright J.D. // Progr. in Surface Sci. 1989. V.32. № 1-2. P. 1.
9. Heilmann A., Lantto V., Muller M., Hamann C. // Sensors and Actuators. 1992. B7. P. 522.
10. Schierbaum K., Schindler K., Gopel W. 2 Int. Meet. Chem. Sensors. Bordeaux, 1986. P. 195.
11. А.с. №1625258 (СССР). Источник ионов металлов / Белый И.М., Бочаров В.Ф., Поплавский В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В.
12. Винокуров В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом: Тез. докл. Всесоюзн. конф. Мн., 1979. Ч.3. С. 43.
13. Буренков А.Ф., Ильюшонок И.П., Почтенный А.Е. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. №6. С. 123.
14. Robinet S., Salvi M., Clarisse C. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1991. V. B53. P.46.
15. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Мн. 1989.
16. Enomoto K.M.H., Nakamura V. Techn. Dig. of the 4th Int. Meeting on Chemical Sensors. Tokyo, 1992. P. 478.
17. Елович С.Ю., Жаброва Г.М. // Журн. физ.хим. 1939. Т. 13, №12. С. 1761.
18. Данилин Б.С. Магнетронные распылительные системы. М., 1982.

УДК 541.64.532.72:546.56

Т.Н. ВОРОБЬЕВА, В.В. СВИРИДОВ

## ПРИРОДА АДГЕЗИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ, ОСАЖДЕННОЕ ИЗ РАСТВОРА

The investigation of composition and micro structure of interface in film system copper-polyimide formed in the process of electroless copper plating on the surface activated by tin and palladium compounds has shown that the near surface layer of metallized substrate 30 nm in thickness includes fine particles of Cu, Pd, their oxides, Sn(II) and Sn(IV) oxo and hydroxo compounds. A sufficient part of Cu, Sn and Pd atoms form C-O-Me and C-N-Me bonds in the result of metal ion interaction with carboxyl and amido groups.

Осаждение металлов из растворов на поверхность полимеров находит широкое применение в производстве электрорадиоаппаратуры, различных приборов и при декоративной отделке пластмасс. Металлизированные пластмассы в отличие от изделий из металла характеризуются легкостью и дешевизной, а в отличие от изделий из пластмасс — уменьшенной газопроницаемостью, горючестью, повышенной износо- и светостойкостью, тепло- и электропроводностью. Альтернативными путями получения металлизированных диэлектриков, помимо осаждения металлических покрытий из растворов, являются процессы вакуумной металлизации или прикрепления тем или иным способом готовой металлической фольги. По сравнению с этими путями химико-гальваническая металлизация является более материал- и энергосберегающей, экологически чистой технологией, позволяющей в широких пределах варьировать толщину покрытий, природу осаждаемых металлов и сплавов, а также обеспечивающей локальное осаждение металлических рисунков. Указанные достоинства связаны с тем, что при осаждении из растворов металлических покрытий сберегается электроэнергия, необходимая для плавления или испарения металла при его литье или вакуумной металлизации, а также для проката металла в фольгу. Кроме того, в случае получения металлических рисунков локальное осаждение металла устраняет необходимость в применении экологически небезопасных и

материалоемких процессов фотолитографии и травли значительной части металла в отходы.

Указанные отличительные особенности процессов осаждения металлических покрытий и рисунков из растворов обуславливают актуальность разработки широкого спектра технологий химико-гальванической металлизации пластмасс. Одной из наиболее трудно решаемых проблем в таких разработках является обеспечение хорошего сцепления металла с подложкой. Успех в решении этой проблемы определяет качество изделий. Наиболее часто высокую адгезионную прочность достигают за счет механического "замкового" сцепления контактирующих поверхностей. Оно обеспечивается путем создания развитого рельефа поверхности полимера с помощью механических, физических, химических обработок. Легко придать шероховатость поверхности без существенного снижения когезионной прочности приповерхностного слоя диэлектрикам или композиционным материалам за счет удаления одной из фаз, которая находится в матрице другой фазы в мелкодисперсном состоянии. Однако увеличение шероховатости поверхности в случае однофазных диэлектриков с гладкой поверхностью приводит к ухудшению электрических параметров, когезионной прочности приповерхностного слоя и делает невозможным получение металлических рисунков с малыми размерами элементов.

Известно, что адгезионное взаимодействие в системе полимер–металл может иметь химическую природу. Например, в работах [1–4] установлено, что высокая адгезионная прочность реализуется при наличии на поверхности полимера функциональных кислородсодержащих групп типа  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , в которых ионы  $\text{H}^+$  могут обмениваться на катионы осаждаемого металла. Отмечается, что внутренняя поверхность металлических покрытий, осажденных на полимеры, часто бывает окисленной [5–7].

Особенно важными при рассмотрении природы адгезии являются вопросы о том, происходит ли проникновение осаждаемого из раствора металла в приповерхностный слой диэлектрика с очень гладкой поверхностью, какова реальная площадь контакта пленки металла с такой подложкой. Имеющиеся в литературе данные по этой проблеме немногочисленны. Например, в работе [8] с использованием метода резерфордского рассеяния установлено, что глубина проникновения никеля в полиимидную пленку (ПП) при его химическом осаждении из раствора составляет 60 нм, а в подложке на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или графита — до 140 нм и более. В первом случае адгезия пленки Ni-P значительно ниже, чем для подложек на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако неясно, каковы микроструктура и состав образующейся границы контакта.

В настоящее время понимание природы адгезионного взаимодействия между полимерной подложкой и металлическим покрытием, осаждаемым из раствора в условиях, когда исключена возможность термостимулируемой диффузии в полимер, крайне недостаточно для прогнозирования и управления адгезией. В данной работе обобщаются результаты исследований проблемы адгезионного взаимодействия в системе полимер – осаждаемое на его поверхность из раствора металлическое покрытие. В качестве исследуемого полимера выбрана полиимидная пленка. Выбор объекта обусловлен уникальностью практических свойств ПП (термостойкостью, механической прочностью, хорошими диэлектрическими параметрами), а также трудностью в достижении хорошей адгезии металлических пленок к гладкой и химически инертной подложке.

Химическое осаждение меди на ПП осуществляли по методике, описанной в ряде работ [7, 9–11], путем последовательного проведения операций травления ПП в щелочном растворе, обработки ее в подкисленном растворе  $\text{SnCl}_2$ , промывки в воде, обеспечивающей гидролиз адсорбированных соединений  $\text{Sn(II)}$  и химического осаждения пленки меди толщиной около 100 нм из формальдегидного раствора. Доразмещение медных покрытий осуществляли гальваническим путем из сернокислого электролита.

Исследование природы и протяженности границы раздела металл–полимер проводили с использованием методов электронной микроскопии (ЭМ), электронографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Исследование влияния различных факторов на прочность адгезионного взаимодействия в системе медь–полиимид показало, что каждая из последовательных стадий обработки подложки и осаждения на нее меди вносит свой

вклад в это взаимодействие. Наиболее важной является операция травления поверхности ПП.

Нами установлено, что высокая адгезия пленки осаждаемого металла (700 Н/м) достигается при условии, когда в процессе травления происходит полное и равномерное удаление поверхностного слоя ПП толщиной 0,5 мкм, а новый обнажаемый слой имеет однородный мелкозернистый рельеф, сформированный прилегающими друг к другу полусферами — вершинами глобул полиимида. ЭМ исследование свидетельствует, что в случаях, когда обеспечивается максимальная адгезия, размеры зерен колеблются от 20 до 80 нм, их концентрация составляет  $300 \text{ мкм}^{-2}$ , основная масса зерен имеет размеры 20–30 нм. По данным ЭМ исследования углеродных реплик поверхности ПП до и после травления, реальная площадь поверхности соприкасающихся куполов превы-

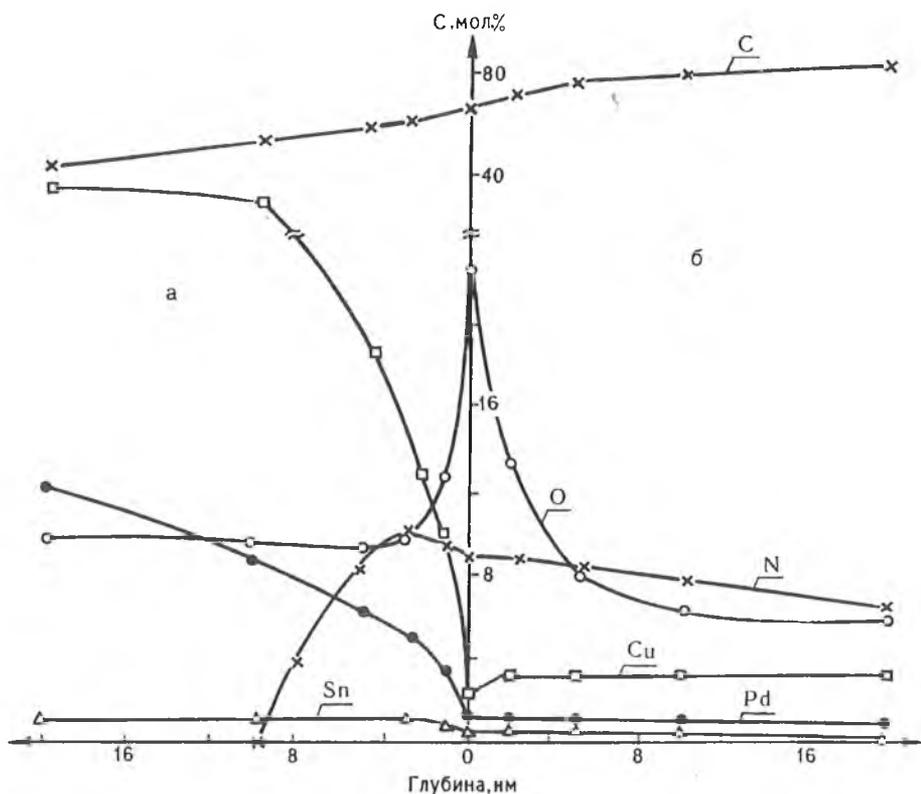


Рис. 1. Кривые распределения атомов углерода, кислорода, азота, олова, палладия и меди по глубине пленки меди (а) и полиимидной пленки (б) со стороны границы раздела.

шает исходную площадь поверхности не менее чем в 1,5 раза.

Ранее с использованием метода многократно нарушенного полного внутреннего отражения в ИК области нами было установлено, что в результате взаимодействия полиимида со щелочью происходит раскрытие имидных циклов с образованием карбоксильных групп и аминокрупп [10]. В этой же работе на основе данных атомно-абсорбционной спектроскопии показано, что после травления в оптимальных условиях поверхность ПП содержит  $28 \cdot 10^{-3}$  ммоль/м<sup>2</sup> функциональных групп, способных к обмену с ионами металлов из растворов. В связи с этими данными особый интерес представляло проследить поведение образующихся карбоксильных и аминокрупп при обработке ПП в растворах хлоридов олова, палладия и химического осаждения меди.

На рис. 1 представлены профили распределения атомов различных элементов в приповерхностных слоях ПП, прошедшей обработку в растворах травления, хлоридов олова и палладия и химического осаждения пленки меди до толщины 100 нм. Данные получены методом РФЭС в результате исследования системы ПП – покрытие из меди после ее расслаивания и затем после-

довательного ионного травления приповерхностной зоны пленок меди и полиимида. Аналогичны профили распределения атомов в приповерхностной зоне ПП, содержащей тонкую (10 нм толщиной) пленку химически осажденной меди.

Результаты свидетельствуют о том, что глубина проникновения атомов металла в ПП составляет 20–30 нм и более. Состав приповерхностного слоя ПП глубиной до 20 нм сильно отличается от такового в объеме ПП. Приповерхностная зона полимера включает атомы олова, палладия, меди, а содержание кислорода в ней намного выше, чем в исходном полиимиде. По-видимому, после обработки в щелочном травителе стыки между глобулами полиимида играют роль капилляров, по которым обрабатывающие растворы проникают в приповерхностный слой ПП на глубину, сопоставимую с размерами зерен. При этом формируется зона, которая после обработок в соответствующих растворах может содержать атомы олова, палладия и меди.

Исследование с использованием электронной микроскопии следующей стадии подготовки ПП к металлизации показало, что в результате обработки травленной поверхности полимера в подкисленном растворе  $\text{SnCl}_2$  и последующего гидролиза соединений  $\text{Sn(II)}$  при промывке водой на поверхности ПП образуется островковая пленка из мельчайших частиц соединений олова нанометровых размеров [3]. Островки повторяют рельеф поверхности травленной ПП. Размеры островков в зависимости от состава раствора  $\text{SnCl}_2$  колеблются в пределах 8–160 нм, их концентрация составляет 300–620 на  $1 \text{ мкм}^2$ . Островки покрывают около 40% поверхности. Эти островки состоят из более мелких частиц с размерами до 2 нм [12, 13]. Методом электронографии найдено, что в состав наблюдаемых частиц входят оксо- и гидроксосоединения  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$  и в небольшом количестве — хлориды, такие как  $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В случае большого содержания соединений олова на подложке островки накладываются друг на друга, плоские островки превращаются в объемные зерна. Адгезия осаждаемого на таких островках медного покрытия невысока. Пленка меди ослабляется из-за разрушения слоя соединений олова. Химический иодометрический анализ соединений олова (II) и (IV), специально десорбированных с поверхности ПП, показал, что в образцах, для которых достигается максимальная адгезия покрытий, суммарное содержание соединений  $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Sn(IV)}$  составляет 0,3–0,6 ммоль/ $\text{м}^2$  при соотношении  $\text{Sn(II)}:\text{Sn(IV)}$ , равном 4:1.

Исследование методом РФЭС поверхности ПП, содержащей адсорбированные соединения олова, свидетельствует, что эти соединения находятся не только на поверхности, но и проникают в глубь подложки на расстояние до 35 нм. Профиль распределения атомов олова в приповерхностном слое ПП на этой стадии обработки имеет четыре участка (рис. 2), соответствующие зонам: 1) наибольшего содержания – 0–2 нм, 2) быстрого его уменьшения – 2–4 нм, 3) постоянного содержания – 4–20 нм, 4) постепенной убыли после 20 нм. Протяженность зоны наибольшей концентрации соединений олова толщиной 2 нм соответствует размерам частиц гидроксосоединений олова.

Пик  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  в РФЭС спектре атомов олова, расположенных на поверхности и в приповерхностной зоне ПП, имеет энергию связи 486,0–486,3 эВ. Сопоставление этих значений со справочными данными [14, 15] показывает, что атомы олова входят в состав гидроксосоединений. По мере увеличения глубины расположения атомов олова максимум пика оказывается сдвинутым в область больших энергий связи, что соответствует изменению соотношения  $\text{Sn(II)}:\text{Sn(IV)}$  в пользу атомов олова в большей степени окисления (рис. 3,а).

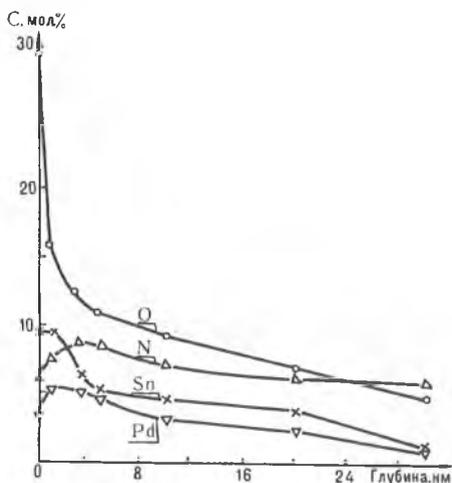


Рис. 2. Профиль распределения атомов олова в полиимидной пленке после ее обработки в растворах  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{PdCl}_2$

Анализ данных об относительном содержании атомов металлов и кислорода в приповерхностном слое металлизированной ПП свидетельствует, что атомы кислорода одновременно входят в состав полиимида и кислородсодержащих соединений олова, образуя цепочки типа C-O-Sn. Такие цепочки могут возникать в результате ионного обмена с атомами водорода карбоксильных групп.

ЭМ исследование свидетельствует, что после обработки ПП раствором  $\text{PdCl}_2$  на поверхности, занятой островками соединений олова, появляются

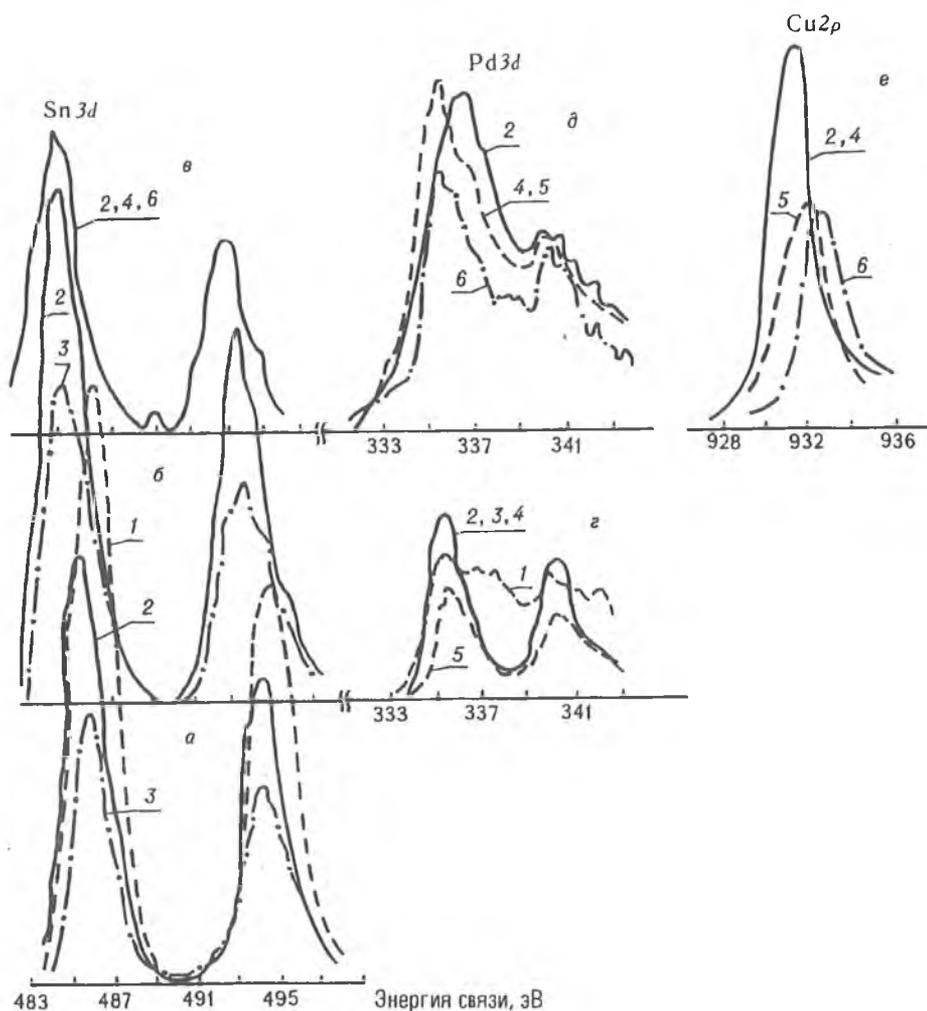


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры, соответствующие атомам олова, палладия и меди в приповерхностной зоне полиимидной пленки. Глубина анализируемого слоя 0, 1, 2, 3, 5, 10, 30 нм соответствует кривым 1, 2, 3, 4, 5, 6:

а — после обработки пленки в растворе  $\text{SnCl}_2$ ; б, г — в растворах  $\text{SnCl}_2$ ; затем  $\text{PdCl}_2$ ; в, д, е — в растворах  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$  и химического меднения

мельчайшие частицы палладия с размерами 1–4 нм. Идентификация их природы проведена методом электронографии. Наличие на поверхности ПП, активированной растворами  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{PdCl}_2$ , металлического палладия подтверждается также данными РФЭС. В спектрах имеется пик  $\text{Pd } 3d_{5/2}$ , максимум которого соответствует 335,5 эВ (рис. 3, д).

Размеры, концентрация и характер расположения по поверхности подложки частиц соединений олова и металлического палладия зависят не только от концентрации растворов  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{PdCl}_2$ , времени их хранения, но и от условий травления подложки [12, 13]. В тех случаях, когда осаждаются равномерные мало-пористые, с высокой адгезией пленки меди, соединения олова в виде плоских островков в один слой покрывают поверхность ПП, концентрация частиц палладия составляет  $10^4 \text{ мкм}^{-2}$ . Эти частицы распределены либо равномерно, либо в

виде небольших островков, повторяющих микронеровности травленной поверхности и островки соединений олова. Изучение профиля распределения атомов олова, палладия и углерода после послойного травливания системы Cu-ПП как со стороны химически осажденной пленки металла, так и после расслаивания системы Cu-ПП показало, что основная масса частиц палладия сосредоточена на границе их контакта с ПП, а не с поверхностью островков соединений олова.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии нами ранее было установлено, что количество соединений палладия, прочно связанных с ПП, последовательно обработанной в растворах  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{PdCl}_2$  оптимального состава, сопоставимо с количеством карбоксильных групп на поверхности травленной ПП [10].

В результате обработки активированной поверхности ПП в растворе химического осаждения меди в течение 5–10 с происходит небольшое увеличение размеров наблюдаемых на предыдущей стадии частиц. Уже незначительное увеличение размеров приводит к соприкосновению частиц друг с другом и срастанию их в плоские островки, что оказывается возможным благодаря высоким концентрациям активных центров. Количество адсорбированных к концу индукционного периода осаждения ионов меди сопоставимо с концентрацией карбоксильных групп на поверхности ПП [10]. При более длительной обработке содержание меди на поверхности ПП быстро растет, при этом увеличивается толщина островков первичных зародышей, они превращаются в зерна меди, декорирующие рельеф поверхности ПП.

Спектр  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  довольно широк, его максимум приходится на 932,4 эВ, а форма свидетельствует о наличии других пиков со стороны более высокой энергии связи, что может указывать на присутствие кислородсодержащих соединений меди. Последний факт коррелирует с данными о повышенном по сравнению с неметаллизированной ПП содержании кислорода в приповерхностной зоне ПП с нанесенной пленкой меди.

Пики  $\text{C } 1s$  и  $\text{N } 1s$  в РФЭ спектрах образцов полиимида как с нанесенной пленкой меди на границе раздела Cu-ПП, так и после отслаивания осажденного на подложку медного покрытия смещены в сторону более высоких энергий связи, чем соответствующие пики образцов ПП до металлизации, что свидетельствует о большей степени ионности по сравнению со связями атомов углерода и азота в составе исходной ПП. Так, максимум пика  $\text{N } 1s$  для образцов ПП после травления приходится на 399,3 эВ, а в случае ПП после отслаивания медного покрытия – на 400,3 эВ.

\*\*\*

Результаты исследования природы адгезионного взаимодействия в пленочной системе полиимид – осажденная из раствора медь свидетельствуют о формировании в приповерхностном слое полиимидной пленки переходной зоны толщиной до 20–30 и более нанометров, которая представляет собой композиционный материал, включающий медь, палладий, гидроксо- и оксосоединения  $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в виде частиц нанометровых размеров. Эта зона формируется в результате последовательно протекающих процессов диффузии обрабатываемых растворов по порам и капиллярам набухшего приповерхностного слоя ПП, ионного обмена и донорно-акцепторного взаимодействия с функциональными группами модифицированного при травлении полиимида, окислительно-восстановительных реакций с участием соединений  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и процессов формирования зародышей твердой фазы нанометровых размеров.

Большую роль в адгезионном взаимодействии играет формирование связей атомов металла с атомами кислорода и азота, входящими в состав карбоксильных и амидогрупп, образующихся на поверхности ПП при ее травлении.

Полученные результаты углубляют знания о природе адгезионного взаимодействия осаждаемого металла с поверхностью полимера и могут служить основанием для прогнозирования адгезионной прочности в системах полимер – осажденное из раствора металлическое покрытие и управления ею. Результаты могут быть полезными при разработке практических рекомендаций в области металлизации полимерных материалов и способствовать внедрению материало- и энергосберегающих экологически безопасных технологий.

1. Burkstand J.M. // J.Appl.Phys. 1981. V.52. P.4795.
2. Watts J.F., Castle J.E. // J.Mater.Sci. 1983. V.18. P.2987.
3. Зильберман А.Б., Фридман Б.С., Гусева М.С. // Пластические массы. 1989. №2. С.52.
4. Jackson R.L. // J.Electrochem.Soc. 1990. V.137. P.95.
5. Егоренков Н.И., Лин Д.Г., Цыганок В.Н., Белый В.А. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тех. навук. 1974. №2. С.105.
6. Калнинь М.М., Озолиньш Ю.Л., Малерс Ю.Я. // Изв.АН Латв.ССР. Сер. хим. наук. 1984. №6. С.97.
7. Свиридов В.В., Рухля В.А., Воробьева Т.Н. // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. №4. С.435.
8. Svendsen L.G., Osaka T., Koiwa I., Sawai H. // J.Electrochem. Soc. 1983. V.130. P.2255.
9. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из растворов. Мн., 1987. С.192.
10. Рухля В.А., Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Ласточкина В.А. // Журн. прикл. хим. 1988. Т.61. С.655.
11. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Степанова Л.И. и др. Адгезионное взаимодействие металл-диэлектрик при химико-гальванической металлизации диэлектриков разных типов. Минск, 1989. 25 с. Деп.ВИНИТИ АН СССР 10.04.89. N 2731-B89. // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. №4. С.118.
12. Воробьева Т.Н., Рухля В.А., Бодрых Т.И., Свиридов В.В. // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1986. №2. С.104.
13. Воробьева Т.Н., Барковская Л.В., Степанова Л.И., Рухля В.А. // Весці АН БССР. Сер. хим. наук. 1991. №6. С.49.
14. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. М., 1984. С.256.
15. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д., Сиха М.П. М., 1987. С.600.
16. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л., 1985.